

**Ozonvertikalverteilungen aus UV/Vis-Nadirspektren  
des Satelliteninstrumentes GOME:  
Optimierung und Sensitivitätsstudien zur Nutzung der  
achtjährigen Messreihen**

**Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
Dr. rer. nat.  
der Universität Bremen**

vorgelegt von  
Dipl. Phys. Silvia Tellmann

**Datum des Kolloquiums** : 10. Dezember 2004

**1. Gutachter** : Prof. Dr. J. P. Burrows

**2. Gutachter** : Prof. Dr. J. Bleck-Neuhaus

**Weitere Prüfer** : Prof. Dr. W. Staude  
Prof. Dr. K. Pawelzik

Institut für Umweltphysik/Institut für Fernerkundung  
Fachbereich 1, Physik und Elektrotechnik  
Universität Bremen

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	13
1.1 Motivation	13
1.2 Ziele und Aufbau dieser Arbeit	16
<b>I Grundlagen</b>	19
1.3 Gliederung des 1. Teils	21
<b>2 Atmosphärische Zusammenhänge</b>	25
2.1 Allgemeines	25
2.2 Der vertikale Aufbau der Atmosphäre	26
2.3 Wechselwirkungsprozesse der Strahlung in der Atmosphäre	28
2.4 Ozon	31
2.4.1 Einführung	31
2.4.2 Das Molekül Ozon	32
2.4.3 Der Chapmanzyklus	33
2.4.4 Dynamische Effekte	35
2.4.5 Katalytische Prozesse	38
2.4.6 Heterogene Prozesse	42
2.4.7 Troposphärisches Ozon	45
2.4.8 Trends in der Ozonentwicklung	47
<b>3 Mathematische Beschreibung der atmosphärischen Vorgänge</b>	51
3.1 Strahlungstransport in der Atmosphäre	51
3.1.1 Die Strahlungstransportgleichung	51
3.1.2 Das Strahlungstransportmodell GOMETRAN	54
3.1.3 Gewichtsfunktionen	57
3.2 Inversionstheorie	61
3.2.1 Grundlagen der Fernerkundungsmessung	61
3.2.2 Lineare Inversionsprobleme	64

6	INHALTSVERZEICHNIS	
3.2.3	Regularisierungen	66
3.2.4	Die Optimal-Estimation Methode	66
3.2.5	Die Kozlov-Informationsmatrix-Methode	67
3.2.6	Charakterisierung und Bewertung des Auswerteverfahrens	70
3.2.7	Nichtlineare Probleme	75
<b>4</b>	<b>Messmethoden der Fernerkundung</b>	77
4.1	Fernerkundung von Ozonvertikalverteilungen	77
4.1.1	Ausgewählte Satelliteninstrumente	79
4.2	Das Satellitenexperiment GOME	81
4.2.1	Der Forschungssatellit ERS-2	81
4.2.2	Grundlagen des Spektrometers GOME	82
4.2.3	Die Kalibration von GOME	87
4.2.4	Kalibrationsprobleme	91
<b>II</b>	<b>Der FURM-Algorithmus</b>	101
<b>5</b>	<b>Grundlagen</b>	103
5.1	Die Eingabeparameter	103
5.2	Die Beschreibung der Atmosphäre	105
5.3	Der iterative Programmablauf	107
<b>6</b>	<b>Kalibrationskorrekturen in FURM</b>	111
6.1	Die Standardversion von FURM	111
6.2	Konsequenzen für die Ozonprofilauswertung	115
6.3	Kalibrationskorrekturen in den Tropen	118
6.4	Grenzen der Dunkelstromkorrektur	124
6.5	Globale Kalibrationskorrekturen	127
6.6	Die Abhängigkeit von der Apriori-Information	149
6.7	Troposphärische Untersuchungen	165
6.8	Sensitivitätsuntersuchungen	174
6.8.1	Der Ring-Effekt	174
6.8.2	Die spektrale Auflösung	181
<b>III</b>	<b>Zusammenfassung</b>	185
<b>7</b>	<b>Schlussfolgerungen</b>	187

INHALTSVERZEICHNIS	7
<b>8 Ausblick</b>	191
<b>Anhang</b>	193
<b>A Polarisationskalibration</b>	195
<b>B Residuen</b>	199
<b>C Apriori-Vergleiche</b>	201
<b>D Globale troposphärische Auswertungen</b>	207
<b>Literaturverzeichnis</b>	213

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
BUV	<b>B</b> ackscattered <b>U</b> ltra- <b>V</b> iolet <i>Satelliteninstrument zur Fernerkundung</i>
BSDF	<b>B</b> i-directional <b>S</b> cattering <b>D</b> istribution <b>F</b> unction <i>Streuungsfunktion des Sonnendiffusers von GOME</i>
DU	<b>D</b> obson <b>U</b> nit <i>Maßeinheit für Ozonmengen</i>
ECMWF	<b>E</b> uropean <b>C</b> enter for <b>M</b> edium- <b>R</b> ange <b>W</b> eather <b>F</b> orecasts <i>Meteorologische Organisation</i>
ENVISAT	<b>ENV</b> ironmental <b>SAT</b> ellite <i>Satellit der ESA, seit 1. März 2002 im Orbit</i>
ERBS	<b>E</b> arth <b>R</b> adiation <b>B</b> udget <b>S</b> atellit <i>Fernerkundungssatellit der NASA</i>
ERS-1	<b>E</b> uropean <b>R</b> emote- <b>S</b> ensing <b>S</b> atellite <b>1</b> <i>Fernerkundungssatellit der ESA, Start: Juli 1991</i>
ERS-2	<b>E</b> uropean <b>R</b> emote- <b>S</b> ensing <b>S</b> atellite <b>2</b> <i>Fernerkundungssatellit der ESA, Start: April 1995</i>
ESTEC	<b>E</b> uropean <b>S</b> pace <b>R</b> esearch and <b>T</b> echnology <b>C</b> entre
FURM	<b>F</b> ULL <b>R</b> etrieval <b>M</b> ethod <i>Inversionsalgorithmus zur Berechnung von Ozonprofilen</i>
GDAQI	<b>G</b> OME <b>D</b> ATA <b>Q</b> uality <b>I</b> mprovement <i>ESA Projekt zur Datenaufbesserung von GOME</i>
GDF	<b>G</b> eneralized <b>D</b> istribution <b>F</b> unction <i>im Polarisationalgorithmus von GOME verwendete Funktion</i>
GDP	<b>G</b> OME <b>D</b> ata <b>P</b> rocessor <i>Programm zur operationellen Auswertung und Kalibration von GOME-Daten</i>

Abkürzung	Bedeutung
GOBELIN	<b>G</b> ome <b>B</b> readboard model <b>E</b> xperimental <b>L</b> INK
GOME	<b>G</b> lobal <b>O</b> zone <b>M</b> onitoring <b>E</b> xperiment <i>Satelliteninstrument zur Atmosphärenerkundung, auf ERS-2</i>
GOME-BBM	<b>G</b> OME- <b>B</b> read- <b>B</b> oard- <b>M</b> odel <i>Kopie von GOME, zur Kalibrationskorrektur verwendet</i>
GOME-FM	<b>G</b> OME- <b>F</b> light- <b>M</b> odel <i>Das echte GOME-Instrument, im Orbit</i>
GOMETRAN	<b>G</b> OME-Strahlungs <b>T</b> RANsport-Modell <i>Strahlungstransportmodell, optimiert für GOME</i>
HALOE	<b>H</b> ALogen <b>O</b> ccultation <b>E</b> xperiment <i>Satelliteninstrument auf UARS</i>
IUP	<b>I</b> nstitut für <b>U</b> mwelt <b>P</b> hysik <i>Institut der Universität Bremen</i>
NASA	<b>N</b> ational <b>A</b> eronautics and <b>S</b> pace <b>A</b> dministration <i>US-amerikanische Raumfahrtbehörde</i>
PCA	<b>P</b> olarization <b>C</b> orrection <b>A</b> lgorithm <i>Algorithmus zur Polarisationskorrektur im GDP</i>
PMD	<b>P</b> olarization <b>M</b> easurement <b>D</b> evice <i>breitbandige Detektoren in GOME zur Polarisationsmessung</i>
PSC	<b>P</b> olar <b>S</b> tratospheric <b>C</b> loud <i>Aeorsolwolke in der polaren Stratosphäre</i>
RRS	<b>R</b> otations- <b>R</b> aman- <b>S</b> treuung <i>inelastische Streuung in der Atmosphäre</i>

Abkürzung	Bedeutung
SAGE	<b>S</b> tratospheric <b>A</b> erosol and <b>G</b> as <b>E</b> xperiment <i>Satelliteninstrument zur Fernerkundung auf ERBS</i>
SBUV	<b>S</b> olar <b>B</b> ackscattered <b>U</b> ltra- <b>V</b> iolett <i>Satelliteninstrument zur Fernerkundung</i>
SCIAMACHY	<b>S</b> Canning <b>I</b> maging <b>A</b> bsorption spectro <b>M</b> eter for <b>A</b> tmospheric <b>C</b> Hartograph <b>Y</b> <i>Satelliteninstrument der ESA, auf ENVISAT</i>
SOLSPEC	<b>S</b> OLar <b>S</b> PECtrum Radiometer
SOLSTICE	<b>S</b> OLar <b>S</b> Tellar <b>I</b> rradiance <b>I</b> nter- <b>C</b> omparison <b>E</b> xperiment
SRON	<b>S</b> pace <b>R</b> esearch <b>O</b> rganization <b>N</b> etherlands <i>Weltraumorganisation der Niederlande</i>
SSBUV	<b>S</b> huttle <b>S</b> olar <b>B</b> ackscattered <b>U</b> ltra <b>V</b> iolet
UARS	<b>U</b> pper <b>A</b> tmosphere <b>R</b> esearch <b>S</b> atellite <i>Satellit der NASA</i>
UKMO	<b>U</b> nited <b>K</b> ingdom <b>M</b> eteorological <b>O</b> ffice <i>Britischer Meteorologischer Dienst</i>
UV	<b>U</b> ltra <b>V</b> iolet <i>Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung</i>

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Die Atmosphäre in ihrer heutigen Zusammensetzung ist für jegliches Leben auf der Erde essentiell. Hierbei ist ihre nun vorliegende chemische Komposition keinesfalls zu allen Zeiten statisch gewesen, vielmehr war sie im Laufe der Evolution vielfältigen Veränderungen unterworfen, bis sie die uns heute vertraute Zusammensetzung erreicht hatte. Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurde immer deutlicher, dass auch der Mensch einen drastischen Beitrag zur Veränderung atmosphärischer Gegebenheiten leistet. Der entscheidende Unterschied zu den bereits im Laufe der vergangenen Jahrtausende stattgefundenen Prozessen besteht jedoch darin, dass anthropogen induzierte Veränderungen auf Zeitskalen stattfinden, die es der mit der Atmosphäre korrelierten Umwelt nicht gestatten, sich an eine derartig neue Situation geeignet evolutionär anzupassen.

Der starke Bevölkerungszuwachs der vergangenen Jahrzehnte und die gleichzeitig einsetzende industrielle und agrarökonomische Revolution hatten zur Konsequenz, dass neben einer intensiven Ausnutzung globaler Ressourcen auch zahlreiche neue, chemische Stoffe entwickelt wurden, deren Auswirkungen auf das globale chemische Gleichgewicht häufig nicht hinreichend untersucht werden konnten. Neben Biomasseverbrennungen und dem intensiven Abbau fossiler Brennstoffe in Industrie und privaten Haushalten wurde somit eine Vielzahl chemischer Komponenten in die Atmosphäre emittiert, deren globale Verteilung aufgrund atmosphärischer Transportprozesse weitreichende Konsequenzen für das chemische, biologische und physikalische Zusammenspiel von Atmosphäre und Geosphäre hat.

Als bislang prominentester Vertreter einer derartig unvorhergesehenen Störung der atmosphärischen Balance ist sicherlich das zu Beginn der achtziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts entdeckte antarktische Ozonloch

zu nennen (Farman et al., 1985), dessen Entstehung bis zu diesem Zeitpunkt weder prognostiziert worden war, noch anhand des damaligen wissenschaftlichen Kenntnisstands erklärt werden konnte.

Obwohl Ozon als Spurenstoff nur in äußerst geringer Konzentration in der Atmosphäre vertreten ist, besteht seine fundamentale Bedeutung in seinen einzigartigen Absorptionseigenschaften im ultravioletten Spektralbereich (Solomon, 1999). Dieses Charakteristikum bestimmt nicht nur die thermische Schichtung der Stratosphäre (Andrews et al., 1987), sondern verhindert darüberhinaus auch das Eindringen hochenergetischer Strahlung in tiefer liegende Atmosphärenschichten, welches anderenfalls aufgrund der nukleinsäurenzerstörenden Wirkung dieser Photonen verheerende Folgen für alles Leben auf der Erde hätte (van der Leun et al., 1995). In den darauffolgenden Jahren konnten dank intensiv einsetzender Forschungsaktivität anthropogen emittierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (*FCKWs*) und Halone als Hauptverursacher des polaren Ozonabbaus identifiziert werden, so dass ihre Eindämmung und Kontrolle neben einer Vielzahl anderer Beschlüsse nunmehr Gegenstand des Abkommens von Montreal (1987) und darauffolgender internationaler Vereinbarungen wurde.

Derartige globale Übereinkünfte erfordern es jedoch, ihre Einhaltung und die daraus resultierende Ozonveränderung zu überwachen und zu dokumentieren. Unter Ausnutzung der Absorptionseigenschaften des Ozons im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich wurden zu diesem Zwecke im Laufe der Zeit zahlreiche Messmethoden entwickelt, deren vorrangige Intention zunächst in der Bestimmung von Ozongesamtsäulengehalten bestand. Neben bodengestützten Messmethoden wie den Brewer-Dobson-Spektrometern (Dobson, 1968) oder der unter anderem am Boden operierenden DOAS-Technik (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*) (Richter, 1997; Wittrock et al., 1996), kamen in den Folgejahren auch zahlreiche satellitengestützte Messinstrumente zum Einsatz, zu deren erfolgreichsten Vertretern das *Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS)* (McPeters et al., 1996) und die *Solar Backscatter Ultra Violet (SBUV)*-Messgeräte (Heath et al., 1975) zu zählen sind. Auch das GOME-Projekt (*Global Ozone Monitoring Experiment*) war in erster Linie vorrangig auf die Bestimmung von Ozongesamtsäulen ausgerichtet (Burrows et al., 1999b). Darüberhinaus bietet es ähnlich wie die SBUV-Geräte jedoch auch die Möglichkeit der Untersuchung höhen aufgelöster Ozonkonzentrationen. Der zu diesem Zwecke

entwickelte Auswertalgorithmus FURM (*FULL Retrieval Method*) gestattet es, Ozonvertikalprofile auf globaler Ebene aus GOME-Daten abzuleiten (Hoogen et al., 1999).

Anhand derartiger Untersuchungen gelingt es, genau zu dokumentieren, in welchen Höhenschichten der Ozonabbau stattfindet, und somit die Basis für ein tiefer greifenderes Verständnis der atmosphärischen Zusammenhänge zu liefern. Während beispielsweise der chlorinduzierte Ozonabbau im Wesentlichen in der oberen Stratosphäre vorzufinden ist, treten die drastischen Ozonverluste aufgrund heterogener chemischer Prozesse in der polaren Atmosphäre vorrangig in der unteren Stratosphäre auf. Zudem sind die Lebensdauern des Ozons in den einzelnen Atmosphärenbereichen starken Variationen unterworfen. Während somit am Oberrand der Atmosphäre lokal produziertes Ozon dominiert, werden tiefer gelegene Ozonveränderungen häufig aufgrund von Transportprozessen induziert. Demnach können sie sogar als Tracer zur Identifikation dynamischer Prozesse herangezogen werden.

Eine korrekte Ozonprofilanalyse anhand des FURM-Algorithmus eröffnet demnach nicht nur die Möglichkeit, aus mittlerweile mehr als acht Jahren kontinuierlich global gemessenen GOME-Daten Langzeittrends von Ozon abzuleiten, sondern gestattet es zukünftig darüberhinaus auch bei Nachfolgeinstrumenten von GOME, wie dem auf dem ENVISAT-Satelliten (*ENVironmental Satellite*) der ESA (*European Space Agency*) befindlichen SCIAMACHY-Instrument (*SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartography*) oder GOME-2 Ozonprofilanalysen auszuwerten. Zudem können auch andere Satelliteninstrumente wie das im Jahre 2004 auf dem Aura Satelliten der NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) gestartete *Ozone Monitoring Instrument (OMI)* (Brinksma et al., 2003) von derartigen hinreichend validierten Messwerten profitieren. Hierzu ist es allerdings erforderlich, auch in späteren Jahren der GOME Auswertung noch eine hinreichend gute Ozonprofilqualität zu gewährleisten.

Diese Überlegungen motivieren im Wesentlichen die vorliegende Arbeit, da zu Beginn dieser Dissertation noch zahlreiche Mängel der Ozonprofilanalyse zu verzeichnen waren, die die Bereitstellung zuverlässiger Daten in späteren Jahren der GOME-Mission verhinderten.

## 1.2 Ziele und Aufbau dieser Arbeit

Das zur Bestimmung der höhenaufgelösten Ozoninformation entwickelte Auswerteprogramm FURM erfordert es, die in den Messspektren enthaltene Information korrekt zuzuordnen. Das bedeutet insbesondere, dass es entscheidend ist, instrumenteninduzierte spektrale Artefakte von tatsächlichen atmosphärischen Strukturen zu unterscheiden. Demzufolge ist eine möglichst exakte Kalibration der GOME-Spektren unabdingbar. Da sich die Sensitivität der optischen Komponenten aufgrund von Degradationsprozessen jedoch kontinuierlich ändert, erfordert dieser Anspruch neben entsprechenden vor dem Satellitenstart unter Laborbedingungen durchgeführten Messungen auch kontinuierliche Überwachungen des Instrumentes im Orbit.

Dennoch gelang es bislang besonders im kurzwelligen Bereich nur unzulänglich, Kalibrationsmerkmale von tatsächlichen atmosphärischen Gegebenheiten zu trennen. Um diesem Mangel entgegenzuwirken, wird in der Standardversion des FURM-Algorithmus (Version 5.0) eine breitbandige interne Korrektur der Spektren vorgenommen. Dennoch zeigen sich neben zunehmenden hochfrequenten unphysikalischen Strukturen auch Korrelationen der zu diesem Zwecke verwendeten Polynome mit niederfrequenten Atmosphärenparametern. Abbildung 1.1 zeigt typische Unterschiede zwischen einer GOME-Messung und dem vom bisherigen Standard-Algorithmus berechneten Spektrum nach Anpassung aller Parameter. Idealerweise sollten nach Berücksichtigung aller Atmosphären- und Kalibrationsvariablen keinerlei über unvermeidliches Rauschen hinausgehenden Differenzen mehr zwischen FURM-Auswertung und Messung bestehen, alle hier ersichtlichen Strukturen deuten demnach auf offensichtliche Unzulänglichkeiten der Berechnung hin.

Dieser Umstand verhinderte bislang die Verwendung des kurzwelligen Spektralbereichs, was jedoch deutliche Defizite des stratosphärischen Informationsgehalts zur Konsequenz hatte. Besonders in niedrigen Breiten resultierte dieser Mangel in einer deutlichen Unterschätzung der stratosphärischen Ozonkonzentration. Eine derartige Problematik verhindert es zudem, GOME-Daten als zuverlässige Quelle zum Vergleich mit anderen Satelliteninstrumenten wie SCIAMACHY heranzuziehen. Nur wenn eine hinreichend gute Datenqualität gewährleistet werden kann, gelingt es, die Bedeutung von GOME auch für zukünftige Satellitenmissionen zu sichern.

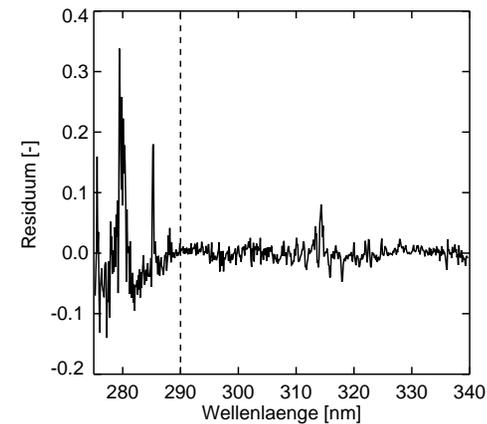


Abbildung 1.1: Differenzen zwischen den Logarithmen der gemessenen Strahlung und der Modellstrahlung nach Berücksichtigung aller Parameter. *Gestrichelte Linie*: untere Wellenlängengrenze der Standardversion des Auswertalgorithmus FURM (Version 5.0)

Die grundlegende, und zunächst sehr vage formulierte Intention dieser Arbeit bestand demnach in erster Linie darin, die bisherigen Unzulänglichkeiten zu identifizieren, zuzuordnen und geeignet zu vermeiden. Dies legt es nahe, zunächst eine intensive Untersuchung der gravierendsten Diskrepanzen anzustreben, so dass in einem ersten Schritt stratosphärische, tropische Ozonauswertungen in Augenschein genommen werden sollen, deren korrekte Auswertung bislang mit den gravierendsten Problemen behaftet war.

Eine logische Weiterführung der Überlegungen im Anschluss daran resultiert in der Frage, ob die in den Tropen angewandten Korrekturen auch für Spektren in höheren Breiten in gleicher Weise eine Verbesserung darstellen. Demnach kann ein zweiter Schritt nur darin bestehen, eine vor allem in späteren Jahren hervortretende Verschlechterung der Auswertungen auch in höheren Breiten zu korrigieren.

Erst wenn dies gelingt, erscheint es möglich, troposphärische Ozonkonzentrationen in Augenschein zu nehmen. Da ca. 90 % des Gesamt Ozons in der Stratosphäre zu finden sind, hat eine unzulängliche Ozonauswertung der oberen Atmosphäre sicherlich zur Konsequenz, dass jegliche in den Spektren enthaltene troposphärische Information in Anbetracht der viel markanter hervortretenden stratosphärischen Strukturen völlig in den Hintergrund tritt. Demzufolge kann erst im Anschluss an eine deutlich verbesserte stratosphärische Profilauswertung eine eingehendere Untersuchung der vom Satelliten aus schwer zugänglichen Troposphäre angestrebt werden.

Diese Überlegungen motivieren somit den Aufbau der vorliegenden Arbeit: Während in einem ersten Teil (**Grundlagen**) alle fundamentalen Vor-

aussetzungen für ein Verständnis der Ozonprofilauswertung geschaffen werden, gliedert sich der im Anschluss daran folgende zweite Teil (**Der FURM-Algorithmus**) in Anlehnung an die obigen Überlegungen in drei wesentliche Bestandteile:

- Stratosphärische Untersuchungen tropischer Ozonkonzentrationen,
- globale stratosphärische Untersuchungen,
- troposphärische Betrachtungen.

Nach weiterführenden Sensitivitätsuntersuchungen erfolgt schließlich ein dritter Teil (**Zusammenfassung**), in dem alle präsentierten Ausführungen nochmals gekürzt dargestellt werden, und ein Ausblick erfolgen soll.

## Teil I

# Grundlagen

### 1.3 Gliederung des 1. Teils

Die globale Beobachtung atmosphärischen Ozons ist erst auf der Basis von Fernerkundungsmessungen in finanziell und logistisch vertretbarem Rahmen überhaupt möglich geworden. Während sogenannte *in situ*-Messungen hierbei im Wesentlichen nur auf lokaler Basis Aufschluss über höhenaufgelöste Ozonprofile geben können, gestattet es die Verwendung von Satelliten in deutlich vereinfachter Weise Ozonanaysen durchzuführen, wodurch sie für Langzeittrends in besonderer Weise geeignet sind.

Dies wird durch den Umstand ermöglicht, dass der hierbei interessierende Atmosphärenparameter, das Ozon, nicht direkt gemessen werden muss, sondern vielmehr aus einer anderen leichter zugänglichen Größe, der von der Atmosphäre rückgestreuten Strahlung, abgeleitet werden kann.

Die Fernerkundung nutzt demzufolge die Tatsache aus, dass die vom Satelliten detektierte Strahlung  $y(\lambda)$  während ihres Durchquerens der Atmosphäre aufgrund von Streu- und Absorptionsprozessen unter anderem von Ozon ( $O_3$ ) beeinflusst wird, und somit offenbar ein funktionaler Zusammenhang  $f$  zwischen beiden Größen besteht

$$y(\lambda) = f(O_3). \quad (1.1)$$

Das zu lösende Probleme reduziert sich somit auf die Beschreibung dieses funktionalen Zusammenhangs, das heisst auf die Frage, wie sich bei Kenntnis der Strahlung  $y$  höhenaufgelöste Information über  $O_3$  erhalten lässt.

Hierbei ist anzumerken, dass in den letzten Jahrzehnten zahlreiche sogenannte *Strahlungstransportmodelle* (STM) entwickelt wurden, die in der Lage sind, bei Kenntnis des atmosphärischen Zustands, was unter anderem die Kenntnis von  $O_3$  einschließt, die am Oberrand der Atmosphäre zu verzeichnende Strahlung  $y$  zu berechnen. Dies würde in Abbildung 1.2 dem von rechts nach links dargestellten Zusammenhang entsprechen. Dennoch stellt sich im Rahmen dieser Arbeit die Frage, wie das umgekehrte Problem, das heisst die Herleitung des atmosphärischen Zustands (in diesem Fall des Ozonprofils) bei Kenntnis der am Satelliten detektierten Strahlung gelöst werden kann. Diese als **Inversionsproblem** bezeichnete Aufgabe bedient sich hierzu einer einfachen Methode:

Zunächst wird auf Basis eines als Schätzung angenommenen Modell-Ozonprofils  $\hat{O}_3$  mit einem Strahlungstransportmodell (STM) eine Strahlung

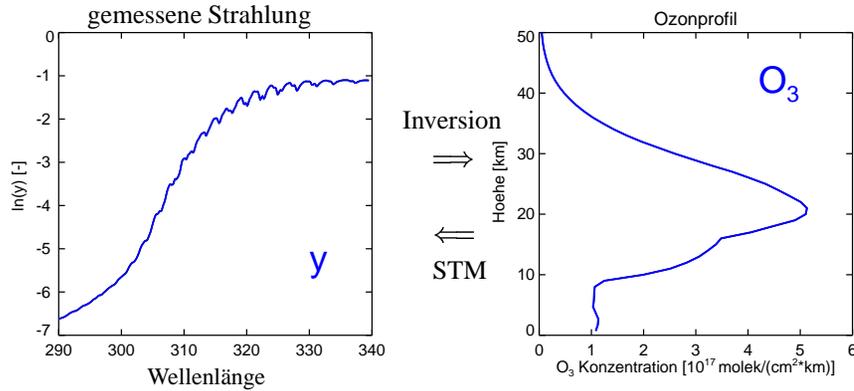


Abbildung 1.2: Gemessene Strahlung (*links*) und hieraus abzuleitendes Ozonprofil (*rechts*). Die Pfeile deuten Möglichkeiten der mathematischen Berechnung einer Größe bei Kenntnis der anderen an. *Von links nach rechts*: Inversion, *von rechts nach links*: Strahlungstransportmodelle (STM), die als Vorwärtsmodelle dienen.

$y_{mod}(\tilde{O}_3)$  berechnet und diese mit der tatsächlich vom Satelliten detektierten Strahlung  $y_{mess}(O_3)$  verglichen. Durch geeignete Variation der Modellparameter  $\tilde{O}_3$  werden schließlich die auftretenden Differenzen minimiert, und die auf diesem Wege erhaltenen Modell-Ozonwerte als bestmögliche Abschätzung des tatsächlichen Atmosphärenzustandes angenommen

$$\|y_{mess}(O_3) - y_{mod}(\tilde{O}_3)\| \stackrel{!}{=} \min! \Rightarrow O_3 \approx \tilde{O}_3. \quad (1.2)$$

Die Lösung dieses Minimierungsproblems beschreibt somit die **fundamentale Aufgabe der Inversionstheorie**. Offensichtlich erfordert dies somit die Klärung dreier grundlegender Fragen:

1. Wie sieht der Zusammenhang zwischen  $y(\lambda)$  und  $O_3$  aus?
2. Wie lässt sich dieser Zusammenhang mathematisch beschreiben, das heißt wie kann auf Basis des obigen Wissens eine Modellstrahlung  $y_{mod}(O_3)$  berechnet werden, und wie ist im Anschluss daran obiges Minimierungsproblem lösbar?

3. Neben einem grundlegenden physikalisch, mathematischen Verständnis der Berechnung der Modellstrahlung, erfordert dies auf der anderen Seite die Kenntnis eventuell auftretender messtechnischer Probleme, die eine Lösung erschweren könnten, so dass darüberhinaus die Frage untersucht werden muss: Wie erfolgt die Messung von  $y_{mess}(\lambda)$ ?

Die Beantwortung dieser Fragen motiviert somit auch den Aufbau des vorliegenden ersten Teils der Arbeit:

- Zunächst ist es für die Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Strahlung und Atmosphäre essentiell, die in der **Atmosphäre** stattfindenden Prozesse zu verstehen. Dies erfordert es, in einem ersten Abschnitt einen kurzen Eindruck von den hierzu relevanten atmosphärischen Gegebenheiten zu vermitteln, die Wechselwirkungen zwischen Atmosphäre und Strahlung darzustellen und im Besonderen ein fundiertes Verständnis der Ozonchemie zu erlangen (s. Kapitel 2).
- Als nächstes stellt sich die Frage nach der mathematischen Beschreibung der Zusammenhänge. Hierbei wird zunächst ein **Strahlungstransportmodell** benötigt, welches es erlaubt, ein zu Vergleichszwecken erforderliches Modell  $y_{mod}(\lambda)$  der tatsächlichen rückgestreuten Atmosphärenstrahlung zu berechnen. Die grundlegenden Prinzipien des zu diesem Zwecke verwendeten Vorwärtsmodell GOMETRAN sollen aus diesem Grunde kurz erläutert werden. Als nächster Schritt wird auf Basis dieser Modellstrahlung eine Lösung des obigen Minimierungsproblems angestrebt. Dies setzt einen Einblick in die Grundlagen der **Inversionstheorie** voraus, der anschließend gewährt werden soll (s. Kapitel 3).

- Sind demzufolge alle theoretischen und mathematischen Grundlagen zur Lösung des Minimierungsproblems dargelegt, so verbleibt die Frage nach der tatsächlich gemessenen Strahlung und den hierzu angewandten **Messmethoden**. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Strahlung wurde vom Satelliteninstrument GOME detektiert, welches im dritten Abschnitt vorgestellt und besonders im Hinblick auf die in dieser Arbeit relevanten Kalibrationsprobleme beschrieben werden soll (s. Kapitel 4).

## 2 Atmosphärische Zusammenhänge

### 2.1 Allgemeines

Während die Erdatmosphäre in ihrer heutigen Form einerseits die Grundlage jeglichen Lebens auf der Erde darstellt, ist sie andererseits selbst durch eine Vielzahl von physikalischen, biologischen und chemischen Prozessen entscheidend hiervon geprägt und dynamischen Entwicklungen unterworfen. Diese Dynamik äußert sich zunächst als Wetterveränderung, welche die atmosphärische Variabilität eines bestimmten Ortes zu einer gegebenen Zeit beschreibt und Forschungsgebiet der Meteorologie ist, darüberhinaus zeichneten sich in den letzten Jahrzehnten auch auf weitaus größeren Zeitskalen Veränderungen ab, die wiederum im Rahmen der Klimaforschung untersucht werden. Hierbei wurde zunehmend deutlich, dass anthropogene Faktoren als Auslöser dieser Variabilität eine nicht unbedeutende Rolle spielen, so dass es entscheidend ist, ein eingehenderes Verständnis des Aufbaus und der Wechselwirkungen in der Atmosphäre zu erlangen.

In ihrer Zusammensetzung ist die Atmosphäre neben Gasen durch feste und flüssige Partikel wie beispielsweise Wasser, Staub und organische Bestandteile geprägt.

Die hierbei vorherrschendsten Komponenten der trockenen Atmosphäre sind durch Stickstoff ( $N_2$ ) mit 78.1 Volumen-%, Sauerstoff ( $O_2$ ) mit 21 Volumen-% und Argon (Ar) mit 1 Volumen-% gegeben. Neben Wasserdampf, der vornehmlich in der unteren Atmosphäre vorzufinden ist und dort mit einer hochvariablen Konzentration von bis zu 3 Volumen-% auftreten kann, ist Kohlendioxid ( $CO_2$ ) mit 0.036 Volumen-% ein weiterer wichtiger Bestandteil. Alle anderen Gase treten in so marginalen Mengen auf, dass sie häufig unter dem Begriff »Spurengase« (*trace gases*) zusammengefasst werden. Trotz ihrer geringen Konzentration spielen diese Spurenstoffe, zu denen neben den Edelgasen (Helium, Neon) auch Wasserstoff und Methan zählen,

eine entscheidende Rolle in der Strahlungsbilanz der Erde und der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre. Ihre Konzentrationen haben sich in den letzten Jahrhunderten rapide und in nicht unerheblicher Weise verändert (World Meteorological Organization, 1999, 2003).

## 2.2 Der vertikale Aufbau der Atmosphäre

Die vertikale Struktur der Erdatmosphäre wird im Allgemeinen durch die Variation der Temperatur charakterisiert. In der bodennächsten Schicht, der *Troposphäre*, werden die maximalen Temperaturen an der Erdoberfläche dadurch erreicht, dass der Erdboden Sonnenstrahlung absorbiert und sie als Infrarot-Strahlung wieder an die Atmosphäre abgibt. Die Troposphäre (griechisch *tropos* = Wendung) ist geprägt durch unaufhörliche Durchmischung und Turbulenzen. In ihr finden alle unter dem Begriff Wetter bekannten Prozesse statt, und sie enthält neben 80 % der gesamten Luftmasse nahezu allen atmosphärischen Wasserdampf (Gill, 1982). Die Temperatur nimmt innerhalb der Troposphäre mit zunehmender Höhe mit einem Temperaturgradienten von  $\sim 6.5 \text{ K km}^{-1}$  linear ab. Ihre obere als *Tropopause* bezeichnete Grenze ist durch ein Temperaturminimum gekennzeichnet, das durchschnittlich bei 217 K liegt. Die Höhe der Tropopause variiert mit der geographischen Breite und der Jahreszeit und liegt zwischen 18 km am Äquator und 8 km an den Polen. Zusätzlich unterteilt man die Troposphäre noch in die *bodennahe Grenzschicht*, die sich bis zu 1 km über den Erdboden erstreckt, und die darüberliegende *freie Troposphäre*. Die weitverbreiteste mathematische Definition der Tropopause ist die der *thermischen Tropopause*. Sie ist definiert als die unterste Fläche, auf der der Temperaturgradient über eine vertikale Strecke von mindestens 2 km geringer ist als  $2 \text{ K km}^{-1}$  (Hoinka, 1998).

In der über der Tropopause liegenden *Stratosphäre* steigt die Temperatur langsam wieder an, bis sie bei etwa 45 bis 55 km Höhe mit ca. 260 bis 270 K ihr Maximum erreicht, wodurch gleichzeitig die obere Grenze der Stratosphäre, die *Stratopause* gekennzeichnet ist. Der Temperaturanstieg ist eine Konsequenz der Absorption von Strahlung durch die in der Stratosphäre befindliche Ozonschicht. Gleichzeitig resultiert diese Temperaturinversion in einer recht stabilen Schichtung der Stratosphäre (lat. *stratum* = Schicht),

wodurch ein vertikaler Massenaustausch in der Stratosphäre weitgehend unterdrückt ist.

In der daran anschließenden *Mesosphäre* (80 - 90 km) nimmt die Temperatur wiederum ab und erreicht an ihrer oberen Grenze, der *Mesopause* beim Übergang in die *Thermosphäre* die minimalsten Temperaturwerte der Atmosphäre von ungefähr 190 K.

Die Thermosphäre schließlich ist charakterisiert durch zunehmende Temperaturen, die aufgrund der Absorption kurzweiliger Strahlung durch  $N_2$  und  $O_2$  bei 500 km bis zu 2300 K erreichen können. Die hierauf folgende *Exosphäre* stellt einen kontinuierlichen Übergang in den Weltraum dar, so dass Gasmoleküle mit ausreichender Energie hier dem Gravitationsfeld der Erde entfliehen können. Abbildung 2.1 verdeutlicht noch einmal die hier beschriebenen Vorgänge.

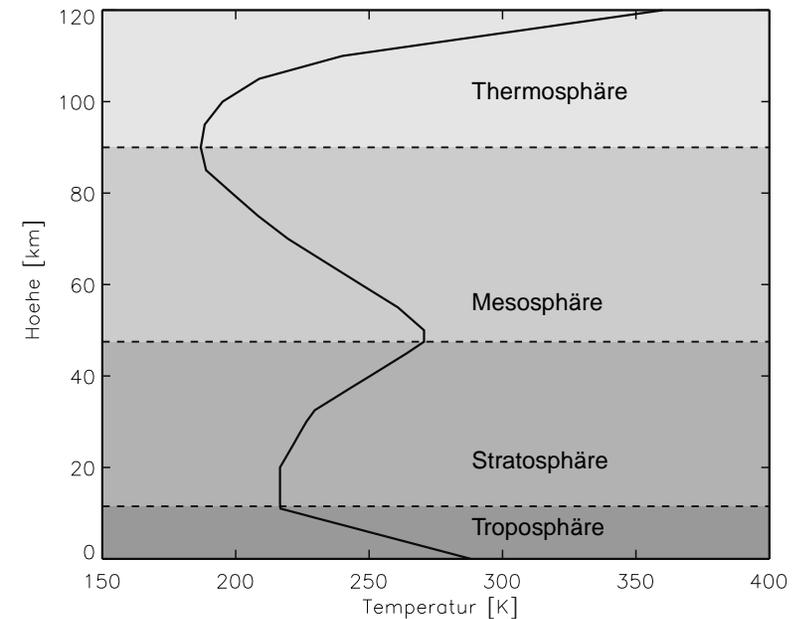


Abbildung 2.1: Der Temperaturverlauf der Erdatmosphäre als Funktion der Höhe und die aufgrund der Vertikalverteilung definierte Unterteilung der Atmosphäre in Schichten. Das gezeigte Profil ist der US-Standardatmosphäre entnommen.

## 2.3 Wechselwirkungsprozesse der Strahlung in der Atmosphäre

Die Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und Strahlung geschieht durch eine Vielzahl von Streu- und Absorptionsprozessen. Bevor im folgenden Abschnitt ein detaillierter Einblick in die Ozonchemie gewährt wird, soll an dieser Stelle eine kurze allgemeine Einführung in die relevantesten Wechselwirkungsprozesse gegeben werden.

### Absorption von Spurengasen

Die Wechselwirkung der Sonnenstrahlung mit den in der Atmosphäre vorkommenden Spurengasen, und damit die Grundlage jeglicher passiver Fernerkundungsmessung, geschieht durch die Absorption von Strahlung und die damit verbundene Umwandlung in andere molekülinterne Energieformen. Aufgrund dieser Vorgänge vermindert sich die Strahlungsintensität als Funktion der Höhe  $I(\lambda, z)$ , dem *Beer-Lambertschen Gesetz* folgend, exponentiell:

$$I(\lambda, z) = I_0(\lambda) \exp(-\tau(\lambda, z)), \quad (2.1)$$

mit

$$\tau(\lambda, z) = \int_z^{z_0} \sigma_a(\lambda, z') dz'. \quad (2.2)$$

Die als **optische Dicke** bezeichnete Größe  $\tau(\lambda, z)$  ist hierbei durch den vom Oberrand der Atmosphäre  $z_0$  bis zur betrachteten Höhe  $z$  aufintegrierten Absorptionskoeffizienten  $\sigma_a(\lambda, z)$  gegeben.

Je nach Energiegehalt der absorbierten Strahlung resultiert dieser Vorgang in einer Transformation in Rotations-, Vibrations-, elektronische oder sogar Photodissoziationsenergie. Die Anregung von *Rotationen* im Molekül, bei denen eine Drehung der Moleküle um ihre Trägheitsachse initiiert wird, erfordert lediglich geringe Energieübergänge, so dass die beobachtbaren Rotationsspektren im fernen Infrarot- bzw. Mikrowellenbereich zu finden sind. Durch die Absorption energiereicherer Photonen kann es schließlich zu simultanen Oszillationen der Atomkerne um ihre Gleichgewichtslage

kommen. Entsprechende *Vibrationsspektren* werden hierbei typischerweise von Photonen der Wellenlänge  $1 - 100 \mu\text{m}$  verursacht, während kombinierte Rotations- und Schwingungsspektren im Infrarotbereich auftreten und aufgrund der vielfältigen Anregungsmöglichkeiten eine hohe Komplexität aufweisen.

*Elektronische Anregungen* eines Atoms, das heißt Anhebungen eines Elektrons in ein energiereicheres Atomorbital, erfordern demgegenüber eine noch deutlich höhere Energie, entsprechende Übergänge sind demzufolge erst im nahen Infrarot- bzw. sichtbaren und ultravioletten Bereich ab ca.  $1 \mu\text{m}$  beobachtbar. Die gemessenen Absorptionsstrukturen sind hierbei meist Resultat einer recht komplizierten gleichzeitigen Anregung sowohl von Rotations- und Schwingungs-, als auch von elektronischen Zuständen, so dass häufig breite Absorptionsbanden erkennbar sind, deren Struktur und Wellenlängenbereich jedoch für die einzelnen Spurengase charakteristisch ist.

### Streuung in der Atmosphäre

Neben den Absorptionen der Spurengase ist als weiterer elementarer Wechselwirkungsprozess zwischen Strahlung und Atmosphäre die Streuung von Photonen an Luftmolekülen, Wolken- oder Aerosolpartikeln zu nennen. Im Wesentlichen unterscheiden sich die hierbei relevanten Streuarten durch die Liniendimensionen der Streuzentren und der daraus resultierenden Streucharakteristik.

Prozesse an Streuzentren, deren lineare Ausdehnung sehr viel kleiner als die Wellenlänge der wechselwirkenden Strahlung ist, lassen sich im Rahmen der klassischen elektromagnetischen Theorie behandeln. Da diese Voraussetzung bei der Streuung an den zahlreich vorhandenen  $N_2$ - und  $O_2$ -Molekülen erfüllt ist, ist diese sogenannte **Rayleigh-Streuung** der vorherrschende elastische Streuprozess in der Erdatmosphäre. Bei einer gegebenen Teilchenzahldichte  $N$  und einem Brechungsindex  $m$  ist der *Rayleigh-Streuquerschnitt* für eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda$  hierbei durch

$$C_R = \frac{32\pi^3(m-1)^2}{3N^2\lambda^4} F_K \quad (2.3)$$

gegeben (Chandrasekhar, 1960; Goody et al., 1989), wobei der sogenannte

King-Korrekturfaktor

$$F_K = \frac{6 + 3\delta}{6 - 7\delta}, \quad (2.4)$$

anhand des Depolarisationsterms  $\delta$  der Anisotropie der Streuzentren Rechnung trägt (Bates, 1984; Young et al., 1981; Eltermann, 1968). Diese Streuvorgänge weisen hierbei die Streucharakteristik eines Dipols auf und haben aufgrund ihrer Wellenlängenabhängigkeit von  $\sim \lambda^{-4}$  zur Folge, das besonders kurzwelliges (blaues) Licht ungleich stärker gestreut wird als längerwelliges (rotes), wodurch die Rayleigh-Streuung auslösender Faktor der blauen Himmelsfarbe oder der Rotfärbung des Horizonts bei Sonnenauf- und untergängen ist.

Neben diesen *elastischen* Wechselwirkungsprozessen kommt es in der Atmosphäre zudem zu *inelastischen* Streuereignissen, infolge deren das Photon einen Teil seiner Energie verliert und mit geänderter Wellenlänge reemittiert wird. Der hierbei in der Atmosphäre dominierende Prozess ist die *Rotations-Raman-Streuung (RRS)* (Vountas et al., 1998; Vountas, 1998) (Chance et al., 1997). Als Folge dieser Wellenlängenverschiebung sind die im rückgestreuten Licht betrachteten solaren Fraunhoferlinien weniger stark ausgeprägt als die im direkten Sonnenlicht gemessenen. Als Konsequenz dieses sogenannten »Auffüllens der Fraunhofer-Linien«, das erstmals von Shefov (Shefov, 1959) und Grainger und Ring (Grainger et al., 1962) beschrieben wurde, zeigen sich bei der Betrachtung des Verhältnisses von reflektierter zu direkter Sonnenstrahlung Charakteristiken, die die exakte Auswertung der Spektren entscheidend beeinflussen können.

Als weitere Streuprozesse sind zudem Wechselwirkungen mit **Aerosolen** zu nennen. Unter dem Oberbegriff Aerosole werden in der Atmosphäre nahezu alle Schwebeteilchen zusammengefasst, deren Durchmesser im Bereich von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern liegt. Hierzu zählen beispielsweise Staubpartikel, Seesalze, Aerosole aus vulkanischen Aktivitäten oder anthropogene Stoffe, die z. B. aus Verbrennungsprozessen stammen. Da sie sowohl aufgrund nasser als auch durch trockene Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden können, zeigen sie eine relativ kurze atmosphärische Verweilzeit und eine starke geographische Inhomogenität bezüglich ihrer Konzentration und Zusammensetzung. Diese hohe Variabilität erschwert im Gegensatz zur Rayleigh-Streuung die exakte mathematische Beschreibung derartiger Streuprozesse. Verallgemeinernd kann man jedoch

davon ausgehen, dass die Wellenlängenabhängigkeit der Aerosolstreuung in etwa im Bereich von  $\lambda^{-\frac{3}{2}}$  bis  $\lambda^{-\frac{1}{2}}$  liegt. Diese relativ schwache Variabilität hinsichtlich der Frequenz hat zur Folge, dass das gesamte Wellenlängenspektrum nahezu uniform gestreut wird, was im Falle von **Wolken** das fast weiße Aussehen zur Folge hat. Die komplexe Analyse dieser Vorgänge kann im Rahmen der *Mie-Theorie* beschrieben werden.

## 2.4 Ozon

### 2.4.1 Einführung

Die ersten Hinweise auf Ozon wurden bereits im Jahre 1840 von Schönbein geliefert, der von einem *seltsam riechenden* Atmosphärenbestandteil berichtete (griech. *ozein* = riechen) (Schönbein, 1840). Nachdem es gelungen war, Ozon zunächst in der Troposphäre nachzuweisen (Houzeau, 1858), lieferten spektroskopische Untersuchungen schon 1881 erste Hinweise dafür, dass Ozon zudem in weitaus größeren Mengen in der oberen Atmosphäre vorhanden ist (Hartley, 1881). Bereits Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts konnte schließlich die Existenz der Ozonschicht in der Stratosphäre zumindest qualitativ nachgewiesen werden.

Die enorme Bedeutung dieser Ozonschicht wurde hingegen erst vor rund sechzig Jahren erkannt. Ozon ist der einzige Atmosphärenbestandteil, der in der Lage ist, die ultraviolette Sonnenstrahlung im Bereich zwischen 240 und 290 nm nahezu vollständig, und die sogenannte UV-B-Strahlung (290 - 320 nm) zumindest in weiten Teilen zu absorbieren. Da diese sehr energiereiche Strahlung anderenfalls aufgrund ihrer protein- und nukleinsäurenzerstörenden Wirkung weitreichende negative Konsequenzen für Pflanzen und Tiere hätte (Lippmann, 1991), kann Ozon als das bedeutendste stratosphärische Spurengas angesehen werden.

Zudem trägt Ozon aufgrund seiner absorbierenden Eigenschaften im ultravioletten, sichtbaren und thermischen Infrarot stark zur Erwärmung der Stratosphäre bei, und ist somit im Wesentlichen für die stabile Schichtung und den damit verbundenen geringen Luftmassenaustausch der Stratosphäre verantwortlich.

Zu Beginn der achtziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts ging man

davon aus, die gesamte Ozonchemie im Wesentlichen verstanden zu haben, und die Entwicklungen der Ozonkonzentrationen in der Atmosphäre theoretisch nachvollziehen und vorhersagen zu können. Um so mehr erweckte das völlig unerwartete Auftreten des Ozonlochs im antarktischen Frühjahr am Anfang der achtziger Jahre das starke Interesse der Atmosphärenforscher, da es von keinem damals existierenden Modell prognostiziert worden war. Darüberhinaus erwies sich in den Folgejahren, dass auch die ausserhalb der Antarktis befindlichen stratosphärischen Ozonkonzentrationen einer Abnahme unterworfen sind. Die wachsende Erkenntnis, welche gravierenden Folgen anthropogene Einflüsse auf atmosphärische Ozonkonzentrationen haben können, sorgte in den folgenden Jahren für intensive Forschungstätigkeiten, so daß man heutzutage davon ausgeht, die beobachteten Ozonschwankungen nachvollziehen und erklären zu können.

## 2.4.2 Das Molekül Ozon

Beim Ozon-Molekül ( $O_3$ ) handelt es sich um eine allotrope Modifikation des Sauerstoffs, dessen drei Atome ein gewinkeltes Molekül bilden (Bindungswinkel:  $116.5^\circ$ ).

Ozon ist ein blassblaues, sehr giftiges Gas mit charakteristischem Geruch, dessen Siedepunkt von  $-112^\circ\text{C}$  höher liegt als der des zweiatomigen Sauerstoffs ( $-183^\circ\text{C}$ ). Zudem weist Ozon eine bessere Wasserlöslichkeit auf, was aus der Tatsache resultiert, dass das Ozonmolekül aufgrund seiner Elektronenanordnung ein permanentes Dipolmoment besitzt.

Ozon kann durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung sowohl zu Rotations-, als auch zu Vibrations- und Kontinuumsübergängen angeregt werden. Während die Rotationsanregungen durch Mikrowellenstrahlung initiiert werden ( $\sim 300\text{GHz}$ ), erscheinen gekoppelte Rotations-Vibrationspektren des Ozons erst im infraroten Spektralbereich, ersichtlich durch zwei schwache Absorptionslinien bei  $9.01\ \mu\text{m}$  bzw.  $14.2\ \mu\text{m}$ , und eine deutlich stärkere Absorptionslinie bei  $9.6\ \mu\text{m}$ . Aufgrund seiner absorbierenden Eigenschaften verändert Ozon die globale Strahlungsbilanz und trägt neben anderen *Treibhausgasen* zur Erwärmung bodennaher Schichten bei.

Energiereichere Photonen des ultravioletten, sichtbaren und nah-infraroten

ten Spektrums veranlassen das Molekül schließlich zur Dissoziation, Prozesse die in den Absorptionsspektren als Kontinuumsübergänge sichtbar werden, bei denen die verbleibenden Fragmente die überschüssige Energie aufnehmen. In diesem für die Auswertung von GOME-Spektren relevanten Bereich liegen die **Hartley-Banden**, deren maximaler Absorptionsquerschnitt bei ca.  $255\ \text{nm}$  liegt, und die bei ca.  $300\ \text{nm}$  in die weitaus temperatursensitiveren **Huggins-Banden** übergehen. Die Feinstruktur dieser häufig unter dem Begriff **Hartley-Huggins-Banden** zusammengefassten Absorptionsmerkmale entsteht durch eine komplexe Kopplung von elektronischen, Rotations- und Vibrationsanregungen.

In den sichtbaren Regionen zwischen  $450$  und  $750\ \text{nm}$  liegen schließlich die **Chappuis-Banden**, in denen die maximale Absorption bei ca.  $600\ \text{nm}$  erreicht wird. Abbildung 2.2 zeigt typische Absorptionsquerschnitte des sichtbaren und UV-Spektralbereichs.

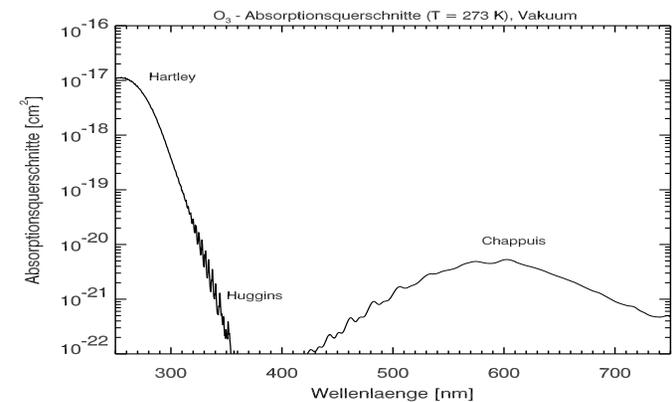
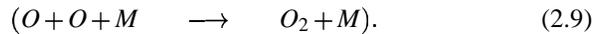
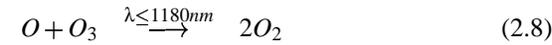
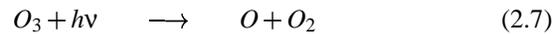
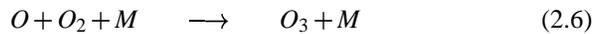
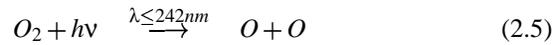


Abbildung 2.2: Ozonabsorptionsquerschnitte [ $\text{cm}^2$ ] als Funktion der Wellenlänge im Vakuum ( $T = 273\ \text{K}$ ). Dargestellt sind die Hartley-Huggins-Banden im UV-Bereich und die Chappuis-Banden im sichtbaren Spektralbereich (Burrows et al., 1999a).

## 2.4.3 Der Chapmanzyklus

Der erste Versuch einer theoretischen Erklärung der Ozonschicht wurde im Jahre 1930 von Chapman auf der Grundlage reiner statischer Sauerstoffchemie unternommen (Chapman, 1930). Die von ihm postulierten Reaktions-

gleichungen sind als **Chapman-Zyklus** bekannt geworden:



Ausgangspunkt hierbei bildet die Photolyse molekularen Sauerstoffs durch die Absorption ultravioletter Strahlung (Gleichung (2.5)). Der hierbei gebildete atomare Sauerstoff kann wiederum mit molekularem Sauerstoff zu Ozon weiterreagieren, wobei Impuls- und Energieerhaltung durch einen weiteren Stoßpartner M (i. A.  $O_2$  oder  $N_2$ ) gewährleistet sind (Gleichung (2.6)). Das in dieser sehr schnellen Reaktion gebildete Ozonmolekül wird seinerseits am Tage in kürzester Zeit durch Absorption eines Photons der Wellenlänge ( $\lambda \leq 1180nm$ ) dissoziiert (Gleichung (2.7)), so dass wiederum ein für Reaktion (2.6) zur Verfügung stehendes Sauerstoffatom produziert wird. Reaktion (2.6) und (2.7) stellen somit keine wirklichen Verlust- oder Produktionsreaktionen für Ozon oder atomaren Sauerstoff dar, sondern gewährleisten vielmehr, dass sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen diesen beiden allotropen Modifikationen des Sauerstoffs einstellt. Aufgrund dieser rapiden Konvertierung zwischen  $O$  und  $O_3$ , fasst man sie vereinfachend unter dem Begriff **ungerader Sauerstoff** (*odd oxygen*) zusammen, wobei ihr relatives Verhältnis zueinander von den Gleichungen (2.6) und (2.7) dominiert wird. Am Oberrand der Atmosphäre ist das Gleichgewicht aufgrund der intensiven Sonneneinstrahlung und der damit verbundenen hohen Photolyserate von Ozon stark zum atomaren Sauerstoff verschoben, während es mit abnehmender Höhe durch die exponentiell steigende atmosphärische Dichte und die dadurch vermehrt zur Verfügung stehenden Stoßpartner M zunehmend zum Ozon übergeht. In der Stratosphäre (< 45 km) repräsentiert Ozon bereits 99 % des atmosphärischen ungeraden Sauerstoffs (Wayne, 1999).

Folglich stellt Gleichung (2.8) den einzigen wirklichen Verlustprozess für Ozon bzw. ungeraden Sauerstoff dar. Die zunächst ebenfalls postulierte Gleichung (2.9) verläuft so langsam, dass ihr in der stratosphärischen Ozonchemie keinerlei Bedeutung zukommt.

Die Photodissoziationsreaktionen (2.5) und (2.7), die zur Produktion von atomarem Sauerstoff beitragen, laufen nur tagsüber ab, während die Verlustreaktionen (2.6) und (2.8) demgegenüber auch nachts stattfinden können. Da atomarer Sauerstoff zum Abbau von Ozon notwendig ist, kann Gleichung (2.8) aufgrund der stark abnehmenden Konzentration von  $O$  nach Sonnenuntergang nicht weiter zum Verlust von Ozon führen. Gleichzeitig ist jedoch auch die Produktion von Ozon durch Photodissoziation nachts unterbunden, so dass der auf der reinen Ozonchemie basierende Tagesgang von Ozon in der Stratosphäre gering ist. Allerdings gewinnt der photodissoziative Abbau von Ozon mit steigender Höhe zunehmend an Geschwindigkeit, während gleichzeitig die Rückbildung von Ozon aus atomarem Sauerstoff nach Gleichung (2.6) rückläufig ist, wodurch mit zunehmender Höhe auch ein Anstieg der tageszeitlichen Schwankungen von Ozon zu verzeichnen ist.

Rein intuitiv liefert der Chapman-Zyklus eine durchaus plausible Erklärung der Existenz einer Ozonschicht. Demnach ist die Produktion von Ozon vornehmlich von zwei Faktoren abhängig: Einerseits der ausreichenden Intensität energiereicher UV-Strahlung zur Photodissoziation von molekularem Sauerstoff und andererseits einer relativ hohen Luftdichte, um das Vorhandensein von Stoßpartnern für Reaktion (2.6) zu gewährleisten. Da beide Faktoren ein in Abhängigkeit von der Höhe gegenläufiges Verhalten zeigen, liegen die optimalen Bedingungen zur Produktion von Ozon demzufolge irgendwo in der atmosphärischen »Mitte«. Eine detailliertere quantitative Analyse der Chapman-Gleichungen zeigt jedoch, dass der hier dargestellte Formalismus Ozonkonzentrationen prognostiziert, welche weit über den tatsächlich beobachtbaren liegen, so dass der auf der reinen Ozonchemie basierende Erklärungsansatz offensichtlich noch einiger Modifikationen bedarf, um die mittlerweile weitaus exakteren Ozonmessungen erklärbar zu machen.

#### 2.4.4 Dynamische Effekte

Die Tatsache, dass die Produktion von Ozon auf der Photodissoziation von molekularem Sauerstoff basiert, lässt erwarten, dass die maximalen Ozonkonzentrationen aufgrund des geringen Sonnenzenitwinkels in tropischen Breiten vorzufinden sind. Entgegen dieser Vermutung werden jedoch in mitt-

leren bzw. polaren Breiten weitaus höhere Ozonwerte verzeichnet als in tropischen Gebieten, in denen das Maximum zudem in weitaus geringerer Höhe als prognostiziert beobachtet wird ( $\sim 25$  km). Die reine auf Chapman basierende Ozonchemie kann somit zwar qualitative Erklärungsansätze liefern, ist jedoch offenbar für die korrekte Wiedergabe globaler Ozonverteilungen nicht hinreichend.

Diese Diskrepanz ist nur aufgrund **dynamischer Effekte** erklärbar. Sie transportieren das in den Tropen in großer Höhe produzierte Ozon zu größeren Breiten und geringeren Höhen und stellen somit einen wichtigen Effekt in der Analyse von Ozonverteilungen dar. Als Folge meridionaler abwärts gerichteter Luftmassentransporte formieren sich demnach besonders in polaren Breiten der entsprechenden Winterhemisphäre hohe Ozonkonzentrationen. Das Gleichgewicht zwischen lokal produziertem und aufgrund von dynamischen Prozessen transportiertem Ozon bestimmt sich anhand des Verhältnisses zwischen photochemischer Lebenszeit von Ozon und stratosphärischer Transportzeit. Während die photochemischen Lebenszeiten einer großen Variabilität unterworfen sind, die am Äquator auf Zeitskalen zwischen 2 Tagen (in 40 km Höhe) und 3 Jahren (in 15 km Höhe) liegen können, betragen die relevanten stratosphärischen Transportzeiten ein paar Monate (ca. 3 bis 4 Monate) (Wayne, 1999; Seinfeld et al., 1997). Demnach dominiert in größeren Höhen lokal produziertem Ozon, während Ozon in geringerer Höhe durchaus weitreichende Transporte überstehen kann, und somit auch als Auslöser für beobachtbare saisonale Schwankungen von Ozon dienen kann. Die Übergangszone zwischen lokal produziertem und dynamisch kontrolliertem Ozon kann im Bereich zwischen 25 und 35 km angesiedelt werden (World Meteorological Organization, 1999).

Als einer der bedeutendsten meridionalen Transport-Prozesse sei hier die **Brewer-Dobson-Zirkulation** erwähnt (Brewer, 1949; Dobson, 1956; Andrews et al., 1987), der ein entscheidender Beitrag beim Transport von tropischem Ozon in gemäßigtere Breiten zukommt. Abbildung 2.3 verdeutlicht schematisch den stratosphärisch-troposphärischen Austausch.

Die in den Tropen erwärmte Luft steigt über die Tropopause hinaus auf und gelangt so unter Bildung hochreichender Cumulonimbus-Wolken in die Stratosphäre. Von hier wird sie schließlich durch einen extratropischen Pumpmechanismus in höhere Breiten transportiert (*wave-driven extratropical pump*), wo sie aufgrund von Abkühlungsprozessen absinkt. Hierbei

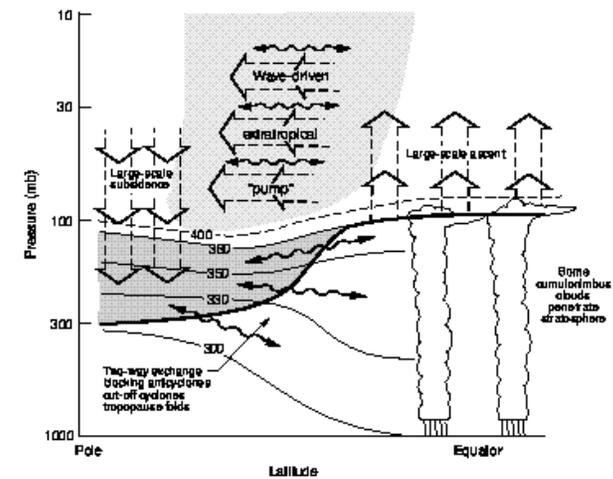


Abbildung 2.3: Die globale meridionale Strömung in Abhängigkeit von der geographischen Breite und des Druckes. *Dicke Linie*: Tropopause, *dünne durchgezogene Linien*: Isentropen, die bei niedrigen Breiten in der Troposphäre liegen und bei hohen Breiten in der Stratosphäre (*grau schattierter Bereich* = »Lowermost Stratosphere«). Abbildung aus Holton et al. (1995).

können die entsprechenden Luftmassen aufgrund von Tropopausenfaltungen wiederum in die Troposphäre gelangen, während troposphärische Luft aufgrund des gleichen Effektes gleichermaßen die Stratosphäre erreichen kann. Als Folge derartiger diabatischer Zirkulationen wird Ozon, welches in niedrigen Breiten produziert wurde, aufgrund des vorliegenden Temperaturgradienten in Richtung des entsprechenden Winterpols transportiert, sinkt dort ab und reichert sich an, da die Sonneneinstrahlung in den entsprechenden Höhen nicht zur Dissoziation des  $O_3$ -Moleküls ausreicht. Abbildung 2.4 zeigt zonal gemittelt Gesamtozon als Funktion des Monats und der geographischen Breite für die Jahre 1999 und 2000. Neben den deutlich erkennbaren hohen Ozonkonzentrationen in der Nähe des entsprechenden Winterpols, zeigt sich die schwache Variabilität des Ozons in tropischen Breiten aufgrund der dort vorliegenden geringen intraannualen Temperaturschwankungen.

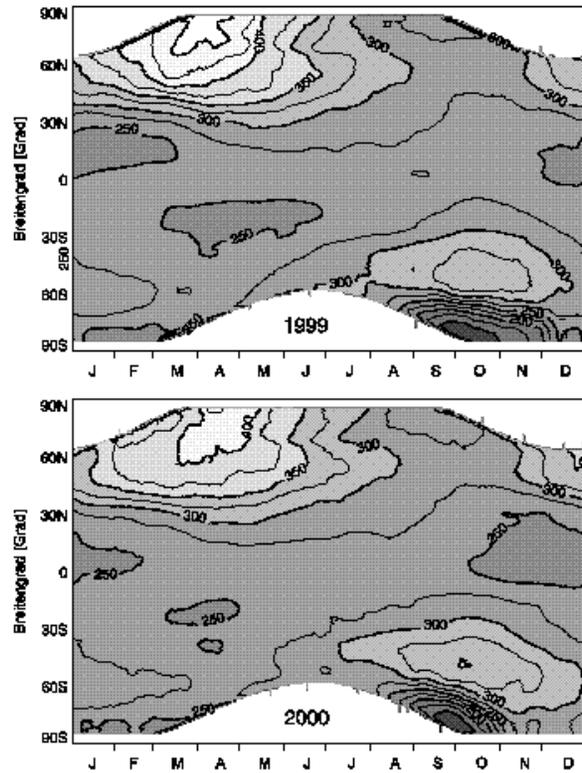


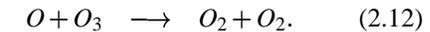
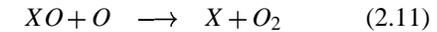
Abbildung 2.4: Zonal gemittelte Gesamt ozonsäule in Dobson-Einheiten [DU] als Funktion des Monats und der geographischen Breite für die Jahre 1999 und 2000. (Abbildung aus Eichmann (2001).)

### 2.4.5 Katalytische Prozesse

In den sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurde aufgrund verbesserter experimenteller Möglichkeiten deutlich, dass die gefundenen Ozonkonzentrationen trotz Berücksichtigung dynamischer Effekte stets deutlich geringer waren als die modellierten. Legt man die Chemie des Chapman-Zyklus zugrunde, so zeigte sich, dass die Ozonabbaureaktion der Gleichung (2.8) in der Realität so langsam abläuft, dass die Produktionsrate des Ozons die Abbaurate um einen Faktor fünf übersteigen würde, was einen rapiden Anstieg der Ozonkonzentrationen zur Folge hätte (Benson et al., 1965). Das

dynamische atmosphärische Gleichgewicht von Ozon muß demnach offenbar auf der Existenz weiterer Abbauprozesse beruhen.

Den entscheidenden Hinweis zur Lösung dieses Problems lieferten Bates und Nicolet im Jahre 1950 (Bates et al., 1950) durch den Vorschlag **katalytischer Abbauzyklen**, die im simpelsten Fall nach folgendem Schema ablaufen:



Während die als Katalysator agierende Substanz  $X$  aus diesem Zyklus unverbraucht hervorgeht, bewirkt diese Reaktion analog zu Reaktion (2.8) einen Nettoabbau von *odd oxygen*. Mittlerweile konnten mehrere Familien von Spurengasen als relevante Katalysatoren in der Stratosphäre identifiziert werden. Im ersten Fall handelt es sich bei  $X$  um  $H$  oder  $OH$ , wodurch dieser Zyklus als  **$HO_x$ -Zyklus** bezeichnet wird (Hunt, 1966). Daneben existieren ein  **$NO_x$ -Zyklus** (Crutzen, 1970; Johnston, 1971), mit  $X = NO$  und ein  **$ClO_x$ -Zyklus**, bei dem aktive Chloratome und  $ClO$  als Katalysator fungieren (Molina et al., 1987; Stolarski et al., 1986). Analog zum  $ClO_x$ -Zyklus existiert auch ein  **$BrO_x$ -Zyklus**, der trotz der derzeitiger weitaus geringeren Konzentrationen von Brom in der Stratosphäre aufgrund seiner hohen Effizienz nicht vernachlässigbar ist (Wofsy et al., 1975).

Betrachtet man den relativen Beitrag der einzelnen katalytischen Zyklen zum Abbau von Ozon, so wird die immense Bedeutung der einzelnen Reaktionen deutlich. Während der Hauptbeitrag zum Ozonabbau oberhalb von ca. 50 km dem  $HO_x$ -Zyklus zuzuordnen ist, dominiert der  $NO_x$ -Zyklus besonders in der mittleren und unteren Stratosphäre (World Meteorological Organization, 1986). Demgegenüber spielt Chlor in der oberen Atmosphäre eine entscheidende Rolle beim Ozonverlust.

Hierbei soll nicht unerwähnt bleiben, dass die hier dargestellten Abbauzyklen eine starke Vereinfachung der Realität darstellen. In Wirklichkeit erfordert eine quantitative Analyse der Ozonchemie die Berücksichtigung zahlreicher anderer konkurrierender Reaktionen.

Zunächst muss angemerkt werden, dass die Katalysatoren der unterschied-

lichen Kreisläufe auch untereinander reagieren können, wodurch eine isolierte Betrachtung der entsprechenden Prozesse unmöglich ist, und die Effekte der einzelnen Zyklen keinesfalls additiv sind.

Zudem sind die als Katalysator agierenden Radikale in andere Reaktionsmechanismen involviert, die zwar in ihrem Nettoresultat nicht zur Zerstörung von ungeradem Sauerstoff beitragen, andererseits aber als Konkurrenzmechanismen zur Konsequenz haben, dass die beteiligten Verbindungen für die entsprechenden Zeiträume nicht zum Ozonabbau zur Verfügung stehen. Neben diesen sogenannten *Nullzyklen* zählen hierzu auch Prozesse, bei denen der Reaktand zeitweilig in ein chemisch weitgehend inertes **Reservoir** übergeht. Ein nicht unbedeutender Anteil der Katalysatoren ist vorübergehend in solchen *Reservoirgasen* gespeichert, die jedoch die in ihnen enthaltenen katalytischen Substanzen nach einer gewissen Zeit wiederum freisetzen und folglich verfügbar machen können. Hierzu zählen beim  $NO_x$ -Zyklus beispielsweise  $N_2O_5$  oder  $HONO_2$ , das gleichermaßen als Reservoir für  $OH$  Bedeutung hat. Für den  $ClO_x$ -Zyklus liegen nahezu 70 Prozent des stratosphärischen Chlors in Form des Reservoirs  $HCl$  vor. Weitere Reservoirsubstanzen sind z. B.  $HOCl$ ,  $HO_2NO_2$  und  $ClONO_2$ , die zudem teilweise eine Kopplung der einzelnen Zyklen bewirken. Die nicht vernachlässigbare Bedeutung von Brom erklärt sich hierbei vornehmlich dadurch, dass die bislang identifizierten Reservoirgase für Brom ( $HBr$  und  $BrONO_2$ ) weitaus rarer und instabiler sind als die entsprechenden Gase des Chlorzyklus, so dass bereits geringste Mengen von Brom weitreichendere Auswirkungen auf den Ozonabbau haben können. Brom verfügt hierbei über eine ca. sechzigmal höhere Effektivität als Chlor.

Als **Quelle** stratosphärischer Vorläufersubstanzen kommen nahezu ausschließlich troposphärische Mechanismen in Frage, deren Produkte bei ausreichender Lebensdauer durch die Tropopause in die Stratosphäre gelangen können. Beispielsweise resultiert der Hauptanteil des stratosphärischen  $NO_x$  aus troposphärischem  $N_2O$ , das weitestgehend von Mikroorganismen erzeugt wird und somit biologischen Ursprungs ist. Durch die Reaktion mit angeregtem atomarem Sauerstoff  $O(^1D)$  aus der Ozonphotodissoziation bildet sich  $NO$ , das den  $NO_x$ -Zyklus initiiert.

Die für den  $HO_x$ -Zyklus relevanten stratosphärischen  $OH$ -Radikale entstehen vornehmlich durch die Reaktion von angeregtem atomarem Sauerstoff  $O(^1D)$  mit Wasserdampf oder Methan. Während die Quellen von Me-

than weitgehend biologischen Ursprungs sind, spielt die Oxidation von Methan gleichzeitig eine nicht vernachlässigbare Rolle als Quelle stratosphärischen Wasserdampfes. Der direkte Eintrag von Wasserdampf aus der Troposphäre ist weitgehend dadurch unterbunden, dass die Tropopause als Kältefalle fungiert (*cold trap*).

Die einzig natürliche Quelle von Chlor als Vorläufersubstanz des  $ClO_x$ -Zyklus ist Methylchlorid ( $CH_3Cl$ ), dessen troposphärische Lebenszeit bei etwa einem Jahr liegt, so dass es in die Stratosphäre diffundieren kann. Methylchlorid stammt hierbei zu großen Anteilen aus der Freisetzung von Meeresalgen, zudem tragen vulkanische Emissionen und Waldbrände zum stratosphärischen Chlorgehalt bei. Allerdings ist der Hauptbestandteil des stratosphärischen Chlors anthropogenen Ursprungs (World Meteorological Organization, 1995, 2003). Dies ist vornehmlich auf den weitverbreiteten Einsatz von Fluorchlorkohlenstoffen (CFCs) als Kühlmittel, Aerosol-Treibmittel oder als Lösungsmittel in der Halbleiterindustrie zurückzuführen, die aufgrund ihrer hohen chemischen Inertheit in der Troposphäre in die Stratosphäre diffundieren können. Prominente Vertreter dieser Spezies sind z. B.  $CFCl_3$  (CFC-11) und  $CF_2Cl_2$  (CFC-12).

Demgegenüber sind die Haupteinträge der stratosphärischen Bromkonzentrationen zumindest gegenwärtig noch natürlichen Ursprungs. Neben dem von Meeresalgen emittierten Methylbromid ( $CH_3Br$ ), das gleichzeitig auch als Pestizid zum Einsatz kommt, ist hier jedoch auch die Gruppe der Halone zu nennen, bei denen es sich um Verbindungen aus Halogenen und Kohlenstoff handelt, die als Feuerlöschgase Verwendung finden. Heutige Schätzungen, die auf der Analyse von Eisbohrkernen beruhen, gehen davon aus, dass etwa 10 - 40 % der aktuellen Methylbromid-Konzentrationen industriellen Ursprungs sind (World Meteorological Organization, 2003).

Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit der Reservoirsubstanzen besteht eine **Hauptsenke** der katalytischen Substanzen in der Diffusion dieser Reaktanden in die Troposphäre und der anschließenden Auswaschung durch Regen. Aufgrund der Temperaturinversion in der Stratosphäre und der hieraus resultierenden stabilen Schichtung ist der Austausch mit der Troposphäre jedoch relativ gering, so dass sich Substanzen, die auch nur in marginalen Mengen in die Stratosphäre gelangen, im Laufe der Zeit dort zu chemisch relevanten Konzentrationen akkumulieren können.

## 2.4.6 Heterogene Prozesse

### Das Ozonloch

Anfang der achtziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts ging man davon aus, die beobachteten Ozonkonzentrationen mit der bisher in diesem Kapitel beschriebenen homogenen Gasphasenchemie weitestgehend beschreiben zu können.

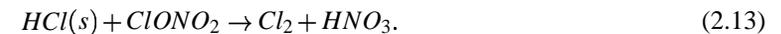
Dies änderte sich jedoch abrupt, als Wissenschaftler des *British Antarctic Survey (BAS)* einen seit Ende der siebziger Jahre im Frühjahr über der Antarktis gemessenen Ozonabbau dokumentierten, dessen beispielloses Ausmaß durch keines der bislang existierenden Atmosphärenmodelle vorhergesagt worden war (Farman et al., 1985). Eine Bestätigung dieser Beobachtungen durch Messungen des Satelliteninstrumentes TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer* auf Nimbus 7) (Stolarski et al., 1986) zeigte einen in der unteren Stratosphäre auftretenden massiven Ozonabbau im polaren Frühjahr auf einem Gebiet, das teilweise größer als der antarktische Kontinent war. Da hierbei ein Ozongesamtverlust von bis zu 50 % auftrat, wobei in einigen Höhenbereich ein nahezu vollständiger Ozonverlust verzeichnet wurde, etablierte sich der Name **Ozonloch** für das beobachtete Phänomen.

Die daraufhin einsetzende fieberhafte Forschungsaktivität zeigte im Laufe der darauffolgenden Jahre, dass die Grundlage des völlig unerwarteten Ozonverlustes in den ungewöhnlichen Eigenschaften der polaren Meteorologie begründet liegt (Zellner et al., 1999). Die im polaren Winter aufgrund der fehlenden Sonneneinstrahlung auftretenden extrem niedrigen Temperaturen (unterhalb von  $-80^{\circ}\text{C}$ ) führen zu einem Absinken der abkühlenden Luftmassen, und hierdurch zur Bildung eines sehr schnellen, äußerst stabilen westwärtsdrehenden Wirbels, des sogenannten *polaren Vortex*. Aufgrund der extrem hohen Windgeschwindigkeiten, die 100 m/s oder mehr betragen können, ist die im Innern befindliche Luft nahezu völlig von der Umgebung isoliert, so dass es im Kern des Vortex zu äußerst niedrigen Temperaturen und somit zur Bildung von sehr hohen stratosphärischen Wolken, den sogenannten **Polar Stratospheric Clouds (PSCs)** kommt (Hansen et al., 1997). Es stellte sich im Laufe der darauffolgenden Jahre heraus, dass diesen PSCs eine entscheidende Rolle bei der Bildung des Ozonlochs zukommt, da an den Oberflächen der Teilchen heterogene chemische Prozesse ablaufen können, die in der bislang diskutierten homogenen Gasphasenche-

mie nicht existieren. Die gleichzeitig beobachtete extreme Trockenheit der Stratosphäre und der auftretende Mangel an Stickoxiden ist ebenfalls durch die Bildung der PSCs erklärbar.

Man unterscheidet grundsätzlich zwei Arten von PSCs, die aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen kondensieren. Als PSC Typ I bezeichnet man hierbei Wolken, die überwiegend aus Salpetersäure-Trihydrat (Nitric Acid Trihydrat,  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (NAT)) bestehen, wobei eine weiterführende Unterscheidung zwischen kristallinem Aufbau (Typ Ia), bzw. ternären Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  (Typ Ib) unternommen wird (Tolbert, 1996; Zhang et al., 1993). Diese PSCs sind gekennzeichnet durch eine relativ geringe Partikelgröße von ca. 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser und einer Kondensation bei Temperaturen unterhalb von ca. 195 K, abhängig vom exakt vorliegenden  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Gemisch. Die aus größeren Wassereis-Partikeln bestehenden PSCs vom Typ II (Durchmesser ca. 10  $\mu\text{m}$ ) bilden sich erst bei Temperaturen unterhalb des Eisgefrierpunktes, der bei den vorherrschenden Luftdrücken bei ca. 185 K liegt.

Die an der Oberfläche dieser PSCs absorbierten Reservoirgase können nun in heterogenen Prozessen bereits während der polaren Nacht zu photolabilen Substanzen umgewandelt werden (Solomon et al., 1986; Molina, 1991). Einer der bedeutendsten chloraktivierenden Prozesse besteht hierbei beispielsweise in der Reaktion von Chlorwasserstoff, das an der Oberfläche der PSCs absorbiert wurde, mit gasförmigem Chlornitrat unter Freisetzung von gasförmigem molekularem Chlor, eine in der Gasphase extrem langsam ablaufende Reaktion:



Da das ebenfalls entstehende  $\text{HNO}_3$  neben dem in den PSCs gebundenem Wasser demgegenüber in den Eispartikeln bzw. in den NAT-PSCs verbleibt, resultiert aus diesen Vorgängen neben einer **Dehydrierung** der polaren Stratosphäre zudem eine **Dentrifizierung** der Atmosphäre, die bei hinreichender Größe der Partikel durch Sedimentation dauerhaft sein kann (Voemel et al., 1997; Hintsa et al., 1998).

Am Ende der polaren Nacht, können die photolabilen *vorkonditionierten* Substanzen, zu denen neben  $\text{Cl}_2$  auch  $\text{HOCl}$  und  $\text{ClNO}_2$  zählen, durch die ersten eindringenden Lichtstrahlen photolysiert werden und den katalytischen Ozonabbau initiieren. Da gleichzeitig eine Rückführung des aktiven

Chlors in seine Reservoirsubstanzen aufgrund der starken Denitrifizierung und Dehydrierung der Stratosphäre erschwert ist, kann es erst im polaren Frühjahr aufgrund der allmählich steigenden Temperaturen und des daraus resultierenden langsamen Aufbrechens des polaren Vortex zum langsamen Abklingen des Ozonabbaus kommen. Hierbei werden neben Stickoxiden, die aus mittleren Breiten in polare Regionen transportiert werden, auch durch allmähliches Verdampfen der PSCs die zur Wiederherstellung der Reservoirgase benötigten chemischen Prozesse ermöglicht.

Die zum massiven Ozonabbau über der Antarktis beitragenden Faktoren verdeutlichen, warum das beobachtete Phänomen über der Arktis nicht in vergleichbarem Ausmaß auftritt. Die drei elementaren Voraussetzungen für die Entstehung des Ozonlochs bestehen in den **extrem niedrigen Temperaturen**, die zur Bildung der PSCs notwendig sind, in der darauffolgenden **Sonneneinstrahlung** zur Freisetzung des aktiven Chlors aus den vorkonditionierten Substanzen und der **Denitrifizierung** der Stratosphäre, die eine Rückführung in die Reservoirgase erschwert. In der Arktis ist die Ausbildung eines stabilen Vortexes aufgrund der komplexeren Land-Masse-Verteilung gegenüber der von einer breiten Ozeanregion umschlossenen Antarktis erschwert. Dies hat zur Folge, dass die arktische Stratosphäre generell um ca. 10 Kelvin wärmer ist als die antarktische. Polare stratosphärische Wolken treten aufgrund dessen seltener auf und sind bei ihrem Auftauchen vielfach schon längere Zeit vor dem Eindringen der ersten Sonnenstrahlen in die polare Atmosphäre verschwunden. Zudem ist der arktische polare Vortex instabiler und die Denitrifizierung der Stratosphäre moderater, da die Verweildauer der NAT-PSCs in der arktischen Stratosphäre kaum ausreichend zum Ausfällen der Stickoxide aus der Stratosphäre ist. Trotzdem werden auch über der Arktis in abgeschwächter Form die gleichen Phänomene wie über der Antarktis beobachtet (Salawitch et al., 1993; Webster et al., 1993). Sie unterliegen allerdings starken Schwankungen, beispielsweise wurden jedoch im Winter 1999/2000 aufgrund der dort vorliegenden meteorologischen Bedingungen große Ozonverluste über der Arktis verzeichnet (Eichmann et al., 2002).

### Heterogene Prozesse in gemäßigeren Breiten

Auch in mittleren Breiten gelang es anhand heterogener Prozesse, Diskrepanzen zwischen modellierten und beobachteten Ozonwerten zu beseitigen, wobei als Nukleationskeime in diesem Fall stratosphärische Sulfatsäureaerosole in Betracht gezogen werden müssen, an deren Oberfläche beispielsweise Distickstoffpentoxid zu Salpetersäure hydrolysiert wird.



Dieser Prozess zeigt anschaulich die Verwobenheit der unterschiedlichen katalytischen Zyklen untereinander: Aufgrund dieser Reaktion wird der Stratosphäre zunächst  $NO_2$  zur Initiierung des  $NO_x$ -Zyklus entzogen, was einerseits den katalytischen Ozonabbau bremsen sollte, darüberhinaus jedoch zur Folge hat, dass die Bildung von  $ClONO_2$  unterdrückt wird, wodurch eine vermehrte Effektivität des  $ClO_x$ -Zyklus forciert wird. Auch Vulkanausbrüche tragen auf diesem Wege durch den direkten Eintrag von  $SO_2$  und  $HCl$  zur stratosphärischen Ozonreduktion bei. Diese Ereignisse resultieren somit in einer effektiveren Zerstörung des Ozons aufgrund des  $ClO_x$ -Zyklus, wenngleich nicht notwendigerweise eine Erhöhung der stratosphärischen Chlorkonzentration vorliegen muss. Die Komplexizität der möglichen Auswirkungen von Störungen der Stratosphäre wird beispielsweise dadurch deutlich, dass die gleichen Prozesse demgegenüber in der Abwesenheit von Chlor aufgrund der verminderten Aktivität des  $NO_x$ -Zyklus zu einer Erhöhung der Ozonkonzentrationen beitragen können.

Diese Beispiele lassen vermuten, dass es extrem schwierig ist, die Konsequenzen atmosphärischer Störungen abzuschätzen. Unvorhersehbare Ereignisse sind somit aufgrund des derzeitigen begrenzten wissenschaftlichen Kenntnisstands keinesfalls unwahrscheinlich, sondern können nur durch gezielte globale Kontrollen der atmosphärischen Gegebenheiten vermieden oder zumindest rechtzeitig erkannt werden.

### 2.4.7 Troposphärisches Ozon

Aufgrund der Absorption kurzwelliger Strahlung durch stratosphärisches Ozon gelingt es lediglich Photonen der Wellenlänge ( $\lambda \geq 280nm$ ) bis in die Troposphäre vorzudringen. Dieser Umstand unterbindet weitestgehend die

Photolyse molekularen Sauerstoffs, so dass das in der Troposphäre vorzufindende Ozon, das immerhin 10 % des Gesamt ozons ausmacht, offensichtlich anderen Ursprungs ist.

Der einzig relevante troposphärische Produktionsmechanismus für Ozon ist hierbei durch die **Photolyse von  $NO_2$**  gegeben (wobei  $\lambda \leq 400nm$ ), bei der der gebildete atomare Sauerstoff analog zur stratosphärischen Reaktion mit molekularem Sauerstoff zu Ozon reagiert



Gleichzeitig kann  $NO$  aber unter der Rückbildung von  $NO_2$  wieder mit  $O_3$  reagieren



so dass erst eine Nettoozonproduktion erfolgt, wenn dieser Abbauprozess durch weitere konkurrierende Mechanismen unterbunden wird. Diese finden durch die analog ablaufende Reaktion von  $NO$  mit Peroxyradikalen  $RO_x$  ( $R = C_nH_{2n+1}$ , org. Rest) statt, was zur Konsequenz hat, dass  $NO_2$  in diesem Fall als effektiver Katalysator zur Ozonproduktion beiträgt. Allerdings existieren auch weitere Ozonabbauprozesse, so dass erst oberhalb eines bestimmten kritischen  $[NO]/[O_3]$ -Verhältnisses eine Nettoproduktion von Ozon erfolgt.

Die Quellen von Stickoxiden wie  $NO_2$  sind hierbei weitestgehend anthropogen und resultieren zu großen Anteilen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe im Straßenverkehr und in der Industrie. Auch bei größeren tropischen Biomasseverbrennungen konnte ein Anstieg der Ozonkonzentration verzeichnet werden (Crutzen et al., 1990; Fishman et al., 1996). Als weitere Quelle troposphärischen Ozons ist schließlich noch der Transport von Ozon aus der Stratosphäre zu nennen, wobei eine exakte Quantifizierung dieses Prozesses allerdings stark kontrovers diskutiert wird (Kowol-Santen et al., 1997). Man geht derzeit jedoch davon aus, dass etwa bis zu 50 % des troposphärischen Ozons stratosphärischen Ursprungs sind.

Als Senke troposphärischen Ozons ist neben der Photolyse im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich die Reaktion mit  $NO_2$ ,  $HO_2$  und ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu nennen. Die entscheidende Bedeutung troposphärischen Ozons resultiert aus der Tatsache, dass durch die Photolyse von

Ozon eine Vielzahl von Oxidationsketten initiiert wird, und Ozon die primäre Quelle von Hydroxyl-Radikalen darstellt. Zudem hat Ozon aufgrund seiner oxidativen Wirkung starke negative Auswirkungen auf Menschen.

## 2.4.8 Trends in der Ozonentwicklung

Für eine ausführliche Darstellung der in den letzten Jahren gewonnenen Erkenntnisse über zukünftige Ozonentwicklungen sei hierbei auf die Untersuchungen der *World Meteorological Organization (WMO)* verwiesen (World Meteorological Organization, 2003), deren wesentliche Erkenntnisse hier nur kurz zusammengefasst werden sollen.

Die Beobachtungen des im antarktischen Frühjahr auftretenden **Ozonlochs** zeigen seit dem Anfang der neunziger Jahre anhaltend minimale Gesamtsäulenwerte von rund 100 Dobsoneinheiten (DU), während die monatlich durchschnittlichen Gesamtsäulen im September und Oktober weiterhin rund 40-50 % unterhalb der Werte liegen, die vor den achtziger Jahren gemessen wurden. Zudem hat die Gesamtfläche des Ozonlochs in der letzten Dekade zugenommen, wenn auch mit einem langsameren Anstieg als in den achtziger Jahren. Aufgrund hoher meteorologischer Variabilität ist es allerdings innerhalb des bisherigen Beobachtungszeitraums nicht möglich, verbindliche Aussagen darüber zu treffen, ob das antarktische Ozonloch bereits sein Maximum erreicht hat. Entsprechende Unsicherheit herrscht derzeit auch bei Prognosen über arktische Ozonentwicklungen, wobei es allerdings unwahrscheinlich ist, dass ein vergleichbares Szenario innerhalb der nächsten Jahre über der Arktis zu erwarten ist. Dennoch werden auch im arktischen Frühjahr aufgrund von Halogenen maximale Ozonverluste von 30 % erreicht. Die letzten arktischen Winter waren aber meist sehr mild, so dass kaum verlässliche Aussagen getroffen werden können.

Auch in **mittleren Breiten** ist eine andauernde Verminderung des Gesamt ozons zu verzeichnen. Die Tatsache, dass die durchschnittlichen globalen Gesamt ozonwerte im Zeitraum 1997-2001 rund 3 % unterhalb der vor 1980 gemessenen lagen, ist vornehmlich auf Ozonverluste in mittleren und polaren Breiten zurückzuführen, während in den Tropen bislang kaum ein rückläufiger Ozontrend beobachtet wurde.

Betrachtet man die **höhenaufgelöste Veränderung des Ozons** innerhalb

der letzten Jahrzehnte, so zeichnen sich lokale Maxima des negativen Ozontrends in der oberen Stratosphäre ( $\sim 40\text{ km}$ ) und unteren Stratosphäre ( $15 - 20\text{ km}$ ) ab, während ein Minimum bei ca.  $30\text{ km}$  beobachtet werden kann. Die maximalen Ozonverluste der oberen Stratosphäre werden hierbei in mittleren und hohen Breiten verzeichnet, wobei kaum signifikante Unterschiede zwischen beiden Hemisphären bestehen. Innerhalb der Zeitperiode 1997 - 2000 wird die in der oberen Stratosphäre zu verzeichnende Ozonabnahme auf rund 5 bis 7 % pro Dekade geschätzt, was gleichbedeutend ist mit einer absoluten Abnahme der Gesamtozonsäule um rund 2 Dobson-Einheiten allein aufgrund von Verlusten in der oberen Stratosphäre.

Darüberhinaus werden auch in der unteren Stratosphäre mittlerer und hoher Breiten beider Hemisphären Ozonverluste von rund 5 /Dekade innerhalb des Zeitraumes 1980 bis 2000 registriert, wobei die größten Defizite hierbei innerhalb der Winter/Frühjahrs-Periode der nördlichen Hemisphäre beobachtet werden. Demnach werden die Hauptverluste des Gesamtozons der nördlichen Hemisphäre durch negative Ozontrends in der unteren Stratosphäre verursacht.

Die Vorhersage einer zeitlichen Entwicklung **troposphärischen Ozons** gestaltet sich demgegenüber als äußerst schwierig. Die Untersuchung zahlreicher Messstationen hat hierbei sowohl positive als auch negative Trends offenbart, wobei es zudem entscheidend ist, welcher Zeitraum in den Messungen berücksichtigt wurde. Eine verlässliche, repräsentative Aussage kann somit aufgrund der derzeit vorliegenden Messreihen nicht getroffen werden.

Der offensichtlich signifikante Beitrag von **Halogenen** zum Ozonverlust erfordert es, Langzeitbeobachtungen dieser Substanzen zu unternehmen. Hierbei haben troposphärische Beobachtungen in den letzten Jahren gezeigt, dass die gesamte effektive Konzentration ozonvermindernder Verbindungen seit dem in den Jahren 1992 bis 1994 auftretenden Maximum langsam abnimmt (World Meteorological Organization, 2003). Während beispielsweise die Gesamtchlorkonzentration langsam rückläufig ist, steigt der aus der industriellen Produktion von Halonen stammende Bromanteil weiter an, wenn auch langsamer als in den vorherigen Jahren. Auch der Anteil von Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen (HCFCs) in der unteren Atmosphäre ist weiterhin zunehmend.

Auch stratosphärische Messungen deuten an, dass die **Gesamtchlorkon-**

**zentration** mittlerweile auf einem maximalen Level stagniert oder zumindest nahe dabei ist, dieses in den nächsten Jahren zu tun, während **Bromkonzentrationen** voraussichtlich weiterhin ansteigen werden.

Chemie-Klima-Modelle sagen voraus, dass die im arktischen Frühjahr auftretenden Ozonwerte in etwa ab dem Jahr 2010 ansteigen werden, wobei eine Rückkehr zu den Werten vor 1980 allerdings erst Mitte dieses Jahrhunderts prognostiziert wird.

Man geht davon aus, dass die Erholung der Ozonschicht hierbei im Wesentlichen auf den Rückgang der Brom- und Chlorkonzentrationen zurückzuführen ist, wobei allerdings andere Effekte, wie beispielsweise die Abkühlung der Stratosphäre aufgrund des Anstiegs an Treibhausgasen (vornehmlich  $\text{CO}_2$ ) auch eine Rolle spielen. Der Einfluss von Methan und  $\text{N}_2\text{O}$  wird hierbei zunächst als minderwichtig für die nächsten fünfzig Jahre eingestuft, allerdings könnte ihre Bedeutung in der zweiten Hälfte des einundzwanzigsten Jahrhunderts zunehmen.

Die hier dargestellten Entwicklungen zeigen, wie entscheidend es ist, eine globale und kontinuierliche Überwachung der Ozonveränderung in den nächsten Jahrzehnten zu gewährleisten. Nur so ist es möglich, die Einhaltung internationaler Abkommen zu verifizieren und eventuelle neuerliche unerwartete Trends rechtzeitig zu erkennen und zu stoppen. Einen sehr wesentlichen Beitrag liefern hierbei Satellitenmessungen von Ozonentwicklungen, da sie in besonderer Weise in der Lage sind, globale Ozonkonzentrationen über längere Zeitperioden in finanziell vertretbarem Rahmen zu messen, so dass sie aus umweltpolitischer und ökologischer Sicht unverzichtbar sind. Ihre höhenaufgelöste Ozoninformation hilft zudem, das grundlegende Verständnis des Zusammenspiels von lokalen Ereignissen und Transportprozessen zu vertiefen und somit das bislang durchaus noch als begrenzt anzusehende Verständnis atmosphärischer Zusammenhänge zu untermauern.

## 3 Mathematische Beschreibung der atmosphärischen Vorgänge

### 3.1 Strahlungstransport in der Atmosphäre

#### 3.1.1 Die Strahlungstransportgleichung

Wie bereits einleitend erwähnt basiert der Grundgedanke der Fernerkundungstheorie auf dem Vergleich der am Satelliten detektierten Strahlung mit einer von einem **Strahlungstransportmodell** berechneten Modellradianz. Dies erfordert es, die zahlreichen Wechselwirkungsprozesse, denen ein Lichtstrahl beim Durchqueren der Atmosphäre unterworfen ist, näher mathematisch zu beschreiben. Eine umfassende Darstellung dieser Problematik würde den Rahmen der hier vorliegenden Arbeit allerdings weit überschreiten, so dass hier nur ein zusammenfassender Einblick gewährt werden soll, während für eingehendere Informationen über die Strahlungstransporttheorie auf die umfangreiche einschlägige Literatur verwiesen sei (z. B. Chandrasekhar (1960); Lenoble et al. (1985)).

Da ein Lichtstrahl auf seinem Weg durch die Erdatmosphäre ein sowohl absorbierendes, als auch emittierendes und streuendes Medium passiert, sind die einzelnen Photonen sowohl Funktionen des ausgewählten Ortes der Atmosphäre als auch der betrachteten Ausbreitungsrichtung  $I(\lambda, \mathbf{r}, \theta, \phi)$ . Diese als **Radianz** bezeichnete Größe  $I$  beschreibt die Anzahl der Photonen einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$ , die sich innerhalb eines Zeitintervalls  $dt$  durch ein beliebig orientiertes, infinitesimales Flächenelement in Richtung eines infinitesimalen Raumwinkелеlementes  $d\Omega$  hinsichtlich der Normalen der durchquerten Fläche ausbreiten (Einheit: z. B.  $[W/(m^2 nm sr)]$ ).

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass zur vollständigen Beschreibung des Strahlungsfeldes die Berücksichtigung weiterer Komponenten zur

Charakterisierung des Polarisationszustandes notwendig ist, die hier jedoch im Hinblick auf die zunächst interessierende Strahldichte des Lichtes unberücksichtigt bleiben sollen.

Die Änderung dieser Radianz nach dem Passieren eines Wegelementes  $ds$  in der Atmosphäre wird nun durch die **Strahlungstransportgleichung** beschrieben (Lenoble et al., 1985; Sobolev, 1975):

$$\frac{dI}{ds} = -\sigma_e \{I - J\}. \quad (3.1)$$

Während der erste Term auf der rechten Seite dieser Gleichung offenbar die Verminderung der Strahlintensität entlang des Wegelementes  $ds$  beschreibt, findet im zweiten Term eine Verstärkung Berücksichtigung.

Hierbei kommen für die Abschwächung eines Lichtstrahles in der Atmosphäre zwei Prozesse in Frage: **Streuung** und **Absorption**. Dementsprechend ist die als **Extinktionskoeffizient** bezeichnete Proportionalitätskonstante  $\sigma_e$  (Einheiten: z. B.  $[1/m]$ ) als Summe eines **Absorptions-** ( $\sigma_a$ ) und **Streukoeffizient** ( $\sigma_s$ ) darstellbar. Im sichtbaren und ultravioletten Wellenlängenbereich werden Streuverluste durch die Wechselwirkung mit Luftmolekülen (sogenannte **Rayleigh-Streuung**) und Wolken- und Aerosolpartikeln (beschreibbar durch die **Mie-Theorie**) dominiert, während die relevanten Absorptionsprozesse in der Atmosphäre durch Spurengase initiiert werden.

Neben diesen intensitätsmindernden Wechselwirkungen existieren zwei Prozesse, die demgegenüber zur Strahlverstärkung beitragen. Zunächst kann ein Lichtstrahl dadurch einen Energiegewinn erfahren, dass Photonen aus anderen Richtungen in seine Ausbreitungsrichtung hineingestreut werden, wobei hier im Weiteren noch zwischen elastischen und inelastischen Streuprozessen unterschieden werden muss. Daneben kann es im lokalen thermischen Gleichgewicht zu einer Verstärkung aufgrund *lokaler thermischer Emissionen* kommen, ein Prozess, der jedoch in Anbetracht des hier interessierenden Wellenlängenbereichs vernachlässigbar ist.

Da es sich bei der Lösung der Strahlungstransportgleichung im Allgemeinen um die sehr aufwendige Berechnung einer Integro-Differential-Gleichung handelt, werden im Folgenden einige vereinfachende Annahmen getroffen, welche es erlauben, die vorliegende Problematik zu simplifizieren: Un-

ter Vernachlässigung der Polarisation und bei ausschließlicher Betrachtung der interessierenden Strahldichte reduziert sich das vektorielle Problem auf ein skalares, welches sich zudem unter der Annahme eines horizontal homogenen, planparallelen Mediums allein durch die Höhenkoordinate  $z$  charakterisieren lässt. Die zunächst sehr komplexe vektorielle Aufgabenstellung reduziert sich somit auf eine **skalare Strahlungstransportgleichung**:

$$\frac{dI(z, \mu, \phi)}{ds} = -\sigma_e(z)I(z, \mu, \phi) + \frac{\sigma_s(z)}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_{-1}^1 d\mu' p(z, \mu, \mu', \phi, \phi') I(z, \mu', \phi'). \quad (3.2)$$

Die Darstellung der Ausbreitungsrichtung erfolgt hierbei durch die Höhenkoordinate  $z$  relativ zum Erdboden, den Cosinus des Zenitwinkels  $\mu = \cos\theta$  und den Azimutwinkel  $\phi$ .

Wiederum beschreibt der erste Term der rechten Seite die Abschwächung des Lichtstrahls durch Extinktion, während im zweiten Term nun lediglich die Strahlverstärkung aufgrund von Streuprozessen aus allen anderen Raumrichtungen in die betrachtete Ausbreitungsrichtung hinein Berücksichtigung findet. Die Winkelverteilung der Streuzentren wird hierbei durch die *Streuphasenfunktion*  $p(z, \mu, \mu', \phi, \phi')$  definiert, die angibt, wie groß der Anteil der aus der Richtung  $(\mu', \phi')$  in die Richtung  $(\mu, \phi)$  gestreuten Strahlung ist. Im simpelsten Fall isotroper Streuung wäre diese Streuphasenfunktion somit schlicht durch eine Konstante darstellbar.

Insgesamt lässt sich somit das allgemeine Strahlungstransportproblem durch folgende bisher getroffene Einschränkungen und Annahmen auf das beschriebene skalare Gleichungssystem in der nun vorliegenden Form reduzieren:

- keine Berücksichtigung der Polarisation
- Vernachlässigung thermischer Emissionen
- bislang nur Betrachtung elastischer Streuung
- Annahme einer planparallelen, horizontal homogenen Atmosphäre.

Zur Vernachlässigung der Polarisation und der damit verbundenen Annahme der Unpolarisiertheit der Strahlung sei angemerkt, dass diese Einschränkung strenggenommen nur für ungestreutes Licht adäquat und bereits nach dem

ersten Streuprozess nicht mehr korrekt ist. Demzufolge kann eine derartige Einschränkung bei zunehmender Bedeutung von Mehrfachstreuungen zu erheblichen Fehlern führen (Lacis et al., 1998; Mishchenko et al., 1994; Stammes, 1994).

Der Einfluss inelastischer Streuprozesse wird im verwendeten Strahlungstransportmodell GOMETRAN anhand sogenannter Ringspektren berücksichtigt, auf die im Folgenden noch wiederholt eingegangen wird.

Zudem stellt die Annahme einer planparallelen, horizontal homogenen Atmosphäre für Nadir-Messungen mit moderaten Sonnenzenitwinkeln ( $\leq 75^\circ$ ) eine hinreichend gute Approximation dar. Für größere Sonnenzenitwinkel oder entsprechend problematischere *line-of-sight*-Winkel bietet GOMETRAN darüberhinaus die Möglichkeit einer *pseudosphärischen Approximation* (Eichmann, 1995; Rozanov et al., 2002), die für Sonnenzenitwinkel bis  $92^\circ$  anwendbar ist. Hierbei wird die einfach gestreute Strahlung separat in einer sphärischen Atmosphäre mit Brechungseigenschaften berechnet, während für mehrfach gestreute Strahlung weiterhin eine planparallele Atmosphäre angenommen wird.

### 3.1.2 Das Strahlungstransportmodell GOMETRAN

In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Grundgedanken zur Herleitung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Vorwärtsmodells GOMETRAN kurz skizziert werden. Eine ausführliche Darstellung der Hintergründe kann hierbei beispielsweise in Rozanov et al. (1997) oder Buchwitz (2000) gefunden werden.

Die möglichen Anwendungen dieses Strahlungstransportprogrammes gehen weit über die in dieser Arbeit gezeigten hinaus. So kann es beispielsweise für die Ermittlung der für das DOAS-Retrieval relevanten Airmass-Faktoren (Burrows et al., 1999b) eingesetzt werden, oder in modifizierter Form zur Berechnung des aktinischen Flusses dienen (Blindauer et al., 1996). Zudem ist es in der erweiterten und an das Satelliteninstrument SCIAMACHY angepassten Version (SCIATRAN) in der Lage, den gesamten, bis ins nahe Infrarot ( $2.4\mu\text{m}$ ) reichenden Wellenlängenbereich dieses Instrumentes abzudecken, und dessen unterschiedliche Messgeometrien einzubeziehen.

Die Modellvorstellung einer horizontal homogenen, planparallelen Atmosphäre erfordert zunächst die Formulierung geeigneter **Randbedingungen**. Zur Vermeidung von Singularitäten wird hierzu formal zwischen *direkter* (ungestreuter)  $I_{dir}^\pm$  und *diffuser* (mindestens einmal gestreuter) Strahlung  $I_{diff}^\pm$  unterschieden

$$I^\pm = I_{dir}^\pm + I_{diff}^\pm, \quad (3.3)$$

wobei die Indizes  $\pm$  hierbei jeweils die nach unten (-) bzw. oben (+) gerichtete Strahlung kennzeichnen. Für die am Oberrand der Atmosphäre  $z_0$  nach unten in Ausbreitungsrichtung  $(\mu, \phi)$  gerichtete Strahlung gilt hierbei:

$$I^-(z_0, \mu, \phi) = \pi F \delta(\mu - \mu_0) \delta(\phi - \phi_0). \quad (3.4)$$

$\pi F$  bezeichnet hierbei die solare Irradianz, das heißt die Strahlung, die am Oberrand der Atmosphäre eine senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung  $(\mu_0, \phi_0)$  orientierte Einheitsfläche pro Zeit- und Spektraleinheit passiert. Offensichtlich ist am Oberrand der Atmosphäre somit die nach unten gerichtete Strahlung allein durch den direkten Strahlungsanteil gegeben, woraus gefolgert werden kann, dass die nach unten gerichtete diffuse Strahlung an dieser Stelle verschwindet. Da die hier auftretende nach oben gerichtete diffuse Strahlung demgegenüber jedoch einen Wert größer als Null einnimmt, gelingt es aufgrund der Differenzierung von nach oben bzw. unten gerichteter Strahlung, eine Singularität für horizontal gerichtete diffuse Strahlung zu vermeiden.

Am Unterrand der Atmosphäre werden die nach oben und unten gerichteten Strahlungsanteile durch die Reflexionseigenschaften der Oberfläche zueinander in Beziehung gesetzt

$$I^+(z=0, \mu, \phi) = \frac{A}{\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^1 I^-(z=0, \mu', \phi') \mu' d\mu', \quad (3.5)$$

wobei die Erde hierbei als Lambertsche Oberfläche der Albedo  $A$  betrachtet wird.

Während es unter Ausnutzung dieser Annahmen relativ simpel ist, die direkte Strahlung separat zu berechnen, erfordert die Beschreibung des diffusen Strahlungsfeldes weitere vereinfachende Näherungen. Die Tatsache,

dass die Strahlung  $I(z, \mu, \phi)$  hierbei eine komplexe Funktion des Azimutwinkels, der Höhenkoordinate und der Zenitwinkels ist, legt es nahe, diese Koordinaten zur Separation des gekoppelten Gleichungssystems geeignet zu approximieren.

### 1. Die Azimutabhängigkeit

Hierzu wird zunächst die Phasenfunktion  $p(\mu, \mu', \phi, \phi')$  in eine Fourier-Reihe nach dem relativen Azimutwinkel  $\phi - \phi'$  zwischen Einfall- und Streurichtung entwickelt. Dies setzt voraus, dass die Phasenfunktion hierbei als reine Funktion des Streuwinkels betrachtet werden kann, eine Annahme, die jedoch für zufällig orientierte Streuzentren eine hinreichend gute Approximation darstellt. Die zwei gekoppelten, von  $z$ ,  $\mu$  und  $\phi$  abhängigen Gleichungssysteme für nach oben bzw nach unten gerichtete diffuse Strahlung, zerfallen somit entsprechend der Anzahl der Fourier-Komponenten in  $N_p + 1$  Gleichungen, die nunmehr lediglich Funktionen von  $z$  und  $\mu$  sind. Die hierbei eingeführten Entwicklungskoeffizienten lassen sich mit Hilfe assoziierter Legendre-Polynome berechnen (Lenoble et al., 1985).

### 2. Die Zenitabhängigkeit

Die Lösung dieser Gleichungssysteme erfolgt in einem nächsten Schritt anhand der Methode der **finiten Differenzen** (Barkstrom, 1975; Lenoble et al., 1985; Rozanov et al., 1997). Im Anschluss daran wird die Zenit-Koordinate  $\mu$  diskretisiert und das Integral über  $\mu$  mittels einer Gauß-Quadratur approximiert. (Press et al., 1992).

### 3. Die Höhenkoordinate $z$

Zur Berechnung der Strahlung ist es schließlich noch erforderlich, eine geeignete Höhendiskretisierung vorzunehmen. Hierzu wird ein äquidistantes Höhengitter mit Höhenstützstellen im Abstand von 1 km-Schritten verwendet, welches zur Gewährleistung der Konsistenz auch im anschließenden Inversionsteil beibehalten wird.

Schließlich lässt sich das Gleichungssystem nach Implementation der beschriebenen Schritte als Matrix-Gleichung formulieren

$$\mathbf{C} \mathbf{l} = \mathbf{r}, \quad (3.6)$$

wobei der Lösungsvektor  $\mathbf{l}$  nunmehr das gesuchte unbekannte Strahlungsfeld enthält, während in die Matrix  $\mathbf{C}$  und den Vektor  $\mathbf{r}$  ausschließlich bekannte Größen einfließen. Die Lösung dieses Gleichungssystems erfolgt mittels der sogenannten *LU-Zerlegung* oder *Bandmatrix-Zerlegung* (Press et al., 1992). Wurde die Phasenfunktion zuvor in  $N_p + 1$  Fourierkomponenten zerlegt, so gilt es, für jede dieser Fourierkomponenten ein Matrixsystem der Dimension  $[(N_z + 2)N_\mu] \times [(N_z + 2)N_\mu]$  zu lösen, wobei  $N_z$  die Anzahl der Höhenstützstellen und  $N_\mu$  die Anzahl der Stützstellen des Zenitwinkels  $\mu$  angibt.

Das Gesamtstrahlungsfeld ergibt sich schließlich nach Addition des direkten, separat gelösten Strahlungsanteils.

### 3.1.3 Gewichtsfunktionen

Neben der Abhängigkeit von den einzelnen Ortsvariablen  $\chi = (z, \mu \text{ und } \phi)$ , lässt sich die am Instrument ankommende rückgestreute Strahlung als Funktion einer Vielzahl atmosphärischer Parameter  $\mathbf{p}$  beschreiben  $I = I(\chi, \mathbf{p})$ . Hierzu zählen beispielsweise meteorologische Daten wie Temperatur- oder Druckprofile, aber auch die einzelnen Spurengase oder Aerosole. Für die Auswertung von Ozonprofilen aus Fernerkundungsmessungen ist es entscheidend zu wissen, wie sich Störungen einzelner atmosphärischer Parameter auf die gemessene Größe, in diesem Fall also auf das Strahlungsspektrum auswirken. Reagiert eine Messung beispielsweise sehr sensitiv auf geringe Abweichungen vom mittleren Atmosphärenzustand, so lassen sich atmosphärische Parameter einerseits genauer bestimmen, andererseits resultiert dies auch leicht in Instabilitäten in der Auswertung.

Zur Betrachtung kleinerer Störungen vom klimatologisch mittleren Wert ist es zunächst sinnvoll, das gemessene Spektrum  $I(z, \mu, \phi, \mathbf{p})$  diesbezüglich zu untersuchen. Mathematisch geschieht dies durch die Entwicklung der Strahlung  $I$  in eine Taylor-Reihe um einen mittleren Atmosphärenzustand  $\bar{\mathbf{p}}$ . Die Taylor-Entwicklung bis zur ersten Ordnung lautet somit:

$$I(\chi, \mathbf{p}, \lambda) = I(\chi, \bar{\mathbf{p}}(z), \lambda) + \sum_{j=0}^J \int_0^{z_0} \frac{\delta I(\chi, \mathbf{p}(z), \lambda)}{\delta p_j(z)} \Big|_{\bar{\mathbf{p}}(z)} \delta p_j(z) dz, \quad (3.7)$$

wobei der Index  $j$  hierbei die einzelnen betrachteten Atmosphärenparameter

kennzeichnet. Die Funktional-Ableitung

$$w_j(z, \chi, \lambda) := \left. \frac{\delta I(\chi, \mathbf{p}(z), \lambda)}{\delta p_j(z)} \right|_{\mathbf{p}(z)} \quad (3.8)$$

wird als **Gewichtsfunktion** bezeichnet. Sie stellt eine entscheidende Größe in der Inversionstheorie dar, da sie offenbar ein Maß dafür ist, wie sehr eine Messgröße auf leichte Änderungen des Auswerteparameters  $p_j$  reagiert. Für eine kleine Störung der diffusen Strahlung ergibt sich demzufolge eine sogenannte *Fredholmische Integralgleichung 1. Art* mit den Kernen  $w_j(z, \chi, \lambda)$

$$\delta I(z_0, \chi, \lambda) = \sum_{j=1}^{N_j} \int_0^{z_0} w_j(z, \chi, \lambda) \delta p_j(z) dz. \quad (3.9)$$

Im allgemeinen kann diese Größe gemäß ihrer Definition mittels Störungstheorie berechnet werden, in GOMETRAN eröffnet sich jedoch eine weitaus effizientere und quasianalytische Lösungsmöglichkeit.

Ohne die hierbei verwendete Methodik explizit beschreiben zu wollen, sei angemerkt, dass sich die gesuchten Gewichtsfunktionen in diesem Fall direkt aus der Matrix ableiten lassen, die die Wechselwirkung der Atmosphäre mit der diffusen Strahlung beschreibt. Im Rahmen der Strahlungstransporterleitung wird diese jedoch ohnehin berechnet, so dass die gewünschten Gewichtsfunktionen ohne nennenswerten zusätzlichen Rechenaufwand extrahiert werden können. Für eine detaillierte Darstellung des Verfahrens sei hierbei auf Rozanov et al. (1998) verwiesen.

Da im Inversions-Algorithmus FURM (*the Full Retrieval Method (FURM)*) ausschließlich relative Abweichungen zwischen A-priori-Wert und tatsächlicher Messung ausgewertet werden, können auch die Gewichtsfunktionen dahingehend interpretiert werden, dass sie eine hundertprozentige Änderung des betrachteten Atmosphärenparameters von seinem klimatologischen Mittelwert beschreiben. Hierbei erlaubt es die Definition der einzelnen Gewichtsfunktionen sie sowohl hinsichtlich ihrer Wellenlängenabhängigkeit als auch als Funktion der Atmosphärenhöhe darzustellen. Betrachtet man beispielsweise die Gewichtsfunktion einer bestimmten ausgewählten Höhe in Abhängigkeit von der Wellenlänge, so kann sie als Indikator dafür dienen, wie sensitiv Photonen unterschiedlicher Wellenlängen auf Ozonkonzentrationsänderungen in dem betrachteten Höhenbereich reagieren. Abbildung 3.1 zeigt hierbei deutlich, dass sich das Maximum der hier normiert

dargestellten Ozongewichtsfunktionen mit abnehmender Höhe zu größeren Wellenlängen hin verschiebt. Dies resultiert aus der Tatsache, dass sehr energiereiche Strahlung bereits in großer Höhe absorbiert und gestreut wird, so dass eine Änderung der kurzwelligen Strahlung somit auf Ozonveränderungen im oberen Teil der Atmosphäre hindeutet, wohingegen längerwelliges Licht bereits in untere Atmosphärenschichten eindringen kann, wodurch die Sensitivität der Messung gegenüber tiefergelegenen Ozonkonzentrationen gewährleistet wird. Dies bestätigt sich bei Betrachtung der Abbildung 3.2, die wiederum Gewichtsfunktionen einzelner Wellenlängen in ihrem Höhenverlauf dokumentiert. Es wird zudem deutlich, dass die Position der Maxima mit wachsender Wellenlänge an Höhe abnimmt und schließlich bei ca. 22 km stagniert, was als Hinweis auf die Lage der Ozonschicht interpretiert werden kann. Gleichzeitig bildet sich zudem ein zunehmendes zweites Maximum geringerer Ausprägung in der Troposphäre. Strahlung dieser Wellenlängen dringt bereits in unterste Atmosphärenschichten vor, in denen mit steigender Temperatur auch ein Zuwachs der Ozonabsorptionsquerschnitte und vermehrt Mehrfachstreuungsprozesse zu verzeichnen sind. Darüberhinaus zeigen die Abbildung 3.1 und Abbildung 3.2 die Maxima der normiert dargestellten Gewichtsfunktionen im Wellenlängen- bzw. Höhenverlauf. So zeigt sich in Abbildung 3.1 im Wellenlängenbereich oberhalb eines bei ca. 310 nm gelegenen Maximums eine deutlich Abhängigkeit von den stark variierenden Absorptionsquerschnitten des Ozons, geprägt durch die typischen Ozonabsorptionsstrukturen der Huggins-Banden.

Demgegenüber verdeutlicht Abbildung 3.2, dass die maximale Empfindlichkeit der Messung in Höhe der Ozonschicht zu finden ist, während die zudem sichtbare Sensitivität im stratosphärischen Bereich hinsichtlich des verwendeten Wellenlängenfensters untersucht wurde. Vernachlässigt man alle Wellenlängen unterhalb von 290 nm so resultiert dies in einer deutlich geringeren Sensitivität oberhalb von 40 km.

Neben den vorrangig interessierenden Ozongewichtsfunktionen stellt GOMETRAN jedoch auch Gewichtsfunktionen für weitere atmosphärische Parameter zur Verfügung, die anderenfalls nur mit unzulänglicher Genauigkeit einer Datenbank oder Klimatologie entnommen werden könnten. Während andere Auswertemethoden, wie beispielsweise das DOAS-Verfahren (*differential optical absorption spectroscopy (DOAS)*), diese überwiegend breitbandigen Effekte durch die Subtraktion geeigneter Polynome berück-

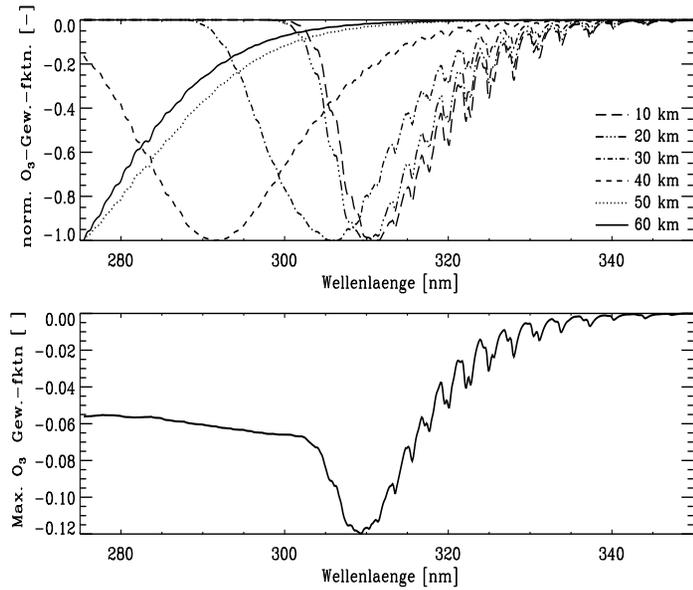


Abbildung 3.1: *oben*: Normierte Ozongewichtsfunktionen für einige Höhen als Funktion der Wellenlänge, *unten*: Maximum der Ozongewichtsfunktionen als Funktion der Wellenlänge.

sichtigen, werden sie in FURM explizit ausgewertet. Diesem Umstand verdankt der Algorithmus nebenbei bemerkt zudem seinen Namen, *the Full Retrieval Method (FURM)*. Als optional vom Anwender auswählbare Größen stehen hierbei Temperatur, Druck (Rayleigh-Streuung), Albedo,  $NO_2$ , Aerosole und Ringspektren zur Verfügung, die als wellenlängenabhängige Größen geeignet skaliert werden. Abbildung 3.3 zeigt die Gewichtsfunktionen dieser Parameter für zwei unterschiedliche Szenarien. Man erkennt deutlich, dass die Sensitivität in mittleren Breiten (durchgezogene Linie) aufgrund der tiefer angesiedelten Tropopause in den längerwelligen Bereich verschoben ist, während ein kleiner Sonnenzenitwinkel, wie er in den Tropen zu finden ist, eine höhergelegene Tropopause und damit verbunden eine gesteigerte Empfindlichkeit in größeren Höhen bzw. bei kleineren Wellenlängen zur Folge hat.

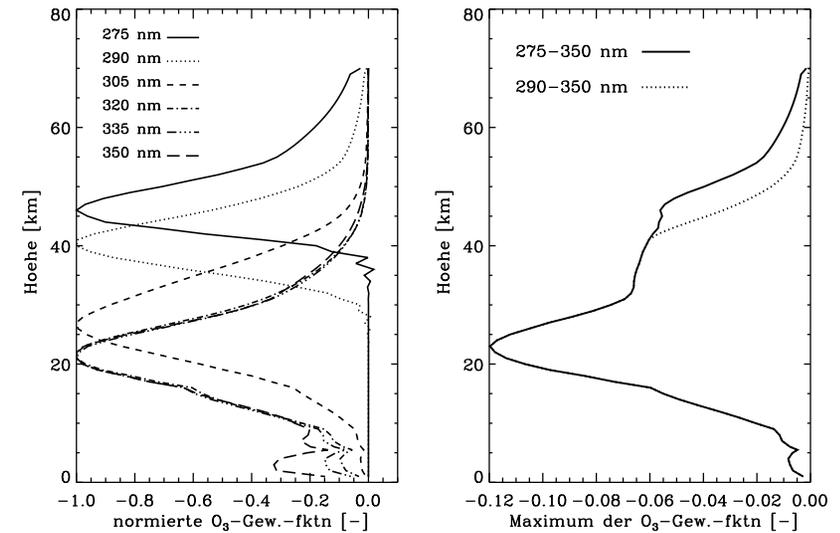


Abbildung 3.2: *links*: Normierte Ozongewichtsfunktionen für einige Wellenlängen als Funktion der Höhe, *rechts*: Maximum der Ozongewichtsfunktionen als Funktion der Höhe für zwei unterschiedliche Wellenlängenbereiche.

## 3.2 Inversionstheorie

### 3.2.1 Grundlagen der Fernerkundungsmessung

Nachdem es nunmehr gelungen ist, ein grundlegendes physikalisches und mathematisches Verständnis für die in der Atmosphäre stattfindenden Prozesse zu vermitteln, kann nun das eigentliche Problem der Inversionstheorie angegangen werden. Wie bereits angedeutet, beruht das Grundprinzip der Fernerkundung darauf, die gemessene Größe, die am Satelliten ankommende Strahlung  $\mathbf{y}_{mess}$ , mit einer Modellstrahlung  $\mathbf{y}_{mod}$  zu vergleichen, und anhand geeigneter Variation der Modellatmosphärenparameter  $\mathbf{x}_{mod}$  die Abweichungen zwischen Messung und Modell zu minimieren. Gelingt dies, so können die modellierten Größen als bestmögliche Schätzung des tatsächlichen Atmosphärenzustandes  $\mathbf{x}_{atm}$  interpretiert werden. Demzufolge gilt es, folgendes Minimierungsproblem zu lösen

$$\|\mathbf{y}_{mess}(\mathbf{x}_{atm}) - \mathbf{y}_{mod}(\mathbf{x}_{mod})\|^2 \stackrel{!}{=} \min. \quad (3.10)$$

Die rückgestreute Strahlung  $\mathbf{y}$  wird somit als Funktion  $F$  der unterschied-

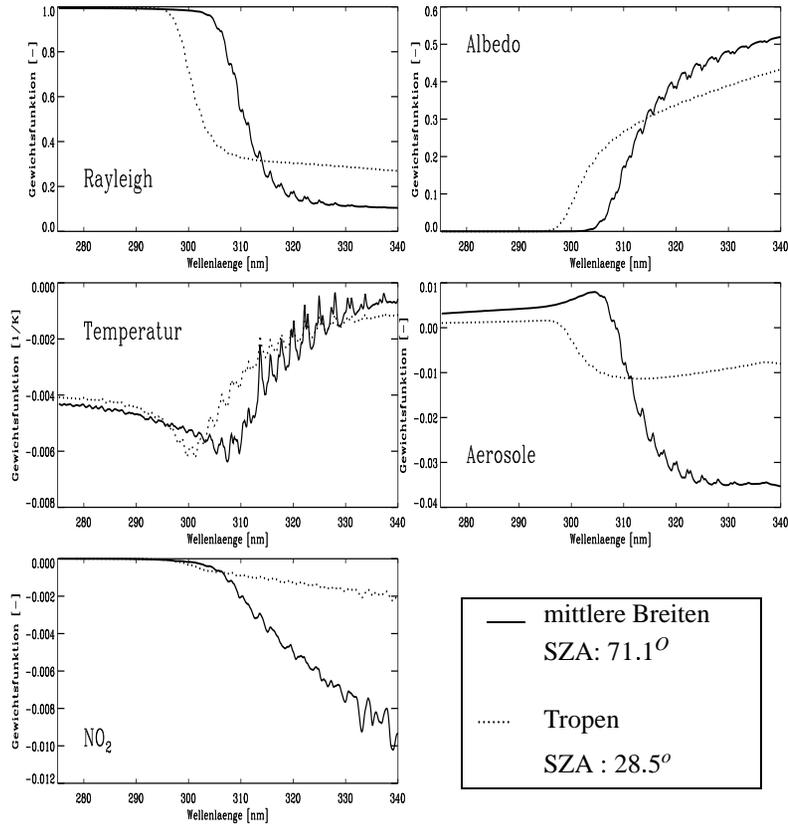


Abbildung 3.3: Atmosphärische Gewichtsfunktionen für fünf atmosphärische Parameter und zwei unterschiedliche Szenarien mit verschiedenem Sonnenzenitwinkel (SZA): *durchgezogene Linie*: mittlere Breiten, Januar 1997, hoher Sonnenzenitwinkel, *gepunktete Linie*: Tropen, Januar 1997, kleiner Sonnenzenitwinkel. Beide Szenarien wurden unter Verwendung der Fortuin-Kelder-Klimatologie berechnet.

lichen atmosphärischen Parameter  $\tilde{\mathbf{x}}$  angesehen

$$\mathbf{y} = F(\tilde{\mathbf{x}}), \quad (3.11)$$

wobei  $\mathbf{y}$  die bei den einzelnen diskreten Wellenlängen  $\lambda_i$  vom Instrument registrierte Strahlung bezeichnet

$$\mathbf{y} = \{y(\lambda_1), \dots, y(\lambda_m)\} \quad (3.12)$$

$m$ : Anzahl der gemessenen Wellenlängen,

und  $\tilde{\mathbf{x}}$  alle die Strahlung beeinflussenden atmosphärischen Parameter beschreibt

$$\tilde{\mathbf{x}} = \{\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_n\}, \quad (3.13)$$

$n$ : Anzahl der atmosphärischen Parameter.

Hierzu ist beispielsweise das Ozonprofil zu zählen, aber auch andere atmosphärische Größen wie weitere Spurengase, Aerosole, Druck, Temperatur oder Albedo.

Die Gesamtheit der atmosphärischen Größen  $\tilde{\mathbf{x}}$  kann hierbei nach Parametern differenziert werden, die aus der Messung selbst abgeleitet werden,  $\mathbf{x}$ , und weiteren Größen, die als bekannt vorausgesetzt und unter dem sogenannten *Modellparametervektor*  $\mathbf{b}$  zusammengefasst werden

$$\tilde{\mathbf{x}} = (\mathbf{x}, \mathbf{b}). \quad (3.14)$$

Zu letzterem können z. B. Absorptionsquerschnitte von Spurengasen oder Aerosolphasenfunktionen gerechnet werden. Berücksichtigt man weiterhin eventuelle Vorwärtsmodellfehler  $\varepsilon$ , so stellt sich der hier angenommene Zusammenhang wie folgt dar

$$\mathbf{y} = F(\mathbf{x}, \mathbf{b}) + \varepsilon, \quad (3.15)$$

wobei die Größe  $\mathbf{b}$  im weiteren nicht mehr explizit ausgeschrieben wird.

Die Lösung der obigen Minimierungsaufgabe wird jedoch durch eine Reihe von Problemen erschwert. Hierzu ist zunächst die Tatsache zu zählen, dass der nichtlineare Zusammenhang zwischen Strahlung und Atmosphärenparametern eine analytische Lösung der Gleichung unmöglich macht. Da darüberhinaus auch die numerische Behandlung der Aufgabe mit zunehmender Anzahl der Parameter sehr aufwendig wird, bedient man sich eines Linearisierungsverfahrens, bei der die Strahlung in eine Taylorreihe um einen mittleren Atmosphärenzustand  $\bar{\mathbf{x}}$  entwickelt wird

$$\mathbf{y} \approx \bar{\mathbf{y}} + \mathbf{K}(\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}). \quad (3.16)$$

Hierbei stellt  $\bar{\mathbf{y}}$  die mit dem mittleren Atmosphärenzustand  $\bar{\mathbf{x}}$  berechnete Strahlung dar, während die  $(m \times n)$ -Matrix  $\mathbf{K}$  als **Gewichtsfunktionsmatrix** bezeichnet wird. Sie ist definiert als

$$\mathbf{K} = \nabla_{\mathbf{x}} F(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}_i} \quad (3.17)$$

mit den einzelnen Komponenten

$$K_{ij} = \frac{\partial F_i(\mathbf{x})}{\partial x_j}, \quad (3.18)$$

die die Variation der Strahlung  $\mathbf{y}(\lambda_i)$  in Abhängigkeit einer Veränderung des Parameters  $x_j$ , beispielsweise des Ozonwertes auf dem Höhenlevel  $z_j$  beschreiben. Die Gewichtsfunktionen werden neben der Modellstrahlung im Rahmen des FURM Algorithmus vom Strahlungstransportmodell GOMETRAN zur Verfügung gestellt, welches bereits im vorherigen Abschnitt auch im Hinblick auf die Berechnung der Gewichtsfunktionen vorgestellt wurde.

Tatsächlich kann der zwischen den atmosphärischen Parametern und der an den Oberrand der Atmosphäre rückgestreuten Strahlung bestehende Zusammenhang in guter Näherung zumindest als *moderat linear* angenommen werden. Dieser Umstand rechtfertigt einerseits eine Linearisierung des Problems, erfordert darüberhinaus allerdings eine iterative Lösung.

Aus diesem Grunde soll zunächst auf die Behandlung linearer Inversionsprobleme eingegangen werden, bevor die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Verfahren der **Optimal-Estimation-Methode** und der **Kozlov-Informationmatrixmethode** detaillierter erläutert werden. Abschließend werden die aus der Nichtlinearität des Problems erwachsenden iterativen Schritte beschrieben.

### 3.2.2 Lineare Inversionsprobleme

Nachdem das Inversionsproblem, wie im letzten Abschnitt erläutert, auf ein lineares Gleichungssystem reduziert wurde, stellt sich die Frage, warum man zur Lösung dieses Ansatzes noch auf das Verfahren der quadratischen Minimierung zwischen Modell und gemessener Strahlung zurückgreift und nicht eine direkte Inversion anstrebt. Betrachtet man ein allgemeines lineares Problem der Form

$$\mathbf{y} = \mathbf{K}\mathbf{x}, \quad (3.19)$$

wobei

$$\mathbf{y} \in \mathbb{R}^m, \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n \text{ und } \mathbf{K} \in \mathbb{R}^{m \times n}, \quad (3.20)$$

so erscheint es naheliegend, den gesuchten Lösungsvektor  $\mathbf{x}$  durch direkte Inversion zu bestimmen

$$\mathbf{x} = \mathbf{K}^{-1}\mathbf{y}. \quad (3.21)$$

Die Matrix  $\mathbf{K}$  ist jedoch nur invertierbar, wenn ihr Rang  $r$ , das heißt die Anzahl der linear unabhängigen Gleichungen, gleich der Anzahl der gesuchten Parameter  $n$  ist. Ist  $r$  jedoch kleiner als  $n$ , so existiert  $\mathbf{K}^{-1}$  nicht.

Darüberhinaus hat man es häufig mit *schlecht konditionierten* Problemstellungen zu tun. In diesem Fall liefert die Inversion der Matrix instabile Lösungen, so dass bereits geringe Änderungen des Messvektors  $\mathbf{y}$  in unphysikalisch großen Variationen des Lösungsvektors  $\mathbf{x}$  resultieren.

Ein weiteres Problem erwächst zudem aus der Tatsache, dass die Anzahl der einzelnen Messungen, das heißt die Menge der einzelnen Wellenlängen  $m$ , die Menge der gesuchten Parameter  $n$  häufig weit übersteigt, so dass durch direkte Inversion eine Vielzahl von sich mitunter widersprechenden Lösungen gefunden werden kann.

Aus diesem Grunde favorisiert man eine **Lösung im Sinne der kleinsten Quadrate**, das heißt man minimiert einen Ausdruck der Form

$$\|\mathbf{y} - \mathbf{K}\mathbf{x}\| \stackrel{!}{=} \min, \quad (3.22)$$

was gleichbedeutend ist mit der Forderung

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \|\mathbf{y} - \mathbf{K}\mathbf{x}\| \stackrel{!}{=} 0. \quad (3.23)$$

Als Lösung ergibt sich

$$\hat{\mathbf{x}} = (\mathbf{K}^T \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{y}. \quad (3.24)$$

$\hat{\mathbf{x}}$  beschreibt hierbei keine exakte Lösung, sondern kann als bestmögliche Schätzung des Ergebnisses interpretiert werden, in die jeder einzelne Messwert gewichtet mit seiner entsprechenden Empfindlichkeit bezüglich dieses Zustandes einfließt. Der Term  $(\mathbf{K}^T \mathbf{K})^{-1}$  gewährleistet hierbei die entsprechende Normierung der Gewichtsfunktionen, was allerdings im Falle eines schlecht konditionierten Problems mit einer nicht oder fast nicht invertierbaren Matrix  $\mathbf{K}^T \mathbf{K}$  auch instabile Lösungen zur Folge haben kann.

### 3.2.3 Regularisierungen

Zur Stabilisierung eines schlecht konditionierten Problems ist es notwendig, Zusatzbedingungen an den gesuchten Atmosphärenzustand zu stellen. Da diese ergänzende Forderung lediglich dazu dienen soll, die mitunter fast singuläre Matrix  $\mathbf{K}^T \mathbf{K}$  invertierbar zu machen, ist die Regularisierungsmatrix  $\mathbf{H}$  nahezu willkürlich wählbar. Sie muss lediglich der Minimierungsbedingung

$$\mathbf{x}^T \mathbf{H} \mathbf{x} \stackrel{!}{=} \min \quad (3.25)$$

genügen, und somit im Sinne der *Lagrangeschen Multiplikatormethode* eine Minimierungsaufgabe unter Nebenbedingungen erfüllen, die in diesem Falle lautet:

$$(\mathbf{K} \mathbf{x} - \mathbf{y})^T (\mathbf{K} \mathbf{x} - \mathbf{y}) + \gamma \mathbf{x}^T \mathbf{H} \mathbf{x} \stackrel{!}{=} \min. \quad (3.26)$$

Die Sinnhaftigkeit dieser Methode zeigt sich bei Betrachtung der Lösung dieser Gleichung

$$\hat{\mathbf{x}} = (\mathbf{K}^T \mathbf{K} + \gamma \mathbf{H})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{y}, \quad (3.27)$$

bei der nun die regularisierte Matrix  $(\mathbf{K}^T \mathbf{K} + \gamma \mathbf{H})$  invertiert werden kann, wobei anhand des eingeführten Regularisierungsparameter  $\gamma$  die gewünschte Stärke der Regularisierung manipuliert werden kann. Für gewöhnlich wird als Regularisierungsmatrix eine recht einfache Matrix verwendet. Im simpelsten Fall wird als zusätzliche Forderung lediglich die Minimierung der Norm des Zustandsvektors gefordert, so dass  $\mathbf{H}$  schlicht eine Einheitsmatrix darstellt.

### 3.2.4 Die Optimal-Estimation Methode

Eine spezielle Form einer solchen Regularisierung stellt die **Optimal Estimation Methode** dar. Da hier lediglich eine kurze Einführung in die Grundlagen der Theorie gegeben werden soll, sei zu einer ausführlichen Herleitung der verwendeten Theoreme auf Rodgers (1976, 1996) verwiesen.

Wurde bislang vom gesuchten Atmosphärenzustand lediglich gefordert,

dass er die quadratischen Abweichungen zwischen gemessener und mit seiner Schätzung modellierter Strahlung minimiert, so wird nun als zusätzliche Bedingung an ihn gestellt, eine möglichst geringe Differenz von dem vor der Messung bekannten *A-priori-Zustand*  $\mathbf{x}_a$  aufzuweisen. Die jeweilige Stärke dieser Regularisierung wird in diesem Fall durch die Einführung der **Messfehler-Kovarianzmatrix**  $\mathbf{S}_y$  bzw. der **A-priori-Kovarianzmatrix**  $\mathbf{S}_a$  gesteuert.

Das Minimierungsproblem lässt sich somit wie folgt darstellen

$$\|\mathbf{K} \mathbf{x} - \mathbf{y}\|_{\mathbf{S}_y^{-1}} + \|\mathbf{x} - \mathbf{x}_a\|_{\mathbf{S}_a^{-1}} \stackrel{!}{=} \min, \quad (3.28)$$

wobei die Indices  $\mathbf{S}_y^{-1}$  bzw.  $\mathbf{S}_a^{-1}$  die jeweilige Gewichtung des Terms mit der entsprechenden Matrix kennzeichnen, was sich mathematisch präziser auch wie folgt darstellen lässt:

$$(\mathbf{K} \mathbf{x} - \mathbf{y})^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{K} \mathbf{x} - \mathbf{y}) + (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)^T \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) \stackrel{!}{=} \min. \quad (3.29)$$

Bei einer sehr guten Messung mit entsprechend geringen Messfehlern ist die Messfehler-Kovarianzmatrix demzufolge klein, so dass in diesem Fall der erste Term eine entsprechend stärkere Berücksichtigung findet. Ebenso resultiert eine schlechte Messung in einer großen Messfehler-Kovarianzmatrix und somit einer Verschiebung der Gleichgewichts zum A-priori-Zustand, während starke Variationen des A-priori-Zustandes eine gegenteilige Wirkung zeigen. Die Lösung dieser Minimierungsaufgabe liefert

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_a + (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{K} \mathbf{x}_a), \quad (3.30)$$

wobei der Term

$$\hat{\mathbf{S}} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1}, \quad (3.31)$$

der wiederum die Gewichtung zwischen A-priori-Zustand und Messwert reguliert, hierbei als **Lösungskovarianzmatrix**  $\hat{\mathbf{S}}$  bezeichnet wird.

### 3.2.5 Die Kozlov-Informationsmatrix-Methode

Wie bereits angedeutet, handelt es sich bei dem gesuchten Ozonprofil um eine kontinuierliche Funktion der Höhe, die zur Auswertung geeignet diskretisiert werden muss. Der hierbei intuitiv zunächst naheliegende Ansatz

der Berechnung des Profils an einzelnen Höhenstützstellen birgt den Nachteil der recht großen Anzahl zu berücksichtigender Parameter, die zur Gewährleistung einer zumindest moderaten Profilauflösung meist in der Größenordnung von 70 bis 80 liegt (bei 1 km -Schritten). Demgegenüber ist der Rang der Gewichtsfunktionen-Matrix und somit die Menge der entnehmbaren unabhängigen Strukturen kaum größer als ca. 11 bis 12. Gleichzeitig ist die Diskretisierung des Profils nach Höhenstützstellen völlig willkürlich und keinesfalls an den wirklichen einer Messung entnehmbaren Informationsgehalt angepasst.

Diese Betrachtung zeigt, dass es sinnvoller wäre, das gesuchte Ozonprofil durch eine möglichst geringe Anzahl von **Eigenfunktionen** darzustellen. Einem Ansatz von Kozlov folgend (Kozlov, 1983) wird aus diesem Grunde in FURM die Entwicklung der Abweichung zwischen A-priori-Zustand und gesuchtem Ozonprofil nach einer Summe von Eigenvektoren  $\Psi_i$  favorisiert

$$\mathbf{x} - \mathbf{x}_a = \sum_i \beta_i \Psi_i, \quad (3.32)$$

so dass nun statt der expliziten Berechnung der Ozonkonzentrationen auf einzelnen Höhengniveaus lediglich die Ermittlung der Entwicklungskoeffizienten  $\beta_i$  erforderlich ist. Die  $\Psi_i$  genügen hierbei der Eigenvektorgleichung

$$\mathbf{P}\Psi_i = \lambda_i \Psi_i, \quad (3.33)$$

mit der sogenannten **Fischer-Informationsmatrix  $\mathbf{P}$**  (auch *Kozlov-Informationsmatrix* genannt), die wie folgt definiert ist

$$\mathbf{P} := \mathbf{S}_a \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}. \quad (3.34)$$

Einsetzen dieses Ansatzes liefert nach Einführung einer zweiten zu  $\Psi_i$  orthogonalen Basis schließlich die gesuchten Entwicklungskoeffizienten

$$\beta_i = \frac{\lambda_i}{N_i(1 + \lambda_i)} \Psi_i^T \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{K}\mathbf{x}_a). \quad (3.35)$$

Die Dimension des durch diese Eigenvektoren aufgespannten Zustandsraumes ist im allgemeinen kleiner als der Rang der Gewichtsfunktionen-Matrix, so dass eine Berücksichtigung weniger Eigenvektoren völlig ausreichend ist. Ein weiterer Vorteil dieser Methode, deren ausführliche Darstellung beispielsweise in Hoogen (1998) gefunden werden kann, besteht zudem darin,

dass sich die gesuchten Entwicklungskoeffizienten im Gegensatz zur Optimal-Estimation-Methode ohne weitere Matrixinversion ergeben. Abbildung 3.4 zeigt die ersten sieben Eigenvektoren als Funktion der Höhe. Während die ersten Eigenvektoren demnach die grobe Gestalt eines Profils determinieren, gelingt es durch die Berücksichtigung weiterer Eigenvektoren auch feinerskalige Profilformen zu ermitteln. Eine eingehendere Untersuchung über die Anzahl der tatsächlich zu berücksichtigenden Eigenvektoren wird im folgenden Abschnitt im Hinblick auf die Charakterisierung des Auswerte-Verfahrens gegeben.

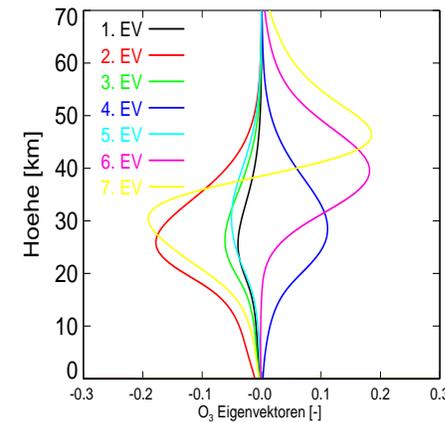


Abbildung 3.4: Die ersten sieben Ozoneigenvektoren als Funktion der Höhe.

### 3.2.6 Charakterisierung und Bewertung des Auswerteverfahrens

Zur Charakterisierung und Bewertung eines Auswerte-Verfahrens können unterschiedliche Konzepte herangezogen werden.

#### Informationsgewinn einer Messung

Zunächst erscheint eine Messung nur dann sinnvoll, wenn man ihr einen **Informationsgewinn** zusprechen kann, was gleichbedeutend mit der Forderung ist, dass die Kenntnis über einen atmosphärischen Zustand *nach* einer Messung größer ist, als die bereits *vorher* aufgrund eventueller A-priori-Information existierende.

Ein gutes Werkzeug zur Beschreibung dieses Informationsgewinns stellt die **Entropie** dar, die entsprechend ihrer thermodynamischen Definition als Maß dafür angesehen werden kann, wie groß die Anzahl mikroskopischer Zustände ist, die mit einem vorgegebenen makroskopischen Zustand vereinbar ist (Rodgers, 2000; Shannon et al., 1962), welcher beispielsweise durch atmosphärische Parameter wie Luftdruck und Temperatur gegeben sein kann. Je unpräziser die Kenntnis eines atmosphärischen Wertes  $x$  ist, der anhand einer gewissen Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(x)$  darstellbar ist, umso größer ist demnach seine Entropie  $S[P(x)]$ , die als

$$S[P(x)] = - \int P(x') \ln(P(x')) dx' \quad (3.36)$$

beschrieben werden kann. Hierbei kann  $P(x) dx$  als Maß für die Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, den Zustand  $x$  im Intervall  $[x, x + dx]$  vorzufinden.

Dementsprechend kann eine Messung lediglich dann als sinnvoll erachtet werden, wenn ihre Entropie nach der Messung  $S[P_y(x)]$  kleiner ist als die des vorher bekannten A-priori-Zustandes  $S[P_a(x)]$ .

Dies erfordert eine eingehendere Betrachtung des als Informationsgewinn  $H$  bezeichneten Terms

$$H = S[P_a(x)] - S[P_y(x)], \quad (3.37)$$

der es demzufolge erlaubt, Aussagen über die Sinnhaftigkeit einer Messung zu treffen.

Da die Wahrscheinlichkeitsverteilungen im vorliegenden Fall in guter Näherung als normalverteilt angesehen werden können, deren Varianzen durch die Determinanten der A-priori-Kovarianz-Matrix  $\mathbf{S}_a$  bzw. der Lösungskovarianzmatrix  $\hat{\mathbf{S}}$  gegeben sind, ergibt sich in diesem Fall (Rodgers, 1996)

$$H = \frac{1}{2} \ln |\mathbf{S}_a| - \frac{1}{2} \ln |\hat{\mathbf{S}}| \quad (3.38)$$

$$= \frac{1}{2} \ln |\mathbf{S}_a \hat{\mathbf{S}}^{-1}|, \quad (3.39)$$

unter Ausnutzung der Tatsache, dass die Entropie einer Gauß-Verteilung durch

$$S[P(\mathbf{x})] = \frac{1}{2} \ln |\mathbf{S}_x| \quad (3.40)$$

gegeben ist.

Explizites Einsetzen der Lösungskovarianzmatrix  $\hat{\mathbf{S}}$  aus Gleichung (3.31) liefert

$$H = \frac{1}{2} \ln |\mathbf{E}_n + \mathbf{S}_a \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}|, \quad (3.41)$$

wobei  $\mathbf{E}_n$  die  $n$ -dimensionale Einheitsmatrix darstellt. Dieser Term lässt sich durch Verwendung der im letzten Abschnitt definierten **Informationsmatrix**  $\mathbf{P}$  (s. Gl. 3.33), die über die Eigenvektoren  $\boldsymbol{\Psi}_i$  mit den entsprechenden Eigenwerten  $\lambda_i$  verfügt, noch weiter vereinfachen:

$$H = \frac{1}{2} \ln |\mathbf{E}_n + \mathbf{P}| \quad (3.42)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_E} \ln(1 + \lambda_i). \quad (3.43)$$

Da von einem Informationsgewinn im Sinne obiger Definition jedoch nur gesprochen werden kann wenn  $H$  positiv ist, geht man im Allgemeinen davon aus, dass somit offensichtlich nur Zustände  $\boldsymbol{\Psi}_i$  signifikant zum Informationsgewinn bei, deren Eigenwerte  $\lambda_i \geq 1$  sind. Während sie alle unabhängigen Strukturen der Messung beschreiben, sind alle übrigen Zustände als Linearkombinationen hiervon darstellbar, liegen unterhalb der Rauschgrenze oder sind aufgrund der begrenzten Höhenauflösung der Messung nicht ermittelbar.

Diese Betrachtung kann als Maß dafür verwendet werden, wie groß die Anzahl zu berücksichtigender Eigenvektoren im Inversionsverfahren sinnvoller Weise zu sein hat. Alle darüberhinausgehenden Eigenzustände besitzen ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis, welches kleiner als eins ist und verschwinden demzufolge im Rauschen.

### Averaging Kernels

Darüberhinaus ist es entscheidend zu verdeutlichen, in wie weit der tatsächliche Atmosphärenzustand  $\mathbf{x}_t$  durch die aus der Berechnung ermittelte Schätzung  $\hat{\mathbf{x}}$  wiedergegeben wird.

Für ein lineares Problem lässt sich der Zusammenhang zwischen Messung  $\mathbf{y}$  und Atmosphärenzustand  $\mathbf{x}_t$  näherungsweise anhand der Gewichtsfunktionen-Matrix  $\mathbf{K}$  beschreiben

$$\mathbf{y} \approx \mathbf{K}\mathbf{x}_t. \quad (3.44)$$

Ersetzt man  $\mathbf{y}$  gemäß dieser Definition in der Optimal-Estimation-Lösung von Gleichung (3.30), so wird der Zusammenhang zwischen berechnetem  $\hat{\mathbf{x}}$  und tatsächlichem Profil  $\mathbf{x}_t$  deutlich

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_a + (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{K}\mathbf{x}_t - \mathbf{K}\mathbf{x}_a) \quad (3.45)$$

$$=: \mathbf{x}_a + \mathbf{G}(\mathbf{K}\mathbf{x}_t - \mathbf{K}\mathbf{x}_a) \quad (3.46)$$

$$=: \mathbf{x}_a + \mathbf{A}\mathbf{x}_t - \mathbf{A}\mathbf{x}_a \quad (3.47)$$

$$= \mathbf{A}\mathbf{x}_t + (\mathbf{E}_n - \mathbf{A})\mathbf{x}_a. \quad (3.48)$$

Die hier definierte Matrix  $\mathbf{A}$  ist als **Averaging Kernel Matrix** (Backus et al., 1970) oder **Modellauflösungsmatrix** (Menke, 1989) bekannt. Sie verdeutlicht, dass die gefundene Lösung ein gewichtetes Mittel aus tatsächlichem Atmosphärenzustand und A-priori-Zustand darstellt. Ihre als **Glättungsfunktionen** bezeichneten Zeilen geben an, wie sehr der tatsächliche Zustand einer bestimmten Höhe im Inversionsverfahren auch ausgewertete Atmosphärenparameter in einem endlichen benachbarten Höhenbereich beeinflusst. Im Idealfall fände diese gegenseitige Beeinflussung selbstverständlich nicht statt, dementsprechend wäre die Averaging-Kernel-Matrix in diesem Fall einfach durch eine Einheitsmatrix gegeben, und der ausgewertete Atmosphärenzustand ausschließlich durch den tatsächlichen Atmosphärenzustand geprägt. Demgegenüber verfügt eine reale Messung über Glättungs-

funktionen, die als spitz zulaufende Funktionen beschrieben werden können, deren Maximum zumeist auf dem dazugehörigen Höhenlevel vorzufinden ist und deren Halbwertsbreite als Indikator für die räumliche vertikale Auflösung der Auswertung angesehen werden kann. In Abbildung 3.5 sind einige Glättungsfunktionen für zwei verschiedene Szenarien dargestellt. Die Höhe der dazugehörigen Maxima ist zudem für alle Auswertegrößen in Abbildung 3.6 als Funktion der Auswertehöhe angegeben. Idealerweise müssten alle Maxima dementsprechend auf der durch die gestrichelte Linie angedeuteten Diagonalen liegen.

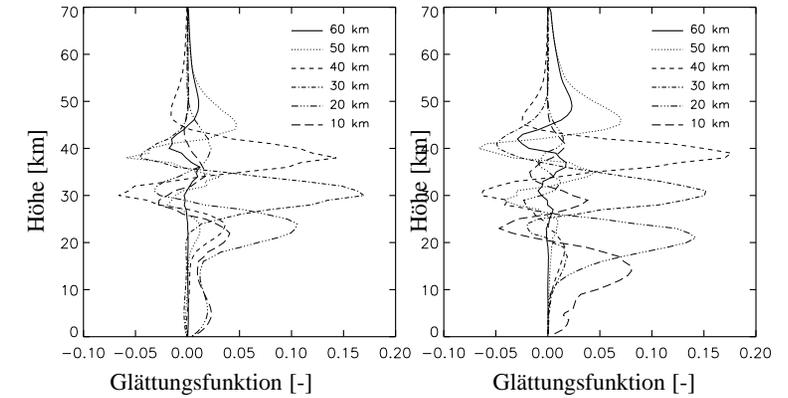


Abbildung 3.5: Glättungsfunktionen für einzelne Auswertehöhen. *Links*: Tropen, Sonnenzenitwinkel  $28.5^\circ$ , *rechts*: mittlere Breiten, Sonnenzenitwinkel  $71.0^\circ$ .

Eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung von Profilen ist die Matrix der **Beitragsfunktionen** (*contribution functions*)  $\mathbf{G}$ , die entsprechend obiger Notation (Gleichung 3.45) durch

$$\mathbf{G} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \quad (3.49)$$

gegeben ist. Demnach ist sie mit der Averaging-Kernel-Matrix durch den Zusammenhang

$$\mathbf{A} = \mathbf{G}\mathbf{K} \quad (3.50)$$

verbunden, und ihre Zeilen können als Indikator dafür dienen, wie sehr ein ausgewerteter Parameter  $x_i$  eines Zustandsvektors  $\hat{\mathbf{x}}$  von Messungen einzelner Wellenlängen beeinflusst wird. Abbildung 3.7 zeigt Beitragsfunktionen

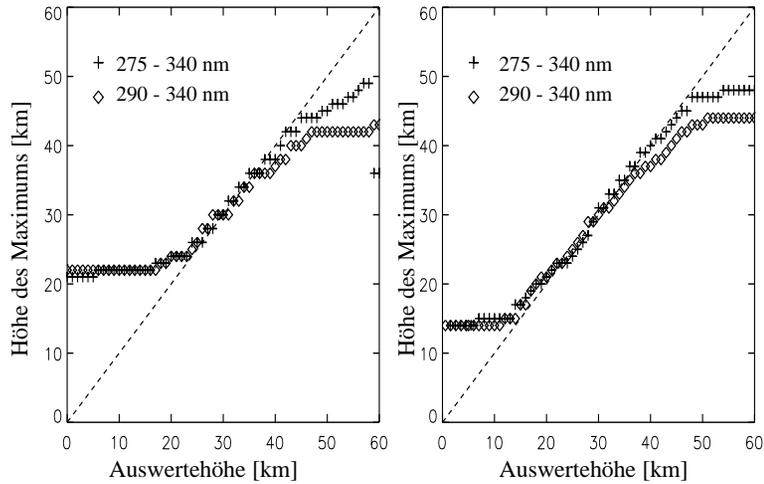


Abbildung 3.6: Höhe des Maximums der Glättungsfunktionen als Funktion der ausgewerteten Höhe jeweils für zwei unterschiedliche Wellenlängenfenster. *Links*: Tropen, Sonnenzenitwinkel  $28.5^\circ$ , *rechts*: mittlere Breiten, Sonnenzenitwinkel  $71.0^\circ$ .

im Wellenlängenbereich zwischen  $275$  und  $340$  nm für ausgewählte Auswertehöhen. Es ist deutlich ersichtlich, dass Auswertehöhen zwischen  $40$  und  $60$  km hierbei eine signifikante Sensitivität gegenüber Wellenlängen unterhalb von  $290$  nm aufweisen, während sich das Gleichgewicht mit abnehmender Auswertehöhe zunehmend zu Kanal 2 ( $\geq 314$  nm) verschiebt.

### Freiheitsgrade einer Messung

Darüberhinaus kann die Averaging-Kernel-Matrix in vielfältiger Weise genutzt werden, um eine sinnvolle Charakterisierung eines Auswerteverfahrens zu erlangen. Als ein weiteres Maß für den Informationsgehalt einer Auswertung kann die **Anzahl der Freiheitsgrade** angesehen werden, die einer Messung entnommen werden können. Es erscheint offensichtlich, dass eine Messung umso sinnvoller ist, je mehr Information in ihr enthalten ist. Im Falle eines Auswerteverfahrens, dessen Zustände in guter Näherung als normalverteilt betrachtet werden können, ist die Anzahl der Freiheitsgrade  $d_s$ , die dem Messsignal zugeordnet werden können, durch die Spur der Aver-

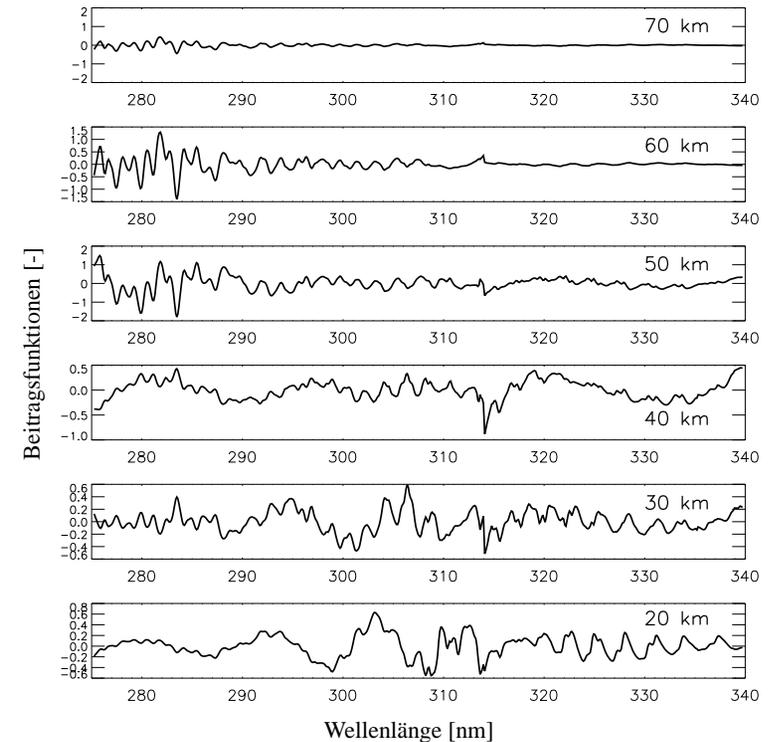


Abbildung 3.7: Beitragsfunktionen für ausgewählte Auswertehöhen.

aging-Kernel-Matrix gegeben (Rodgers, 2000)

$$d_s = Sp(\mathbf{A}) = \sum_i A_{ii}. \quad (3.51)$$

In den folgenden Kapiteln werden die hier definierten Funktionen dazu genutzt werden, eine Einschätzung des dargestellten Auswerteverfahrens zu ermöglichen.

### 3.2.7 Nichtlineare Probleme

In den vorherigen Kapiteln wurde stets vorausgesetzt, dass das zu behandelnde Inversionsproblem als linear angesehen werden kann. Da der tatsächliche Zusammenhang zwischen Atmosphäre und Strahlung jedoch nur nähe-

rungsweise linear ist, erfordert diese vereinfachende Darstellung zumindest eine iterative Lösung des Verfahrens.

Im Rahmen der Optimal-Estimation-Theorie wurde bislang das Minimum folgender Gleichung gesucht

$$\|\mathbf{K}\mathbf{x} - \mathbf{y}\|_{S_y^{-1}} + \|\mathbf{x} - \mathbf{x}_a\|_{S_a^{-1}} \stackrel{!}{=} \min, \quad (3.52)$$

was gleichbedeutend mit der Forderung ist, eine Nullstelle der Funktion  $f(\mathbf{x})$  zu finden, die die Ableitung dieses Terms darstellt

$$f(\mathbf{x}) := \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left[ \|\mathbf{K}\mathbf{x} - \mathbf{y}\|_{S_y^{-1}} + \|\mathbf{x} - \mathbf{x}_a\|_{S_a^{-1}} \right] \stackrel{!}{=} 0. \quad (3.53)$$

Handelt es sich bei der Funktion  $f(\mathbf{x})$  nun um einen nichtlinearen Term, so kann seine Nullstelle anhand des **Newton-Iterationsverfahrens** ermittelt werden.

Hierbei wird dergestalt vorgegangen, dass man mit einem Startpunkt  $\mathbf{x}_0$  beginnt, der beispielsweise durch den A-Priori-Zustand  $\mathbf{x}_a$  gegeben sein kann, und mittels Linearisierung eine Tangente an die eigentliche Funktion  $f(\mathbf{x}_0)$  in diesem Punkt berechnet. Die Nullstelle dieser Funktion definiert wiederum den Ausgangspunkt der folgenden Iteration, in der das Verfahren analog fortgesetzt wird

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i - f(\mathbf{x}_i)[\nabla_{\mathbf{x}} f(\mathbf{x}_i)]^{-1}. \quad (3.54)$$

Die Anzahl der zur Konvergenz dieses Prozesses erforderlichen Iterationen liegt im vorliegenden Fall für gewöhnlich bei ca. 3 bis 5 Iterationsschritten und wird meist nach 7 Schritten abgebrochen, falls keine Konvergenz erfolgt.

Hierbei sei jedoch angemerkt, dass im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit kein Gebrauch von dieser Methodik gemacht wird. Sie sei hier jedoch erwähnt, da ihre Verwendung dem Anwender des Inversionsverfahrens grundsätzlich optional zur Verfügung steht.

## 4 Messmethoden der Fernerkundung

### 4.1 Fernerkundung von Ozonvertikalverteilungen

Im Gegensatz zu Messungen von Ozonvertikalverteilungen, die auf boden-, ballon-, flugzeug-, oder raketengestützten Messmethoden beruhen, bieten Fernerkundungen von Ozonprofilen vom Satelliten aus den entscheidenden Vorteil der globalen Verfügbarkeit von Daten. Hierzu wurden in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl unterschiedlichster Instrumente entwickelt, die die Absorptionseigenschaften von Ozon im Mikrowellen-, infraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich nutzen, um vertikal aufgelöste Informationen über Ozon zu erhalten.

Diese beruhen im Allgemeinen auf drei grundlegenden Messgeometrien, die in Abbildung 4.1 dargestellt werden. Das in dieser Arbeit verwendete Satelliteninstrument GOME (Burrows et al., 1999b) misst hierbei in *Nadir-Geometrie*, d. h. die Messungen der rückgestreuten Strahlung erfolgen parallel zur Normalen auf die Erdoberfläche. Dieser Messmodus erlaubt eine höhere horizontale Auflösung als die in *Limb-Geometrie* durchgeführten Messungen, bei denen der Satellit tangential zur Erdoberfläche misst, wodurch wiederum eine bessere vertikale Auflösung gewährleistet wird. Satelliteninstrumente, die in *solarer Okkultation* messen, tasten demgegenüber die Sonnenoberfläche bei Sonnenauf- und untergängen ab.

In diesem Abschnitt sollen lediglich die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Satelliteninstrumente angesprochen werden. Hierzu gehört zunächst das auf den gleichen physikalischen Prinzipien wie GOME basierende BUV-Verfahren, dessen grundlegende Ideen aus diesem Grunde hier kurz erläutert werden sollen. Da in späteren Kapiteln dieser Arbeit zudem die Satelliteninstrumente HALOE und SAGE II als unabhängige Vergleichsinstrumente

Erwähnung finden, sollen auch sie an dieser Stelle kurz vorgestellt werden.

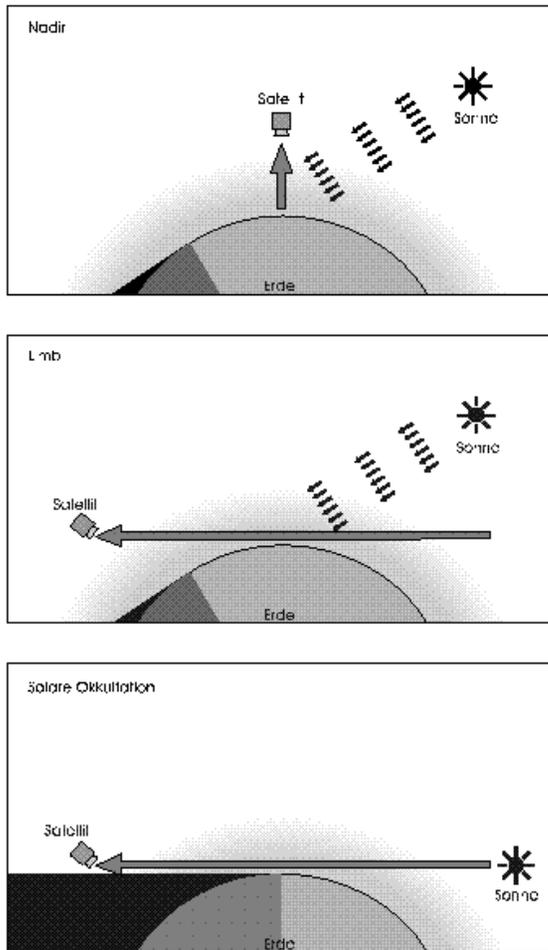


Abbildung 4.1: Grundlegende Satellitenmessgeometrien  
(Abb. von S. Noël (IUP, Uni Bremen))

### 4.1.1 Ausgewählte Satelliteninstrumente

#### Das BUV/SBUV-Verfahren

Auf dem BUV (*Backscattered Ultraviolet*) bzw. SBUV (*Solar Backscattered Ultraviolet*) Prinzip beruhende Messverfahren nutzen die im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich rückgestreute Strahlung in Nadir-Messgeometrie aus, um höhenaufgelöste Informationen über Ozon zu erhalten (Singer et al., 1957; Barthia et al., 1996; Wellemeyer et al., 1997).

In diesem Spektralbereich dominiert neben den Absorptionseigenschaften von Ozon die Rayleigh-Streuung der Luft das optische Verhalten der Atmosphäre. Da der  $O_3$ -Absorptionsquerschnitt mit zunehmender Wellenlänge stark abnimmt, während der Rayleigh-Streukoeffizient gleichzeitig ein  $\lambda^{-4}$ -abhängiges Verhalten zeigt, dringt langwellige Strahlung tiefer in die Atmosphäre vor als kurzwellige. Betrachtet man Photonen einer festen, ausgewählten Wellenlänge, so nimmt ihre Transmission mit zunehmendem Vordringen in die Atmosphäre immer weiter ab. Gleichzeitig erhöht sich allerdings auch das Rückstreuerverhalten der Atmosphäre aufgrund des exponentiellen Anstiegs des Luftdrucks. Eine Kombination beider Effekte hat zur Folge, dass bei einer bestimmten, für jede Wellenlänge charakteristischen Höhe ein breites Maximum rückgestreuter Strahlung zu verzeichnen ist, das sich mit zunehmender Wellenlänge in immer tieferliegende Atmosphärenschichten verschiebt. Die Analyse kurzwelliger Strahlung bis ca. 300 nm erlaubt es somit, Rückschlüsse auf die Höhenverteilung von Ozon zu treffen. Längerwellige, bereits bis in die Troposphäre vordringende Strahlung kann demgegenüber für die Berechnung von Gesamtzonsäulen Verwendung finden.

Basierend auf dieser Annahme wird beim SBUV-Verfahren, anders als bei GOME, eine höhenaufgelöste Ozoninformation aus insgesamt 12 Wellenlängen abgeleitet, wobei die acht kürzesten stratosphärische Ozoninformation liefern, während die vier längeren Wellenlängen Aufschluss über den Gesamtzongehalt geben. In Analogie zum GOME-Instrument wird hierbei als Messgröße das Verhältnis von rückgestreuter zu direkter Sonnenstrahlung verwendet, wobei eine Höhenauflösung von ca. 8 bis 10 km erreicht wird.

Als Nachteil dieses Verfahrens muss hierbei jedoch angeführt werden,

dass es neben einer möglichst exakten Kalibration der Spektren ein ausreichend großes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erfordert.

### HALOE

Das HALogen Occultation Experiment (HALOE) wurde 1991 an Bord des *Upper Atmosphere Research Satellite* (UARS) in den Orbit gebracht (Reber, 1993; Russell et al., 1993). Das Instrument misst neben *HCl*, *HF*, Methan, Wasser, *NO*, *NO<sub>2</sub>* und der Extinktion von Aerosolen, Ozonvertikalverteilungen in solarer Okkultation im infraroten Spektralbereich. Hierzu tastet HALOE bei Sonnenauf- und untergängen die Sonnenscheibe ab, wobei die recht limitierte Verfügbarkeit dieser Ereignisse die Beschränkung auf jeweils 15 Auf- und Untergänge pro Tag bedingt. Dies verdeutlicht den größten Nachteil dieses Verfahrens: Die speziellen Anforderungen an die Messgeometrie erlauben es lediglich, sehr eingeschränkte geographische Bereiche zu untersuchen. Insgesamt deckt HALOE jedoch innerhalb eines Jahres den Breitengradbereich zwischen  $80^{\circ}S$  und  $80^{\circ}N$  ab, wobei in Abhängigkeit vom jeweiligen Kanal Profile im Höhenbereich zwischen 15 und 60 km (bis 130 km) mit einer Vertikalauflösung von ca. 2 km ausgewertet werden können.

### SAGE II

Analog zu HALOE misst auch SAGE II (*Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II*) in solarer Okkultation, allerdings verwendet SAGE II hierzu die Ozonsabsorptionseigenschaften im sichtbaren und nahinfraroten Bereich. Das bereits seit 1984 an Bord des *Earth Radiation Budget Satelliten* (ERBS) der NASA (Chu et al., 1989; Cunnold et al., 1989; Veiga et al., 1995) befindliche Satelliteninstrument erreicht hierbei eine vertikale Auflösung von ca. 1 km, wobei neben stratosphärischen, aus den Chappuis-Banden abgeleiteten Ozonprofilen, auch Wasserdampf, Aerosol-Extinktion und Stickstoffdioxid gemessen werden.

## 4.2 Das Satellitenexperiment GOME

### 4.2.1 Der Forschungssatellit ERS-2

Fast vier Jahre nach dem Start des erfolgreichen ersten Fernerkundungssatelliten ERS-1 (*European Remote Sensing Satellite*) der ESA im Juli 1991 wurde am 21. April 1995 der weitgehend baugleiche zweite Forschungssatellit ERS-2 in den Orbit gebracht. Neben den bereits an Bord von ERS-1 befindlichen Instrumenten

- AMI (*Active Microwave Instrument*),
- RA (*Radar Altimeter*),
- ATSR-M (*Along-Track Scanning Radiometer and Microwave Sounder*),
- PRARE (*Precise Range and Range-Rate Equipment*)
- und LRR (*Laser Retro-Reflector*),

wurde erstmalig das Gitterspektrometer **GOME** (*Global Ozone Monitoring Experiment*) eingesetzt, um der mittlerweile zunehmend bewusst gewordenen Bedeutung atmosphärischer Spurengase Rechnung zu tragen (Burrows et al., 1999b; Duchossois et al., 1995). Bei dem auf einer Idee von J. P. Burrows basierenden Spektrometer GOME, das ursprünglich unter dem Namen 'SCIAMINI' geplant worden war, handelt es sich um eine verkleinerte Version des mittlerweile auf dem Satelliten ENVISAT (*ENVironmental SATellite*) eingesetzten Spektrometers SCIAMACHY (*SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric CHartography*), das sich seit dem 1. März 2002 im Orbit befindet (Bovensmann et al., 1999).

ERS-2 umkreist die Erde in einer mittleren Höhe von 785 km unter einem Inklinationwinkel von  $98.5^{\circ}$ . Dieser *polare* Orbit ermöglicht es, die Erdrotation zur Abtastung auszunutzen, wobei ein kompletter Orbit ca. 100 Minuten dauert und somit rund 14 Orbits pro Tag gemessen werden. Diese Umlauffrequenz resultiert in einer stabilen Position des Satelliten relativ zur Sonne (*sonnensynchroner Orbit*), was zur Konsequenz hat, dass der Satellit jeweils um 10:30 Uhr Ortszeit den Äquator in Nord-Süd-Richtung überquert. Alle 3 Tage wird demzufolge eine globale Abtastung der Erdatmosphäre erreicht, wobei der Satellit alle 35 Tage wieder der gleichen Spur

über der Erde folgt. Hierbei verfügt ERS-2 über eine durchschnittliche Geschwindigkeit von 7 km/s über dem Erdboden.

#### 4.2.2 Grundlagen des Spektrometers GOME

Beim Satelliteninstrument GOME (*Global Ozone Monitoring Experiment*) handelt es sich um ein Spektrometer, das neben der direkten Sonnenstrahlung die von der Erdatmosphäre rückgestreute Strahlung in Nadir-Beobachtungsgeometrie im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich (240 - 790 nm) misst. Die registrierte Strahlung wird hierzu spektral aufgespalten und in vier Kanälen mit einer durchschnittlichen Spektralaufösung von 0.2 - 0.33 nm detektiert. Details hierzu können dem *GOME User's Manual* (ESA, 1995) entnommen werden.

##### Die Abtastung der Erdoberfläche

Der am Instrument ankommende Strahl wird zunächst über einen Abtast-Spiegel (*Scan-Spiegel*) in das Instrument gelenkt und mit Hilfe eines Teleskops auf den Eintrittsspalt der Ausdehnung  $10.15 \times 0.1 \text{ mm}$  des Spektrometers fokussiert. Das hierdurch festgelegte instantane Blickfeld des Instrumentes entspricht einer abgetasteten Fläche von  $40 \times 2 \text{ km}^2$ . Der Scan-Spiegel kann hierbei sowohl statisch in seiner Position verharren als auch senkrecht zur Flugrichtung innerhalb eines Winkelbereichs von  $\pm 30^\circ$  geschwenkt werden. Diese dynamische Beobachtungsvariante entspricht dem Standardmessmodus von GOME. Nach einem *Vorwärtsscan*, zu dem das Instrument 4.5 Sekunden benötigt, schwenkt der Abtast-Spiegel wieder innerhalb von 1.5 Sekunden in seine Ausgangsposition zurück (*Backscan*) und beginnt mit dem nächsten Vorwärtsscan. Innerhalb dieser Zeit hat sich der Satellit 42 km weiterbewegt. Abbildung 4.2 verdeutlicht die Abtastung der Erdoberfläche durch GOME. Die genaue Definition der einzelnen Pixel wird im folgenden Abschnitt erläutert.

##### Die spektrale Zerlegung und Detektion

Der durch den Eintrittsspalt in das Instrument gelenkte Lichtstrahl wird zunächst mit Hilfe eines Prismas (*predisperser prism*) spektral aufgeweitet.

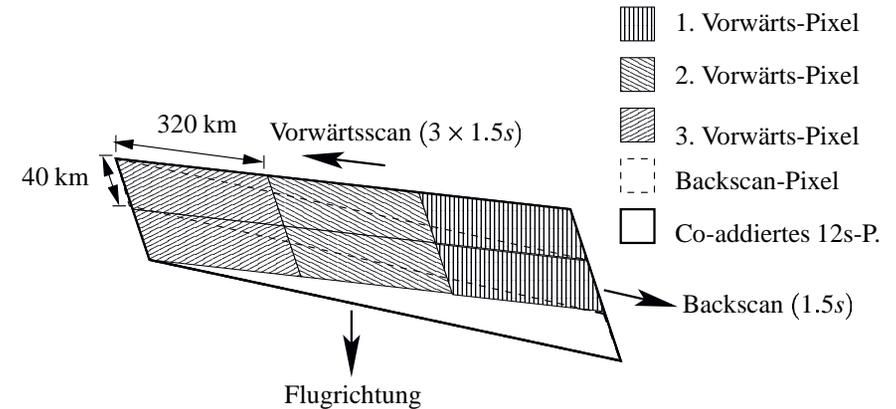


Abbildung 4.2: Abtastung der Erdoberfläche durch GOME

Während der kurzwellige Anteil unter Verwendung eines weiteren Prismas (*channel separator prism*) auf die *Beugungsgitter* der Kanäle 1 und 2 fokussiert wird, gelangt der langwellige Anteil mittels eines *dichroischen Filters* zu den *Beugungsgittern* der Kanäle 3 und 4. Die Aufspaltung in einzelne Kanäle, die jeweils nur einen begrenzten Wellenlängenbereich abdecken, bietet hierbei gegenüber der Verwendung eines schwenkbaren Gitters den entscheidenden Vorteil der simultanen Aufzeichnung des gesamten Spektralbereichs. Nachdem mit Hilfe dieser *Beugungsgitter* die spektrale Feinzerlegung erfolgt ist, wird die Strahlung anhand von Objektiven auf die *Detektoren* fokussiert. Diese bestehen aus jeweils 1024 einzelnen Silizium-Dioden, die zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses mit Hilfe von Peltier-Elementen aktiv auf 235 K gekühlt werden. Die Wellenlängenkalkulation dieser *Diodenzeilen-Arrays* erfolgt hierbei in regelmäßigen Abständen mit Hilfe einer geräteinternen spektralen Lichtquelle (Pt/Cr/Ne-Gasentladungslampe).

Aufgrund des ausgedehnten Spektralbereichs von 240 bis 790 nm weist die in den einzelnen Kanälen registrierte Strahlung sehr unterschiedliche Intensitäten auf. Nur ein geringer Anteil der kurzwelligen UV-Strahlung wird dank starker Ozonabsorption von der Atmosphäre zurückgestreut, so dass diese Spektren lediglich mit einem relativ schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis detektiert werden können. Um diesen Nachteil zu minimieren, wurde

Kanal 1 virtuell in zwei Kanäle (1a und 1b) aufgeteilt, die unterschiedliche Integrationszeiten aufweisen. Während Kanal 1b wie alle übrigen Kanäle bereits nach 1.5 Sekunden ausgelesen werden, beträgt die Integrationszeit in Kanal 1a 12 Sekunden, was zur Folge hat, dass der innerhalb dieses Zeitintervalls überstrichene geographische Bereich erheblich größer ist als der der übrigen Kanäle. Die Wellenlängengrenze zwischen Kanal 1a und 1b wurde hierbei zunächst auf 307 nm festgelegt, am 6. Juli 1998 allerdings auf 283 nm verschoben. Tabelle 4.1 fasst die dargestellten Zusammenhänge nochmals zusammen.

Tabelle 4.1: Wellenlängenaufteilung der einzelnen Kanäle von GOME, Integrationszeiten, spektrale und geographische Auflösung der Pixel

Kanal	Wellenlänge [nm]	Int.-Zeit [s]	Auflösung (spekt.) [nm]	Auflösung (räuml.) [ $km^2$ ]
1A	238 - 307 (283)	12	0.2	$960 \times 100$
1B	307(283) - 314	1.5	0.2	$320 \times 40$
2	311 - 406	1.5	0.17	$320 \times 40$
3	397 - 609	1.5	0.29	$320 \times 40$
4	576 - 794	1.5	0.33	$320 \times 40$

Da ein Vorwärtsscan einer Messdauer von 4.5 Sekunden entspricht, werden die Detektoren innerhalb dieses Zeitintervalls mit Ausnahme von Kanal 1a dreimal ausgelesen. Entsprechend der jeweiligen Position des Scanspiegels während der Messungen bezeichnet man diese Pixel als *Ost-, Nadir- und Westpixel* (Vorwärtspixel 1 - 3, s. Abbildung 4.2). Beim darauffolgenden Rückschwenken des Scanspiegels in seine Ausgangsposition, das wiederum 1.5 Sekunden in Anspruch nimmt, wird ein weiteres sogenanntes *Backscan-Pixel* aufgenommen. Jedes Vorwärts-GOME-Pixel entspricht somit einer Pixelgröße von  $320 \times 40 km^2$ . Die Pixelgröße von Kanal 1a ergibt sich analog zu  $100 \times 960 km^2$ .

Da für die Auswertung von Ozon-Profilen auch der kurzwellige Spektralanteil aus Kanal 1a Verwendung findet, der nur alle 12 Sekunden gemessen wird, *coaddiert* man die übrigen längerwelligen Spektralanteile, um den gleichen Integrationszeitraum abzudecken. Hierzu werden jeweils sechs

Vorwärts- und 2 Backscanpixel zusammengefasst. Abbildung 4.2 zeigt ein solches coaddiertes 12s-Pixel.

### Polarisationsmessungen

Die detektierte Strahlung kann z. B. durch Streuprozesse in der Atmosphäre polarisiert sein. Da GOME unterschiedlich sensitiv auf parallel und senkrecht polarisiertes Licht reagiert, ist es entscheidend, den Polarisationszustand der Strahlung zu kennen, der in Abhängigkeit von der Wellenlänge, der Messgeometrie und der Zusammensetzung der Atmosphäre variieren kann. Hierzu verfügt GOME über drei breitbandige Polarisationsmessgeräte (PMDs = *Polarization Measurement Devices*), die das parallel zum Eintrittspalt polarisierte Licht detektieren. PMD1 deckt hierbei den Wellenlängenbereich 295-397 nm (blau) ab, PMD2 den Bereich von 400 nm bis 580 nm (grün) und PMD3 schließlich den langwelligen Anteil von 580 - 7455 nm (rot). Während der Messung eines Standard-GOME-Pixels (1.5 Sekunden) werden die PMDs 16mal ausgelesen, wodurch sie eine räumlich weitaus höher aufgelöste Information (Pixelgröße:  $20 \times 40 km^2$ ) liefern können als die wissenschaftlichen Kanäle von GOME. Dieser Umstand wird dahingehend ausgenutzt, dass man die von den PMDs registrierte Information gleichzeitig dazu verwendet, Aussagen über Inhomogenitäten eines GOME-Pixels zu erhalten, generiert beispielsweise durch durchbrochene Bewölkung.

### Direkte Sonnenmessungen

Neben den in Nadirgeometrie detektierten rückgestreuten Spektren (*Erdradianzen*) zeichnet GOME einmal am Tag ein direktes Sonnenspektrum (*Irradianzen*) auf. Dies hat den entscheidenden Vorteil, dass die Sonne aufgrund ihrer weitgehend als konstant anzusehenden Strahlungsleistung als Kalibrationsquelle herangezogen werden kann. Gleichzeitig ist es üblich, als Messgröße das Verhältnis von rückgestreuter zu direkter Sonnenstrahlung (*sonnennormierte Strahlung*) zu verwenden, um so eventuelle in den Spektren auftretende, vom Gerät generierte Artefakte zu eliminieren.

Die Irradianz wird mittels einer in der Kalibrationseinheit befindlichen *Diffuserplatte* auf den Scan-Spiegel gelenkt, der in diesem Fall unter einem anderen Winkel misst als bei Erdbeobachtungen. Jenseits des Scan-Spiegels

durchläuft die direkte Sonnenstrahlung jedoch den gleichen optischen Weg wie die rückgestreute Strahlung.

Abbildung 4.3 zeigt den schematischen Aufbau des GOME-Instrumentes.

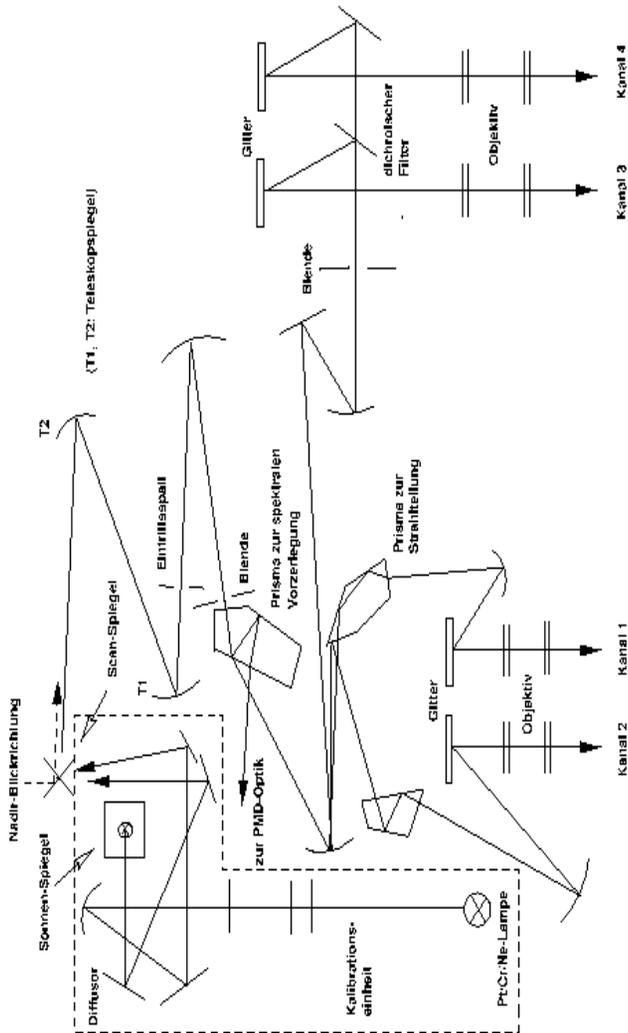


Abbildung 4.3: Der schematische Aufbau von GOME (Abb. nach Weber et al. (1998))

### 4.2.3 Die Kalibration von GOME

Die von den Detektoren und den PMDs aufgenommenen Daten werden vom Satelliten in Form binärer Werte an die Bodenstationen gesendet und mit Hilfe des *GOME Data Processors (GDP)* in kalibrierte Spektren umgewandelt. Diese Transformation geschieht hierbei einerseits unter Verwendung sogenannter *Key-Daten*, die vor dem Start von GOME gemessen oder mit Hilfe von GOME-Modellen bestimmt wurden, andererseits aufgrund von Kalibrationsmessungen, die regelmäßig im Orbit aufgezeichnet werden.

Die Kalibration erfordert hierbei die Korrektur diverser instrumentenspezifischer Eigenschaften, die im Folgenden kurz zusammengefasst werden sollen. Für eine detaillierte Darstellung der hier beschriebenen Vorgänge sei auf Balzer et al. (2002) verwiesen.

#### Dunkelstrom und Rauschen

Die in GOME als Detektoren verwendeten Photodioden verfügen auch in völliger Dunkelheit über einen auf thermischen Effekten beruhenden Stromanteil, der von der Position im Orbit und der Degradation der Sensoren abhängig ist. Dieser Effekt wird ebenso wie das Detektorrauschen mittels regelmäßig durchgeführter Dunkelstrommessungen beobachtet und korrigiert. Gleichzeitig werden Dunkelstrommessungen auch dazu verwendet, die PMDs zu kalibrieren. Obwohl sie als nicht integrierende Instrumente zwar keinen Kriechstrom aufweisen, gelingt es so, eine Offset-Korrektur durchzuführen und gleichzeitig Rauschen zu korrigieren.

#### Pixel-zu-Pixel-Abweichungen

Ein weiteres Charakteristikum der Diodenzeilen besteht darin, dass die individuellen Detektorpixel über geringfügig unterschiedliche Sensitivitäten verfügen ( $\sim 0.2\%$  von Pixel zu Pixel). Dieser Effekt resultiert in hochfrequenten Strukturen im Detektorsignal, die vom geglätteten und gemittelten Spektrum eines GOME-Modells separiert und anschließend korrigiert werden.

#### Streulicht

Aufgrund der diffusen Streuung und Reflexion von Licht innerhalb des In-

strumentes werden Photonen von den Diodenzeilen detektiert, die nicht der beabsichtigten Wellenlänge entsprechen. Gleichzeitig zeichnete sich mittlerweile ab, dass die PMDs sensitiv auf Licht reagieren, dessen Wellenlänge größer als die von GOME detektierte maximale Wellenlänge ist ( $\geq 800\text{ nm}$ ). Die Streulichtkorrektur erfolgt anhand von Modelluntersuchungen und basierend auf Messungen, die vor dem Start von GOME durchgeführt wurden.

### Spektrale Kalibration

Die Wellenlängenzuordnung der einzelnen Pixel geschieht unter regelmäßiger Verwendung einer geräteinternen Kalibrationslichtquelle, deren emittierte Wellenlängen exakt bekannt sind. Wurde auf diese Weise zunächst einzelnen Detektordioden ihre entsprechende Wellenlänge zugewiesen, erfolgt in einem nächsten Schritt die spektrale Zuordnung der dazwischenliegenden Pixel anhand der Anpassung eines Polynoms.

In den letzten Jahren wurde zudem als Alternative zu dieser Wellenlängenkalkulation die *Cross-Correlation*-Methode als weitere Option eingeführt (Tonry et al., 1979). Sie findet dadurch Anwendung, dass mit ihr Korrekturkoeffizienten der nach obiger Methode gefundenen Polynom-Parameter berechnet werden können. Der Grundgedanke dieses Verfahren besteht in der Kalibration eines GOME-Spektrums mittels eines korrekt-kalibrierten Referenz-Spektrums. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode kann z. B. in (Caspar et al., 1997; von Bargaen et al., 1999; GDP Update Report, 1999) gefunden werden. Die Position des Maximums der Kreuz-Korrelationsfunktion  $c(\lambda)$ , die hierbei durch die Faltung des GOME-Spektrums  $g(\lambda)$  mit dem angesprochenen Referenz-Spektrum  $r(\lambda)$  definiert ist, beschreibt hierbei die relative Wellenlängenverschiebung beider Funktionen

$$c(\lambda) = g(\lambda) \times r(\lambda). \quad (4.1)$$

Die Kreuz-Korrelation einer Funktion mit sich selber (Autokorrelation) wäre somit durch eine symmetrisch um den Ursprung ( $\lambda = 0$ ) zentrierte Funktion gegeben. Als Referenz-Spektrum dient hierbei ein hochaufgelöstes Fraunhofer Spektrum von Kurucz et al. (1984), dessen Kreuz-Korrelationsfunktion in vielen kleinen spektralen Fenstern ( $\sim 50\text{ Pixel}$ ) bestimmt wird, aus denen dann Korrekturfaktoren für die nach obiger Methode berechneten Polynome abgeleitet werden können. Dieses Verfahren wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet, steht dem Anwender jedoch generell optional zur

Verfügung.

### Radiometrische Kalibration

Die radiometrische Kalibration dient dazu, den von den Detektoren gemessenen Intensitäten, die zunächst in binären Einheiten (*binary units* = BU) angegeben sind, physikalische Werte (z. B. [ $\text{Photonen s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ nm}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ ]) zuzuordnen. Dies geschieht aufgrund zahlreicher Referenzmessungen, die bereits vor dem Start von GOME unternommen wurden. Die somit definierte Antwortfunktion (*Radiance Response Function (RRF)*)  $H(\lambda, \sigma)$  des Gerätes beschreibt in Abhängigkeit von der Wellenlänge der gemessenen Strahlung  $\lambda$  und des Winkels des Abtast-Spiegels  $\sigma$  die radiometrische Empfindlichkeit von GOME. Da die direkten Sonnenmessungen zudem über einen in der Kalibrationseinheit befindlichen Diffuser detektiert werden, der eine von der Wellenlänge  $\lambda$ , vom Elevationswinkel  $\varepsilon$  und vom Azimutwinkel  $\alpha$  abhängige Streucharakteristik zeigt, erfordert die radiometrische Kalibration der Sonnenspektren zusätzlich die Anwendung einer bidirektionalen Streuverteilungsfunktion (*Bi-Directional Scattering Distribution Function (BSDF)* ( $\lambda, \alpha, \varepsilon$ )).

### Polarisationskalibration

Die alleinige Verwendung der Antwortfunktion würde nach Korrektur der bereits angesprochenen anderen Faktoren die von GOME gemessene Strahlung nur dann exakt beschreiben, wenn

- die Strahlung entweder unpolarisiert wäre, oder
- GOME eine für unterschiedlich polarisierte Strahlung äquivalente Sensitivität aufweisen würde.

Im Allgemeinen trifft jedoch keines dieser Kriterien zu. Während die direkte Sonnenstrahlung in guter Näherung meist als unpolarisiert angesehen werden kann, ist die von der Erdoberfläche reflektierte oder in der Atmosphäre von Molekülen und Aerosolen gestreute Strahlung im Allgemeinen linear polarisiert (Coulson, 1988). Zudem weist GOME eine für parallel bzw. senkrecht polarisierte Strahlung unterschiedliche Empfindlichkeit auf, so dass die Anwendung einer weiteren Polarisationskorrektur angebracht ist. Für eine detaillierte Beschreibung der Herleitung dieser Polarisations-

korrektur sei auf Anhang A verwiesen. Hier sollen nur kurz die wichtigsten Schritte angesprochen werden.

Um eine Korrektur der Polarisationsempfindlichkeit vornehmen zu können, müssen folgende Größen bekannt sein:

- die Empfindlichkeit der Diodenzeilen gegenüber parallel und senkrecht polarisiertem Licht ( $a_p$  bzw  $a_s$ ),
- die Empfindlichkeit der PMDs gegenüber parallel polarisiertem Licht ( $d_p$ ),
- und der Anteil des parallel polarisierten Lichtes an der Gesamtstrahlung  $p$  (fraktionale Polarisation, *fractional polarization*).

Bei den Empfindlichkeiten der Detektoren und PMDs gegenüber parallel und senkrecht polarisiertem Licht handelt es sich um gerätespezifische Eigenschaften, die bereits vor dem Start von GOME für die PMDs und die einzelnen Detektorpixel vermessen wurden. Hierbei muss angemerkt werden, dass die PMDs konstruktionsbedingt nur sensitiv auf parallel polarisiertes Licht reagieren, wodurch sich die Definition eines Faktors  $d_s$  entsprechend  $a_s$  erübrigt.

Zerlegt man nun die gesamte am Gerät ankommende Strahlung  $I$  in ihre parallel bzw. senkrecht polarisierten Anteile,  $I_p$  bzw.  $I_s$ ,

$$I = I_p + I_s, \quad (4.2)$$

so lässt sich diese Gleichung anhand der Definition der fraktionalen Polarisation  $p$

$$p = \frac{I_p}{I} \quad (4.3)$$

umformulieren zu

$$I = pI + (1 - p)I. \quad (4.4)$$

Die von einem Detektorpixel  $i$  registrierte Strahlung  $S_i$  ist nun entsprechend der Empfindlichkeiten  $a_{s,i}$  und  $a_{p,i}$  dieser Diode gewichtet, und ergibt sich zu

$$S_i = a_{p,i}I_{p,i} + a_{s,i}I_{s,i} \quad (4.5)$$

$$= a_{p,i}pI_i + a_{s,i}(1 - p)I_i. \quad (4.6)$$

Entsprechendes gilt für die PMDs

$$S_{PMD} = d_p p I. \quad (4.7)$$

Bei Kenntnis der entsprechenden Sensitivitäten  $a_{p,i}$ ,  $a_{s,i}$  und  $d_p$  und der Messung der von den Diodenzeilen und den PMDs detektierten Strahlung  $S_i$  und  $S_{PMD}$  lässt sich die fraktionale Polarisation  $p$  anhand beider Gleichungen extrahieren.

Dies ist jedoch nur eine sehr vereinfachte Darstellung der Zusammenhänge, die in Anhang A detailliert erläutert werden. Angemerkt sei hierbei lediglich, dass die anschließende Zuordnung einer Wellenlängenabhängigkeit und die Korrektur der von den PMDs detektierten Streustrahlung groben Näherungen unterliegen, die potentielle Fehler in der Festlegung der fraktionalen Polarisation nach sich ziehen können.

#### 4.2.4 Kalibrationsprobleme

Bereits wenige Monate nach dem Start zeigte ein Vergleich der von GOME gemessenen Spektren mit denen anderer Instrumente (SOLSTICE (Rottmann et al., 1993), SOLSPEC (Thuillier et al., 1981) und SSBUV (Hilsenrath et al., 1988)) offensichtliche Diskrepanzen, die auf unkorrekte Kalibration von GOME hinwiesen (Peeters et al., 1996; Hoekstra et al., 1996). Zusätzlich wurde deutlich, dass GOME über diverse Instrumenteneigenschaften verfügt, die sich offensichtlich in Abhängigkeit von der Zeit ändern (Eisinger et al., 1996; Peeters et al., 1996).

Die hierbei zutage tretenden Kalibrationsunzulänglichkeiten von GOME beruhen im Wesentlichen auf folgenden Effekten:

- der unterschiedlichen Reaktion des Instrumentes im Vakuum und unter Atmosphärenbedingungen,
- der Degradation der wissenschaftlichen Kanäle,
- der Polarisationsdegradation,
- Etalon Strukturen.

Diese Effekte und ihre Auswirkungen auf die von GOME gemessenen Spektren sollen im Folgenden erläutert werden.

### Der Luft-Vakuum-Effekt

Die bereits kurz nach dem Start von GOME offensichtlich werdenden Kalibrationsmängel haben ihre Ursache im Wesentlichen darin, dass die Kalibrationsparameter, zu denen die Antwortfunktion  $H$  und die Polarisationsempfindlichkeit des Gerätes gehören, vor dem Start unter Atmosphärenbedingungen (1 atm,  $\sim 20^\circ\text{C}$ ) bestimmt wurden (TPD, 1994). Diese als »Luft-Vakuum-Effekt« (*air-to-vacuum-effect*) bekannt gewordenen Veränderungen der optischen Eigenschaften sind am signifikantesten in Kanal 1 und 2, wo sie eine parabolische Struktur aufweisen und deshalb unter dem Namen »UV-parabola« publik wurden (TPD, 1996; Hoekstra et al., 1996).

Die Vermutung, dass dieses Verhalten auf sich verändernde Charakteristiken der optischen Beschichtungen beim Übergang von Luft ins Vakuum zurückzuführen ist, konnte anhand von Experimenten mit Vergleichsspiegeln qualitativ bestätigt werden (Callies, 1998). Auch Modellrechnungen, die die poröse  $\text{MgF}_2$ -Oberfläche des Scan-Spiegels unter Atmosphärenbedingungen als mit Wasser gefüllt ansehen, welches im Vakuum verdampft, zeigten qualitative Übereinstimmung (Aben et al., 2000). Gleichzeitig lässt dieses Modell eine Abhängigkeit des Luft-Vakuum-Effektes von der Position des Abtast-Spiegels vermuten, was eine separate Korrektur für unterschiedliche Messgeometrien erfordern würde.

Für die im GDP implementierten Korrekturen, die diese Winkelabhängigkeit nicht berücksichtigen, verglich man bereits vor dem Start unter Atmosphärenbedingungen durchgeführte Messungen des später im Orbit befindlichen GOME Instrumentes, des sogenannten *GOME Flight Models (GOME-FM)*, mit im Orbit unter Vakuumbedingungen erhaltenen Spektren (TPD, 1996) und fittete zur Korrektur eine Parabel an.

Die hierzu verwendete geräteinterne Kalibrationslichtquelle emittiert jedoch nur einzelne, schmale Spektrallinien, was besonders in Kanal 1 und 2 eine deutliche Streuung der Ergebnisse und somit eine gewisse Unsicherheit der Korrektur zur Folge hat. Eine weitere mögliche Fehlerquelle resultiert aus der Tatsache, dass eventuelle aufgrund von Etalon-Strukturen (s. folgenden Abschnitt) auftretende Unterschiede zwischen beiden Messungen hierbei keinerlei Berücksichtigung fanden. Ein Effekt, der für Kanal 1 und 2 in der Größenordnung von  $\pm 2\%$  angenommen werden kann.

Zur Validation dieser Ergebnisse wurden Experimente unter Atmosphä-

ren- und Vakuumbedingungen mit einer baugleichen Kopie von GOME unternommen, dem *GOME Bread Board Model (GOME-BBM)*. Es ergaben sich gewisse quantitative Differenzen zu den oben angeführten Versuchen, deren Ursachen allerdings in Unterschieden zwischen beiden Modellen begründet liegen können. Zudem wurden anhand dieses Modells auch Experimente mit einer Weißlichtquelle (GOBELIN, 1999) ausgeführt, wodurch besonders in Kanal 1 und 2 erhebliche Abweichungen (bis zu 10%) im Vergleich zur spektralen Gasentladungslampe zutage traten. Dieses Ergebnis stellt die im GOME Data Processor implementierte Korrektur der Antwortfunktion, die auf der Verwendung der spektralen Lichtquelle basiert, zumindest im kurzwelligen Bereich in Frage.

In Kanal 3 und 4 werden die beobachteten Luft-Vakuum-Veränderungen im Wesentlichen auf ein *Ausgasen des Dichroischen Filters* zurückgeführt, der die beiden längerwelligen Kanäle separiert. Filter dieser Art sind für ein derartiges Verhalten bekannt, das sich vornehmlich in einer Verschiebung der spektralen Strukturen in den kürzerwelligen Bereich äußert. Dieser Effekt beeinflusst neben der Antwortfunktion des Gerätes im Falle polarisierten Lichts auch die Polarisationsempfindlichkeit von GOME. Die Ozonprofilauswertung ist jedoch von diesem Effekt nicht betroffen, da hierbei nur Kanal 1 und 2 Verwendung finden.

### Der Etalon Effekt

Ein weiteres Kalibrationsproblem von GOME wird durch die Kontamination der gekühlten Detektoren mit einer dünnen Eisschicht hervorgerufen (TPD, 1995; Weber et al., 1998; GOBELIN, 1999; Weber, 1999; Aben et al., 2000). Zur Minimierung des Dunkelstroms und der daraus resultierenden Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses werden die Diodenzeilen aktiv durch Peltier-Elemente auf 235 Kelvin gekühlt, so dass sie als Kältefallen fungieren. Aufgrund des regelmäßigen Abschaltens der Kühlung (*cooler switch-off*) kommt es zu einem Verdampfen dieser Eisschicht, die sich beim Wiederabkühlen in veränderter Dicke wieder entwickelt. Nachdem erste Vergleiche im Orbit gezeigt hatten, dass die beobachtete Etalonstruktur offensichtlich nicht dem vor dem Start von GOME prognostizierten Effekt entsprach, wurde aufgrund von Vergleichen mit Messungen des Satelliten-Instrumentes SOLSTICE eine Korrekturfunktion entwickelt, die

allerdings keine zeitliche Variation berücksichtigt. In Kanal 3 und 4 wird diese Korrektur zudem durch die Überlagerung des Etalon-Effektes durch Strukturen des dichroischen Spiegels erschwert. Zur separaten Quantifizierung des Luft-Vakuum-Effektes wurden Versuche mit ungekühlten Detektoren durchgeführt, die identische Etalon-Strukturen aufweisen. Die Übertragung dieser Ergebnisse auf den nominellen Betrieb von GOME ist allerdings nicht ohne weiteres möglich, da einerseits deutlich wurde, dass beide Effekte sehr ähnlich spektrale Strukturen generieren (Aben et al., 2000), andererseits verfügen diese Testmessungen aufgrund der höheren Temperaturen zudem über ein geändertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Hinzu kommen Vermutungen, dass auch darüberhinausgehend noch weitere Kontaminationen der Spiegel aufgrund von Absorptions- und Streuprozessen für spektrale Strukturen in den Messwerten sorgen. Hierbei werden als Verunreinigungen eventuelle Verschmutzungen der Spiegeloberflächen mit Kohlenstoffmolekülen oder ähnlichem angenommen, deren Ablagerungen aufgrund der den Satelliten umgehenden Mikroatmosphäre generiert werden könnten.

### Degradation der wissenschaftlichen Kanäle

Da die am Instrument ankommende direkte Sonnenstrahlung bei geringer Sonnenaktivität als nahezu konstant angesehen werden kann, ist es möglich, die Sonne als Kalibrationsquelle heranzuziehen. Demnach dürfte eine Untersuchung der zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommenen Irradianzen ein konstantes Signal zeigen, das allenfalls einer Variation aufgrund der Änderung des Abstandes zwischen Sonne und Erde unterworfen ist. Vergleicht man jedoch die Sonnenspektren direkt nach dem Start mit solchen aus späteren Jahren, so treten deutliche mit fortschreitender Zeit zunehmende Diskrepanzen zutage. Dieser zu kürzeren Wellenlängen hin ansteigende Effekt war im Jahre 1999 bereits so ausgeprägt, dass eine Abnahme des GOME-Signals um mehr als einen Faktor 2 bei der kürzesten Wellenlänge von GOME (240 nm) verzeichnet werden konnte im Vergleich zu Messungen des Jahres 1995.

Diese offensichtliche Degradation wird durch hartes UV-Licht und kosmische Strahlung hervorgerufen, die die Oberflächen und die Detektoren des Satelliteninstrumentes beschädigen. Hierbei ist es wichtig, die Quelle der

Degradation ausfindig zu machen, um unterscheiden zu können, ob hiervon nur die direkt gemessene Sonnenstrahlung oder auch die von der Erde reflektierte Strahlung betroffen ist. Die Lichtwege der Sonnenstrahlung unterscheiden sich hierbei von denen der rückgestreuten Strahlung auf zweierlei Weise: Einerseits werden die Sonnenmessungen über einen in der Kalibrationsseinheit befindlichen Diffuser detektiert, andererseits trifft die Strahlung unter einem anderen Winkel auf den Abtast-Spiegel. Der hieran anschließende optische Weg der Strahlung im Instrument ist jedoch für alle Messungen gleich.

Die naheliegende Vermutung, dass der Diffuserspiegel den beobachteten Effekt hervorruft, bestätigte sich bei Untersuchungen allerdings nicht (Dehn, 2002). Demnach tritt die beobachtete Degradation wahrscheinlich nicht in der solaren Kalibrationsseinheit auf und beeinflusst somit auch die Erdradianzen. Als Konsequenz hiervon könnte sich dieses Problem bei der Verwendung des Verhältnisses von Sonnenirradienzen zu rückgestreuten Radianzen eventuell herauskürzen.

Um dies zu untersuchen, wurden von GOME durchgeführte Mondmessungen herangezogen, denn neben der Tatsache, dass der Mond einerseits auch als nahezu konstante Kalibrationsquelle angesehen werden kann, bietet er den Vorteil, dass seine Strahlung über den gleichen optischen Weg wie die Erdradianzen gemessen wird, mit Ausnahme der Orientierung des Scan-Spiegels. Ein unterschiedliches Degradationsverhalten im Vergleich zu den Sonnenmessungen würde somit darauf hindeuten, dass es von Instrumentenkomponenten hervorgerufen wird, die nicht von beiden Kalibrationspektren durchlaufen werden, oder zumindest nicht in gleicher Weise. Es zeigte sich, dass die Mondmessungen für Wellenlängen größer als 270 nm eine stärkere Degradation aufweisen (Aben et al., 2000). Dies kann als Hinweis darauf interpretiert werden, dass der Abtast-Spiegel der mögliche Verursacher des beobachteten Effektes ist, da seine relative Position zu beiden Lichtquellen unterschiedlich ist. Diese Vermutung legt allerdings auch den Gedanken nahe, dass auch Bodenpixel, die unter verschiedenen Scan-Spiegel-Winkeln gemessen werden (Ost-, Nadir-, West- und Backscan-Pixel) eine differenzierte Degradationskorrektur erfahren müssten.

Da für die Auswertung von Ozonprofilen im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur co-addierte Pixel verwendet werden, die demnach immer zumindest im

Mittel den gleichen winkelabhängigen Fehler enthalten sollten, ist es in diesem Falle nicht notwendig, einzelne Spektren separat zu korrigieren.

In der Extraktionssoftware von GOME ist ein Korrekturalgorithmus implementiert, der die beobachteten Degradationseffekte korrigieren soll und optional verwendet werden kann. Dieser wurde entwickelt, indem die beobachteten Unzulänglichkeiten in hoch- und niederfrequente Strukturen separiert wurden. Während hochfrequente Effekte ihre vermutlichen Ursachen in Etalon, dichroischen Strukturen und Änderungen des solaren Signals haben, basieren breitbandige Differenzen im Wesentlichen auf Degradationseffekten. Diese zeigen im Wesentlichen ein exponentielles Zeitverhalten, werden jedoch anhand von Polynomen korrigiert, die einerseits Funktionen der Wellenlänge sind, andererseits für jede Wellenlänge zeitabhängig definiert werden. Im Wellenlängenbereich wird für Kanal 1 und 2 ein Polynom dritter bzw. zweiter Ordnung verwendet, während Kanal 3 und 4 lediglich eine Offset-Korrektur erfahren, um Korrelation mit dichroischen und niederfrequenten Etalon-Strukturen zu vermeiden. Hierdurch gelingt es, die beobachteten Effekte zumindest bis Januar 1999 zu reduzieren (Aben et al., 2000). Nach diesem Zeitpunkt und in speziellen Wellenlängenbereichen ( $\lambda \leq 260 \text{ nm}$ , Fraunhoferlinien) scheint diese Korrektur jedoch fehlerhaft zu sein, was zumindest teilweise auf eine angestiegene solare Aktivität zurückzuführen ist (Weber et al., 1998).

### Degradation der PMDs

Neben der den optischen Weg der Radianzen betreffenden Degradation, wurde zudem eine Degradation des PMD-Signals von GOME beobachtet (Tanzi et al., 1998, 1999). Am Anfang von 1999 betrug diese Degradation -18 % (PMD1), +1.5 % (PMD2) und -5 % (PMD3). Während demnach die Abnahme der Sensitivität von PMD 2 und 3 der der zugehörigen wissenschaftlichen Kanäle entspricht, degradiert PMD1 somit offenbar erheblich schneller. Da die fraktionale Polarisation wie im letzten Kapitel und Anhang A erläutert aus einer Kombination von Messungen der PMDs und der wissenschaftlichen Kanäle bestimmt wird, resultiert die Degradation von PMD 1 in einer Unterschätzung dieses Faktors  $p$ , wovon im Falle von PMD1 der Wellenlängenbereich zwischen 300 und 480 nm betroffen ist.

Hierbei handelt es sich um einen besonders kritischen Punkt, da dieses

Problem nicht bei der Betrachtung des Verhältnisses von (teilweise) polarisierter rückgestreuter Strahlung zu direkter unpolarisierter Strahlung rausgekürzt wird.

Zur Korrektur dieses Effektes wurde ein Algorithmus entwickelt, der seit Februar 1999 in den operationellen Datenprodukten des GDP Verwendung findet. Hierbei betrachtet man die beobachteten Differenzen formal als negatives Streulicht und korrigiert sie analog zu dem in Anhang A beschriebenen Verfahren. Dieser Faktor wird jedoch anhand von Sonnenmessungen bestimmt und anschließend lediglich auf Erdmessungen übertragen, wobei die genaue Relation des Erdstreulichtes zum Sonnenstreulicht an den PMDs nicht unumstritten ist (Aben et al., 2000).

Hierbei sollte zudem betont werden, dass dieser Korrekturalgorithmus die Degradation der fraktionalen Polarisation in Ost-Pixeln um ca. 1.2 %, und in Nadir statischen Pixeln um ca. 0.2 % überschätzt. Dies könnte wiederum auf die Scanwinkel-Abhängigkeit der Degradation hindeuten.

### Korrektur der Streufunktion des Diffusers

Die bidirektionale Streuvertiefungsfunktion (*bi-directional scattering distribution function* (BSDF)) beschreibt das Streuverhalten der Diffuser-Platte, über die die direkte Sonnenirradianz gemessen wird. Ihre Parametrisierung erfolgt im GDP in Abhängigkeit vom Azimutwinkel, vom Elevationswinkel und der Wellenlänge, um der Variation des Sonnen-Erde-Abstandes aufgrund der elliptischen Bahn der Erde um die Sonne Rechnung zu tragen. Die hierbei zunächst angenommene symmetrische Abhängigkeit vom Azimutwinkel stellte sich bei Untersuchungen der PMDs und der wissenschaftlichen Kanäle jedoch als unzureichend heraus, so dass eine im Jahreszyklus variierende »W«-förmige Struktur der Intensität zu beobachten war (Aben et al., 2000). Die Korrektur der Azimutabhängigkeit der BSDF mittels der Einführung eines Asymmetrie-Terms resultierte in einer erheblichen Verbesserung der Beschreibung des Streuverhaltens (Hegels et al., 1999).

Zudem gibt es bei SCIAMACHY, dem Nachfolge-Instrument von GOME, das über eine ebensolche Diffuser-Platte verfügt, Hinweise darauf, dass durch eine nicht perfekte Aufrauung der Diffuser-Oberfläche Interferenzstrukturen des Signals hervorgerufen werden (de Beek et al., 2004). Auch für GOME kann demnach ein solches Problem vermutet werden.

### Streulicht

Ein weiteres Problem resultiert aus der Tatsache, dass in GOME nur eine unzureichende Streulichtkorrektur unternommen werden kann. Jeder wissenschaftliche Kanal wird im wesentlichen direkt von der Strahlung illuminiert, verfügt darüberhinaus jedoch auch über Dioden, die nicht von direktem Licht beeinflusst werden, und deren Signale somit als Indikatoren für Streulicht in den einzelnen Kanälen angesehen werden können. Es hat sich gezeigt, dass Streulicht *zwischen* den einzelnen Kanälen kaum eine Rolle spielt, während das Streulicht *innerhalb* eines Kanales sowohl über Beiträge uniformen Streulichts verfügt, als auch sogenannte »ghost«-Streulichtanteile enthält.

Hierbei wurde jedoch mittlerweile deutlich, dass es nicht möglich ist, unter Verwendung der Streulichtdioden eine adäquate Korrektur vorzunehmen, da die Streulichtkanäle besonders in Kanal 2 offenbar nicht vollständig von direkter Strahlung abgeschirmt sind. Demnach erscheint es mehr als zweifelhaft, ob es möglich ist, eine Streulichtkorrektur unter Verwendung dieser Informationen vorzunehmen.

Ein weiteres Problem resultiert darüberhinaus aus der Tatsache, dass in GOME peltierkühlerinduzierte *cross-talk*-Effekte festgestellt werden (*FPA-cross-talk*), die zudem eventuelle Unterschiede zwischen den einzelnen Kanälen induzieren. Dieser Effekt könnte somit eine eventuelle Erklärung für an den Kanalgrenzen der GOME-Spektren beobachtete Sprünge der Intensität liefern. Bei der Beschreibung der Kalibrationskorrekturen dieser Arbeit werden diese Diskrepanzen zwischen Kanal 1 und 2 noch eingehender dargestellt.

### Zusammenfassung der Kalibrationsprobleme

Insgesamt stellt die Kalibration der GOME-Spektren ein sehr diffiziles Problem dar, dessen Lösung immer noch eine große Herausforderung darstellt, obwohl bereits zahlreiche diesbezügliche Anstrengungen unternommen wurden. So muss beispielsweise angemerkt werden, dass die im GDP implementierten Korrekturen im Wesentlichen auf Vergleichen mit Irradianzmesungen beruhen. Inwiefern diese Ergebnisse jedoch tatsächlich auf rückgestreute Radianzen übertragbar sind, ist noch weitgehend unsicher, da diese

nicht nur einen teilweise anderen optischen Weg verfolgen, sondern auch nicht unpolarisiert sind. Zudem mehrten sich die Hinweise darauf, dass der Scan-Spiegel ein möglicher Verursacher der Degradation ist, was eine winkelabhängige Korrektur erfordern würde. Außerdem müssen zur Kalibrationskorrektur zahlreiche Näherungen unternommen werden, die somit auch fehlerbehaftet sein können.

Allgemein besteht sicherlich das wesentliche Problem darin, dass alle Korrekturen nur anhand der vor dem Start von GOME durchgeführten Messungen unternommen werden können, oder während des Fluges unter Verwendung kruder Annahmen ausgeführt werden können. Die dritte Option der Verwendung des Vergleichsmodells von GOME birgt zudem den Nachteil eventueller instrumenteller Unterschiede zwischen beiden Spektrometern.

Insgesamt empfiehlt sich somit eine eingehendere Untersuchung der Kalibrationsprobleme, um eine korrekte Auswertung von Ozonprofilen gewährleisten zu können.

**Teil II**

## **Der FURM-Algorithmus**

## 5 Grundlagen

### 5.1 Die Eingabeparameter

#### Die gemessenen Spektren

Zu den Eingabeparametern des FURM-Algorithmus gehört zunächst die von GOME gemessene Strahlung. Hierbei wird der natürliche Logarithmus des Verhältnisses von rückgestreuter Radianz  $Rad$  zu direkter Irradianz  $Irr$  verwendet, der sogenannten **sonnennormierten Strahlung**  $y$ ,

$$\ln y = \ln \frac{\pi Rad}{Irr}. \quad (5.1)$$

Dies bietet entscheidende Vorteile, da sich zunächst, wie bereits wiederholt angedeutet, gerätespezifische in beiden Spektren auftretende Artefakte herauskürzen. Darüberhinaus erlaubt das Logarithmieren diverse multiplikative Parameter als additive Variablen anzupassen, wodurch beispielsweise eine breitbandige Kalibrationskorrektur basierend auf der Verwendung von Polynomen ermöglicht wird. Auch die Berechnung der Diagonalelemente der **Mess-Kovarianzmatrix**  $S_y$  reduziert sich somit aufgrund der Beziehung

$$\Delta \ln y = \frac{\Delta y}{y} \quad (5.2)$$

auf die simple Angabe der Quadrate des relativen Fehlers der sonnennormierten Spektren. Da die Messfehler hierbei in guter Näherung als unkorreliert angesehen werden können, setzt man alle Nichtdiagonalelemente von  $S_y$  identisch zu Null. In den kalibrierten Spektren von GOME, den sogenannten **Iv1**-Daten, sind Messfehler angegeben, die in FURM optional zur Berechnung von  $S_y$  verwendet werden können. Es hat sich jedoch wiederholt gezeigt, dass dies im Allgemeinen eine Fehlerunterschätzung mit sich bringt und daher eher nachteilige Konsequenzen hat, so dass der Inversionsalgorithmus darüberhinaus die Möglichkeit bietet, einen vom Anwender

selbst definierten Fehler anzunehmen. Die Bedeutung des Messfehlers darf hierbei nicht unterschätzt werden, da er in Kombination mit der A-priori-Variabilität die Gewichtung zwischen Messung und klimatologischem Wert bestimmt. Die Definition eines zwischen 290 und 340 nm konstanten Messwertes von 1% hat sich hierbei bewährt (Hoogen, 1998), während im kurzwelligen Bereich ( $\leq 290\text{nm}$ ) aufgrund des sich verschlechternden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ein relativer Fehler von 5% angenommen wird.

### Klimatologische Werte

Die Auswahl der **Ozon-A-priori-Information** erfolgt in FURM mittels Bereitstellung unterschiedlicher Klimatologien. Zunächst kann optional eine Ozon-»Klimatologie« des Max-Planck-Institutes in Mainz (MPI-Klimatologie) ausgewählt werden, die tatsächlich nicht auf einer Klimatologie beruht, sondern unter Verwendung eines zweidimensionalen chemisch-dynamischen Modells erstellt wurde. Darüberhinaus existiert die Möglichkeit der Verwendung einer von Fortuin und Kelder entwickelten Ozon-Klimatologie des KNMI (*Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut*) (Fortuin, 1996; Fortuin et al., 1998), die auf der Basis von Ozonsondenmessungen und Daten der Satelliteninstrumente SBUV/SBUV 2 entwickelt wurde, und auf die im Rahmen dieser Arbeit im Allgemeinen zurückgegriffen wird. Auf den Einfluss des A-prioris auf die Ozonprofilauswertung wird in späteren Kapiteln noch explizit eingegangen.

Zur Berechnung der **A-priori-Kovarianzmatrix**  $S_a$  können im Fall der Fortuin-Kelder-Klimatologie die dort angegebenen Varianzen  $\sigma^2$  verwendet werden, wodurch die Diagonal-Elemente der Matrix bereits definiert sind. Auch die Berechnung der Nichtdiagonalelemente ergibt sich aus diesen Varianzen. Da die Korrelation zweier Zustände als umso geringer angenommen werden kann, je weiter sie voneinander entfernt sind, werden die entsprechenden Varianzen unter Verwendung einer benutzerdefinierten Korrelationslänge  $r_c$ , die im Allgemeinen mit 5 km angenommen wird, mit einer exponentiellen Abklingfunktion gewichtet

$$S_{a,kl} = \sigma_{a,k}\sigma_{a,l} \exp(-|z_k - z_l|/r_c). \quad (5.3)$$

$z_k$  beschreibt hierbei die Höhe des  $k$ -ten A-priori-Zustandes. Allerdings hat sich auch hier die Festlegung einer konstanten A-priori-Abweichung von

30% bewährt. Diesbezügliche Sensitivitätsuntersuchungen können (Bramstedt, 2001) entnommen werden.

Darüberhinaus erfordert die Ozonprofilberechnung die Kenntnis atmosphärischer **Druck- und Temperaturprofile**, welche ebenfalls im Rahmen der MPI-Klimatologie zur Verfügung gestellt werden. Mittlerweile favorisiert man jedoch zumeist die Verwendung tatsächlicher meteorologischer Daten. Auch hierzu bietet FURM diverse Optionen, wobei im Rahmen dieser Arbeit im Allgemeinen Daten des *United Kingdom Meteorological Office (UKMO)* Verwendung finden (Williams, 2000).

## 5.2 Die Beschreibung der Atmosphäre

### Absorptionsquerschnitte

Das in FURM implementierte Vorwärtsmodell GOMETRAN berücksichtigt alle im Wellenlängenbereich von GOME relevanten Spurengase. Hierzu zählen neben Ozon  $NO_2$ ,  $ClO$ ,  $OCIO$ ,  $BrO$ ,  $HCHO$ ,  $SO_2$ ,  $NO_3$  und  $O_4$ .

Die für die einzelnen Spurengase erforderlichen **Absorptionskoeffizienten**  $\sigma_a(\lambda, z)$ , (z.B. [ $cm^{-1}$ ]) ergeben sich hierbei als Produkt des Absorptionsquerschnitts eines Spurengases  $C_a(\lambda, z)$ , (z. B. [ $cm^2/molec$ ]) und seiner höhenabhängigen Verteilung  $\rho(z)$  (z. B. [ $molec/cm^3$ ]). Während die einzelnen Spurengasprofile klimatologischen Datenbanken entnommen werden, basieren die verwendeten Absorptionsquerschnitte auf Messungen von GOME, wobei die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Parameter Berücksichtigung findet (Burrows et al., 1998, 1999a).

### Der Ring-Effekt

GOMETRAN ist in der Lage, den dominierensten inelastischen Streu-Prozess, die als *Ring-Effekt* bekannt gewordene Rotations-Raman-Streuung, anhand von Ringspektren numerisch zu berechnen. Da dies jedoch ein sehr rechenzeitintensiver Prozess ist, der eine Profilauswertung im umfassenden Umfang unmöglich machen würde, hat sich zur Implementation der Ringspektren ein anderes Verfahren etabliert. Dies geschieht unter Rückgriff auf

im Voraus berechnete Ringspektren ( $RS$ ), die wie folgt definiert sind:

$$RS = \ln \frac{I_{rrs}}{I_{no rrs}}. \quad (5.4)$$

Hierbei bezeichnen  $I_{rrs}$  bzw.  $I_{no rrs}$  die mit bzw. ohne Berücksichtigung der Rotations-Raman-Streuung ( $rrs$ ) am Oberrand der Atmosphäre in Zenitrichtung gestreuten Radianzen, die in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel tabelliert sind (Vountas et al., 1998).

### Aerosole

Stratosphärische **Aerosol**-Daten werden mangels zuverlässiger klimatologischer A-priori-Information auf Basis des Aerosolmodells *LOWTRAN* berechnet (Kneizys et al., 1988), das neben den Aerosolextinktions- und -absorptionsprofilen die entsprechenden Henvey-Greenstein-Phasenfunktionen zur Verfügung stellt. Darüberhinaus ist in *GOMETRAN* ein auf der Mie-Theorie basierendes Modul implementiert, das bei sphärischen, homogenen Streuzentren anwendbar ist (Wiscombe, 1979; Hoogen, 1995).

### Wolken

*GOMETRAN* bietet die Möglichkeit, Wasserwolken auf zwei unterschiedliche Arten zu behandeln (Kurosu, 1997; Kurosu et al., 1997). Ist man an der exakten Strahlungscharakteristik der Wolke interessiert, so bietet sich die Möglichkeit, *Wolken als Lagen* zu definieren, wobei das Modell eine Wolkentypendifferenzierung aufgrund der Tropfengröße zulässt und diese hierbei als planparallele horizontale Schichten betrachtet, deren Ober- und Untergrenze frei wählbar ist. Der Strahlverlauf wird innerhalb der Wolke unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuung exakt berechnet, was dementsprechend aufwendig und rechenzeitintensiv und daher bei der Auswertung größerer Datenmengen nahezu unmöglich ist.

Häufig ist man demgegenüber nicht am exakten Strahlverlauf innerhalb und unterhalb der Wolke interessiert, sondern lediglich am Reflexionsverhalten. In diesem Fall gestattet es *GOMETRAN*, *Wolken als bidirektional reflektierende Oberflächen* zu betrachten und somit das Strahlungsfeld in und unter der Wolke außer Acht zu lassen. Einzelne Wolkentypen können hierbei durch die Verwendung unterschiedlicher charakteristischer Refle-

xionsmuster in Abhängigkeit vom Zenit- und Azimutwinkel unterschieden werden.

Im simpelsten und schnellsten Fall kann man Wolken jedoch einfach als *Lambertsche Oberflächen* betrachten, deren Einfluss auf das Strahlungsfeld durch die Einführung einer effektiven Albedo und einer effektiven Wolkenhöhe Berücksichtigung findet. Angesichts der großen Bodenpixel von GOME, die in nahezu allen Fällen eine mehrschichtige durchbrochene Bewölkung mit komplizierter Vertikalstruktur aufweisen, erscheint es bislang nahezu unmöglich, Wolken adäquat und physikalisch korrekt zu beschreiben. Da man bei der Auswertung von Ozonprofilen jedoch nicht an der Kenntnis exakter physikalischer Wolkenparameter interessiert ist, wird im Hinblick auf die Effizienz der Wolkenbehandlung auf die Verwendung zuletztgenannter effektiver Wolkenparameter zurückgegriffen.

Die Bestimmung des **Wolkenbedeckungsgrades** erfolgt unter Verwendung eines Wolken-Erkennungsalgorithmus (Kurosu, 1997; Kurosu et al., 1997), welcher auf PMD-Messungen basiert, die aufgrund ihrer weitaus höheren Auslesefrequenz eine entsprechend bessere Auflösung bieten als die wissenschaftlichen Kanäle von GOME.

### Die Erdoberfläche

*GOMETRAN* bietet die Möglichkeit, die Erdoberfläche als bidirektional reflektierende Oberfläche zu behandeln. Häufig favorisiert man jedoch auch hier das Modell eines Lambertschen Reflektors, wobei die Wellenlängenabhängigkeit und Höhe der Oberfläche einer Datenbank entnommen werden können (Guzzi, 1993).

## 5.3 Der iterative Programmablauf

Zur Verdeutlichung des Programmablaufes sollen an dieser Stelle die hierzu relevanten Schritte in stark vereinfachender Form dargestellt werden. Abbil-

dung 5.1 verdeutlicht die hier geschilderten Abläufe schematisch.

### 1. Der Strahlungstransport

Die A-priori-Information, zu der unter anderem das klimatologische Ozonprofil  $x_{apr}$  zu rechnen ist, wird für eine erste Abschätzung der am Satelliten ankommenden Strahlung  $y_{apr}$  verwendet. Das zu diesem Zwecke implementierte Strahlungstransportmodell (STM) GOMETRAN stellt hierbei neben der gestreuten Strahlung auch die für die Inversion erforderlichen Gewichtsfunktionen (*weighting functions*, WF) zur Verfügung. Die im Iterationsprozess folgenden wiederholten Berechnungen der Modellstrahlung und der Gewichtsfunktionen erfolgen schließlich unter Ausnutzung der Ozonprofilabschätzung des jeweils vorangehenden Inversionsschrittes.

### 2. Die Shift-and-Squeeze-Korrektur

Die von GOME gemessene Irradianz kann hinsichtlich des Wellenlängengitters relativ zur rückgestreuten Radianz verschoben (*»shifted«*) und verformt (*»squeezed«*) sein. Dieser Effekt resultiert zunächst teilweise aus der Tatsache, dass die Spektren zu unterschiedlichen Tageszeiten detektiert werden, was verschiedene Messtemperaturen und als Folge davon Verformungen der Diodenzeilen-Arrays zur Konsequenz hat. Darüberhinaus sind die Irradianzen aufgrund der Relativbewegung zwischen Satellit und Sonne dopplerverschoben, so dass es erforderlich ist, eine **Shift-and-Squeeze-Korrektur** vorzunehmen, bevor die von GOME gemessene sonnennormierte Strahlung mit Modelldaten verglichen werden kann.

### 3. Inversion

Optional kann zwischen der Optimal-Estimation-Methode oder der Kozlov-Informationmatrixmethode gewählt werden. Im Rahmen dieser Arbeit findet allerdings ausschließlich letztere Anwendung. Als Auswerte-Parameter wird die relative Abweichung zwischen A-priori-Zustand und Modell-Ozonprofil berechnet, aus der eine neue Abschätzung  $x_{i+1}$  des Ozonprofils gewonnen werden kann. Auf Basis dieses neuen Ozonprofils erfolgt die Berechnung einer neuen Modellstrahlung  $y_{i+1}^{mod}$  und neuer Gewichtsfunktionen, die wiederum einer Shift-and-Squeeze-Korrektur unterworfen werden. Zeigt ein daran anschließender Konvergenztest noch signifikante Abweichungen

von der vorherigen Abschätzung  $x_i$ , so wird unter Verwendung der neuen Modellstrahlung ein weiterer Iterationsschritt initiiert.

Im folgenden Abschnitt wird zur Verdeutlichung der Auswerteproblematik der geschilderte Minimierungsschritt anhand eines typischen Beispiels motiviert. Im Speziellen wird hierbei auf die in FURM vorgenommene Kalibrationskorrektur eingegangen.

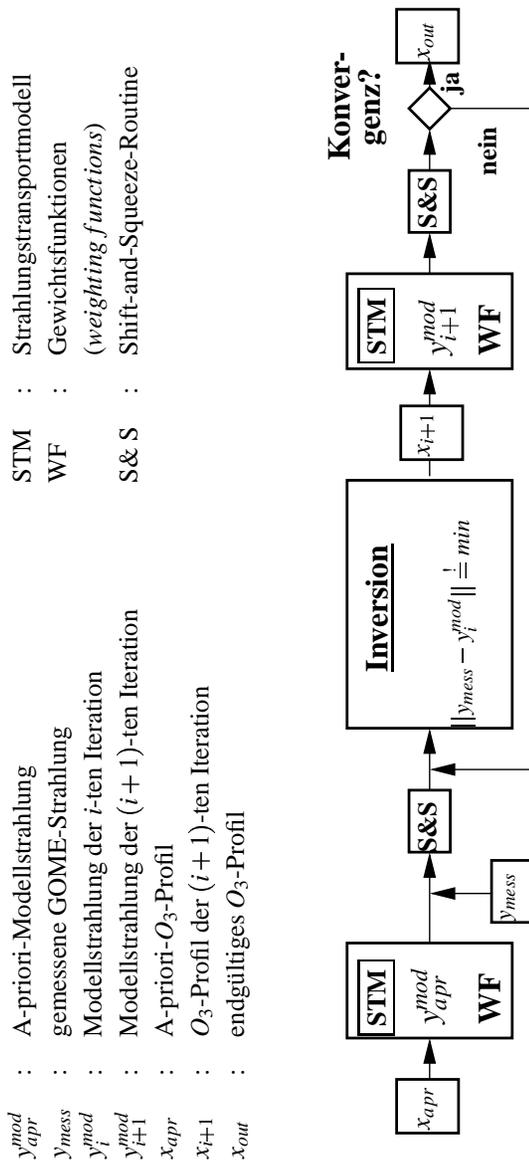


Abbildung 5.1: Schematischer Programmablauf von FURM

## 6 Kalibrationskorrekturen in FURM

### 6.1 Die Standardversion von FURM

Die in den GOME-Daten auftretenden Kalibrationsprobleme haben es bereits in früheren Versionen des Inversionsalgorithmus erforderlich gemacht, über die in den *gdp*-Daten bereits implementierten Kalibrationsmaßnahmen hinausgehende Datenkorrekturen in die Auswertung einzubeziehen. Die aus diesem Grunde in der Standardversion des FURM-Algorithmus implementierte breitbandige Kalibrationskorrektur soll zunächst anhand eines typischen Beispiels motiviert werden.

Im Inversionsschritt des iterativen Prozesses wird die Abweichung zwischen modellierter Strahlung  $ln(y_{mod})$  und von GOME gemessener Strahlung  $ln(y_{mess})$  minimiert. Abbildung 6.1 zeigt die hierbei auftretenden Differenzen des ersten Iterationsschrittes, in dem die Modellstrahlung anhand der A-priori-Information berechnet wurde ( $y_{mod} = y_{apr}$ ). Die offensichtlichen Differenzen (s. Abbildung 6.1 oberstes Bild) beruhen hierbei im Wesentlichen auf Unterschieden zwischen dem klimatologischen und dem tatsächlichen Atmosphärenzustand. Ihre Zuordnung ist somit vorrangiges Ziel des Inversionsverfahrens. Dementsprechend sollten die auftretenden Diskrepanzen durch geeignete Anpassung diverser atmosphärischer Gewichtsfunktionen beschrieben werden können.

Der wesentliche Anteil der beobachteten Differenzen beruht auf einer vom klimatologischen Mittelwert abweichenden Ozonabsorption. Diese wird anhand von Ozongewichtsfunktionen beschrieben, die zu diesem Zwecke geeignet angepasst werden, und deren Gesamteinfluss in Abbildung 6.1 (2. Bild von oben) dargestellt ist. Darüberhinaus werden die vom Strahlungstransportmodell ebenfalls zur Verfügung gestellten atmosphärischen Gewichtsfunktionen geeignet skaliert, um eventuelle weitere atmosphärische Abweichungen vom klimatologischen Mittelwert, beispielsweise das Tem-

peratur-, oder Druckprofil betreffend, auszugleichen. Abbildung 6.1 zeigt hierbei stellvertretend die Gewichtsfunktionen der Rayleigh-Streuung (4. Bild von oben), der Temperatur (5. Bild von oben) und der Albedo (unterstes Bild). Die Gesamtheit dieser Parameter einschließlich der Ozonabsorption sollte vom physikalischen Standpunkt her die im obersten Bild auftretenden Differenzen im Wesentlichen erklären können, dennoch ist besonders an der Grenze zwischen Kanal 1 und 2 (bei  $314\text{nm}$ ) ein Sprung ersichtlich, der offensichtlich auf keine der atmosphärischen Größen zurückführbar ist.

Demnach kommen als Ursache hierfür lediglich gerätespezifische Eigenschaften in Frage, die als Hinweis auf eine unzureichende Kalibration gedeutet werden können. Als mögliche Ursachen können hierbei beispielsweise peltierkühlerinduzierte *cross-talk*-Effekte oder unterschiedliches Streulicht in Kanal 1 und 2 angenommen werden, die für Intensitätsdifferenzen zwischen den einzelnen Kanälen sorgen. Denkbar wären darüberhinaus auch atmosphärenphysikalische Effekte wie beispielsweise Emissionen, die nicht im Strahlungstransportmodell implementiert sind. Nebenbei sei bemerkt, dass die Diodenzeilen der einzelnen Kanäle zudem jeweils beginnend bei der größten Wellenlänge ausgelesen werden. Da dieser Vorgang somit einen gewissen Zeitraum in Anspruch nimmt, innerhalb dessen sich der Satellit weiterbewegt, sehen beide aneinandergrenzenden Kanalenden also tatsächlich ein geringfügig unterschiedliches Szenario. Auch dies kann bei stark inhomogenen GOME-Pixeln mit großen Albedovariationen einen solchen Sprung an der Kanalgrenze verstärken. Wie bereits bei der Diskussion der Kalibrationsprobleme von GOME angesprochen, liegt es zudem nahe, eventuelle Streulichtprobleme als dominierende Ursachen des ersichtlichen Sprunges zu vermuten. Gestützt wird diese These durch die Tatsache, dass die Intensität in Kanal 2 zumeist größer ist als in Kanal 1, ein Effekt, der demnach durchaus auf vermehrtem Streulicht in Kanal 2 und vermutetem » *cross-talk* « beruhen kann.

Um diese hinderlichen Strukturen zu korrigieren, ist in der FURM-Standard-Version eine breitbandige Kalibrationskorrektur implementiert, die auf der Verwendung von **Chebyshev-Polynomen** basiert (s. Abbildung 6.1, 3. Bild von oben) (Hoogen, 1998). Hierbei ist ein Polynom  $j$ -ten Grades  $P_j$  durch die Definition

$$P_j(t_i) = \cos[j \arccos(t_i)], \quad \text{mit } j = 0, 1, 2 \quad (6.1)$$

## 6.1 DIE STANDARDVERSION VON FURM

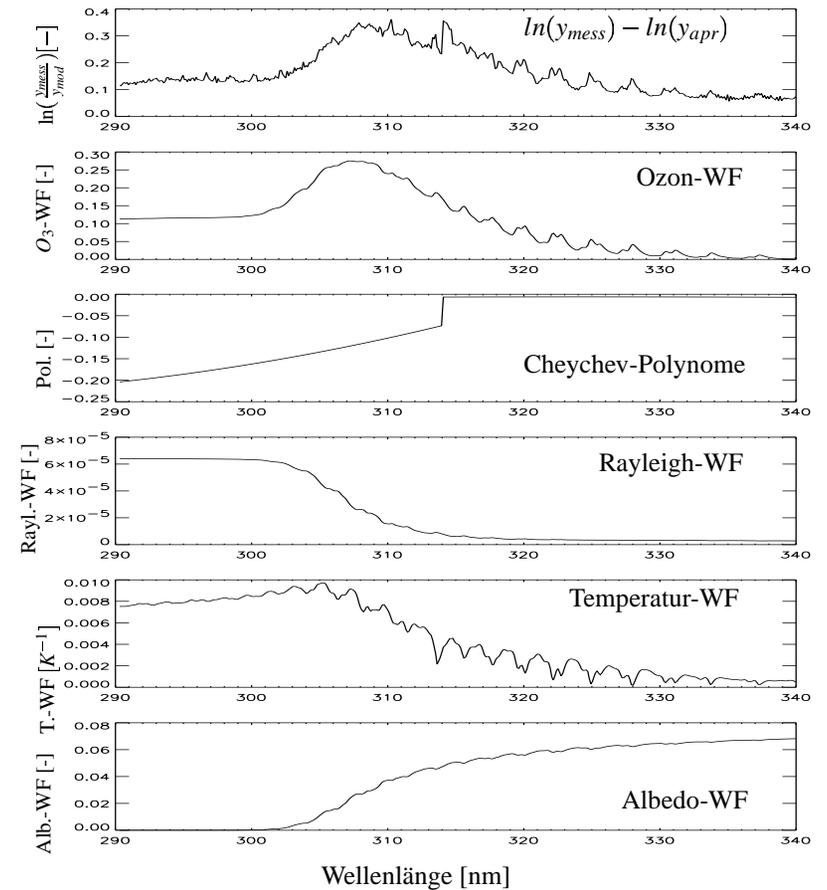


Abbildung 6.1: Im Minimierungsschritt des Inversionsalgorithmus vorgenommene Anpassung atmosphärischer Gewichtsfunktionen und Chebyshev-Polynomen zur Beschreibung der auftretenden Differenzen zwischen Klimatologie und Messung. *Oberstes Bild*: Abweichung zwischen Klimatologie und GOME-Messung, *2. Bild von oben*: Gesamt-Einfluss der Ozon-Gewichtsfunktionen, *3. Bild von oben*: Anpassung der Chebyshev-Polynome, *4. Bild von oben*: Einfluss des Luftdruckes (Rayleigh), *5. Bild von oben*: Einfluss der Temperatur-Gewichtsfunktionen, *unterstes Bild*: Einfluss der Albedo-Gewichtsfunktion

gegeben, dessen Wellenlängenabhängigkeit unter Verwendung der Koeffizienten  $t_i$  in das Intervall  $[-1, 1]$  transformiert wird

$$t_i = \frac{2\lambda_i - \lambda_{max} - \lambda_{min}}{\lambda_{max} - \lambda_{min}}. \quad (6.2)$$

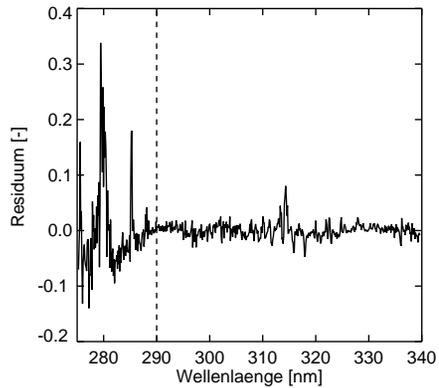


Abbildung 6.2: Differenzen zwischen den Logarithmen der gemessenen Strahlung und der Modellstrahlung nach Berücksichtigung aller Parameter. *Gestrichelte Linie*: Untere Grenze des in der Standard-FURM-Version verwendeten Spektralbereichs. (s. Abb. 1.1)

Die Berücksichtigung dieser breitbandigen Kalibrationsparameter in Kanal 1 und 2 dient im Wesentlichen der Beschreibung des an der Kanalgrenze auftretenden Sprunges, darüberhinausgehend erfüllt sie allerdings auch die Funktion einer allgemeinen breitbandigen Korrektur, wie sie beispielsweise aufgrund von Degradationseffekten erforderlich wird.

Ziel dieses Prozesses ist es, möglichst alle zwischen Klimatologie und Messung auftretenden spektralen Signaturen erklärbar zu machen, um somit eine korrekte Abschätzung der Ozonabsorption gewährleisten zu können. Demzufolge sollten die verbleibenden Differenzen zwischen Modell und Messung nach Anpassung der hier beschriebenen Größen minimal sein. Abbildung 6.2 zeigt ein solches **Residuum**, das heißt alle offenbar auch *nach* Kalibrationskorrektur verbleibenden spektralen Strukturen, die nicht zugeordnet werden konnten.

Offensichtlich gelingt es in dem von der FURM-Standardversion verwendeten Spektralbereich zwischen 290 und 340 nm eine recht gute Übereinstimmung mit relativen Abweichungen im Bereich von zumeist unter 5% zu erzielen, wobei auf die verbleibenden Strukturen am Anfang des zweiten Kanals im Hinblick auf troposphärische Untersuchungen in einem späteren Kapitel vertieft eingegangen wird. Versucht man jedoch das spektrale Fenster zu kleineren Wellenlängen hin auszudehnen, so treten hochfrequente Signaturen auf, die offensichtlich nicht anhand des dargestellten Verfahrens erklärbar sind. Besonders im Bereich der solaren Fraunhoferlinien bei 280 bzw. 285 nm werden Abweichungen von bis zu 35% beobachtet. Demzufolge beruhen diese Effekte entweder auf atmosphärischen Prozes-

sen, die nicht im Strahlungstransport-Modell implementiert sind (beispielsweise Emissionen), oder sie stellen vom Gerät generierte Artefakte aufgrund mangelnder Kalibration dar. Versucht man dennoch, diesen spektralen Bereich zur Berechnung von Ozon-Profilen im Rahmen des Standard-FURM-Verfahrens zu verwenden, so resultiert dies in unphysikalischen Strukturen des Profils (s. Abbildung 6.3).

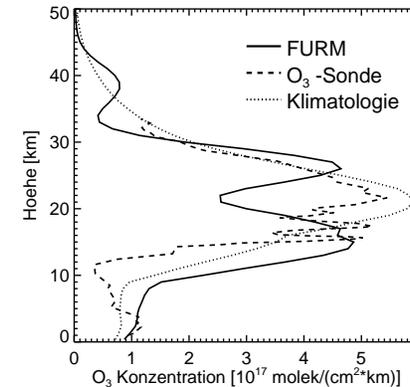


Abbildung 6.3: Ausgewertetes FURM-Profil (*durchgezogene Linie*) bei Verwendung des Standard-FURM-Algorithmus im Wellenlängenbereich 275 - 340 nm mit starken Abweichungen zum tatsächlichen Profil im Vergleich mit einer unabhängigen Ozonsondenmessung (*gestrichelt*) und dem A-priori-Profil (*gepunktet*).

Aus diesem Grunde wurde in der Standardversion von FURM auf die Verwendung dieses kurzwelligen Bereichs verzichtet und lediglich das spektrale Fenster zwischen 290 und 340 nm verwendet.

## 6.2 Konsequenzen für die Ozonprofilauswertung

Bereits bei der Charakterisierung des Inversionsverfahrens war wiederholt gezeigt worden, dass eine Expansion des Spektralfensters in den kurzwelligen Bereich einen deutlichen Informationsgewinn darstellen kann. Neben den Gewichtsfunktionen (s. Abbildung 3.1) und den Beitragsfunktionen (Abbildung 3.7) sind es in besonderer Weise die Averaging-Kernel-Matrizen, die wertvolle Hinweise zur Beurteilung einer Auswertung liefern können. Hierbei wurden bereits die Position der Maxima der Glättungsfunktionen als Indiz herangezogen (s. Abbildung 3.6), darüberhinaus vermitteln

die Averaging Kernel-Matrizen jedoch auch ein Gefühl für die Sensitivität eines Verfahrens.

So kann als weiterer dieser These stützender Indikator beispielsweise die Anzahl der Freiheitsgrade einer Messung untersucht werden, die in Kapitel 3.6.2 definiert worden waren. Je umfassender die Menge der Freiheitsgrade ist, die einer Messung entnommen werden kann, umso größer ist demzufolge ihr Informationsgehalt. In Abbildung 6.4 sind die Anzahl der Freiheitsgrade in Abhängigkeit der geographischen Breite für Profile gezeigt, die für das Jahr 1997 für zwei unterschiedliche Wellenlängenfenster beginnend bei 290 bzw. 275 nm berechnet wurden (je  $\sim 2900$  Profile). Es ist deutlich ersichtlich, dass eine Berücksichtigung kürzerer Wellenlängen in einem durchschnittlichen Informationsgewinn von rund 2 Freiheitsgraden pro Profil resultiert. Zudem erkennt man, dass den Spektren in den Tropen aufgrund des dort höher gelegenen Ozonmaximums weniger Information entnommen werden kann als in mittleren und hohen Breiten. Dies resultiert vornehmlich aus der Tatsache, dass von den Photonen aufgrund des in diesen Breiten vorherrschenden geringen Sonnenzenitwinkels nur sehr kurze atmosphärische Wege passiert werden, demzufolge nur eine moderate atmosphärische Sensitivität beobachtbar ist. Die in der Südhemisphäre ersichtlichen Abweichungen im Bereich zwischen  $10^\circ$  und  $-50^\circ$  Breite sind eine Folge der sogenannten »südatlantischen Anomalie«, die verstärkt im kurzwelligen Bereich für Störungen sorgt. Dieser Effekt beruht auf der Einwirkung zahlreicher hochenergetischer Partikel auf den Satelliten, die die Messungen durch elektrische Störungen behindern und zu unphysikalischen hochfrequenten Strukturen in den Spektren führen.

Dass diese zusätzliche Information aus einer gestiegenen Sensitivität in der oberen Stratosphäre resultiert, kann hierbei ebenfalls der Betrachtung der Averaging-Kernel-Matrizen entliehen werden. Die Summe der Zeilen dieser Matrizen dient hierbei als Indikator für die Sensitivität der Auswertung bzgl. Ozonkonzentrationen in unterschiedlichen Atmosphärenschichten. Werte größer als 1 indizieren demzufolge Höhenbereiche, in denen ein signifikanter Anteil des Auswertergebnisses auf Informationen basiert, die der Messung entnommen werden konnten (s. Abbildung 6.5). Wiederum zeigt sich eine deutlich erhöhte Sensibilität in der oberen Stratosphäre bei Verwendung kürzerer Wellenlängen. Die aus diesen Ausführungen folgernde mangelnde Sensitivität der Standard-FURM-Profile in der oberen Stra-

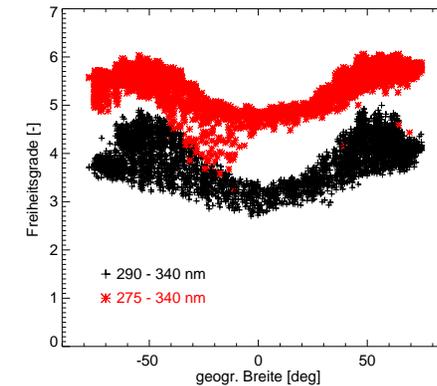


Abbildung 6.4: Anzahl der Freiheitsgrade aller FURM-Ozonprofile, die für das Jahr 1997 für zwei unterschiedliche Wellenlängenfenster berechnet wurden (je rund 2900 Profile).

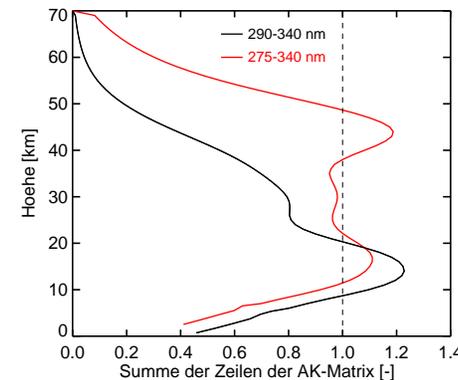


Abbildung 6.5: Summe der Zeilen der Averaging-Kernel-Matrix (AK-Matrix) als Funktion der Höhe für zwei unterschiedliche Wellenlängenbereiche. Werte größer als 1 indizieren eine erhöhte Sensitivität der Messung zum atmosphärischen Zustand.

tosphäre hat vornehmlich in solchen geographischen Gebieten Konsequenzen, in den die Ozonschicht am höchsten liegt: in den Tropen. Aus diesem Grunde ist es nicht erstaunlich, dass gerade in niedrigen Breiten im Allgemeinen eine Unterschätzung des atmosphärischen Ozongehalts in den Standard-FURM-Profilen beobachtet wurde (Bramstedt et al., 2002; Bracher et al., 2004).

Diese verbesserungswürdigen Ergebnisse lieferten somit in Kombination mit den hier gezeigten Sensitivitätsuntersuchungen den Ausschlag einer Modifikation der in FURM implementierten Kalibrationskorrektur, die es erlauben könnte, auch kürzerwellige Bereiche in die Auswertung einzubeziehen.

### 6.3 Kalibrationskorrekturen in den Tropen

Offenbar ist es zur Verwendung des kurzwelligen Spektralbereichs unabdingbar, neben einer breitbandigen Kalibrationskorrektur hochfrequente differentielle Artefakte auszugleichen.

Als Ursachen dieser Unzulänglichkeiten können hierbei verschiedene Prozesse angenommen werden. Zunächst basiert die **Streulichtkorrektur** der GOME-Spektren auf recht kruden Näherungen im Hinblick auf das Verhältnis zwischen in den direkten Sonnenspektren auftretendem Streulicht und solchem, welches in den rückgestreuten Radianzen beobachtbar ist, wie bereits in Abschnitt 4.2 eingehender geschildert wurde. Da eine unzureichende Streulichtkorrektur jedoch zur Folge hat, dass von den Detektoren einzelne Photonen registriert werden, die nicht der anvisierten Wellenlänge entsprechen, resultiert dieser Effekt in hochfrequenten in den Spektren ersichtlichen Signalen. Darüberhinaus verfügen die Diodenzeilen über einen **Dunkelstromanteil**, bei dem zwischen zwei unterschiedlichen Komponenten differenziert werden muss. Neben einer zeitlich weitgehend gleichbleibenden Dunkelstromkomponente, die konstruktionsbedingt bei dieser Detektorart auftritt (*fixed pattern readout noise*), ist ein über die Jahre linear ansteigender Dunkelstromanteil zu verzeichnen, der als Kriech-, oder Leckstromanteil bezeichnet wird (*leakage current*) (Dehn, 2002).

Schließlich treten in diesem Spektralbereich auch Emissionen im Bereich um 285 nm auf, die derartige Strukturen erklärbar machen könnten.

Unabhängig davon, welche exakte physikalische Ursache jedoch für die beobachtbaren Strukturen verantwortlich ist, erscheint es sinnvoll zunächst eine Modellvorstellung der Kalibrationsmängel zu entwickeln.

Im *Idealfall* einer perfekt kalibrierten Messung der GOME-Spektren wäre die von GOME detektierte sonnennormierte Strahlung  $y_{mess}(\lambda)$  direkt proportional zum Verhältnis von tatsächlicher atmosphärischer rückgestreuter Radianz  $\mathbf{R}_{atm}(\lambda)$  zu Irradianz  $\mathbf{Irr}$ , lediglich kalibriert durch die Standardkalibrationsfunktion des Instrumentes  $SCF$  (*standard calibration function*), die in den *gdp*-Daten implementiert ist

$$y_{mess}(\lambda) = SCF(\lambda) \frac{\mathbf{R}_{atm}(\lambda)}{\mathbf{Irr}(\lambda)}. \quad (6.3)$$

Demgegenüber kann bei einer *realen* Messung davon ausgegangen werden, dass die detektierten Spektren vom Instrument generierte multiplikative und

additive Artefakte ( $m(\lambda)$  bzw.  $a$ ) aufweisen, denen keine atmosphärische Ursache oder zumindest keine für die Profilauswertung relevanten Ursache zugeordnet werden kann

$$y_{mess}(\lambda) = SCF(\lambda)(1 + m(\lambda)) \frac{[\mathbf{R}_{atm}(\lambda) + a]}{\mathbf{Irr}(\lambda)}. \quad (6.4)$$

Die multiplikativen Kalibrationsmängel  $m(\lambda)$  können hierbei als breitbandige Effekte interpretiert werden, die auf der Basis von Polynomen korrigiert werden können. Sie basieren im Wesentlichen auf Degradationseffekten der optischen Komponenten von GOME. Demgegenüber definieren die additiven Kalibrationsfehler  $a$  differentielle Signale, deren Behebung eingehendere Betrachtungen erfordert. Die Vermutung, dass diese additiven Strukturen hierbei den rückgestreuten Radianzen zuzuordnen sind, muss hierbei zunächst als bloße Modellannahme interpretiert werden. Sie wurde auf Basis der Tatsache getroffen, dass die Radianzen eine im Gegensatz zu den Irradianzen weitaus geringere Intensität aufweisen, wodurch Streulicht und Dunkelstromeffekte ungleich stärkere Konsequenzen nach sich ziehen. Darüberhinaus basieren diverse Kalibrationskorrekturen des GOME-Datenprozessors (*gdp*) auf Untersuchungen der Sonnenspektren, während die simultane Anwendung dieser Kalibrationskorrekturen auf die rückgestreuten Radianzen nicht unumstritten ist. Geht man demzufolge davon aus, dass im GOME-Dataprocessor eine zumindest annähernd korrekte Sonnenspektrenkalibration angewendet wurde, so erscheint es sinnvoll, eventuelle Kalibrationsmängel zunächst explizit in den rückgestreuten Radianzen zu vermuten.

Vernachlässigt man in einem ersten Schritt multiplikative Effekte ( $m(\lambda) = 0$ ), so resultiert der obige Ansatz in der Vermutung, dass die beobachtbaren additiven Strukturen proportional zum Kehrwert der Irradianz, der (**inversen Irradianz**), sind

$$\epsilon_{add} \sim \frac{a}{\mathbf{Irr}(\lambda)}. \quad (6.5)$$

Ein Vergleich zwischen einem Modellspektrum, welches unter Berücksichtigung von Rotations-Raman-Streuung berechnet wurde, mit der von GOME gemessenen sonnennormierten Strahlung stützt diese These (s. Abbildung 6.6).

Vergleicht man die Differenz zwischen Modell und Messung, so sollte diese gemäß obiger Vermutung eine Proportionalität zum Inversen der Irradianz

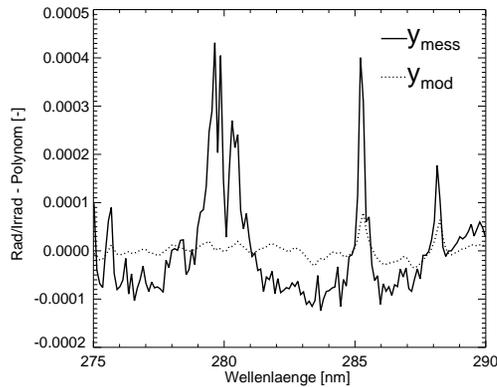


Abbildung 6.6: Sonnennormierte von GOME gemessene Strahlung im Vergleich mit modellierter Strahlung, in der Rotation-Raman-Streuung berücksichtigt ist (beide Spektren nach Abzug eines Polynoms)

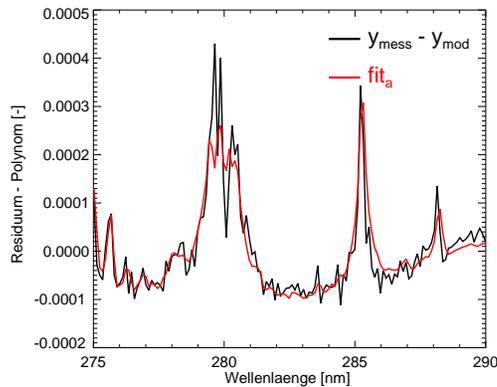


Abbildung 6.7: Abweichung zwischen Modell und Messung im Vergleich zur skalierten inversen Irradianz (alles nach Abzug eines Polynoms)

aufweisen (s. Abbildung 6.7). Demzufolge erscheint es sinnvoll, die inverse Irradianz als eine **Gewichtsfunktion der additiven Korrektur** zu interpretieren, welche zur Verwendung dieses Spektralbereichs geeignet skaliert werden muss.

Hierzu ist im FURM-Algorithmus eine sogenannte *Prefit*-Korrektur implementiert worden, die vor der eigentlichen Ozonprofilberechnung angewendet wird. In dem zu diesem Zwecke verwendeten Spektralbereich zwischen 275 und 290 nm wird zunächst die Differenz zwischen gemessenen und modellierten Spektren, nach Abzug eines Polynoms zweiter Ordnung, durch Skalierung der inversen Irradianz minimiert. Im Gegensatz zum sons-

tigen Programmablauf wird hierbei jedoch nicht der Logarithmus der Strahlung verwendet, sondern eine Korrektur der direkten Spektren vorgenommen. Darüberhinaus wird ein Ozoneigenvektor berücksichtigt, wodurch vermieden wird, dass eventuelle Spektralstrukturen anhand der Dunkelstromkorrektur beseitigt werden, deren eigentliche Ursache auf Ozonabsorption zurückzuführen ist.

Im Anschluss an diesen differentiellen Fit wird als breitbandige Kalibrationskorrektur nunmehr ein Polynom zweiter Ordnung im Bereich zwischen 275 und 300 nm angepasst. Nachdem die für die Ozonprofilauswertung verwendbaren Spektren nun bereits vor der eigentlichen Profilberechnung im kurzwelligen Bereich zwischen 275 und 300 nm sowohl hinsichtlich hochfrequenter Strukturen als auch unter Beseitigung breitbandiger Effekte korrigiert wurden, erübrigt es sich nunmehr, darüberhinausgehende Kalibrationskorrekturen während der eigentlichen Ozonprofilauswertung in diesem Spektralbereich vorzunehmen. Im Gegensatz zur bisherigen Standardversion von FURM, bei der im verwendeten Wellenlängenfenster zwischen 290 und 340 nm jeweils ein Chebyshev-Polynom in Kanal 1 bzw. 2 berücksichtigt wurde, erfordert es die modifizierte Kalibrationskorrektur nunmehr lediglich Chebyshev-Polynome im längerwelligen Spektralbereich ab 300 nm neben den Ozoneigenvektoren und den übrigen atmosphärischen Gewichtsfunktionen anzupassen. Dieser Umstand soll dazu beitragen, eventuelle Korrelationen zwischen atmosphärischen Strukturen und breitbandigen Kalibrationskorrekturen zu unterbinden, welche besonders im kurzwelligen Bereich aufgrund der dort vorherrschenden geringen differentiellen Struktur der Ozonabsorptionsmerkmale und der übrigen atmosphärischen Parameter leicht zu unphysikalischen Profilstrukturen führen kann.

Abbildung 6.8 zeigt ein für niedrige Breiten typisches Beispiel einer differentiellen Dunkelstromkorrektur. Man erkennt deutlich, dass der Einfluss des Ozons (dargestellt durch den ersten Ozoneigenvektor) vornehmlich in breitbandigen Strukturen resultiert, so dass die Gefahr einer Beseitigung von Ozonstrukturen anhand der hier beschriebenen Dunkelstromkorrektur praktisch nicht gegeben ist. Die im Residuum nach Durchführung dieser Kalibrationskorrektur verbleibenden unvermeidlichen hochfrequenten Restartefakte haben praktisch keinen Einfluss auf die Ozonprofilauswertung, da Ozon in diesem Spektralbereich derart geringe differentielle Strukturen aufweist, dass keine Korrelation zu befürchten ist. Nichtsdestotrotz wurde ne-

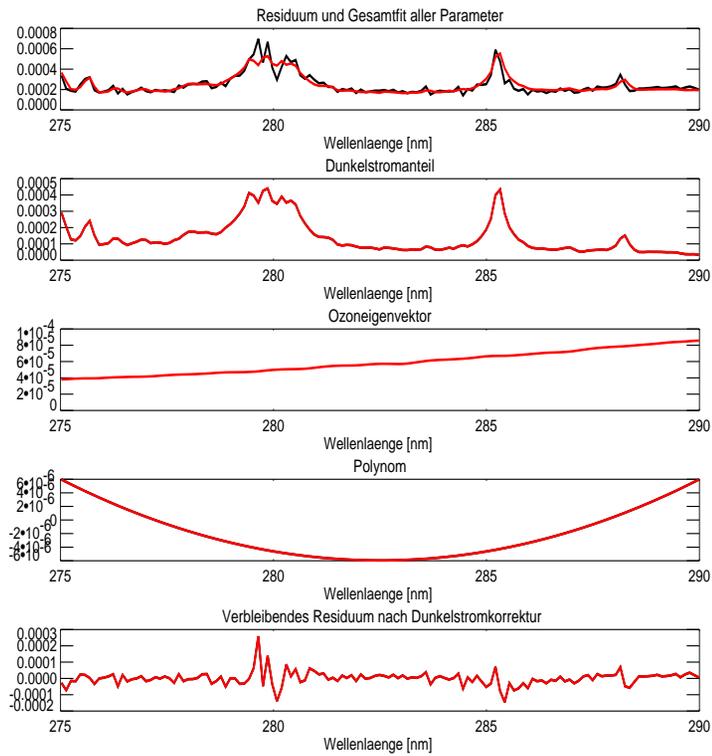


Abbildung 6.8: *oben*: Residuum zwischen gemessener und modellierter Strahlung (schwarz) und Gesamtfit aller Parameter (rot), *2. von oben*: additive Dunkelstromkorrektur, *3. von oben*: Ozoneigenvektor, *4. von oben*: Polynom, *unten*: verbleibende Differenzen nach Anpassung Korrektur

ben der eigentlichen Dunkelstromkorrektur auch ein Algorithmus im *Profit*-Teil implementiert, welcher in der Lage ist, derartige in diesem Spektralbereich auftretende Peaks zu beseitigen. Tests haben jedoch gezeigt, dass der Einfluss dieser Peaks auf die Ozonprofilauswertung praktisch äußerst gering ist.

Abbildung 6.9 und Abbildung 6.10 zeigen einen Vergleich der so in den Tropen berechneten Profile mit unabhängigen HALOE-Profilen und Profilen, welche mit der bisherigen Standardversion von FURM berechnet wurden (FURM V5.0) (aus (Bramstedt et al., 2002)) für das Jahr 1998 (aus (Tellmann et al., 2004)). Die besonders in der Stratosphäre erzielte Verbesserung

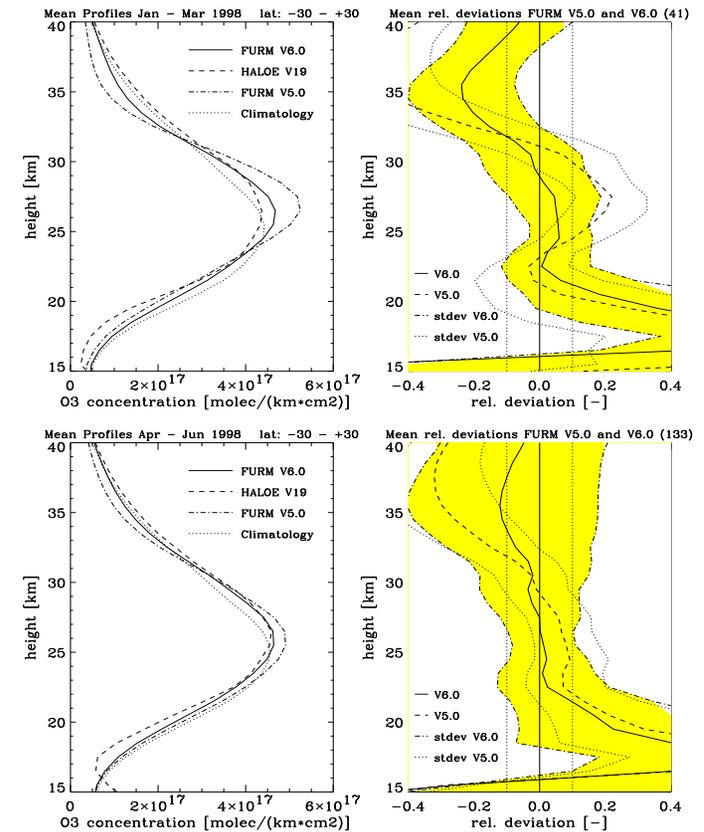


Abbildung 6.9: Vergleich zwischen FURM-O<sub>3</sub>-Profilen für Januar 1998 - März 1998 (*oben*) und April 1998 - Juni 1998 (*unten*). *Links*: Mittlere Profile mit Dunkelstromkorrektur (durchgezogen) und FURM V5.0 (gestrichelt), HALOE und Fortuin-Kelder-Klimatologie. *Rechts*: Mittlere relative Abweichung zwischen FURM und HALOE (mit Dunkelstromkorrektur (durchgezogene Linie), FURM V.50 (gestrichelte Linie)); schattierter Bereich: Standardabweichung der mittleren rel. Abweichung mit Dunkelstromkorrektur.

der Ozonprofile ist in allen Fällen signifikant.

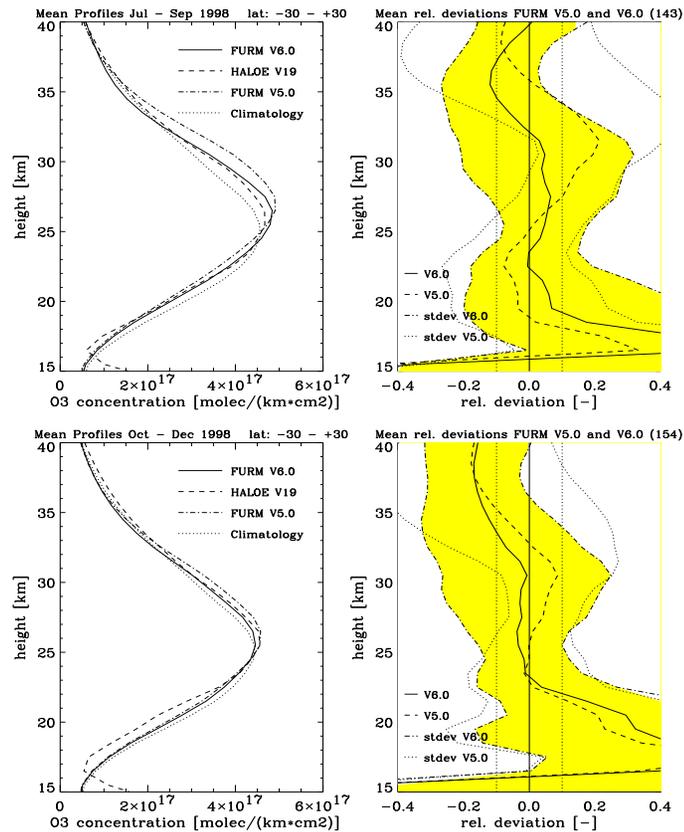


Abbildung 6.10: : Vergleich zwischen FURM- $O_3$ -Profilen für Juli 1998 - September 1998 (*oben*) und Oktober 1998 - Dezember 1998 (*unten*). *Links*: Mittlere Profile mit Dunkelstromkorrektur (durchgezogen) und FURM V5.0 (gestrichelt), HALOE und Fortuin-Kelder-Klimatologie. *Rechts*: Mittlere relative Abweichung zwischen FURM und HALOE (mit Dunkelstromkorrektur (durchgezogene Linie), FURM V.5.0 (gestrichelte Linie)); schattierter Bereich: Standardabweichung der mittleren rel. Abweichung mit Dunkelstromkorrektur.

## 6.4 Grenzen der Dunkelstromkorrektur

Zur Anwendung der im vorigen Kapitel beschriebenen Dunkelstromkorrektur auf höhere Breiten ist es zunächst erforderlich zu untersuchen, inwiefern

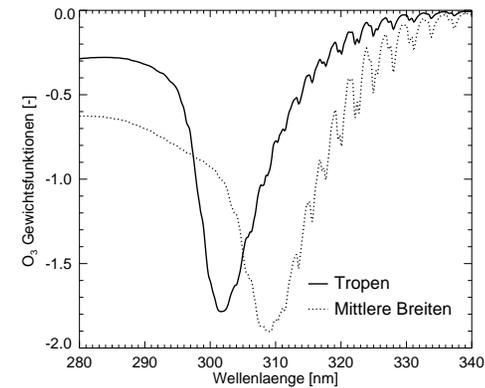


Abbildung 6.11: Ozongewichtsfunktionen für mittlere Breiten (*gepunktete Linie*) und Tropen (*durchgezogene Linie*) als Funktion der Wellenlänge

sich dieser geographische Bereich hinsichtlich seiner atmosphärischen Gegebenheiten von tropischen Breiten unterscheidet. Die Tatsache, dass die Höhe des Ozonmaximums mit zunehmender Entfernung vom Äquator abnimmt, hat zur Konsequenz, dass die Strahlung erst in tieferen Atmosphärenschichten absorbiert wird. Da diese Höhenbereiche jedoch sensitiv sind für Photonen geringerer Frequenz, resultiert dieser Umstand in einer Verschiebung der Ozonabsorptionsstrukturen zu größeren Wellenlängen (s. Abbildung 6.11), was gleichbedeutend ist mit der Aussage, dass die differentielle Absorptionsstruktur von Ozon unterhalb von  $300 \text{ nm}$  äußerst gering ist. Darüberhinaus zeigen auch die übrigen in FURM implementierten Atmosphärenparameter ein analoges Verhalten wie bereits in Abbildung 3.3 gezeigt wurde.

Wendet man die für die Tropen entwickelte Dunkelstromkorrektur nun auf andere geographische Gebiete an, so zeigt sich besonders in höheren Breiten eine deutlich stratosphärische Überschätzung des Ozons (Bramstedt et al., 2002; Bracher et al., 2004). Die Ursachen für dieses Verhalten sind evident und physikalisch leicht interpretierbar. Aufgrund der geringen differentiellen Struktur der Ozoneigenvektoren korrelieren sie stark mit der breitbandigen Kalibrationskorrektur des FURM-Algorithmus und übernehmen demzufolge Strukturen, deren eigentliche physikalische Ursache in der unzulänglichen Kalibration des Instrumentes begründet liegt. Abbildung 6.12 zeigt die Abweichungen zwischen SAGE- und GOME-Profilen, welche unter Anwendung der beschriebenen Dunkelstromkorrektur für das Jahr 2003

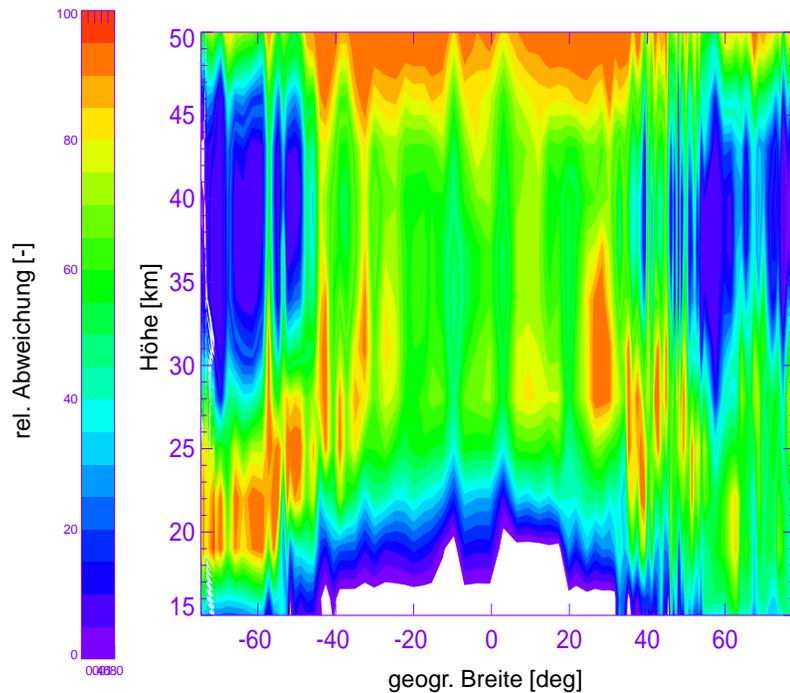


Abbildung 6.12: Relative Abweichungen (definiert als  $2 \cdot (\text{SAGE} - \text{GOME}) / (\text{SAGE} + \text{GOME})$ ) zwischen SAGE II-Ozonprofilen und FURM-Ozonprofilen, die unter Anwendung der Dunkelstromkorrektur für alle Kollokationen des Jahres 2003 berechnet wurden als Funktion der geographischen Breite und Höhe.

berechnet wurden.

Da die Degradation der optischen Komponenten von GOME zu diesem Zeitpunkt schon stark fortgeschritten war, sollten auch die zur Kalibrationskorrektur verwendeten Chebychev-Polynome in diesem Jahr bereits sehr ausgeprägt sein. Offenbar übernehmen jedoch die Ozoneigenvektoren aufgrund der Korrelation einen Teil dieses breitbandigen Effektes, demzufolge sie im kurzwelligen und somit stratosphärisch sensitiven Bereich größer sind, als physikalisch begründbar ist. Diese Überschätzung der Ozonabsorption in größeren Höhenbereichen ist somit umso signifikanter, je geringer das Ozonmaximum ist, bzw., je weiter man vom Äquator entfernt ist.

Eine korrekte Ozonprofilauswertung in höheren Breiten erfordert demnach nicht nur eine differentielle Kalibrationskorrektur, sondern darüberhinausgehend auch eine Modifikation der breitbandigen Kalibrationsparameter.

Diese Überlegungen hatten zur Folge, dass eine zweite weiterführende Kalibrationskorrektur entwickelt wurde, die nunmehr im Gegensatz zu dem hier vorgestellten Ansatz nicht mehr lediglich auf einen bestimmten Breitenbereich beschränkt ist, sondern auf höhere Breiten bzw. global angewendet werden kann. Dieser zweite Kalibrationsmodifikation wird im folgenden Kapitel beschrieben.

## 6.5 Globale Kalibrationskorrekturen

Die im vorherigen Abschnitt beschriebene Problematik hat verdeutlicht, dass es zur Verwendung des kurzwelligen Spektralbereiches für die Ozonprofilauswertung in höheren Breiten unumgänglich ist, eine modifizierte breitbandige Kalibrationskorrektur zu entwickeln. Die Ursachen der niederfrequenten Kalibrationsunzulänglichkeiten sind hierbei vornehmlich auf eine Degradation der optischen Komponenten von GOME zurückzuführen. Dies hat zur Konsequenz, dass eine Behebung der Mängel demzufolge als *zeitabhängige* Funktion definiert werden muss. Da als Messgröße in der Profilauswertung die sonnennormierte Strahlung Verwendung findet, erfordert eine derartige Korrektur darüberhinaus eine adäquate Beschreibung von Kalibrationsmängeln, die sich bei Betrachtung des Verhältnisses von rückgestreuter Strahlung zu direkter Irradianz nicht herauskürzen. Dieser Umstand verdeutlicht, dass es nicht ausreichend sein kann, eine Kalibrationskorrektur der Sonnenirradianz vorzunehmen, sondern dass es vielmehr notwendig ist, auch rückgestreute Radianzen zu kalibrieren, oder vorzugsweise direkt eine Verbesserung der sonnennormierten Strahlung anzustreben.

Aufgrund der Tatsache, dass die Irradianzen bei nicht zu stark variierender Sonnenaktivität in guter Näherung als konstant angesehen werden können, ist es möglich, eine zeitlich fortschreitende Degradation der Sonnenspektren durch vergleichende Beobachtungen anhand von Zeitreihen zu korrigieren. Eine Veränderung der solaren Aktivität im Bereich zwischen 225 und 400 nm zeigt sich im Wesentlichen anhand des sogenannten MG II-Indexes, das heisst durch eine starke Intensitätsänderung vornehmlich in

den solaren Fraunhoferlinien (Weber et al., 1998; Weber, 1999). Bis zum Jahre 1999 ist die solare Aktivität jedoch zunächst recht moderat, erst im Jahre 2000 nimmt sie zu und resultiert somit in Problemen, wenn man ausschließlich die Irradianzen zur Kalibrationskorrektur heranziehen will. Die Methodik der Verwendung der Sonnenspektren als Kalibrationsquelle, die beispielsweise im GOME-Data Processor Anwendung findet, ist somit nicht unumstritten und kann zudem nicht in analoger Weise im Falle der rückgestreuten Radianzen benutzt werden, da diese selbstverständlich stets eine Funktion des jeweiligen atmosphärischen Szenarios darstellen.

Demzufolge kann eine adäquate Kalibrationskorrektur, in der sowohl Radianzen als auch Irradianzen Berücksichtigung finden, lediglich auf Basis *statistischer Auswertungen* geschehen. Nur eine hinreichend große Anzahl von Vergleichen der von GOME gemessenen Spektren mit denen eines anderen Instrumentes erlaubt es schließlich, Aussagen darüber zu treffen, welche beobachteten Unterschiede instrumentenbedingte Artefakte darstellen, und welche atmosphärischer Natur sind.

Dies würde es idealerweise erfordern, ein anderes hinreichend validiertes Satelliteninstrument zu finden, welches ebenfalls in Nadirbeobachtungsgeometrie in Analogie zu GOME sonnennormierte Spektren misst, und hierbei darüberhinausgehend eine möglichst große Anzahl von Kollokationen zu GOME aufweist. Da Satelliteninstrumente, die diesen Kriterien genügen, jedoch rar sind, wird im Rahmen dieser Arbeit ein hiervon abweichender Weg beschritten.

Man bedient sich hierbei eines weiteren ebenfalls Ozon messenden Instrumentes, welches über einen möglichst großen Zeitraum zahlreiche zu GOME kollokierte Ozonverteilungen gemessen hat, und verwendet das Strahlungsransportmodell GOMETRAN, um anhand dieser Ozonprofile sonnennormierte Spektren zu berechnen. Da eine Kalibrationskorrektur im kurzweligen Spektralbereich angestrebt wird, ist es bei der Auswahl der Vergleichsprofilen entscheidend, ein stratosphärisch sensitives Messgerät auszuwählen. Hierbei bietet sich aufgrund seiner hinreichenden Validierung das auf dem Satelliten *UARS* befindliche Okkultationsinstrument HALOE an, welches in Abschnitt 4.1.1 beschrieben wurde. Dies bietet darüberhinausgehend den Vorteil, dass HALOE zudem weitere meteorologische Daten wie Temperatur- und Druckverteilungen zur Verfügung stellt, welche ebenfalls in der Strahlungstransportrechnung Verwendung finden können.

Zur Gewährleistung einer möglichst hohen Konsistenz erfolgte die Berechnung der Modellozondaten aus diesem Grunde unter Verwendung des jeweiligen Druck- und Temperaturprofils der HALOE-Messungen. Somit wird beispielsweise gewährleistet, dass die Temperaturabhängigkeit der Ozonwirkungsquerschnitte dem betrachteten Atmosphärenszenario angepasst ist. Zwei Messungen werden hierbei als kollokiert angesehen, wenn sie inner-

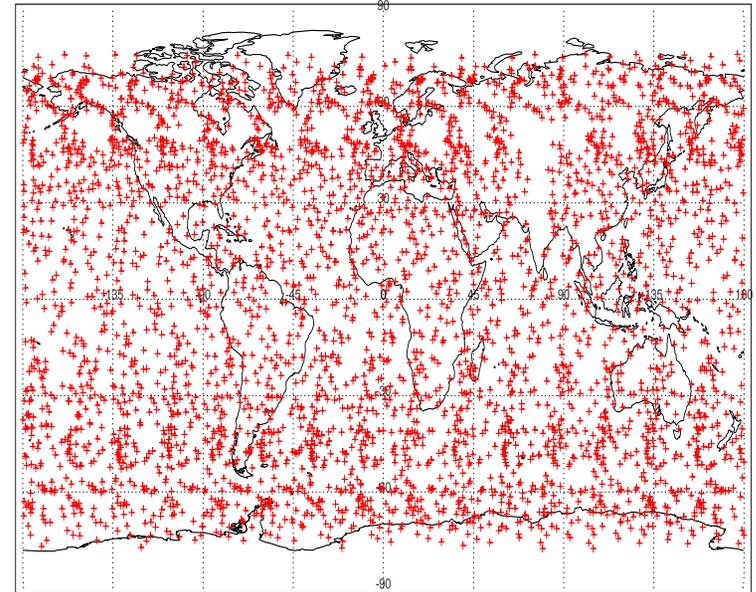


Abbildung 6.13: Geographische Position der Kollokationen zwischen HALOE und GOME (*rote Kreuze*), die zur Berechnung der Residuen des Jahres 1997 herangezogen wurden (2574 Kollokationen).

halb eines Zeitraumes von weniger als 24 Stunden vorgenommen wurden und eine maximale Entfernung von 160 km aufweisen. Aufgrund der GOME-Pixelgröße von  $320 \times 40 \text{ km}^2$  gewährleistet diese Definition, dass der Tangentialpunkt der HALOE-Messung zumeist innerhalb des GOME-Pixels liegt. Abbildung 6.13 demonstriert die geographische Verteilung der verwendeten Kollokationen anhand des repräsentativen Beispieljahres 1997. Eine genaue Statistik der Kollokationen ist in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Tabelle 6.1: Anzahl der Kollokationen zwischen HALOE und GOME, die bei der Berechnung der Residuen berücksichtigt wurden. Neben der Gesamtzahl der Kollokationen sind die Pixel differenziert nach geographischer Breite, Sonnenzenitwinkel (SZA) bzw. Bewölkungsgrad.

	Jahr							
	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
gesamt	2416	2574	2431	2612	2284	1583	1541	889
Breite								
-90/-60	269	292	281	193	202	167	179	98
-60/-30	593	640	561	705	588	387	383	124
-30/0	312	422	375	462	369	193	301	143
0/30	385	506	570	510	451	381	325	156
30/60	632	794	841	820	608	398	418	284
60/90	225	437	355	514	500	363	271	214
SZA								
0/30	497	521	549	592	434	305	336	130
30/60	1038	1496	1404	1412	1255	860	892	519
60/90	882	1074	1028	1200	1029	724	694	370
Bew.-grad								
0.0/0.2	1310	1818	1726	1714	1540	994	1030	561
0.2/0.4	511	628	554	686	576	428	398	218
0.4/0.6	228	257	279	285	219	171	167	93
0.6/0.8	107	138	136	174	124	96	102	56
0.8/1.0	260	250	285	345	259	200	180	91

Eine derartig umfassende Auswertung der anhand dieser Modellspektren berechneten Abweichungen zu GOME erlaubt es schließlich, genauere Untersuchungen der beobachteten Residuen zu unternehmen.

Als Wellenlängenbereich wurde hierfür aufgrund unterschiedlicher Überlegungen das zur Profilauswertung zukünftig anvisierte Spektralfenster zwischen 275 und 300 nm ausgewählt, wobei die bislang verwendeten Radianzmessungen zwischen 290 und 340 nm nunmehr insgesamt auf den Bereich zwischen 275 – 340 nm ausgedehnt werden sollen. Zunächst weist Ozon

in diesem kurzwelligen Bereich eine lediglich sehr schwache differentielle Absorptionsstruktur auf, wodurch die Gefahr sehr gering ist, anhand dieser Kalibrationskorrektur eventuelle zwischen GOME und HALOE auftretende Differenzen in den Ozonprofilen zu beseitigen. Zu größeren Wellenlängen hin variieren die  $O_3$ -Absorptionsquerschnitte über mehrere Größenordnungen, wodurch geringe Ozonunterschiede beider Messinstrumente signifikante Strukturen in den Residuen zur Folge haben könnten. Darüber hinaus kann auch den übrigen in FURM berücksichtigten Atmosphärenparametern erst im längerwelligen Bereich oberhalb von 300 nm ein relevanter Einfluss auf die Ozonprofilauswertung zugesprochen werden (vergleiche Abbildung 3.3), so dass auch hier eventuelle Unterschiede zwischen den von GOME und HALOE gemessenen Szenarien keine erwähnenswerten Konsequenzen haben. Ein letzter nicht zu vernachlässigender Grund liegt schließlich in der Tatsache begründet, dass auch Wolken erst mit zunehmender Wellenlänge relevanten Einfluss auf die Profilauswertung ausüben. Unterschiede zwischen GOME und HALOE aufgrund variierender Bewölkung werden demzufolge dadurch vermieden, dass kurzwelliges Licht hierbei meist nicht tief genug in die Atmosphäre vordringt, um von Abweichungen in der Wolkenbedeckung beeinflusst zu sein.

In Abbildung 6.14 sind die jeweils über ein Jahr gemittelten Residuen als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Zur genaueren Analyse sind diese Residuen im Anhang B nochmals vereinzelt mit ihren entsprechenden Standardabweichungen aufgeführt. Während in den Jahren 1996 bis 1999 ein deutlicher breitbandiger Anstieg der Differenzen zwischen HALOE und GOME zu verzeichnen ist, der mit abnehmender Wellenlänge im Laufe der Jahre anwächst, weichen im Besonderen die Jahre 2001 und 2002 von dieser Tendenz deutlich ab, während im Jahre 2003 eine Fortführung des vorherigen Trends beobachtet werden kann. Dies ist vornehmlich eine Konsequenz des sogenannten *Pointing*-Problems von GOME, welches in den Jahren 2001 und 2002 für erhebliche Schwierigkeiten sorgte. Als Folge von Steuerungsproblemen des Satelliten war es vorübergehend nicht möglich, die Sonne exakt zu fokussieren, so dass der Eintrittsspalt von GOME nur teilweise oder nahezu gar nicht von der anvisierten Sonne ausgeleuchtet wurde. Als Konsequenz hiervon stehen innerhalb des betrachteten Zeitraumes nur vereinzelt Sonnenspektren zur Verfügung. Obwohl eine nachträgliche manuelle Extraktion der zunächst nicht in den *lvI*-Daten verwendeten

Sonnenspektren vorgenommen wurde, kann innerhalb dieser Periode keine volle Funktionalität des Instrumentes erwartet werden, demzufolge die innerhalb dieses Zeitraumes ausgewerteten Residuen unter Vorbehalt verwendet werden sollten. Berücksichtigt man diesen Umstand, so zeigen die dar-

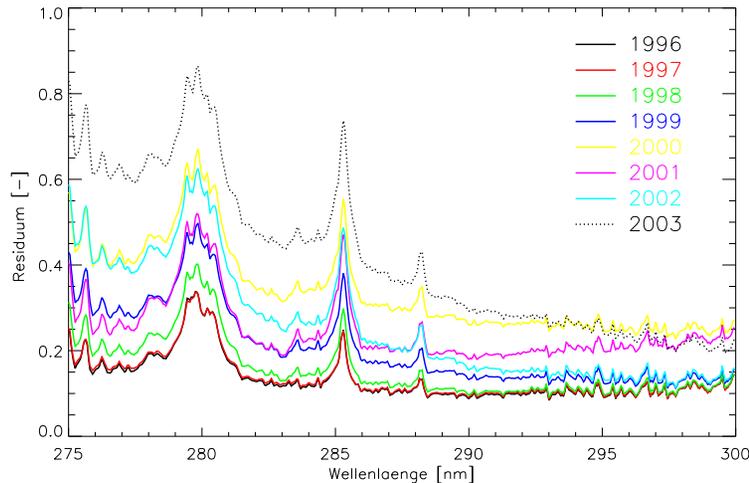


Abbildung 6.14: Jeweils über ein Jahr gemittelte Residuen aller zwischen GOME und HALOE betrachteten Kollokationen für die Jahre 1996-2003.

gestellten Residuen jedoch deutlich die Folgen der fortschreitenden Degradation des Instrumentes, welche in diesem Spektralfenster als das vorherrschende Kalibrationsproblem angesehen werden muss. Die zunehmende Erblindung der optischen Komponenten aufgrund der Einwirkung harter UV-Strahlung resultiert in einem mit abnehmender Wellenlänge der Strahlung zunehmenden breitbandigen Anstieg der Differenzen zwischen GOME und HALOE. Die Spiegel zeigen im Laufe der Zeit eine abnehmende Sensitivität gegenüber der zu messenden Strahlung, so dass die registrierte Intensität entsprechend geringer wird. Neben der beschriebenen Erblindung der Spiegel kann hier als weitere eventuelle Ursache auch eine mögliche Kontamination der Spiegeloberflächen erwogen werden. Eine zusätzliche auf der Spiegeloberfläche befindliche Schicht könnte neben Absorptionsstrukturen

auch Interferenzen zur Folge haben. Derartige Überlegungen sind jedoch immer noch spekulativer Natur.

Gleichzeitig treten starke differentielle Unterschiede zwischen den Spektren beider Messinstrumente zutage, welche besonders in den bei 280, 285 nm und 288 nm befindlichen Fraunhofer-Strukturen deutlich ausgeprägt sind und in den Tropen Anlass zu der bereits beschriebenen Dunkelstromkorrektur lieferten. Da in den verwendeten Modellspektren der Ring-Effekt selbstverständlich berücksichtigt wurde, können diese Strukturen nicht anhand desselben erklärt werden. Ihre tatsächliche Ursache ist nicht im Einzelnen vollständig geklärt. Neben Kalibrationsunzulänglichkeiten muss hier sicherlich auch die Tatsache in die Überlegungen einbezogen werden, dass hier zum Vergleich *Modell*daten herangezogen wurden. Diese sind somit einerseits nicht sensitiv auf Änderungen der solaren Aktivität, andererseits sind im Strahlungstransportmodell nicht alle möglichen, in diesem Spektralbereich auftretenden Atmosphäreneigenschaften vollständig berücksichtigt. Zu nennen sind hier sicherlich vornehmlich Emissionen, deren Auftreten besonders im Bereich zwischen 280 und 285 nm wiederholt beobachtet wurde. Relevant für die Korrektur solch spektraler Strukturen ist jedoch zunächst die Frage, wie stark variabel ein derartiger Effekt ist. Zeigt eine statistische Auswertung der Abweichungen wie in unserem Fall, dass die beobachtbaren Differenzen keine allzu dynamisch variierenden Veränderungen auf kurzfristigen Zeitskalen aufweisen, so erscheint es sinnvoll, eine Korrektur anhand statistischer Auswertungen vorzunehmen.

Betrachtet man die Stabilität der Unterschiede, welche durch die Untersuchung der Standardabweichungen der jeweiligen Residuen ermittelt werden kann, so erscheint es aufgrund der relativ geringen Variabilität der spektralen Muster durchaus legitim, derartige Strukturen vereinfachend als instrumentelle oder »atmosphärische« Artefakte zu betrachten, wenngleich man nicht vergessen sollte, dass auch durchaus reale atmosphärische Prozesse hierfür in Erwägung gezogen werden müssen. Eine Korrektur kann somit anhand einer Skalierung der dargestellten Residuen angestrebt werden. Die Betrachtung der Standardabweichung der jeweiligen Residuen (s. Anhang B) lassen dieses Vorgehen als durchaus vernünftig erscheinen.

Hierbei wird dergestalt vorgegangen, dass das entsprechende Residuum neben einem Ozoneigenvektor und eventuellen weiteren atmosphärischen Parametern in einem *vor* der eigentlichen Ozonprofilauswertung stattfindenden-

den *Prefit*-Programmteil angepasst wird. Auf eine darüberhinausgehende breitbandige Kalibrationskorrektur unterhalb von 300 nm wird hierbei und im nachfolgenden iterativen Programmablauf verzichtet, so dass die grundlegende Form der breitbandigen Kalibrationskorrektur durch das verwendete Residuum im Wesentlichen vorgegeben ist und nur eine individuelle Skalierung an das jeweilige Szenario vorgenommen wird. Hierbei wurde auch untersucht, ob es sinnvoll ist, die verwendeten Residuen für einzelne geographische Breitengradbereiche separat zu extrahieren und zur Verfügung zu stellen. Es zeigte sich jedoch, dass eine derartige Differenzierung keine erkennbaren Konsequenzen für die Ozonprofilauswertung mit sich brachte. Aus statistischen Überlegungen heraus wurde daraufhin keine derartige Unterscheidung vorgenommen.

Der Verzicht auf eine Kalibrationskorrektur anhand der bisher verwendeten Chebychev-Polynome hilft im kurzwelligen Bereich Korrelationen zwischen den differentiell schwach ausgeprägten Ozoneigenvektoren und instrumentellen Artefakten zu vermeiden.

Eine Untersuchung der anhand dieses Vorgehens berechneten Ozonprofile ist in Abbildung 6.15 wiederum im Vergleich mit SAGE II-Ozonprofilen dargestellt. Es zeigt sich, dass die im stratosphärischen Bereich beobachtbaren Unterschiede zumeist unterhalb von 15-20 % liegen, wobei die starke Unterschätzung des Ozons in der oberen Stratosphäre der Südhemisphäre besonders augenfällig ist. Sie ist im Wesentlichen wiederum eine Konsequenz der *Südatlantischen Anomalie*, wird darüberhinaus jedoch auch bei Pixeln außerhalb dieser longitudinalen Region beobachtet. Die verzeichneten starken Differenzen sind eine Folge der in den gemessenen Spektren wiederholt auftretenden hochfrequenten Strukturen, welche stark vom mittleren Residuum abweichen, und demnach durch die Verwendung der dargestellten Residuen nicht adäquat korrigiert werden können. Um derartige vereinzelt auftretende Spektralstrukturen berücksichtigen zu können, erscheint es vielmehr sinnvoll, in diesem Breitengrad-Bereich auf eine individuelle Korrektur des einzelnen Spektrums zurückzugreifen, wie sie anhand des im vorherigen Abschnitt beschriebenen Dunkelstromkorrektur-Verfahrens erläutert wurde. Da dieser problematische Bereich nur auf der Südhemisphäre auf Breitengrade größer als  $-40^\circ$  beschränkt ist, kann vermutet werden, dass Probleme, wie sie in hohen Breiten bei Verwendung dieser Methodik beobachtet werden können, hier nicht in Erscheinung treten. Darüber-

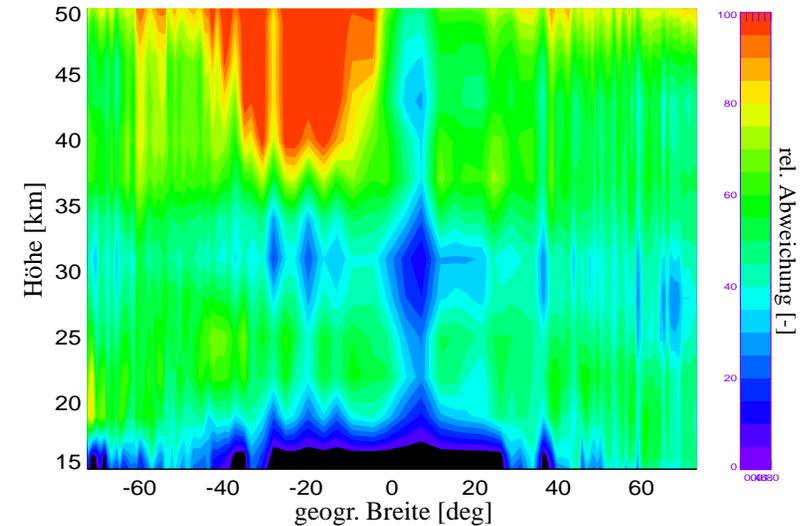


Abbildung 6.15: Relative Abweichung (definiert als  $2 \cdot (\text{SAGE} - \text{GOME}) / (\text{SAGE} + \text{GOME})$ ) zwischen SAGE II und GOME-Profilen für alle Kollokationen des Jahres 1997 (ca. 4300 Profile).

hinaus werden auch in niedrigen Breitengraden vereinzelt Probleme beobachtet. Auch ihr Auftreten ist physikalisch leicht interpretierbar. Aufgrund des hohen Ozonmaximums in diesen Regionen sind die Ozonabsorptionsstrukturen stark zu kurzen Wellenlängen hin verschoben. Als Folge hiervon sind bereits unterhalb von 300 nm verstärkt differentielle Ozonabsorptionsmerkmale zu verzeichnen, was zur Konsequenz hat, dass die verwendeten Residuen eventuelle Ozoninformationen übernehmen. Auch in diesem Breitenbereich erscheint es demnach angebracht, weiterhin das bereits bewährte Verfahren der differentiellen Dunkelstromkorrektur beizubehalten, und somit ein Kombination aus beiden Ansätzen zu verwenden. Bei den im Folgenden dargestellten Auswertungen (s. Abbildung 6.16 - Abbildung 6.27) wurde in tropischen Breiten und im Bereich der Südhemisphäre, in dem die beschriebenen Probleme auftreten (von  $-40^\circ$  bis  $+20^\circ$  geogr. Breite), auf die im vorherigen Abschnitt eingeführte Dunkelstromkorrektur zurückgegriffen. In allen übrigen Regionen finden die in diesem Abschnitt dargestellten Residuen Verwendung.

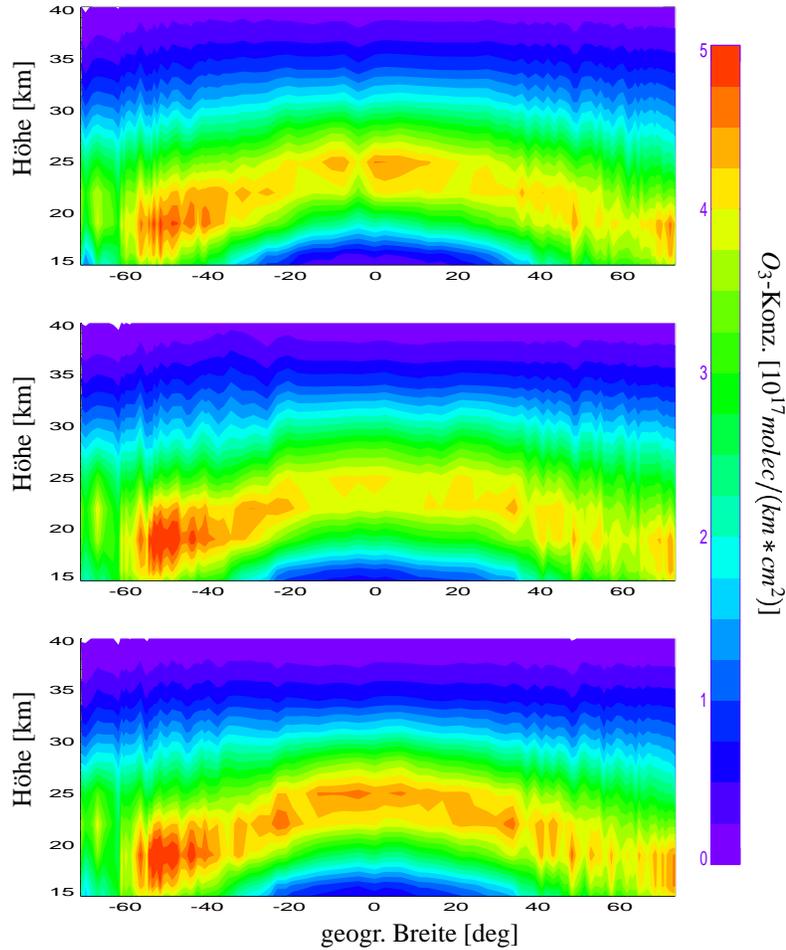


Abbildung 6.16: Vergleich von Ozonprofilen des Jahres 1996 als Funktion der geographischen Breite und Höhe. *Oberes Bild*: SAGE II-Profilen, *mittleres Bild*: berechnete Ozonprofile, *unteres Bild*: mit der bisherigen Standardversion von FURM berechnete Profile.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass es besonders in stratosphärischen Höhen sehr gut gelingt, aus der zunehmenden Degradation der optischen Komponenten von GOME resultierende Kalibrationsunzulänglichkeiten geeignet zu korrigieren. Zwar scheint es in den ersten Messjahren von GOME

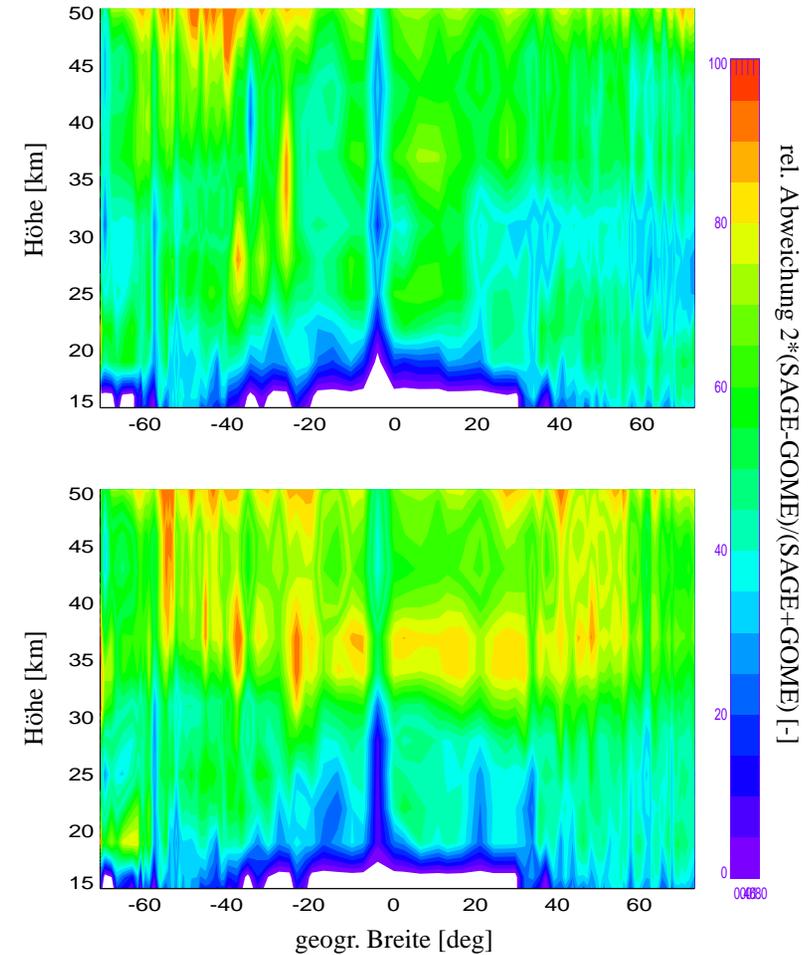


Abbildung 6.17: Relative Abweichung der Profile aus Abbildung 6.15 im Vergleich zu den SAGE II-Profilen *oberes Bild*: Rel. Abweichung zwischen der der neuen FURM-Version und SAGE II, *unteres Bild*: Rel. Abweichung zwischen den alten FURM-Profilen und SAGE II

(1996 und 1997) zunächst kaum erforderlich zu sein, eine explizite differentielle Kalibrationskorrektur vorzunehmen, dennoch zeigt sich bereits hier eine Verbesserung der Ozonprofilauswertung (s. Abbildung 6.16, Abbildung 6.17 und Abbildung 6.19). Einerseits ist zwar die auf

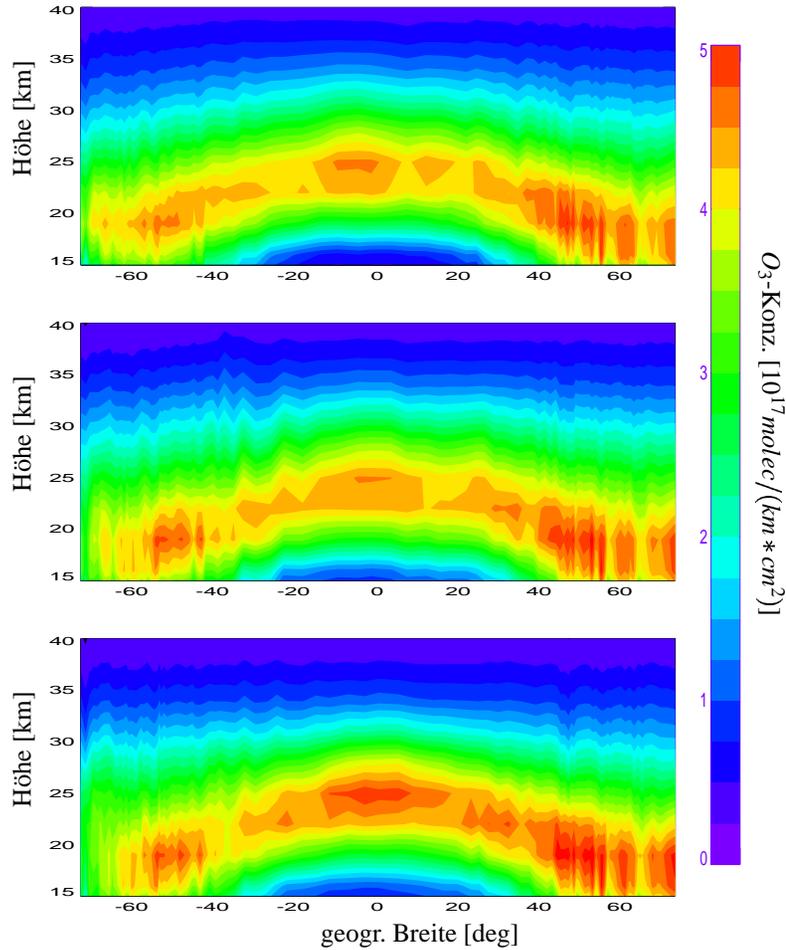


Abbildung 6.18: Vergleich von Ozonprofilen des Jahres 1997 als Funktion der geographischen Breite und Höhe. *Oberes Bild*: SAGE II-Profilen, *mittleres Bild*: berechnete Ozonprofile, *unteres Bild*: mit der bisherigen Standardversion von FURM berechnete Profile.

der Degradation der optischen Komponenten des Instrumentes beruhende Messunzulänglichkeit zu diesem Zeitpunkt verständlicher Weise noch vergleichsweise gering, andererseits konnte anhand des beschriebenen Korrekturverfahrens und dank der Ausdehnung des verwendeten Spektralfensters

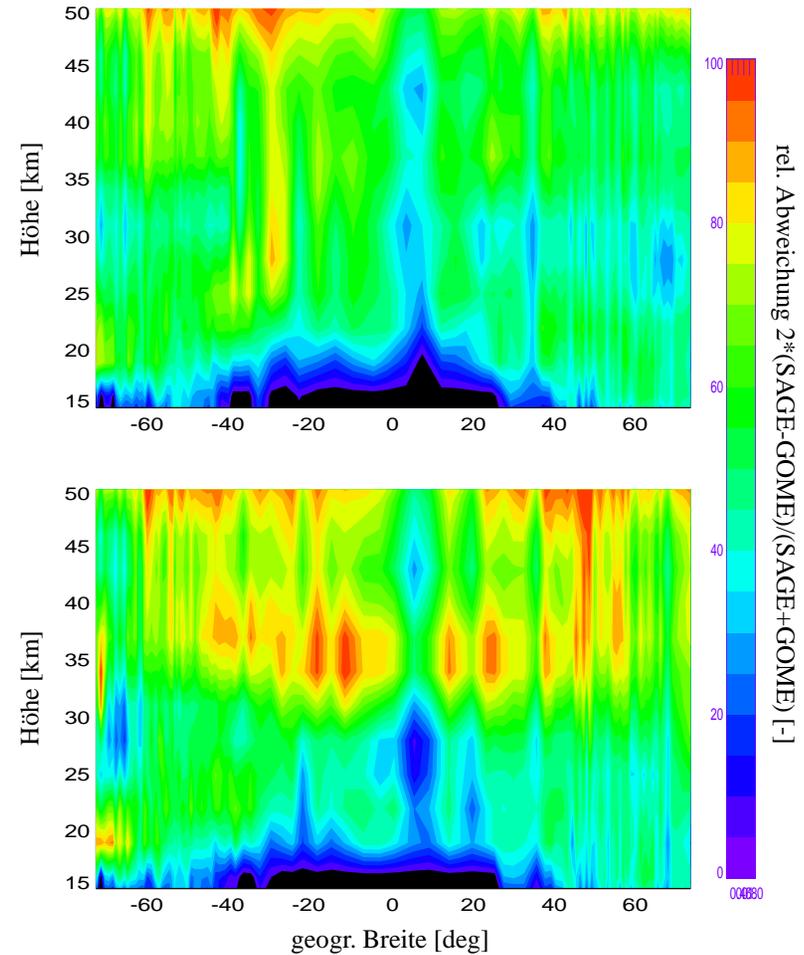


Abbildung 6.19: Relative Abweichung der Profile aus Abbildung 6.18 im Vergleich zu den SAGE II-Profilen *oberes Bild*: Rel. Abweichung zwischen der der neuen FURM-Version und SAGE II, *unteres Bild*: Rel. Abweichung zwischen den alten FURM-Profilen und SAGE II

zu kürzeren Wellenlängen hin eine deutliche Erhöhung des stratosphärischen Ozoninformationsgehalts gewonnen werden. Als Folge hiervon konnten eventuelle auf unzureichender Apriori-Information beruhende Abweichungen vielfach besser ausgeglichen werden. Zudem werden auch Effekte,

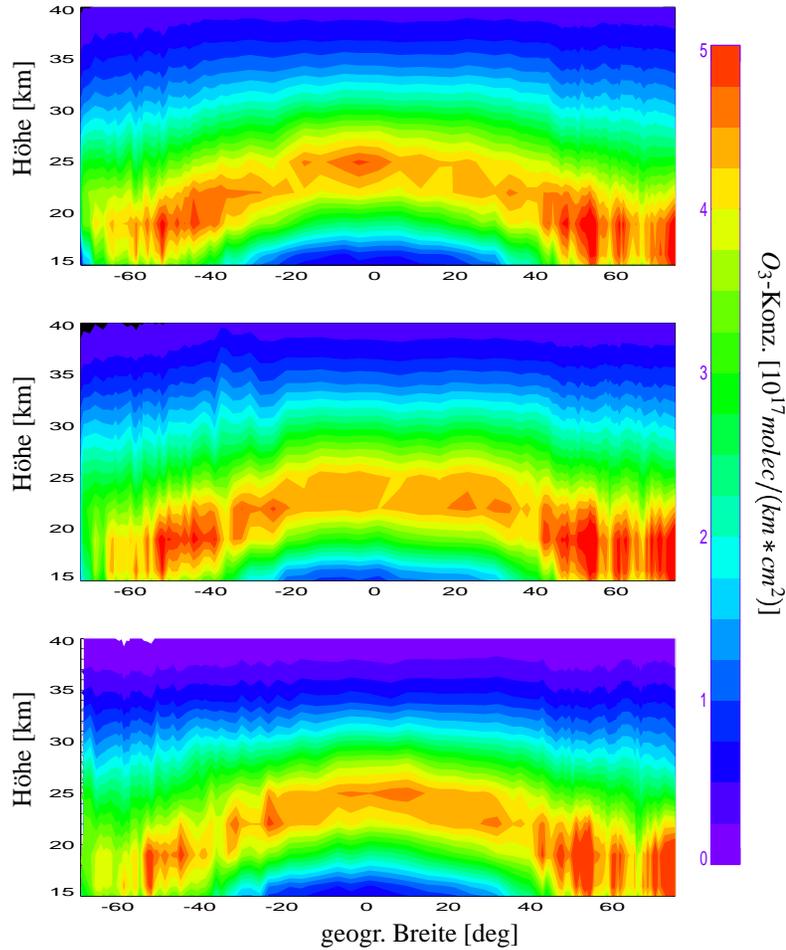


Abbildung 6.20: Vergleich von Ozonprofilen des Jahres 1998 als Funktion der geographischen Breite und Höhe. *Oberes Bild*: SAGE II-Profilen, *mittleres Bild*: berechnete Ozonprofile, *unteres Bild*: mit der bisherigen Standardversion von FURM berechnete Profile.

die nicht auf Degradationsproblemen beruhen, bereits zu diesem Zeitpunkt geeignet korrigiert.

In den Folgejahren verdeutlicht sich nunmehr das kontinuierliche Fortschreiten der optischen Degradation, welches vornehmlich im kurzwelligen

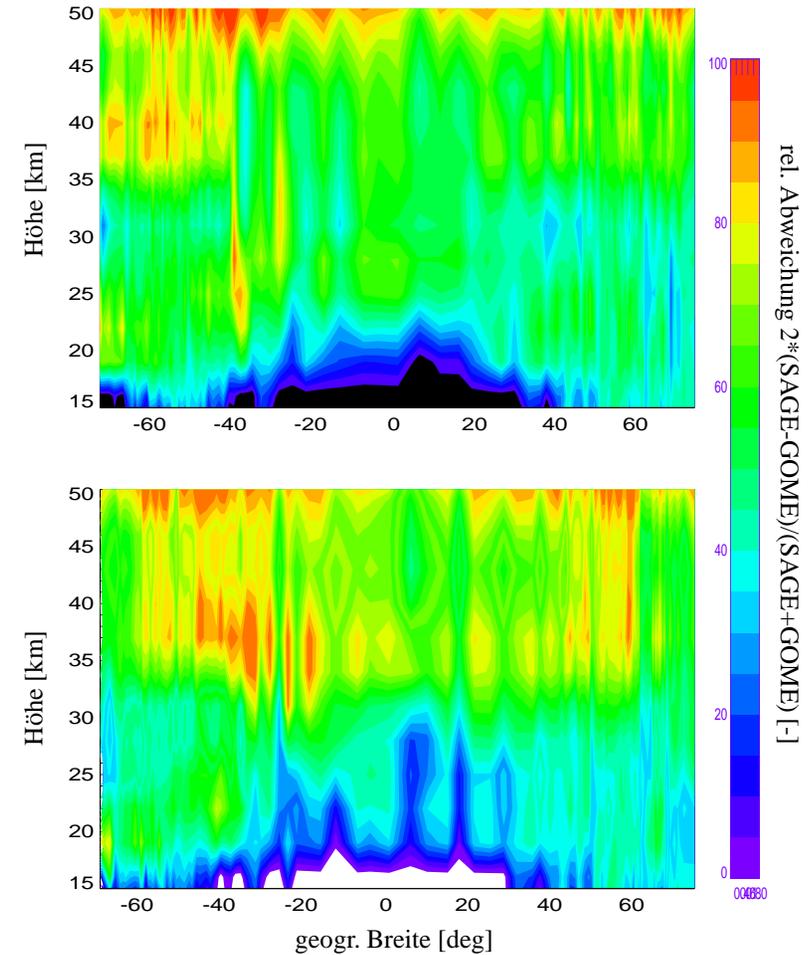


Abbildung 6.21: Relative Abweichung der Profile aus Abbildung 6.20 im Vergleich zu den SAGE II-Profilen *oberes Bild*: Rel. Abweichung zwischen der der neuen FURM-Version und SAGE II, *unteres Bild*: Rel. Abweichung zwischen den alten FURM-Profilen und SAGE II

Bereich breitbandige spektrale Effekte zur Konsequenz hat, die sich in einer zunehmenden Unterschätzung des Ozons in der oberen Stratosphäre zeigen. Dieser Effekt wird zunächst besonders in mittleren Breiten augenfällig, kann aber auch in niedrigen Breiten vermehrt beobachtet werden (s. Ab-

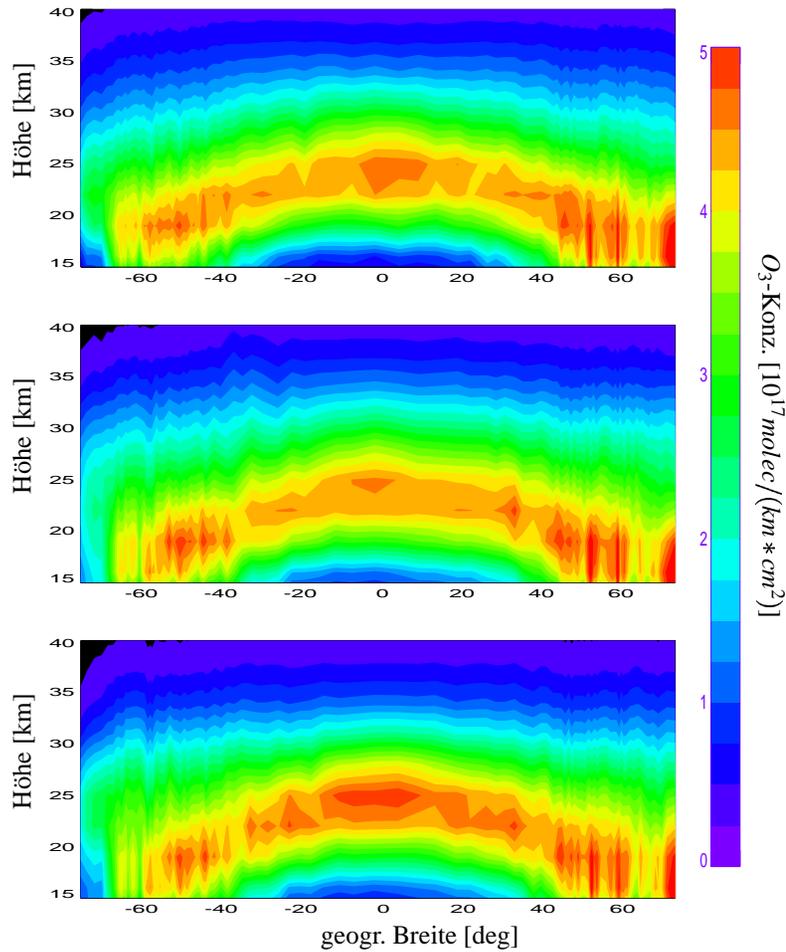


Abbildung 6.22: Vergleich von Ozonprofilen des Jahres 1999 als Funktion der geographischen Breite und Höhe. *Oberes Bild*: SAGE II-Profilen, *mittleres Bild*: berechnete Ozonprofile, *unteres Bild*: mit der bisherigen Standardversion von FURM berechnete Profile.

Abbildung 6.22, Abbildung 6.23. Im Jahre 2000 sind bereits stratosphärische Ozonabweichungen von mehr als 20 % zu verzeichnen (s. Abbildung 6.25). Während die im alten Algorithmus angewandte breitbandige Kalibrationskorrektur auf Basis der Chebychev-Polynome offensichtlich nicht in der

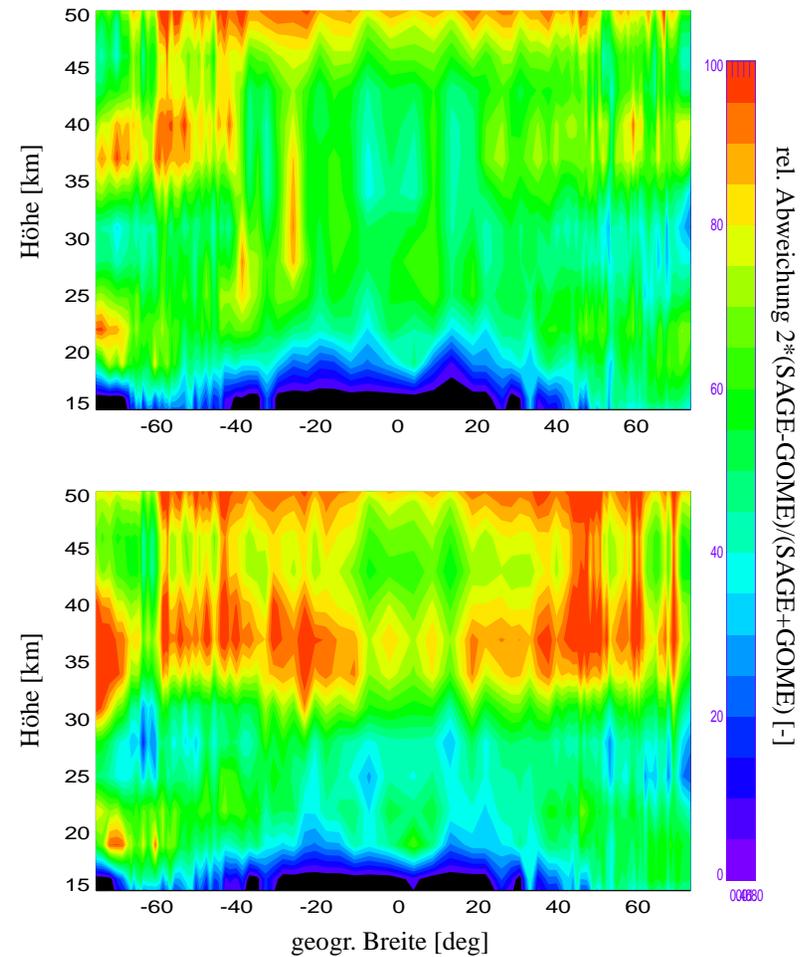


Abbildung 6.23: Relative Abweichung der Profile aus Abbildung 6.22 im Vergleich zu den SAGE II-Profilen *oberes Bild*: Rel. Abweichung zwischen der der neuen FURM-Version und SAGE II, *unteres Bild*: Rel. Abweichung zwischen den alten FURM-Profilen und SAGE II

Lage war, derartige in den Spektren auftretende Strukturen von tatsächlichen atmosphärischen Größen zu unterscheiden, gelingt dies nun in weitaus verbesserter Form. Hierbei fällt auf, dass die Abweichungen besonders im Höhenbereich von ca. 35 bis 40 km erheblich stärker sind als die darüberbe-

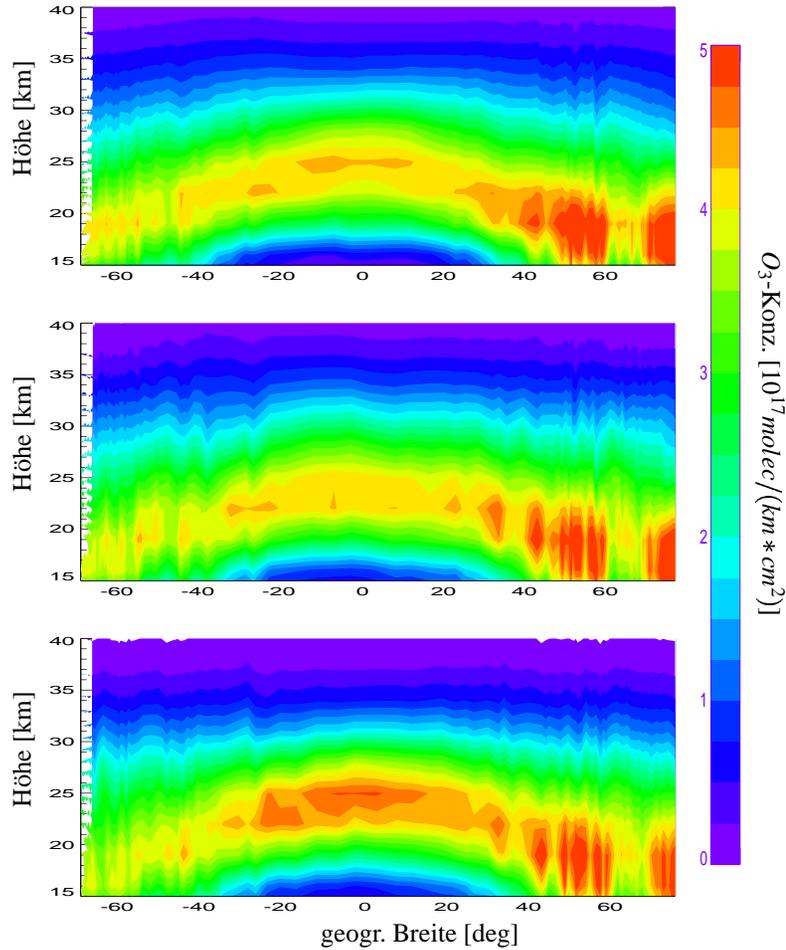


Abbildung 6.24: Vergleich von Ozonprofilen des Jahres 2000 als Funktion der geographischen Breite und Höhe. *Oberes Bild*: SAGE II-Profilen, *mittleres Bild*: berechnete Ozonprofile, *unteres Bild*: mit der bisherigen Standardversion von FURM berechnete Profile.

findlichen. Dies gründet sich zum Teil darauf, dass die Profile vereinzelt das tatsächliche Ozonmaximum hinsichtlich der Höhe nicht richtig einschätzen, demzufolge eine etwas höhenverschobene Struktur entsteht, die zu derartigen wellenförmigen Abweichungen führt. Darüberhinaus nimmt mit zu-

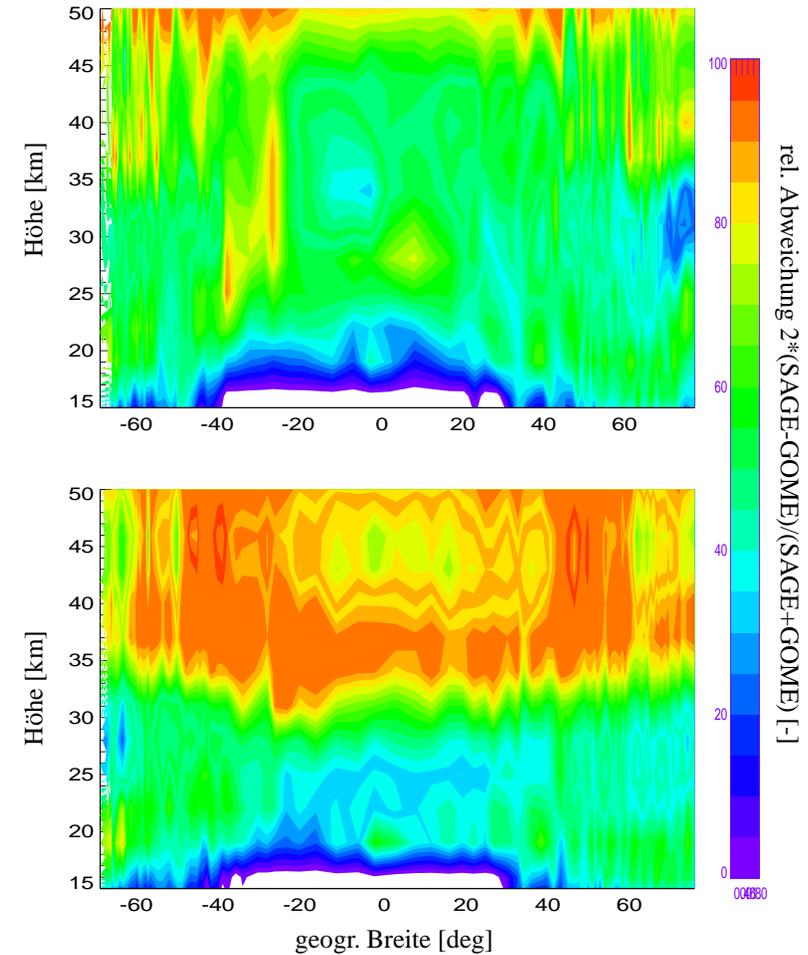


Abbildung 6.25: Relative Abweichung der Profile aus Abbildung 6.24 im Vergleich zu den SAGE II-Profilen *oberes Bild*: Rel. Abweichung zwischen der der neuen FURM-Version und SAGE II, *unteres Bild*: Rel. Abweichung zwischen den alten FURM-Profilen und SAGE II

nehmender Höhe jedoch auch die Abhängigkeit vom A-priori-Zustand wiederum zu, so dass bei hinlänglich gutem A-priori eine verbesserte Übereinstimmung durchaus verständlich ist. Dies gilt natürlich vornehmlich für die alten FURM-Ergebnisse, die nur über eine sehr marginale stratosphä-

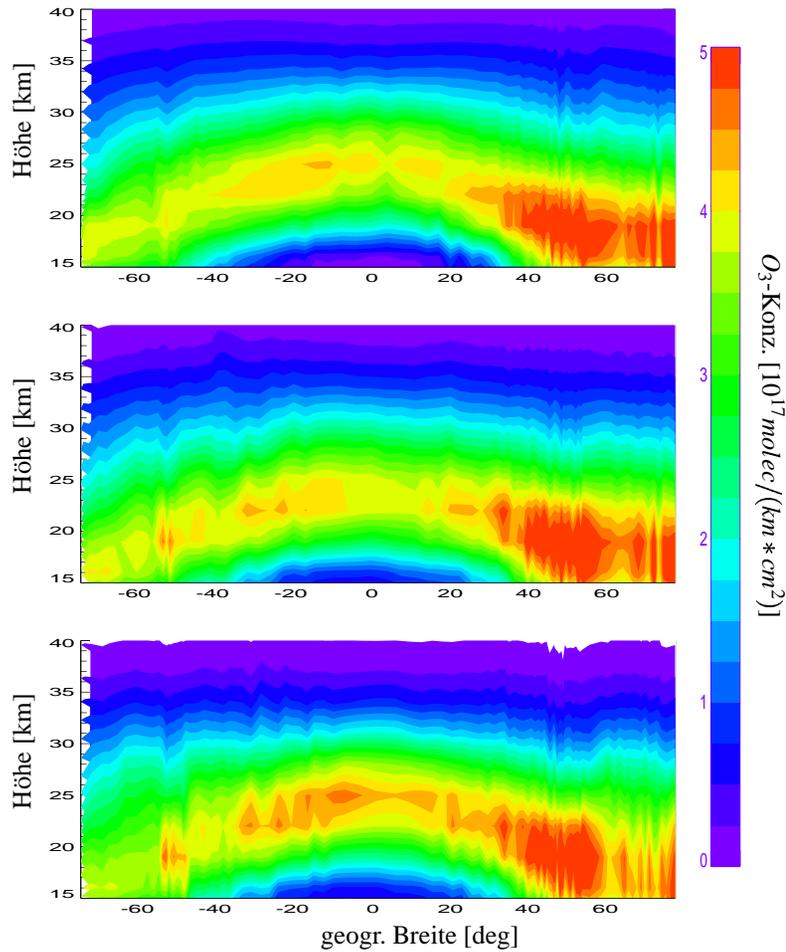


Abbildung 6.26: Vergleich von Ozonprofilen des Jahres 2003 als Funktion der geographischen Breite und Höhe. *Oberes Bild*: SAGE II-Profilen, *mittleres Bild*: berechnete Ozonprofile, *unteres Bild*: mit der bisherigen Standardversion von FURM berechnete Profile.

rische Sensitivität verfügen. Eine gute Übereinstimmung resultiert somit nicht notwendiger Weise aus einer verbesserten stratosphärischen Messung im Hinblick auf die alten Ergebnisse. Dank des nunmehr weitaus größeren stratosphärischen Informationsgehalts der neuen Ergebnisse sind jedoch

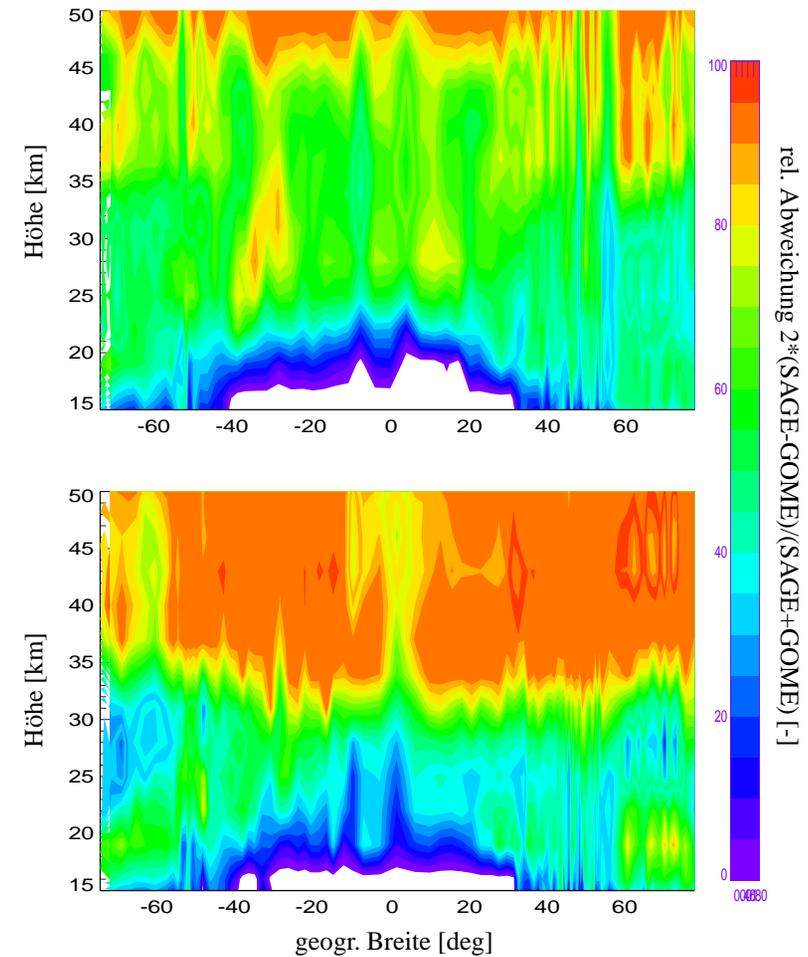


Abbildung 6.27: Relative Abweichung der Profile aus Abbildung 6.26 im Vergleich zu den SAGE II-Profilen *oberes Bild*: Rel. Abweichung zwischen der der neuen FURM-Version und SAGE II, *unteres Bild*: Rel. Abweichung zwischen den alten FURM-Profilen und SAGE II

die Unterschiede auch in den späteren Messjahren von GOME erst oberhalb von 45 km relevant. Man darf hierbei jedoch nicht vergessen, dass in diesen Höhen die stratosphärische Sensitivität der Messung abnimmt, während darüberhinaus auch der Gesamtzongehalt deutlich geringer geworden

ist, so dass bereits kleine *absolute* Abweichungen des Ozons große *relative* Unterschiede mit sich bringen (s. z. B. Abbildung 6.21).

In großen Breiten tritt zudem in der unteren Stratosphäre eine teilweise Überschätzung des Ozons zutage (erkennbar an der Blaufärbung der Abweichungen (s. z. B. Abbildung 6.23). Hierbei sollte jedoch bedacht werden, dass die entsprechenden Profile aus Spektren berechnet wurden, welche unter einem sehr großen Sonnenzenitwinkel gemessen wurden, der zumeist jenseits der  $70^\circ$  lag. Die ersichtlichen Abweichungen resultieren demnach einerseits aus der Tatsache, dass nur relativ geringe Intensitäten rückgestreut werden, andererseits daraus, dass die im Strahlungstransport unternommenen Näherungen der Annahme einer planparallelen Atmosphärenstruktur in diesen Fällen eine eher zweifelhafte Korrektheit aufweisen.

Teilweise in der Südhemisphäre zu verzeichnende Probleme (s. z. B. Abbildung 6.23) gründen im Wesentlichen auf dem bereits erwähnten Phänomen der *südatlantischen Anomalie*, welche in den alten Ergebnissen nicht in dem Ausmaß beobachtet wird, da hier der kurzwellige Bereich unterhalb von 290 nm keinerlei Berücksichtigung findet.

Die Ergebnisse der Jahre 2001 und 2002 wurden ebenfalls ausgewertet. Da in diesen Fällen jedoch das bereits angesprochene *Pointing*-Problem zu einer erheblichen Qualitätsminderung der Spektren führte, werden die somit gewonnenen Ergebnisse hier nicht dargestellt, um die eigentlich interessierende fortschreitende Degradation des Instrumentes ohne verwirrende Zwischenergebnisse zu dokumentieren. Die deutlich schlechteren Sonnenspektren dieser Periode haben zur Folge, dass die entsprechenden Residuen beeinflusst werden (s. Abbildung 6.14). Als Folge hiervon ist auch die hieraus gewonnene Kalibrationskorrektur fehlerbehaftet und resultiert in einer deutlichen Streuung der Ergebnisse, da ihr nur eine marginale Sensitivität hinsichtlich der Irradianz zugesprochen werden kann. Andererseits ist es jedoch zur erfolgreichen Anwendung einer statistisch basierten Kalibrationskorrektur unabdingbar, zuverlässige Informationen über das jeweilige Szenario zu haben. Da in den angesprochenen Jahren 2001 und 2002 nur vereinzelt Sonnenspektren zur Verfügung standen, ist diese Voraussetzung somit nicht erfüllt.

Dennoch konnte in den von diesem Phänomen nicht betroffenen Ergebnissen die starke, mit den Jahren zunehmende deutliche Unterschätzung des stratosphärischen Ozons, welche in den alten Ergebnissen in den späteren

Jahren eklatant ist (s. Abbildung 6.27), nunmehr deutlich reduziert werden. Die nahezu gleichbleibende Überschätzung des troposphärischen Ozons (s. z. B. Abbildung 6.27) kann anhand der dargestellten Verbesserungen demgegenüber nicht korrigiert werden, da das in diesem Verfahren anvisierte Spektralfenster lediglich stratosphärische Empfindlichkeit aufweist. Die in diesem Bereich ersichtlichen mangelnden Übereinstimmungen sind zudem zum Teil durch den starken Ozongradienten in diesen Höhenbereichen dominiert. Darüberhinaus sind die Ozonwerte hier äusserst gering, so dass bereits Abweichungen von wenigen Dobsonseinheiten erhebliche relative Diskrepanzen mit sich bringen. Ein Vergleich zwischen klimatologischem und tatsächlichem Profil offenbart darüberhinaus, dass auch die Apriori-Information häufig viel zu hohe troposphärische Ozonkonzentrationen prognostiziert. Dies wird im folgenden Kapitel besonders deutlich. Auf die erkennbaren troposphärischen Unzulänglichkeiten wird darüberhinaus allerdings noch in späteren Kapiteln eingegangen.

Die dargestellte Rekalibration der GOME-Spektren erlaubt es somit, auch später gemessene, stark von der Degradation gezeichnete GOME-Spektren zu analysieren. Dies eröffnet nunmehr erstmalig die Möglichkeit, die von GOME erhaltenen Ozonprofile mit denen anderer Satelliteninstrumente und speziell mit Ergebnissen von SCIAMACHY zu vergleichen und somit zur Validation dieses Instrumentes und zur Homogenisierung der Messdaten beizutragen.

Insbesondere kann anhand dieser Kalibrationskorrektur erstmals gewährleistet werden, dass alle bislang vorliegenden acht Jahre der GOME-Ozondaten nunmehr für eine deutlich verbesserte Ozonlangzeitanalyse herangezogen werden können.

## 6.6 Die Abhängigkeit von der Apriori-Information

Die vor der eigentlichen Profilauswertung vorliegende A-priori-Information ist ein wesentlicher Bestandteil des Optimal-Estimation-Schemas, da sie die aus der Messung entnehmbaren möglichen Atmosphärenzustände geeignet eingrenzt, indem sie Information zur Verfügung stellt, welche an-

derenfalls in dem der Messung nicht zugänglichen Raum läge, dem sogenannten *null space*. Demzufolge ist eine realitätsnahe A-priori-Information unabdingbar für eine korrekte Ozonprofilanalyse. Traditionell etabliert hat sich hierbei die Verwendung zonal gemittelter monatlicher Klimatologien, welche dem Anwender nach räumlichen Koordinaten geordnet zur Verfügung stehen. Ein wesentlicher Nachteil dieses Ansatzes besteht jedoch in der somit nicht berücksichtigten interannualen Variabilität des Ozons und der ebenfalls nicht in Betracht gezogenen beobachtbaren starken zonalen Asymmetrie (Wang et al., 1995), welche zumindest eine Differenzierung nach longitudinalen Koordinaten erfordert.

Um diese Einschränkungen zu umgehen, wurde ein anderer, atmosphärendynamischer Ansatz untersucht, basierend auf der Klassifikation der A-priori-Ozonprofile hinsichtlich ihres Gesamt Ozons (Lamsal et al., 2004). Motiviert wurde dieses Vorgehen durch beobachtete starke Korrelationen des Gesamt Ozons mit der Tropopausenhöhe (Appenzeller et al., 2000; Salby et al., 1993) bzw. des Gesamt Ozons mit der Höhe des Ozonmaximums. Zur Entwicklung dieser dynamischen Klimatologie wurden Ozonsonden aus den Jahren 1990 bis 2000 und Satellitenmessungen der Jahre 1988 bis 1999 berücksichtigt. Neben Sondendaten des *World Ozone and Ultraviolet Centers* (WOUDC) (Fioletov et al., 1999), und den für tropische Regionen verwendeten SHADOZ-Daten (*Southern Hemisphere Additional Ozonesondes*) (Thompson et al., 2003a,b), fanden Satellitenozonprofile von SAGE II und POAM V3 III (*Polar Ozone and Aerosol Measurement III*) (Lucke et al., 1999) Verwendung. Um darüberhinaus die Temperaturabhängigkeit der Ozonabsorptionsquerschnitte adäquat beschreiben zu können, stellt die vorgestellte Klimatologie auch entsprechende Temperaturprofile zur Verfügung. Neben der beschriebenen gesamt ozonabhängigen Klimatologie und der standardmäßig im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Fortuin-Kelder-Klimatologie (Fortuin, 1996; Fortuin et al., 1998), wurde die ebenfalls in FURM implementierte und bereits erwähnte MPI-Klimatologie, die auf einem zweidimensionalen chemisch-dynamischen Modell basiert, sowie klimatologische TOMS-Ozonprofile der Version 8 in die folgenden Untersuchungen einbezogen. Letztere Profile dienen bei der Auswertung des TOMS-Gesamt Ozons zur Berechnung von Modellradianzen, welche durch Vergleich mit den gemessenen Radianzen die gesuchte Gesamt Ozonsäule liefern (Wellemeier et

al., 1997). Auch hierbei handelt es sich demzufolge um eine gesamt ozonabhängige Klimatologie.

Um den Einfluss der A-priori-Information auf die Ozonprofilauswertung mit FURM in unterschiedlichen Höhenbereichen klassifizieren zu können, wurden alle zwischen GOME und SAGE II bestehenden Kollokationen des Jahres 1997 auch hinsichtlich ihres Verhaltens bei Verwendung dieser unterschiedlichen A-priori-Profile untersucht. Abbildungen 6.28 und 6.30 und Abbildung 6.32 zeigen die berechneten und klimatologischen Ozonprofile im Vergleich mit SAGE II-Profilen als Funktion der geographischen Breite und der Höhe. Die hieraus abgeleiteten relativen Abweichungen werden in den Abbildungen 6.29 und 6.31 und Abbildung 6.33 dargestellt. Da in den bereits vorgestellten Ergebnissen die Fortuin-Kelder-Klimatologie verwendet wurde, werden hier lediglich die Ergebnisse der verbleibenden drei Klimatologien vorgestellt.

Es ist deutlich ersichtlich, dass es im Auswerteverfahren durchaus gelingt, stratosphärische, klimatologische Unzulänglichkeiten auszugleichen. Besonders im Höhenbereich zwischen ca. 30 km und 45 km sind die berechneten Profile deutlich besser als die entsprechende klimatologische Information (s. z. B. Abbildung 6.31). Allerdings erscheint es problematisch, eine klimatologisch grob falsch angesetzte Ozonmaximumshöhe auszugleichen, wie es im Vergleich mit der MPI-Klimatologie besonders in tropischen Regionen beobachtet werden kann (s. Abbildung 6.28). Jedoch sind auch hier durchaus deutliche Verbesserungen im Vergleich zur A-priori-Information möglich (s. Abbildung 6.32). Einerseits konnte somit nicht nur eine deutliche Überschätzung des Ozons in den Tropen reduziert werden, sondern gleichzeitig auch eine signifikant verbesserte Ozoninformation in hohen Breiten im Bereich zwischen 15 und 25 km erreicht werden. Die darüberhinaus in der Südhemisphäre auftretenden Defizite sind wiederum im Wesentlichen Folge der *südatlantischen Anomalie*, und können demnach nur bedingt zugeordnet werden (s. z. B. Abbildung 6.31). Bei Verwendung der TOMS-Klimatologie zeigt sich vielfach eine etwas wellenförmige Abweichung zwischen den tatsächlich gemessenen SAGE-Profilen und den A-priori-Daten. Dieser Umstand spiegelt die charakteristische Form dieser Profile wider, die wiederholt im stratosphärischen Bereich signifikante Abweichungen zum tatsächlichen Profil offenbaren (s. Abbildung 6.31, hohe Breiten). Ihre Verwendung erscheint somit nicht unproblematisch, da klei-

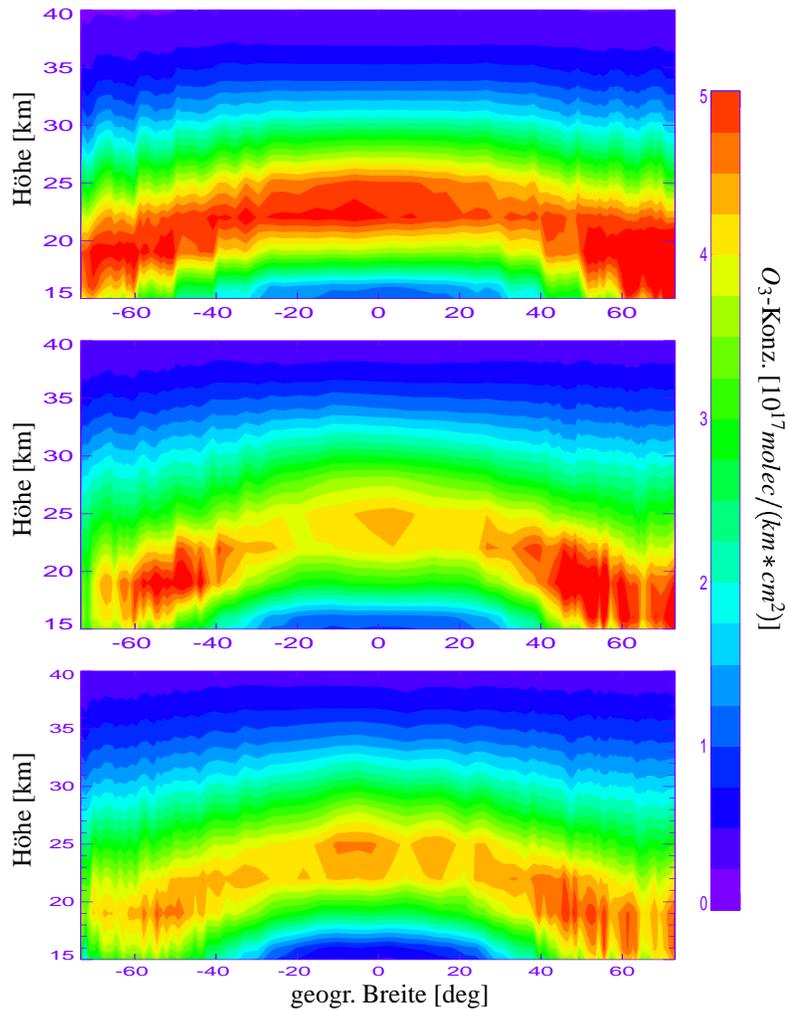


Abbildung 6.28: Vergleich von Ozonprofilen des Jahres 1997 als Funktion der geographischen Breite und Höhe. *Oberes Bild*: MPI-Klimatologie, *mittleres Bild*: berechnete Ozonprofile, *unteres Bild*: SAGE II-Profile.

nerskalige Abweichungen der gemessenen Profile zu den verwendeten Apriori-Profilen durchaus negative Konsequenzen nach sich ziehen. Der Inversionsalgorithmus ist nicht in der Lage, derartig feine Strukturen geeignet auszugleichen, lediglich grobere Strukturen können gegebenenfalls korri-

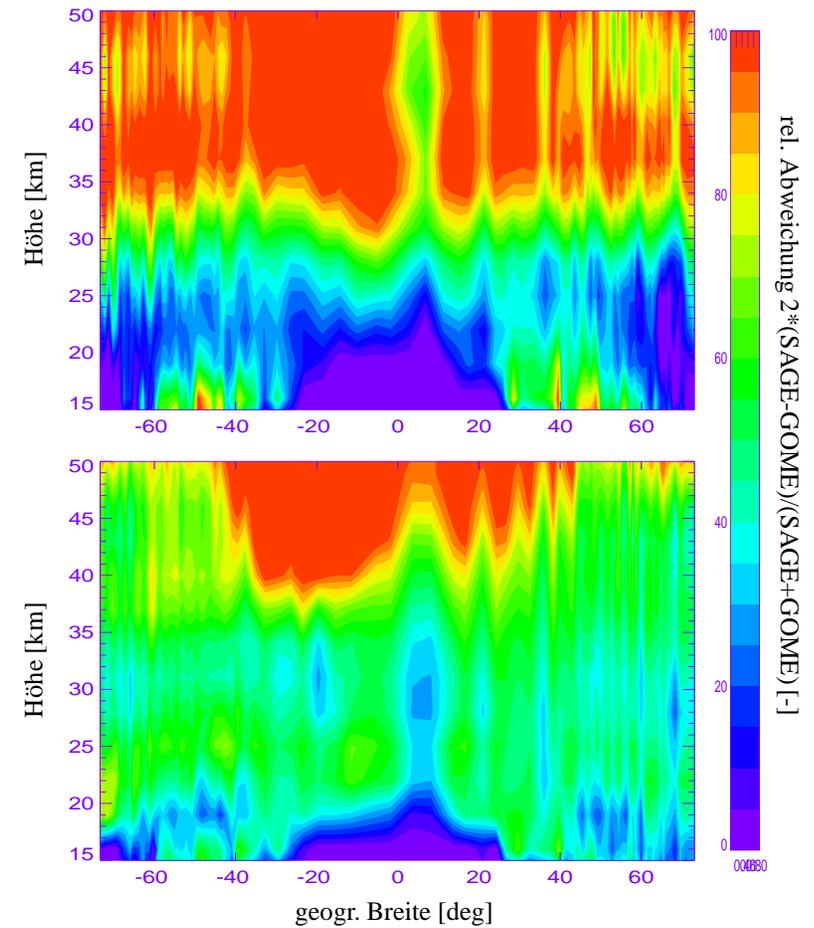


Abbildung 6.29: : Relative Abweichung der Profile im Vergleich zum SAGE II-Profil *oberes Bild*: Rel. Abweichung zwischen MPI-Klimatologie und SAGE II, *unteres Bild*: Rel. Abweichung zwischen berechnetem Profil und SAGE II

giert werden. Der Inversionsalgorithmus ist nicht in der Lage, derartig feine Strukturen geeignet auszugleichen, lediglich grobere Abweichungen können gegebenenfalls korrigiert werden.

Die SAGE-GOME-Vergleiche hinsichtlich unterschiedlicher Klimatolo-

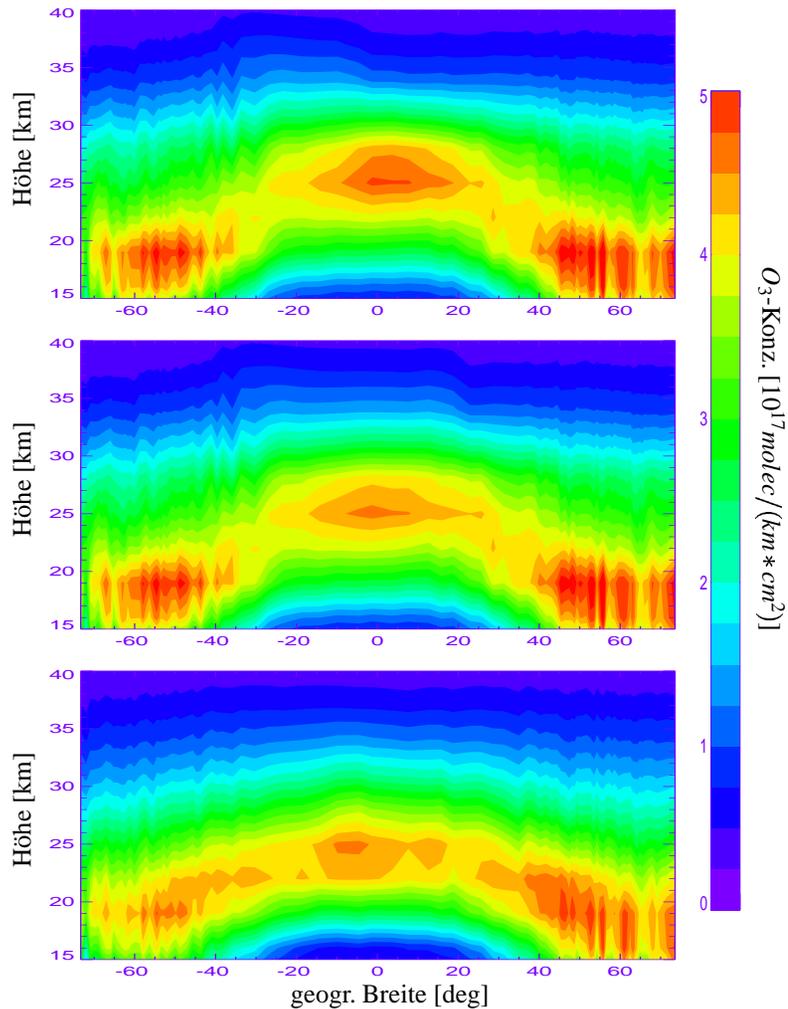


Abbildung 6.30: : Vergleich von Ozonprofilen des Jahres 1997 als Funktion der geographischen Breite und Höhe. *Oberes Bild*: TOMS Version 8-Klimatologie, *mittleres Bild*: berechnete Ozonprofile, *unteres Bild*: SAGE II-Profil.

gien zeigen somit, dass eine gute A-priori-Information als Randinformation besonders in großen und sehr geringen Höhen unabdingbar ist. Darüberhinaus erscheint es in der Stratosphäre nicht sonderlich relevant zu sein, welche klimatologische Information verwendet wird, da der Informations-

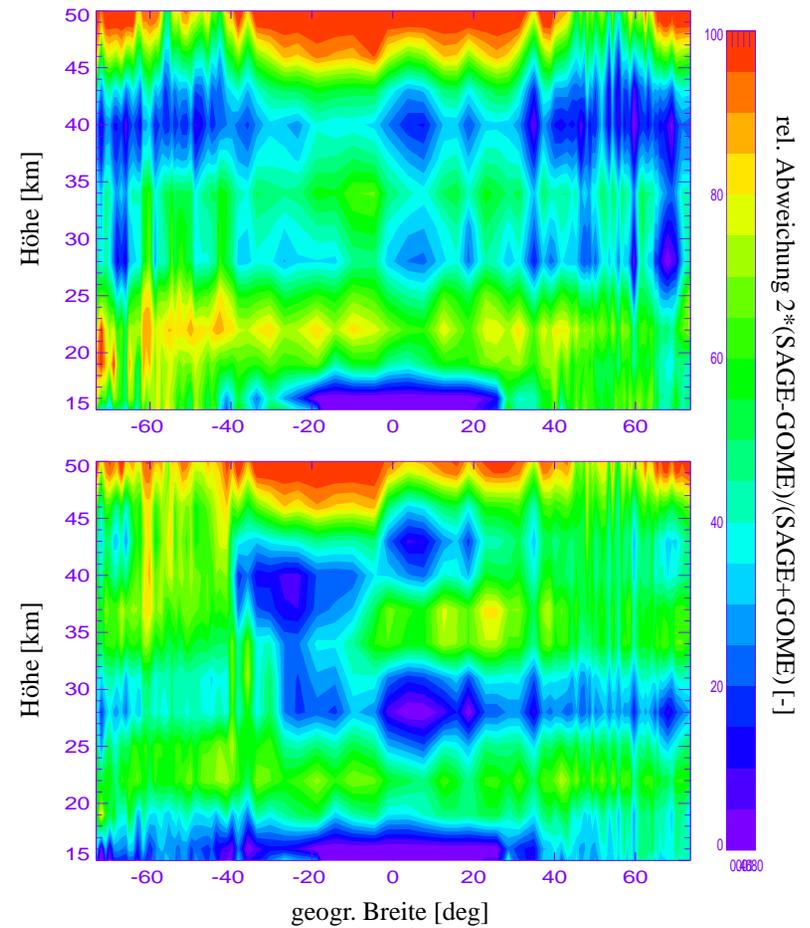


Abbildung 6.31: : Relative Abweichung der Profile im Vergleich zum SAGE II-Profil *oberes Bild*: Rel. Abweichung zwischen der TOMS Version 8-Klimatologie und SAGE II, *unteres Bild*: Rel. Abweichung zwischen berechnetem Profil und SAGE II

gehalt der Messung hierbei durchaus ausreichend ist, um selbst größere Defizite auszugleichen. Hierbei muss jedoch angemerkt werden, dass die Unterschiede im troposphärischen Bereich mit Vorsicht zu interpretieren sind, da SAGE lediglich ein stratosphärisch sensitives Instrument ist. Um

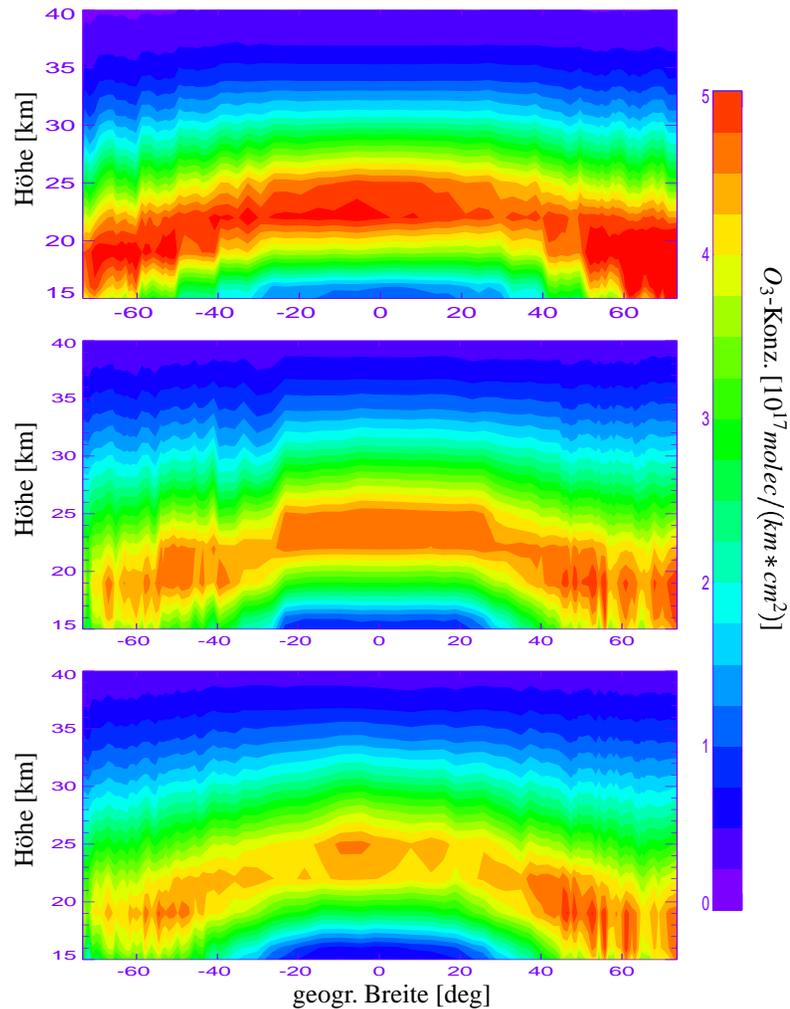


Abbildung 6.32: : Vergleich von Ozonprofilen des Jahres 1997 als Funktion der geographischen Breite und Höhe. *Oberes Bild*: gesamtzonabhängige Klimatologie, *mittleres Bild*: berechnete Ozonprofile, *unteres Bild*: SAGE II-Profile.

darüberhinaus den besonders signifikanten Einfluss der klimatologischen Information in der Troposphäre bewerten zu können, wurden schließlich Ozonsonden-Messungen diverser geographischer Messstationen in die Auswertung einbezogen. Tabelle 6.2 fasst die untersuchten Stationen hinsicht-

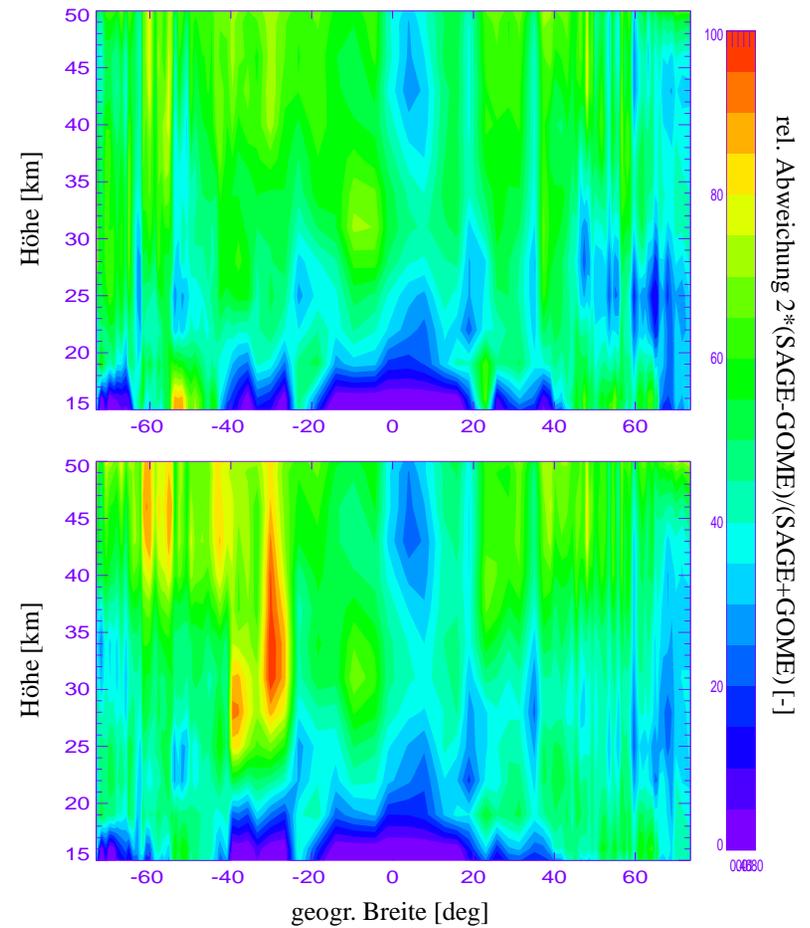


Abbildung 6.33: : Relative Abweichung der Profile im Vergleich zum SAGE II-Profil *oberes Bild*: Rel. Abweichung zwischen der gesamtzonabhängigen Klimatologie und SAGE II, *unteres Bild*: Rel. Abweichung zwischen berechnetem Profil und SAGE II

lich ihrer geographischen Lage und der Menge der berechneten Ozonprofile zusammen. Bei der Auswahl der betrachteten Geolokationen wurde hierbei vornehmlich darauf geachtet, Bodenstationen einzubeziehen, welche nicht in der Erstellung der beschriebenen gesamtzonabhängigen Klimatologie

Tabelle 6.2: Name, geographische Lage und Anzahl sowie Zeitraum der ausgewerteten Ozonsonden-Daten

Station	Lat. [°]	Long. [°]	Zeit	Anzahl
Aberystwyth	52.40	-4.10	1997-1999	38
Hohenpeissenberg	47.48	11.01	1997-1999	135
Kiruna	67.89	21.10	1997-1998	29
Lauder	-45.0	169.7	1996-1999	91
Orlando	63.42	9.24	1997-1998	26
Am Samoa	-14.23	-170.56	1996-2000	67
Scoresby	70.50	-22.0	1997	31
Valentia	51.93	-10.25	1997-1999	32
Uccle	50.8	4.35	1997-1998	31
Yakutsk	62.08	129.75	1997-1998	18

Verwendung fanden. Darüberhinaus wurden aufgrund der hierbei vorliegenden signifikanten Daten-Menge, Stationen in Samoa, Lauder und Hohenpeissenberg ausgewertet. Die Abbildung 6.34 bis Abbildung 6.37 zeigen hierbei die Beispiele für Kiruna, Valentia, Uccle und Samoa, alle übrigen Beispiele sind im Anhang C aufgeführt.

Man erkennt einige wiederholt auftretende Merkmale. Zunächst ist das berechnete mittlere stratosphärische Ozonprofil in den meisten Fällen wiederum weitgehend unabhängig vom verwendeten klimatologischen Profil (s. z. B. Abbildung 6.34). Selbst wenn das A-priori-Wissen signifikante Abweichungen vom tatsächlichen Szenario aufweist, ist der Informationsgehalt der Messung hinreichend, um auch ein mangelhaftes klimatologisches Vorwissen auszugleichen (s. die Fortuin-Kelder-Klimatologie in der Stratosphäre der Abbildung 6.36 oder Abbildung 6.34). Die teilweise zu beobachtende Überschätzung des Ozons von GOME im Höhenbereich von 30 km, welches in den Ozonsondenvergleichen wiederholt auftritt, ist hier allerdings vorsichtig zu interpretieren, da die Ozonsonden in diesem Höhenbereich nicht mehr sehr zuverlässig arbeiten, und die dargestellten Vergleichsprofile mit dementsprechenden Unsicherheiten behaftet sind. Zudem wird ein entsprechendes Verhalten das Auswerteverfahrens bei einem Vergleich mit stratosphärisch sensitiven Messmethoden wie dem SAGE II- Instrument oder

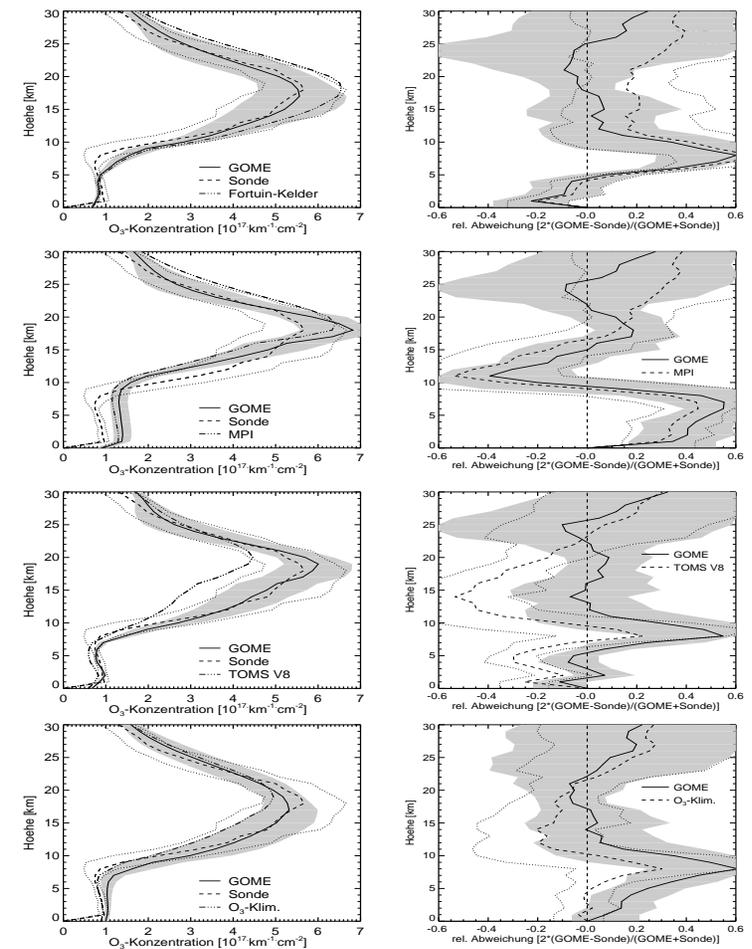


Abbildung 6.34: Vergleich von Ozonprofilen, die mit unterschiedlichen Ozonklimatologien berechnet wurden für die Station Kiruna, *links*: berechnete Profile, klimatologische Profile und Sondenprofile, *rechts*: mittlere Abweichung zwischen berechnetem Profil und Sonde (durchgezogen) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt), sowie Standardabweichung der mittleren Abweichung zwischen Auswertung und Sonde (schattiert) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt).

HALOE nicht in dem hier dargestellten Ausmaß beobachtet. Augenfällig ist wiederum die signifikante Form der TOMS-Profile. Sie weisen eine grundlegend andere Form in der Stratosphäre auf als die gemessenen Profile, welche im Vergleich mit den Sondenprofilen jedoch lediglich am oberen Rand zu-

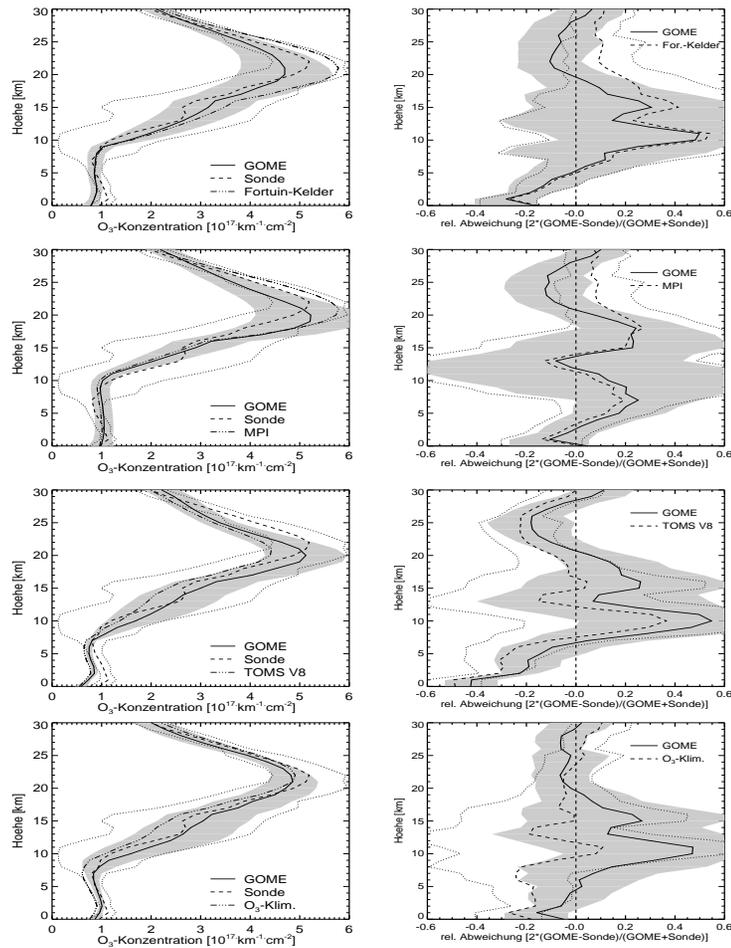


Abbildung 6.35: Vergleich von Ozonprofilen, die mit unterschiedlichen Ozonklimatologien berechnet wurden für die Station Valentia, *links*: berechnete Profile, klimatologische Profile und Sondenprofile, *rechts*: mittlere Abweichung zwischen berechnetem Profil und Sonde (durchgezogen) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt), sowie Standardabweichung der mittleren Abweichung zwischen Auswertung und Sonde (schattiert) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt).

tage tritt (s. z. B. Abbildung 6.34). Auffällig ist darüberhinaus auch die hohe Variabilität der Profile in der unteren Stratosphäre (s. z. B. Abbildung 6.36). Besonders in mittleren Breiten zeugt diese Tatsache davon, wie unbeständig die Ozoninformation in dieser Höhenlage ist (s. Abbildung 6.35). Teilweise

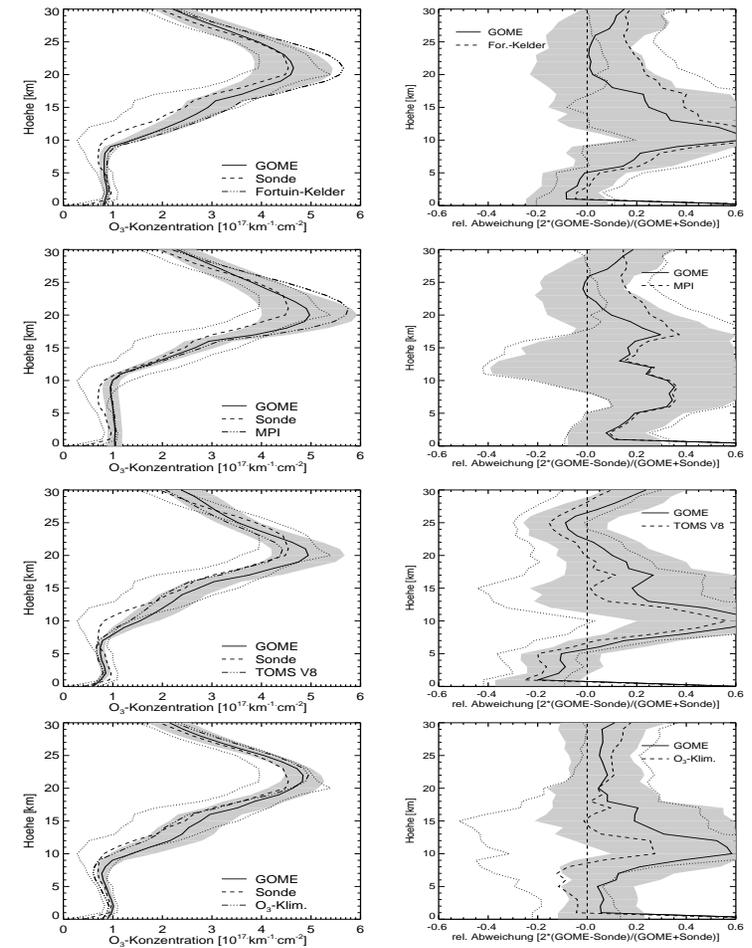


Abbildung 6.36: Vergleich von Ozonprofilen, die mit unterschiedlichen Ozonklimatologien berechnet wurden für die Station Uccle, *links*: berechnete Profile, klimatologische Profile und Sondenprofile, *rechts*: mittlere Abweichung zwischen berechnetem Profil und Sonde (durchgezogen) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt), sowie Standardabweichung der mittleren Abweichung zwischen Auswertung und Sonde (schattiert) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt).

lokal auftretende Maxima des Ozons in der unteren Stratosphäre sind somit temporäre Ereignisse, die darüberhinaus derartig kleinskalig sind, dass sie mit der in der Auswertung gegebenen Präzision nicht aufgelöst werden können (s. Abbildung 6.36). Demgegenüber zeigt sich in den Tropen (s. Abbil-

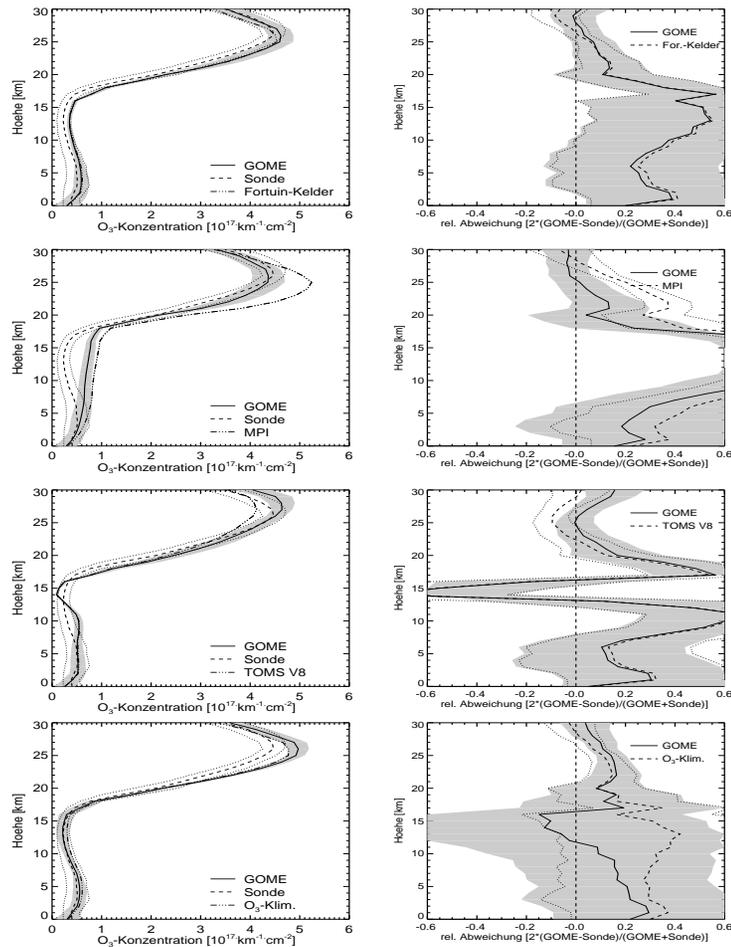


Abbildung 6.37: Vergleich von Ozonprofilen, die mit unterschiedlichen Ozonklimatologien berechnet wurden für die Station Samoa, *links*: berechnete Profile, klimatologische Profile und Sondenprofile, *rechts*: mittlere Abweichung zwischen berechnetem Profil und Sonde (durchgezogen) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt), sowie Standardabweichung der mittleren Abweichung zwischen Auswertung und Sonde (schattiert) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt).

dung 6.37) eine sehr geringe Variabilität, deren Ursache in der mangelnden jahreszeitlichen Veränderung der Lokation begründet liegt. Die klimatologische Information ist somit in diesen Breiten zumeist sehr zuverlässig und

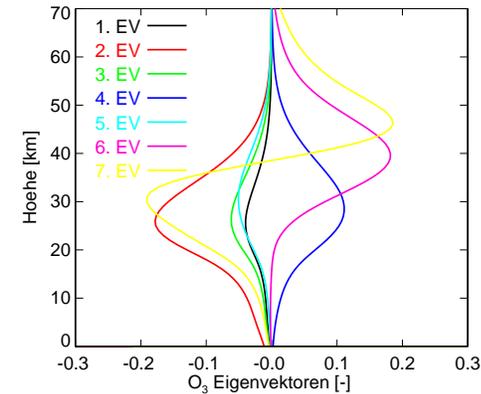


Abbildung 6.38: Die ersten sieben Ozoneigenvektoren als Funktion der Höhe.

die berechneten Profile weisen nur geringe Abweichungen zu den A-priori-Profilen auf.

Anders muss demgegenüber der klimatologische Einfluss in der Troposphäre bewertet werden. In allen Fällen gelingt es lediglich, das verwendete A-priori-Profil zu skalieren, eine Veränderung der A-priori-Form kann im Rahmen der Ozonprofil-Auswertung nicht erreicht werden (s. Abbildung 6.34, MPI-Profil, oder Abbildung 6.35, TOMS-Profil)). Dies erklärt sich von selbst, wenn man die Gestalt der verwendeten Ozoneigenvektoren in Abhängigkeit vom Höhenbereich betrachtet (s. Abbildung 6.38). Da ihre Maxima ausschließlich in stratosphärischen Regionen liegen, erreicht man bestenfalls eine Skalierung der vorgegebenen troposphärischen Profilform.

Dies ist besonders auffällig im Fall des tropischen Samoa-Profiles (s. Abbildung 6.37). Auf dieses augenscheinliche Defizit des Auswerteverfahrens wird allerdings noch in einem gesonderten Kapitel explizit eingegangen.

Darüberhinaus verschlechtert sich in einigen Fällen sogar die troposphärische Ozonauswertung im Vergleich mit dem A-priori-Profil, wenn im stratosphärischen Bereich ein stark vom mittleren Profil abweichendes Ozonszenario gemessen wird (s. z. B. Abbildung 6.34). Da die verwendeten Ozoneigenvektoren eine Abweichung vom mittleren Ozonprofil beschreiben, werden sie in diesen Fällen ausgeprägte stratosphärische Strukturen ausweisen, demzufolge der weitaus geringere troposphärische Ozoneinfluss nicht mehr ins Gewicht fällt. Die troposphärische Ozonauswertung ist demnach einerseits weitgehend von der stratosphärisch-troposphärischen Korrelation ge-

prägt, andererseits wesentlich von der Gestalt des verwendeten klimatologischen Profils beeinflusst.

Versucht man im Rahmen dieser Analyse die unterschiedlichen verwendeten Klimatologien zu bewerten, so zeichnet sich in der überwiegenden Zahl der Fälle ab, dass die gesamt ozonabhängige Klimatologie eine zumeist weitaus bessere Übereinstimmung mit den Vergleichsmessungen zeigt als die übrigen Klimatologien. Hierbei muss allerdings angemerkt werden, dass zur Erstellung der Klimatologie selbst SAGE II-Profile herangezogen wurden, so dass die hier dargestellten sehr guten Ergebnisse nur bedingt interpretierbar sind. Von den vorgestellten Ozonsondenergebnissen sind jedoch lediglich die Stationen Hohenpeissenberg, Lauder und Samoa in der Klimatologie berücksichtigt, alle anderen Stationen sind hiervon völlig unabhängig, und deuten somit die gute Qualität der ozonabhängigen Klimatologie an, so dass ihre zukünftige Verwendung im Auswertalgorithmus FURM durchaus in Betracht gezogen werden muss.

Darüberhinaus erweist sich auch die bereits etablierte Fortuin-Kelder-Klimatologie als durchaus sinnvoll. Ihre Verwendung ist immerhin seit Jahren standardmässig implementiert und hat sich durchaus bewährt. Größere Abweichungen werden demgegenüber bei Verwendung der TOMS-Klimatologie (Version 8) beobachtet, die zwar auch eine gesamt ozonabhängige Klimatologie ist, deren Ozonprofilform jedoch in den untersuchten Fällen teilweise signifikante Abweichungen vom gemessenen Sondenprofil aufweist. Besonders kleinskalige Abweichungen sind wiederholt zu bemerken, die nicht korrigiert werden können. Auch die MPI-Klimatologie erweist sich als nur bedingt empfehlenswert, was sicherlich teilweise dadurch erklärbar ist, dass es sich hier nicht wirklich um eine Klimatologie im klassischen Sinne handelt, sondern vielmehr um Modelldaten, welche anhand eines zweidimensionalen chemisch-dynamischen Modells berechnet wurden.

Neben der bewährten Fortuin-Kelder-Klimatologie sollte in Zukunft durchaus die Implementation der gesamt ozonabhängigen Klimatologie in Erwägung gezogen werden. Die hier dargestellten Ergebnisse sind zwar noch keinesfalls repräsentativ, deuten aber an, dass die Verwendung dieser A-priori-Information eine deutlich bessere Auswertung der Profile ermöglichen könnte.

## 6.7 Troposphärische Untersuchungen

Betrachtet man die Verteilung des Ozons in den unterschiedlichen Schichten der Atmosphäre, so wird schnell ersichtlich, warum es für ein in Nadirgeometrie messendes Satelliteninstrument schwierig ist, troposphärische Ozonverteilungen adäquat zu bestimmen. Lediglich 10 % der Gesamt ozonsäule entfallen auf die Troposphäre, zudem dringt nur ein äußerst geringer Anteil der von GOME registrierten Strahlung des sichtbaren und ultravioletten Spektralbereichs tatsächlich bis in diese bodennahen Regionen vor. Die darüber befindliche Ozonschicht liefert hier einen entscheidenden Beitrag, welcher nicht zuletzt ausschlaggebend ist für jedwedes Leben auf der Erde. Darüberhinaus reflektieren Wolken einen bedeutenden Anteil der einfallenden Strahlung, wodurch darunter befindliche Ozonkonzentrationen vom Satelliten aus nur bedingt messbar sind.

Erschwerend kommt bei der Verwendung des FURM-Algorithmus hinzu, dass die in der Auswertung berechneten Ozoneigenvektoren für den gesamten Spektralbereich zwischen 275 und 340 nm berechnet werden, wodurch sie eine unabhängige Analyse der troposphärischen Ozoninformation praktisch unmöglich machen. Ihre Strukturen beschreiben vielmehr im Wesentlichen Abweichungen zwischen gemessenen und modellierten stratosphärischen Ozonkonzentrationen. Abbildung 6.38 verdeutlicht diese Problematik und lässt erahnen, dass eine Skalierung der verwendeten Ozoneigenvektoren vornehmlich stratosphärischen Ursprungs ist, und troposphärische Gegebenheiten kaum zum Tragen kommen. Demzufolge überrascht es nicht, dass die berechneten troposphärischen Ozonkonzentrationen in zahlreichen Fällen nah am vorgegebenen A-priori-Ozonprofil liegen. Dieser Umstand ist darüberhinaus auch aus der Betrachtung der troposphärischen Averaging-Kernel-Funktionen erklärbar (s. Abbildung 6.39).

Die für die Auswertung relevanten Maxima der Ozoneigenvektoren liegen vornehmlich in der Stratosphäre und zeigen somit, dass verbleibende troposphärische Informationen bei dieser Auswertemethode kaum relevanten Einfluss haben können. Abweichungen vom vorgegebenen klimatologischen Ozonwert in der Troposphäre resultieren demnach im Wesentlichen aus stratosphärischen Gegebenheiten und deuten nicht zwangsläufig auf tatsächliche troposphärische Ozonabweichungen hin. Dies wurde bereits im vorher-

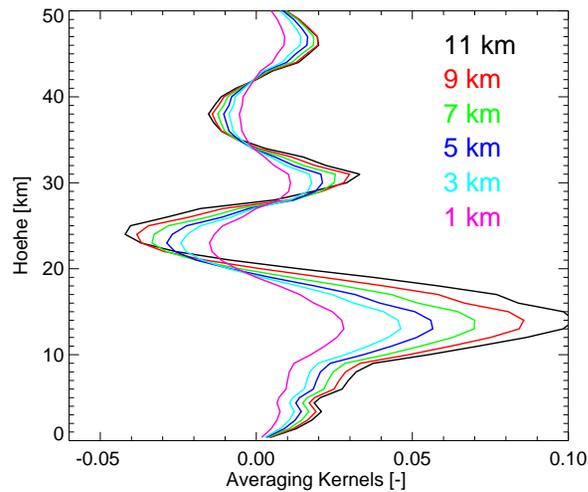


Abbildung 6.39: Averaging Kernel Funktionen der Troposphäre (die Zahlen geben die jeweilige Auswertehöhe an).

rigen Kapitel bei der Untersuchung des Einflusses der A-priori-Information dokumentiert.

Die Grundvoraussetzung für eine troposphärische Ozonauswertung besteht demnach zunächst in einer korrekten stratophärischen Ozonberechnung. Da dies anhand der in den vorherigen Kapiteln dargestellten neuen Algorithmen im Wesentlichen gegeben ist, stellt sich die Frage, ob es im Anschluss an diese hauptsächlich stratosphärisch sensitive Ozonberechnung möglich ist, verbleibende, bisher nicht exakt berücksichtigte troposphärische Ozonstrukturen zu korrigieren. Dies erfordert die Betrachtung des längerwelligen Spektralbereichs, da nur Licht geringerer Frequenz bis in bodennahe Schichten vordringen kann. Betrachtet man das Residuum nach Anpassung aller für die Ozonprofil-Berechnung verwendeten Auswerteparameter im Kanal 2 oberhalb von  $314 \text{ nm}$ , so erkennt man im Bereich der Kanalgrenze deutliche differentielle Strukturen, die bislang offensichtlich nicht adäquat berücksichtigt wurden (s. Abbildung 6.40). Die Ursachen dieser verbleibenden offensichtlichen Ozonreststrukturen liegen einerseits darin begründet, dass es aufgrund des relativ breiten Spektralbereichs nicht möglich ist, relativ schwache troposphärische Ozoninformationen, welche

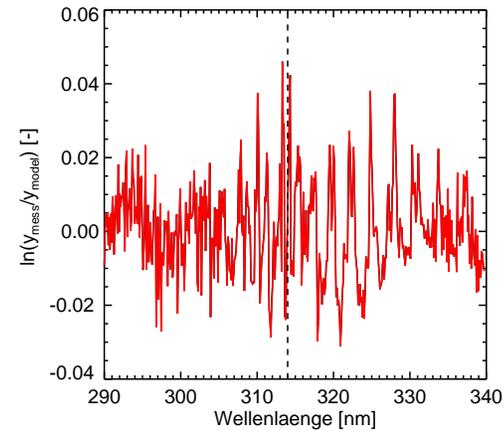


Abbildung 6.40: Abweichung zwischen Logarithmus der GOME-Strahlung und dem Logarithmus der Modellstrahlung nach Auswertung des Ozonprofils. gestrichelte Linie: Grenze Kanal 1 und 2.

nur lokal in Kanal 2 auftreten, korrekt anzupassen. Zudem werden die Spektren einer bereits erwähnten *shift-and-squeeze*-Korrektur unterworfen, was zur Folge hat, dass es vornehmlich an den Kanalenden zu einer Verzerrung der Spektren kommt. Auch dies kann ein dominierender Faktor bei der Entstehung dieser differentiellen, nicht korrekt beseitigten Strukturen sein.

Diese Entdeckung und die deutlich verbesserte stratophärische Ozoninformationen motivierten schließlich eine über die eigentlich Ozonprofilberechnung hinausgehende, differentielle Berechnung des troposphärischen Ozons. Da der Informationsgehalt in diesen Regionen jedoch sehr begrenzt ist, kann es bestenfalls gelingen, eine troposphärische Säule anzupassen, ein darüberhinausgehender detaillierterer Aufschluss über eventuelle Höhenverteilungen des Ozons in der Troposphäre, ist sicherlich aufgrund der instrumentellen Gegebenheiten nicht zu erwarten.

Aus diesem Grunde wurde zur Korrektur troposphärischer Ozonsäulen dergestalt vorgegangen, dass man im Anschluss an das bereits beschriebene Profilverfahrensverfahren eine differentielle Untersuchung der verbleibenden Unterschiede zwischen den Logarithmen der Modellstrahlung und denen der von GOME gemessenen Strahlung unternimmt. In diesen Bereichen verfügen die Ozonabsorptionsparameter über ausgeprägte differentielle Strukturen, so dass es angebracht erscheint, von allen Auswertegrößen zunächst Polynome zu subtrahieren. Die somit lediglich verbleibenden dif-

ferentiellen Merkmale erlauben es schließlich, eine erneute Korrektur des Ozons vorzunehmen. Hierzu werden alle troposphärischen Ozongewichtsfunktionen bis zur Tropopause aufintegriert, so dass sie im Prinzip als ein einziger Parameter der Gesamt ozoninformation der Troposphäre zur Verfügung stehen. Die Lage der thermischen Tropopause wurde hierbei für die entsprechende Geolokation aus Daten des *European Centre for Medium-Range Weather Forecast (ECMWF)* extrahiert.

In diesem Spektralbereich spielen darüberhinaus weitere atmosphärische Größen eine entscheidende Rolle, deren korrekte Berücksichtigung unabdingbar ist. Hierzu zählt neben der Temperatur als wesentlichster Faktor der Ringeffekt, welcher in diesem Verfahren ebenfalls erneut angepasst wird. Der ausgewertete Ozonparameter beschreibt demnach die Abweichung zwischen der tatsächlich gemessenen und der bisher in der Ozonprofilauswertung erhaltenen troposphärischen Säule. Diese Methodik setzt jedoch voraus, dass sich im Residuum praktisch keine stratosphärische Ozoninformation mehr befindet, und gründet sich demnach wesentlich auf einer bereits erfolgten korrekten Anpassung des stratosphärischen Ozonprofils.

Abbildung 6.41 zeigt ein derartiges Residuum und die einzelnen berücksichtigten Atmosphärengrößen. Der im vorherigen Ozonprofilverfahren angepasste Ringparameter wurde hierbei subtrahiert, um anhand dieses Verfahrens erneut und mit erhöhter Genauigkeit skaliert zu werden. Das dargestellte Residuum ist demnach wesentlich von Effekten der Rotations-Raman-Streuung geprägt und verdeutlicht die Bedeutung dieses Faktors. Zur Anpassung des Ringeffektes wurde hierbei auf eine Ringdatenbank zurückgegriffen, in der der Ringeffekt in Abhängigkeit von der Ozongesamtsäule, dem Sonnenzenitwinkel, der Albedo und der effektiven Oberflächenhöhe tabelliert ist (Coldewey-Egbers et al., 2004). Auf die Bedeutung dieser sehr differenzierten Ringberücksichtigung wird jedoch explizit noch im folgenden Kapitel eingegangen.

Man erkennt die geringen Unterschiede zwischen der bisherigen im Profilverfahren erhaltenen troposphärischen Ozoninformation und den anhand dieser differentiellen Anpassung ermittelten. Obwohl diese Abweichungen recht klein erscheinen, resultiert eine derartige Veränderung schon in Korrekturen der troposphärischen Säule von ca. 20 - 30 %. Dies verdeutlicht, wie fragil das beschriebene Verfahren ist. Neben einer exakten stratosphärischen Ozoninformation ist es zudem im Wesentlichen von der Lage des

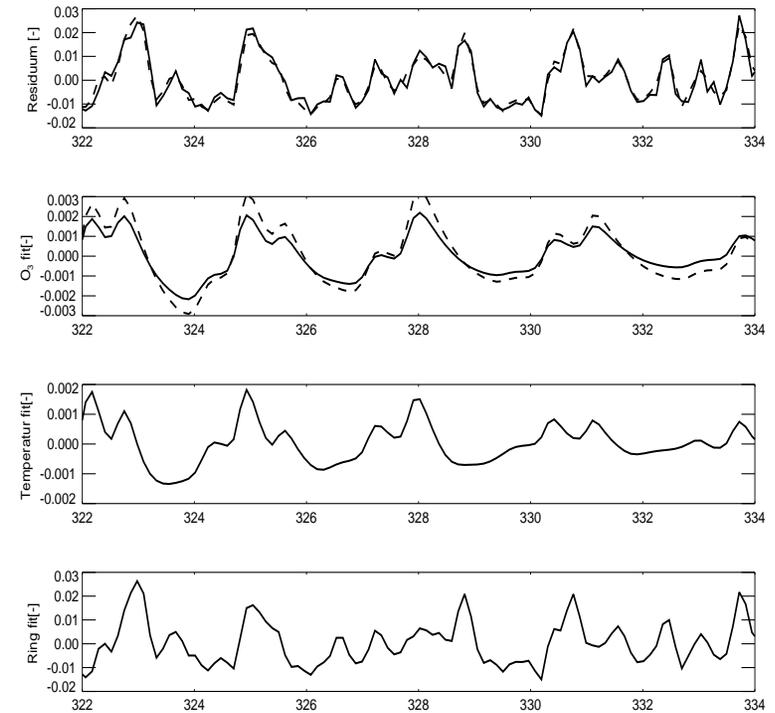


Abbildung 6.41: Differentieller Fit der troposphärischen Ozonsäule: *oben*: Residuum nach Ozonprofilauswertung (durchgezogen) und Gesamtfit aller darunter abgebildeten Parameter (gestrichelt); *2. von oben*: Gefittete troposph. Ozonsäule aus der vorherigen Profilauswertung (durchgezogen) und nach differentiellem Fit (gestrichelt); *3. von oben*: gefitteter Temperaturparameter; *unten*: gefitteter Ringparameter.

Ozonmaximums beeinflusst. In den Tropen, in denen die Ozonschicht sehr hoch angesiedelt und die rückgestreute Strahlungsintensität relativ ausgeprägt ist, gelingt es durchaus, troposphärische Sensitivität zu erreichen. Schwieriger gestaltet sich die Sache jedoch in höheren Breiten. Hier ist die klimatologische Information variabler, die Szenarien sind zudem häufig von Wolken beeinflusst, was Unsicherheiten in anderen atmosphärischen

Größen, wie der zu berücksichtigenden Albedo oder der effektiven Oberflächenhöhe mit sich bringt.

Abbildung 6.42 bis Abbildung 6.44 zeigen einige Auswertungen für unterschiedliche Ozonsondenmessstationen.

Dargestellt ist jeweils auf der  $x$ -Achse die relative Abweichung zwischen Klimatologie und Sonde im Vergleich mit der auf der  $y$ -Achse aufgetragenen relativen Abweichung zwischen den berechneten Ozon-Troposphärensäulen und denen der Sonde. Die roten Kreuze kennzeichnen hierbei Profile, welche mit dem beschriebenen Profil-Verfahren berechnet wurden, die blauen Diamanten sind demgegenüber Pixel, deren troposphärische Säule im Anschluss daran nochmals differentiell in Kanal 2 zwischen 321.2 und 336 nm korrigiert wurde. Befindet man sich demnach auf den durch die gestrichelten Linien dargestellten Bereichen, so ist der durch die Auswertung erhaltene Ozonfehler dem Betrage nach genauso groß, wie der bereits vorher aufgrund klimatologischer Ozonvorinformation vorhandene. Demnach kann der Auswertung in diesen Fällen keinerlei Informationsgewinn zugesprochen werden. Ist der Fehler nach der Auswertung größer als er vorher war, so sind die ausgewerteten Pixel in den weiß grundierten Bereichen der Grafik zu finden. Demgegenüber liegen Ozonsäulen, deren Fehler nach der Auswertung kleiner ist als vorher, innerhalb der schattierten Regionen. Die rote und blaue Linie kennzeichnen hierbei die Regressionsgeraden der Standard-Ozonprofilberechnung bzw. des differentiellen Fits. Im Idealfall einer perfekten Skalierung der troposphärischen Säule, verliefen die dargestellten Regressionsgeraden als horizontale Linien durch den Nullpunkt des Koordinatensystems, wobei stets davon ausgegangen wird, dass das von der Ozonsonde gemessene Ozonprofil als korrekt angenommen werden kann. Ein derartig perfektes Analyseverfahren ist real nicht umsetzbar, je flacher jedoch eine derartige Regressionsgerade verläuft, und je kleiner der entsprechende *offset* ist, umso geringer ist der nach der Auswertung verbleibende Fehler hinsichtlich des vorher existierenden.

Es ist deutlich ersichtlich, dass die nach der Durchführung des differentiellen Fits in Kanal 2 erhaltenen Fehler zumeist geringer sind, als die vorher aufgrund der Ozonprofilauswertung vorgegebenen. Dies zeigt, dass sich in den Spektren offensichtlich troposphärische Informationen befinden, welche im Ozonprofilverfahren keine adäquate Berücksichtigung finden. Schwierig gestaltet sich die Auswertung der troposphärischen Säule je-

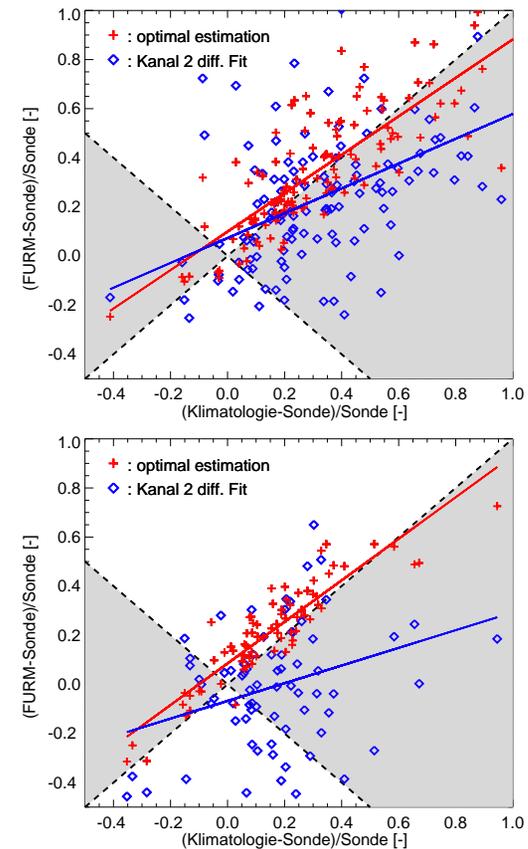


Abbildung 6.42: Rel. Abweichungen der troposphärischen Säulen; *oberes Bild*: Hohenpeissenberg ( $47.8^{\circ}N, 11.01^{\circ}E$ ); *unteres Bild*: Lauder ( $45^{\circ}S, 169.7^{\circ}E$ ).  $x$ -Achse: Rel. Abweichung zwischen klimatologischer Säule und Sonde,  $y$ -Achse: Rel. Abweichung zwischen berechneter Säule und Sonde; rote Kreuze: troposph. Säulen, die mit der Ozonprofilauswertung berechnet wurden, blaue Diamanten: troposph. Säulen, die mit dem differentiellen Fit korrigiert wurden. *Schattierte Bereiche*: geringere Fehler nach Auswertung als klimatologischer Fehler.

doch, wenn die Abweichung zwischen tatsächlicher troposphärischer Ozoninformation und klimatologischer Säule gering ist. Dies ist an der deutlichen Streuung der Pixel in Nähe des Koordinatenursprungs ersichtlich. Auch dieser Umstand ist physikalisch erklärbar, da die in diesen Fällen anhand des

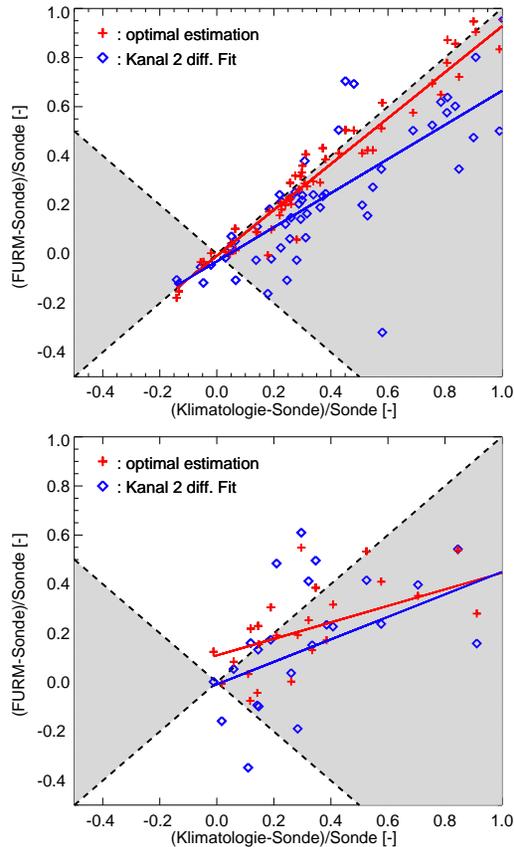


Abbildung 6.43: Rel. Abweichungen der troposphärischen Säulen; *oberes Bild*: Samoa ( $14.23^{\circ}\text{S}$ ,  $170.56^{\circ}\text{W}$ ); *unteres Bild*: Scoresby ( $70.50^{\circ}\text{N}$ ,  $22^{\circ}\text{W}$ ). *x-Achse*: Rel. Abweichung zwischen klimatologischer Säule und Sonde, *y-Achse*: Rel. Abweichung zwischen berechneter Säule und Sonde; *rote Kreuze*: troposph. Säulen, die mit der Ozonprofilauswertung berechnet wurden, *blaue Diamanten*: troposph. Säulen, die mit dem differentiellen Fit korrigiert wurden. *Schattierte Bereiche*: geringere Fehler nach Auswertung als klimatologischer Fehler.

Ozons korrigierten Strukturen keinerlei physikalischen Ursprungs sind, sondern lediglich als *noise* interpretiert werden müssen.

Eventuelle zwischen Sonde und Auswertung existierende Ozonunterschiede können zudem nicht zuletzt darin begründet liegen, dass das tatsächlich

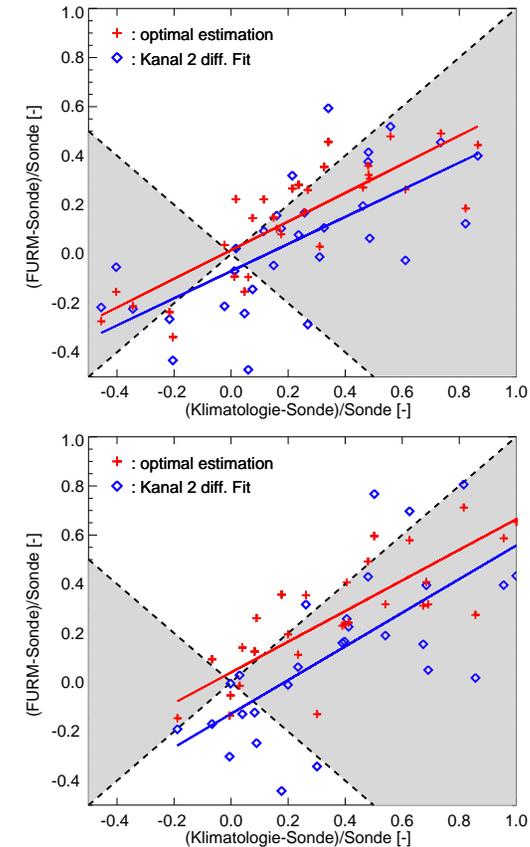


Abbildung 6.44: Rel. Abweichungen der troposphärischen Säulen; *oberes Bild*: Valentia ( $51.93^{\circ}\text{N}$ ,  $10.25^{\circ}\text{W}$ ); *unteres Bild*: Uccle ( $50.8^{\circ}\text{N}$ ,  $4.35^{\circ}\text{E}$ ). *x-Achse*: Rel. Abweichung zwischen klimatologischer Säule und Sonde, *y-Achse*: Rel. Abweichung zwischen berechneter Säule und Sonde; *rote Kreuze*: troposph. Säulen, die mit der Ozonprofilauswertung berechnet wurden, *blaue Diamanten*: troposph. Säulen, die mit dem differentiellen Fit korrigiert wurden. *Schattierte Bereiche*: geringere Fehler nach Auswertung als klimatologischer Fehler.

beobachtete Szenario nicht zwangsläufig das exakt selbige sein muss. Aufgrund der relativ großen Pixelgröße von GOME und der hohen troposphärischen Variabilität des Ozons ist es durchaus nicht auszuschließen, dass auch hier gewisse Unterschiede ihren Ursprung haben.

Zusammenfassend lässt sich jedoch bemerken, dass es in der FURM-Auswertung im Allgemeinen eine deutlich erkennbare Überschätzung des troposphärischen Ozons gibt, die jedoch durchaus auch in der klimatologischen Vorinformation begründet liegt, wie aus den Abbildungen ersichtlich ist. Dieser Umstand ist darüberhinaus eine Konsequenz der Glättung der stratosphärischen Ozoninformation, welche in die Tropospäre »verschmiert« wird. Die differentielle Korrektur der troposphärischen Ozonsäulen hängt im Wesentlichen von einer vorherigen korrekten stratosphärischen Ozoninformation ab. Ist dies nicht gegeben, so sind in den verbleibenden Residuumstrukturen stratosphärische Ozoninformationen enthalten, die anhand des dargestellten Verfahrens nicht einwandfrei von troposphärischen Konzentrationen differenziert werden können. Dennoch zeigen die dargestellten Ergebnisse, dass die Messspektren offensichtliche troposphärische Ozoninformationen enthaltenen, welche zwar sehr schwach sind, jedoch unter günstigen Voraussetzungen durchaus im differentiellen Verfahren extrahiert werden können. Eine eingehendere Analyse des Verfahrens kann zudem globalen Berechnungen entnommen werden, welche in Anhang D dargestellt sind.

## 6.8 Sensitivitätsuntersuchungen

### 6.8.1 Der Ring-Effekt

In dem vom FURM-Algorithmus verwendeten Spektralbereich stellt die Rotations-Raman-Streuung einen der relevantesten neben Ozon zu berücksichtigenden Atmosphärenparameter dar. Aufgrund seiner hochfrequenten Strukturen ist es unabdingbar, eine korrekte Darstellung dieses Faktors anzustreben, da nur auf diese Weise vermieden werden kann, dass differentielle Ozonabsorptionsmerkmale aufgrund von Korrelationseffekten von diesem Atmosphärenparameter übernommen werden. Besonders die Untersuchung des Residuums in Kanal 2 oberhalb von 314 nm hatte die fundamentale Bedeutung dieser Größe unterstrichen (s. Abbildung 6.41). Da die Ursachen des als Ringeffekt bezeichneten Auffüllens der solaren Fraunhoferlinien in inelastischen Streuprozessen begründet liegen, ist es nicht verwunderlich, dass dieses Phänomen von zahlreichen Atmosphärengrößen beeinflusst ist.

Hierzu sind als relevanteste Faktoren der Sonnenzenitwinkel, die Albedo oder die effektive Oberflächenhöhe zu nennen. Darüberhinaus variiert der Ringeffekt in Abhängigkeit von der in der Atmosphäre befindlichen Ozonkonzentration, da eine erhöhte Ozonsäule die für konkurrierende Streuprozesse zur Verfügung stehende Strahlung entsprechend reduziert. Berechnet man Ringparameter in Abhängigkeit dieser Atmosphärengrößen, so erkennt man deutlich die Variation der hochfrequenten Strukturen (s. Abbildung 6.45) in Kanal 2, während in Kanal 1 lediglich ein deutlicher Einfluss des Sonnenzenitwinkels zu verzeichnen ist. Die mangelnde Sensitivität des Ringeffektes bezüglich der Albedo, der Ozongesamtsäule oder der Oberflächenhöhe im kurzwelligen Bereich ist durch die geringe Eindringtiefe der kurzwelligen Strahlung erklärbar. Die dargestellten Größen sind hierbei wiederum, in Analogie zu der im FURM-Algorithmus verwendeten Weise, als Verhältnis der Logarithmen der Strahlung unter Berücksichtigung des Ring-Effektes bzw. ohne Berücksichtigung desselbigen definiert.

In den bisherigen Versionen des Auswertalgorithmus wurde der verwendete Ringfaktor jeweils einer vorher erstellten Ringdatenbank entnommen, in der lediglich eine Differenzierung hinsichtlich des Sonnenzenitwinkels vorgenommen wurde. Der so ausgewählte Ringparameter wurde schließlich sowohl in der alten als auch in der neuen FURM-Version separat in Kanal 1 und 2 einer *shift-and-squeeze*-Korrektur unterworfen und skaliert.

Da Auswertungen der Ozongesamtsäule gezeigt haben, dass eine unkorrekte Berücksichtigung des Ringeffektes eine hierbei nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle darstellen kann (Coldewey-Egbers et al., 2004), erscheint es sinnvoll zu untersuchen, inwiefern die Auswertung der Ozonprofile von der korrekten Differenzierung des Ringparameters hinsichtlich der Albedo, der Ozongesamtkonzentration oder der effektiven Oberflächenhöhe beeinflusst ist. Die zur Auswahl des korrekten Ringparameters benötigten Informationen über das entsprechende Atmosphärenszenario wurden aus den GOME-Daten abgeleitet (Coldewey-Egbers et al., 2004), die vorher berechneten Ring-Datenbanken wurden im Anschluss daran auf die entsprechenden Werte interpoliert und der verwendete Ringparameter wiederum separat in Kanal 1 und 2 skaliert.

Abbildung 6.46 zeigt hierbei einen Vergleich der anhand dieses Verfahrens berechneten Ozonprofile des Jahres 1997 im Vergleich mit Ergebnissen, welche unter Verwendung der bisher standardmäßig in FURM integrierten

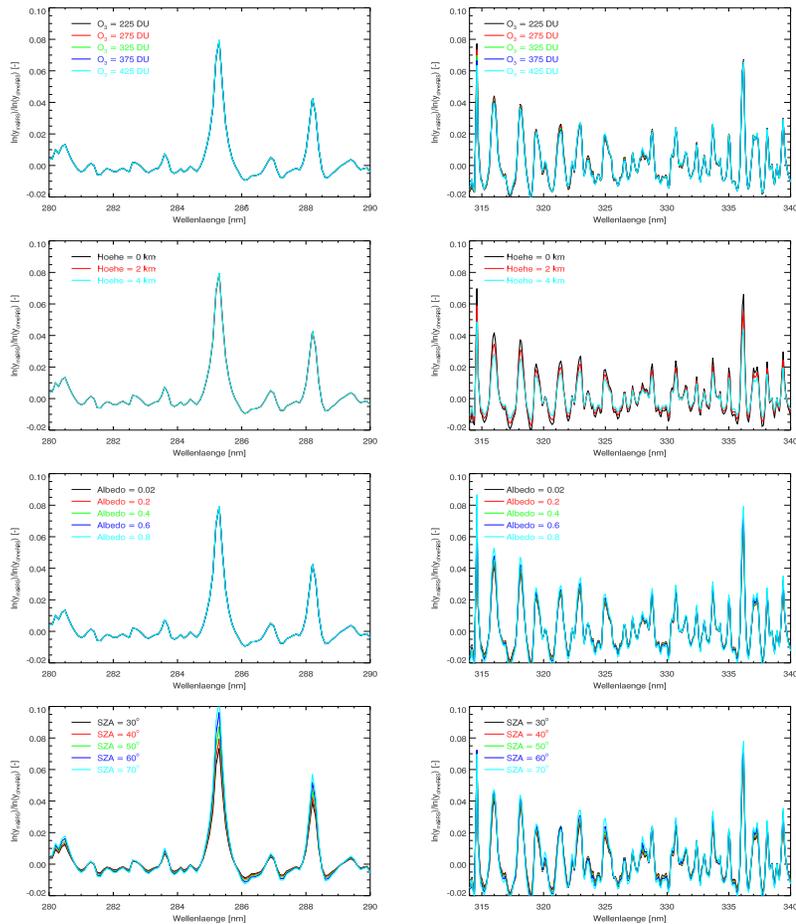


Abbildung 6.45: Rotations-Raman-Streuung (RRS) (def. als  $\ln(y_{mitRing}/y_{ohneRing})$ ) in Abhängigkeit von unterschiedlichen Atmosphärenparametern (von oben nach unten: Ozonsäule, Oberflächenhöhe, Albedo und Sonnenzenitwinkel) für Kanal 1 (280–290nm) und Kanal 2 (310–340nm).

Ringdatenbank erstellt wurden.

Dargestellt ist die relative mittlere Abweichung zwischen den berechneten Profilen und unabhängigen SAGE II-Profilen für alle Kollokationen des Jahres 1997 (ca. 4300 Profile). Es zeigt sich, dass die Differenzierung des Ring-

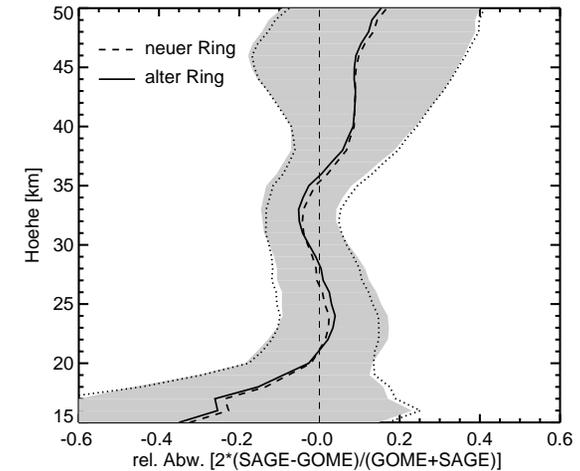


Abbildung 6.46: Rel. Abweichungen der ausgewerteten Ozonprofile im Vergleich mit SAGE II-Ozonprofilen, *gestrichelte Linie*: Profile, die mit »korrektem« Ring berechnet wurden, *durchgezogene Linie*: Profile, die mit bisher in FURM implementierten Ring berechnet wurden; *gepunktet*: Standardabweichung alter Auswertung; *schattiert*: Standardabweichung neue Auswertung.

effektes hinsichtlich der Albedo, der Ozongesamtsäule und der effektiven Wolkenhöhe einen offensichtlich nur marginalen Einfluss ausübt. Auch ein entsprechender Vergleich mit Ozonsonden in Hohenpeissenberg und Lauder bestätigt dieses Ergebnis (s. Abbildung 6.47).

Demzufolge ist sogar in der Troposphäre der Einfluss der differenziert ausgewählten Rotations-Raman-Streuung vernachlässigbar gering. Dies kann als durchaus positives Ergebnis hinsichtlich der Korrektheit der Auswertalgorithmus interpretiert werden, da somit gezeigt wird, dass die Korrelation des Ringparameters mit den entsprechenden verwendeten Ozoneigenvektoren offensichtlich vernachlässigbar ist. Auch eine nicht völlig differenzierte Auswahl des verwendeten Ringparameters hat somit nicht zur Konsequenz, dass vom Ozon solch spektrale Strukturen übernommen werden.

Darüberhinaus erscheint es interessant zu untersuchen, wie groß jedoch der Einfluss einer korrekten Ringberücksichtigung bei der differentiellen Korrektur der troposphärischen Säule ist. Da in den im vorherigen Kapitel dargestellten Ergebnissen bereits eine detaillierte Differenzierung des Ringparameters vorgenommen wurde, wurde nunmehr zum Zwecke der Sensi-

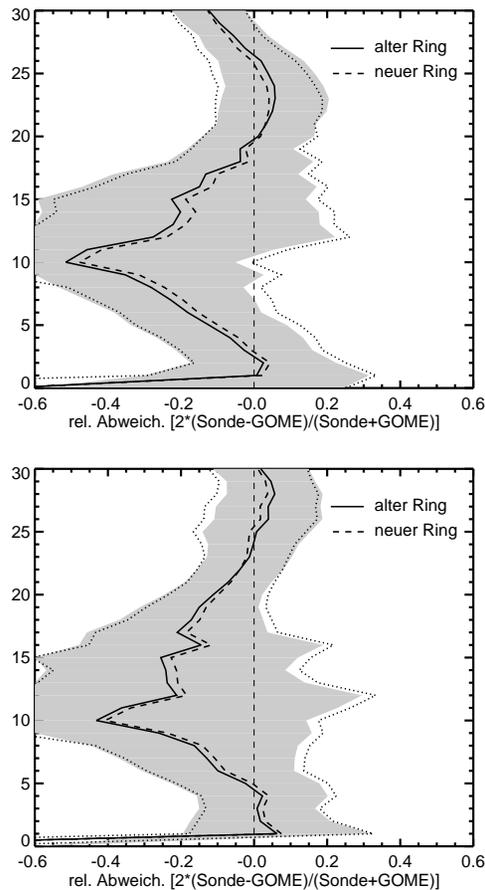


Abbildung 6.47: Rel. Abweichungen der ausgewerteten Ozonprofile im Vergleich mit Ozonsondenprofilen für die Stationen Hohenpeissenberg (*oben*) und Lauder (*unten*), *gestrichelte Linie*: Profile, die mit "korrektem" Ring berechnet wurden, *durchgezogene Linie*: Profile, die mit bisher in FURM implementierten Ring berechnet wurden; *gepunktet*: Standardabweichung alter Ring; *schattiert*: Standardabweichung neuer Ring.

tivitätsuntersuchung eine Auswertung der entsprechenden Ergebnisse mit dem bisher verwendeten Ringparametern unternommen, welche lediglich hinsichtlich des Sonnenzenitwinkels unterschieden wurden.

Abbildung 6.48 und 6.49 zeigen die entsprechenden Ergebnisse der tro-

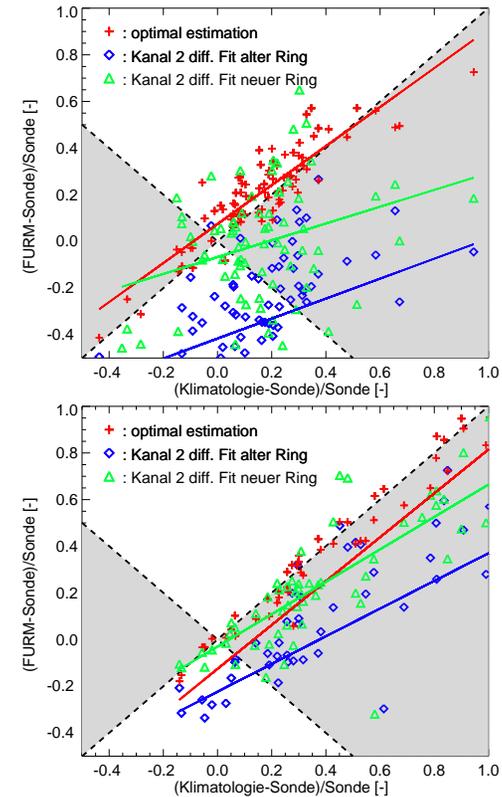


Abbildung 6.48: Rel. Abweichungen der troposphärischen Säulen; *oberes Bild*: Lauder ( $45^{\circ}\text{S}, 169.7^{\circ}\text{E}$ ); *unteres Bild*: Samoa ( $14.23^{\circ}\text{S}, 170.56^{\circ}\text{W}$ ). *x-Achse*: Rel. Abweichung zwischen klimatologischer Säule und Sonde, *y-Achse*: Rel. Abweichung zwischen berechneter Säule und Sonde; *rote Kreuze*: troposph. Säulen, die mit der Ozonprofilauswertung berechnet wurden, *blaue Diamanten*: troposph. Säulen, die mit dem differentiellen Fit korrigiert wurden und mit alten Ringparametern berechnet wurden *grüne Diamanten*: troposph. Säulen, die mit dem differentiellen Fit korrigiert wurden und mit neuen Ringparametern berechnet wurden. *Schattierte Bereiche*: geringere Fehler nach Auswertung als klimatologischer Fehler. *Geraden*: entsprechende Regressionsgeraden

posphärischen Säulen im Vergleich mit den bereits im vorherigen Abschnitt präsentierten Resultaten für Sondenstationen. Es zeigt sich der durchaus dominierende Einfluss dieser Größe. Offensichtlich ist es bei der Untersuchung troposphärischer Ozonkonzentrationen unabdingbar, eine korrekte

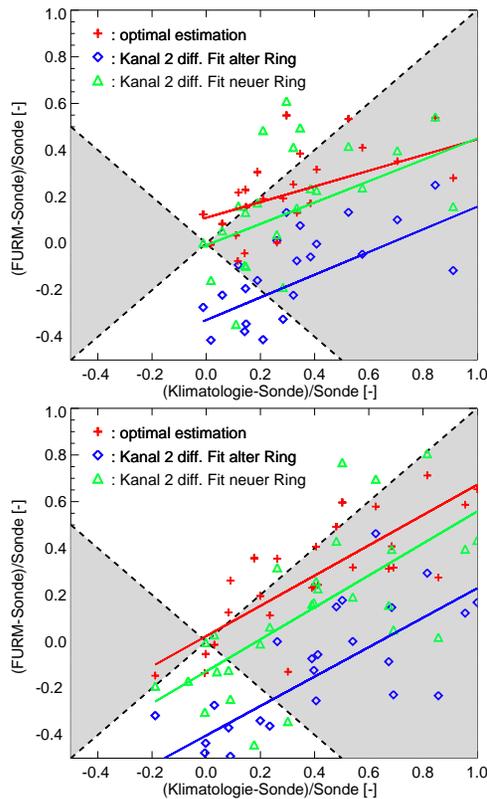


Abbildung 6.49: Rel. Abweichungen der troposphärischen Säulen; *oberes Bild*: Scoresby (70,50°N, 22°W); *unteres Bild*: Uccle (50,8°N, 4,35°E). *x-Achse*: Rel. Abweichung zwischen klimatologischer Säule und Sonde, *y-Achse*: Rel. Abweichung zwischen berechneter Säule und Sonde; *rote Kreuze*: troposph. Säulen, die mit der Ozonprofilauswertung berechnet wurden, *blaue Diamanten*: troposph. Säulen, die mit dem differentiellen Fit korrigiert wurden und mit alten Ringparametern berechnet wurden *grüne Diamanten*: troposph. Säulen, die mit dem differentiellen Fit korrigiert wurden und mit neuen Ringparametern berechnet wurden. *Schattierte Bereiche*: geringere Fehler nach Auswertung als klimatologischer Fehler. *Geraden*: entsprechende Regressionsgeraden

Berücksichtigung des Ringparameters vorzunehmen. Geschieht dies nicht, so ist im Allgemeinen mit einer deutlichen Unterschätzung der troposphärischen Säule zu rechnen.

Zusammenfassend lässt sich somit anmerken, dass die bisher im FURM-

Algorithmus implementierte Berücksichtigung der inelastischen Streuung als durchaus hinreichend für eine korrekte Ozonprofilauswertung angesehen werden kann. Darüberhinausgehende differentielle troposphärische Untersuchungen erfordern jedoch in hohem Maße eine exakte Korrektur der durch Rotations-Raman-Streuung verursachten spektralen Strukturen. In den Spektren verbleibende Strukturen aufgrund von mangelnder Anpassung des Ringeffektes erschweren eine Auswertung der troposphärischen Säule dahingehend, dass spektralen Ring-Strukturen schlicht als Ozonmerkmale interpretiert werden und somit zu einer fehlerhaften Ozonabschätzung führen.

## 6.8.2 Die spektrale Auflösung

Die im FURM-Algorithmus zur Berechnung eines Ozonprofils verwendeten GOME-Spektren stellen die jeweils über eine Zeitspanne von 12 Sekunden aufintegrierten Messdaten des Satelliteninstrumentes dar. Demzufolge existiert mittlerweile eine umfangreiche Datenbank mit GOME-Spektren, deren komplette Auswertung bislang durch die Zeit limitiert wird, die für die Berechnung eines einzigen Ozonprofils benötigt wird. Bei der derzeit zur Verfügung stehenden Rechnerkapazität werden in etwa 10 bis 12 Sekunden zur Analyse eines einzelnen Profils benötigt, wobei die Größe der hierbei zu berechnenden Matrizen einen entscheidenden Faktor darstellt. Demnach erscheint es interessant zu untersuchen, inwiefern sich eine Reduktion der zur Berechnung berücksichtigten Spektralpunkte auf das Ergebnis auswirkt. Um dies zu analysieren, wurden alle zwischen GOME und SAGE II existierenden Kollokationen des Jahres 1997 hinsichtlich dieses Faktors untersucht. Hierbei wurde im *Prefit*-Programmteil das bisherige spektrale Sampling beibehalten, im iterativen Programmablauf jedoch nur jede zweite bzw. dritte Wellenlänge in die Auswertung einbezogen. Vergleicht man die auf diesem Wege erhaltenen Ozonprofile mit den bisher präsentierten, in denen jede gemessene Wellenlänge Berücksichtigung fand, so zeigt sich, dass die relativen Abweichungen zwischen GOME und SAGE II keineswegs größer geworden sind, sondern nahezu besser erscheinen als vorher (s. Abbildung 6.50).

Dies Resultat muss jedoch vorsichtig interpretiert werden, da allein aus diesem Ergebnis nicht ersichtlich ist, wie groß die höhenaufgelöste Sen-

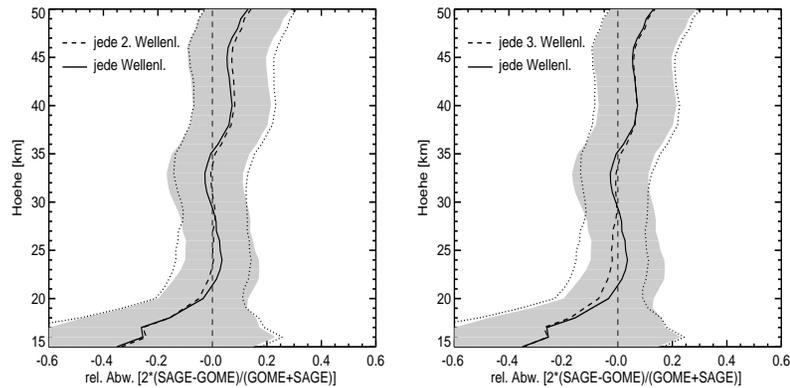


Abbildung 6.50: Rel. mittlere Abweichungen zwischen SAGE II - und GOME-Profilen. *links*: bei Berücksichtigung jeder Wellenlänge (durchgezogen) und bei Berücksichtigung nur jeder 2. Wellenlänge (gestrichelt); *rechts*: bei Berücksichtigung jeder Wellenlänge (durchgezogen) und bei Berücksichtigung nur jeder 3. Wellenlänge (gestrichelt); *gepunkteter Bereich*: Standardabweichung bei Ber. jeder 2. bzw. 3. Wellenlänge, *schattierter Bereich*: Standardabweichung bei Ber. jeder Wellenlänge

sitivität der Auswertung hinsichtlich der Messung hierbei ist. Ein derartig gutes Ergebnis kann beispielsweise allein durch eine entsprechend korrekte A-priori-Information erreicht werden, selbst wenn die entsprechende Sensitivität zur Messung stark vermindert ist. Betrachtet man zur Sensitivitätsprüfung wiederum die Summe der Zeilen der Averaging-Kernel-Matrix, welche als Maß für die höhenabhängige Sensitivität der Auswertung interpretiert werden kann, so wird deutlich, dass eine Reduktion der berücksichtigten Spektralpunkte vornehmlich im Bereich um ca. 30 km mit einer Reduktion der Empfindlichkeit hinsichtlich der Messung einhergeht (s. Abbildung 6.51). Zudem erscheint die Auswertung auch in der oberen Stratosphäre und in der Troposphäre geringfügig unsensibler bezüglich tatsächlicher Ozonkonzentrationen geworden sein. Dennoch verfügen auch diese Messungen über ausgeprägte Sensitivitätsmaxima in der oberen und unteren Stratosphäre, die es als durchaus gerechtfertigt erscheinen lassen, eine entsprechende spektrale Reduktion der Messpunkte zu unternehmen. Hierbei wäre es zudem denkbar, dass das dargestellte Ergebnis darüberhinaus noch dadurch verbessert werden könnte, dass lediglich im kurzwelligen Bereich,

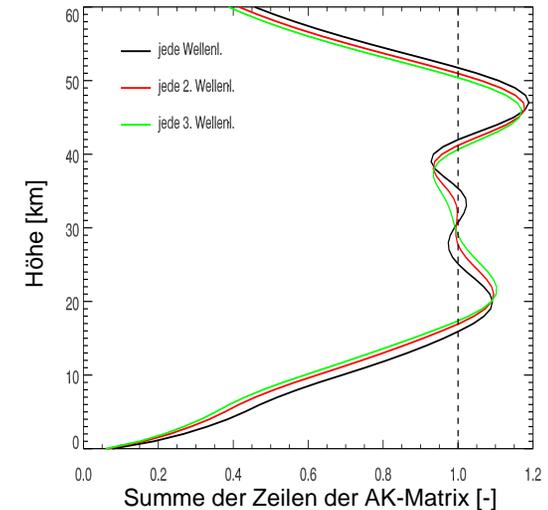


Abbildung 6.51: über alle Kollokationen des Jahres 1997 gemittelte Summe der Zeilen der Averaging-Kernel-Matrizen bei Verwendung aller Spektralpunkte (*schwarz*), bei Verwendung jedes zweiten Messpunktes (*rot*) und bei Verwendung jedes dritten Spektralpunktes (*grün*).

in dem Ozon fast ausschließlich über breitbandige Absorptionsmerkmale verfügt, eine Reduktion des spektralen Samplings unternommen wird.

Zusammenfassend zeigen diese Untersuchungen jedoch, dass der verwendete Algorithmus in offenbar nicht sehr ausgeprägter Art und Weise auf ein derartig hohes spektrales Sampling angewiesen ist. Diese Resultate ermutigen demnach durchaus eine zukünftige spektrale Reduktion der verwendeten Messpunkte und somit eine deutliche Verschnellerung des Auswerteverfahrens. Somit kann beispielsweise bei Berücksichtigung ausschließlich jedes dritten Spektralpunktes durchaus eine Reduktion der Rechenzeit von ca. 50 % beobachtet werden.

**Teil III**

## **Zusammenfassung**

## 7 Schlussfolgerungen

Das etwas allgemein gehaltene Ziel dieser Dissertation war zunächst auf eine Verbesserung der bisher existierenden Ozonprofilauswertung ausgerichtet. Nur das Vorliegen möglichst exakt kalibrierter Messspektren erlaubt es, Langzeitanalysen des Ozons vorzunehmen, da der hier verwendete Algorithmus in besonderer Weise auf eine derartig gute Kalibrationskorrektur angewiesen ist, im Vergleich zu anderen Analysemethoden wie beispielsweise dem DOAS-Verfahren. Darüberhinaus wird erst aufgrund einer zuverlässigen Ozoninformation eine Homogenisierung und Validierung der SCIAMACHY-Daten ermöglicht, ein Umstand, der die Relevanz der GOME-Daten auch über den Zeitpunkt ihrer tatsächlichen Messung hinaus verdeutlicht.

Untersuchungen der hierbei hervorsteckenden Unzulänglichkeiten zeigten im Wesentlichen zwei Hauptdefizite des zu diesem Zeitpunkt existierenden Algorithmus und motivierten die separaten Untersuchungen sowohl der stratosphärischen als auch der troposphärischen Ozoninformation.

### Stratosphärische Untersuchungen

Es war zu diesem Zeitpunkt nicht möglich, den unterhalb von 290 nm befindlichen Spektralbereich der GOME-Messungen in die Auswertung einzubeziehen, da signifikante hochfrequente Strukturen eine Implementation in den Auswertalgorithmus unmöglich machten. Die bis dahin verwendete breitbandige Kalibrationskorrektur auf Basis von Chebychev-Polynomen reichte offensichtlich nicht aus, diese Mängel zu beheben, darüberhinaus wurde zudem keinerlei differentielle Kalibrationskorrekturen unternommen. Als Konsequenz hiervon zeigten besonders tropische Profilauswertungen aufgrund mangelnder Sensitivität oberhalb von ca. 35 km stets eine starke Unterschätzung des Ozons in der oberen Stratosphäre. Dieser gravierende Mangel gab Anlass zur Entwicklung zweier unterschiedlicher Korrekturansätze:

- Zunächst wurde eine speziell im Hinblick auf die tropischen Defizite ausgerichtete hochfrequente Kalibrationskorrektur entwickelt, welche im Wesentlichen das unphysikalische Auffüllen der solaren Fraunhoferlinien im kurzwelligen Bereich aufgrund von Dunkelstrom- und Streulichteffekten korrigierte. Hierbei wurde jedes untersuchte Pixel durch Anpassung einer als inversen Irradianz bezeichneten Korrekturfunktion kalibriert, während die darüberhinausgehende breitbandige Kalibrationskorrektur im kurzwelligen Bereich nunmehr vor der eigentlichen Profilauswertung unternommen wird. Die sehr vielversprechenden Ergebnisse in niedrigen Breiten motivierten schließlich die Anwendung auf andere geographische Regionen, offenbarten hierbei jedoch die noch existierenden Grenzen des entwickelten Verfahrens, die im Wesentlichen eine darüberhinausgehende modifizierte breitbandige Kalibrationskorrektur erforderten.

- Als Folge dieser Unzulänglichkeiten für höhere geographische Breiten wurde daraufhin eine umfassende statistische Untersuchung der beobachtbaren Kalibrationsmängel unter Verwendung eines Vergleiches mit unabhängigen HALOE-Spektren unternommen. Die extrahierten Residuen wurden für alle Jahre der GOME-Auswertung ermittelt und können sowohl als hochfrequente als auch als breitbandige Korrektur im kurzwelligen Bereich Verwendung finden. Jedwede darüberhinausgehende breitbandige Kalibrationskorrektur im kurzwelligen Bereich wurde somit obsolet. Besonders in der späteren, von der fortschreitenden Degradation des GOME-Instrumentes geprägten Phase der GOME-Auswertung, erlaubt dieser neue Ansatz ein weitaus verbesserte stratosphärische Ozonauswertung.

### Troposphärische Untersuchungen

- Die deutlich erhöhte stratosphärische Ozoninformation ermutigte in einem darauffolgenden Schritt die Untersuchung der troposphärischen Ozonauswertung. Die bislang sehr nah an der A-priori-Information liegenden troposphärischen Säulen wurden im Anschluss an das eigentliche Ozonprofilauswerte-Verfahren auf Basis einer differentiellen Untersuchung der troposphärischen Säule korrigiert. Die erhaltenen Ergebnisse geben Grund zur Vermutung, dass in den Spektren offensichtlich tatsächlich eine gewisse, wenn auch begrenzte troposphärische Ozoninformation enthalten ist, deren Extraktion jedoch auch weiterhin eine große Herausforderung darstellen wird. So erfordert sie neben einer korrekten stratosphärischen Ozonauswertung auch die Kenntnis weiterer atmosphärischer Parameter, zu denen im Wesentlichen die Rotations-Raman-Streuung zu zählen ist. Unter günstigen Voraussetzungen kann jedoch anhand des entwickelten differentiellen Korrekturverfahrens durchaus eine verbesserte troposphärische Ozoninformation aus den Spektren gewonnen werden.

## 8 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Verbesserungen des FURM-Algorithmus erlauben es erstmalig, auch GOME-Daten späterer Messperioden in die Auswertung einzubeziehen. Bisher gelang es nur in nicht zufriedenstellender Weise, die mit den Jahren fortschreitende Degradation der optischen Komponenten des Satelliteninstrumentes auf Basis einer algorithmusinternen Kalibrationskorrektur von tatsächlichen atmosphärischen Strukturen zu unterscheiden. Die nunmehr deutlich verbesserte stratosphärische Ozoninformation gestattet es schließlich zukünftig, GOME-Daten zur Validation anderer Satelliteninstrumente, im speziellen zur Validation von SCIAMACHY heranzuziehen.

Darüberhinaus werden zahlreiche mit GOME erworbene Erfahrungen auch bei der Auswertung von SCIAMACHY-Daten hilfreich sein, da beispielsweise Korrelationseffekte zwischen Atmosphärenparametern und Kalibrationsunzulänglichkeiten leichter interpretiert werden können und somit künftig vermieden werden sollten. So sind im Rahmen dieser Arbeit die Probleme bei der Verwendung von Chebychev-Polynomen als breitbandige Korrekturparameter offenbar geworden, wenngleich ihre Verwendung im längerwelligen Bereich auch zukünftig durchaus sinnvoll erscheint.

Auch die Sensitivitätsstudien von GOME im troposphärischen Bereich werden bei der Anwendung auf SCIAMACHY-Daten sicherlich weitaus vielversprechendere Fortführungen finden, da die räumliche Auflösung besser ist und SCIAMACHY nicht wie GOME lediglich in Nadirgeometrie misst. Hierbei sollte zukünftig jedoch stets auf eine korrekte Berücksichtigung des Ringeffektes geachtet werden.

Insgesamt können neben den zur Validation somit zur Verfügung gestellten GOME-Daten auch zahlreiche anhand von GOME gewonnene Erkenntnisse zukünftig sicherlich bei der Untersuchung anderer vergleichbarer Satellitendaten hilfreich sein.

# Anhang

## A Polarisationskalibration

In guter Näherung kann die gesamte am Gerät ankommende Strahlung  $I$  in einen parallel polarisierten Anteil  $I_p$  und einen senkrecht polarisierten Anteil  $I_s$  zerlegt werden. Zirkumpolar polarisiertes Licht bleibt hierbei unberücksichtigt.

$$I = I_p + I_s \quad (\text{A.1})$$

Demnach kann die von einer einzelnen Diode  $i$  tatsächlich detektierte Strahlung  $S_i$  durch folgende Funktion beschrieben werden

$$S_i = a_{p,i}I_{p,i} + a_{s,i}I_{s,i}, \quad (\text{A.2})$$

wobei  $a_{p,i}$  und  $a_{s,i}$  die Empfindlichkeiten dieser Diode für parallel bzw. senkrecht polarisierte Strahlung wiedergeben. Definiert man weiterhin den Anteil der parallel polarisierten Strahlung an der gesamten Atmosphärenstrahlung, die sogenannte fraktionale Polarisation (*fractional polarization*), als

$$p = \frac{I_p}{I}, \quad (\text{A.3})$$

so kann die detektierte Strahlung beschrieben werden als

$$S_i = a_{p,i}pI_i + a_{s,i}(1 - p)I_i. \quad (\text{A.4})$$

Die tatsächlich von Diode  $i$  detektierte atmosphärische Strahlung lässt sich somit beschreiben als

$$I_i = \frac{S_i}{(a_{p,i}p + (1 - p)a_{s,i})}. \quad (\text{A.5})$$

Vereinfachend lassen sich  $a_{s,i}$  und  $a_{p,i}$  anhand ihres Verhältnisses zueinander durch die Funktion  $\eta_i$  zusammenfassen, wobei angemerkt werden muss,

dass  $\eta_i$  eine Funktion des Position des Abtastspiegels ist, und im operativen Betrieb auch als solche definiert ist.

$$\eta_i = \frac{a_{s,i}}{a_{p,i}}. \quad (\text{A.6})$$

Die Beschreibung der am Gerät ankommenden atmosphärischen Strahlung  $I$  erfordert somit neben der Messung der detektierten Strahlung  $S$  einerseits die Kenntnis der Funktion  $\eta$  und andererseits Informationen über die fraktionale Polarisation  $p$ . Während in  $\eta$  hierbei nur gerätespezifische Informationen einfließen, die bereits vor dem Start von GOME ausgemessen wurden, muss der atmosphärische Polarisationsgrad für die jeweilige Messung bestimmt werden. Dies geschieht unter Zuhilfenahme der PMDs, die sensitiv sind auf parallel polarisiertes Licht, und denen entsprechend der Funktion  $a_p$  für die Diodenzeilen anhand von vor dem Start durchgeführten Messungen eine Empfindlichkeit gegenüber parallel polarisiertem Licht  $d_p$  zugeordnet werden kann. Analog zur Messung der Strahlung an den Diodenzeilen kann für die an den PMDs detektierte Strahlung  $S_{PMD}$  unter der Annahme, dass  $p$  über den Wellenlängenbereich des PMDs konstant ist, angenommen werden, dass

$$S_{PMD} = d_p p I \quad (\text{A.7})$$

$$= \sum_i d_p p I_i. \quad (\text{A.8})$$

Die Summe erstreckt sich hierbei über alle Dioden, die ebenfalls die am Gerät ankommende Strahlung  $I$  des gleichen Wellenlängenbereichs detektieren. Es ergibt sich somit

$$S_{PMD} = p \sum_i d_p \frac{S_i}{(a_p p + (1-p)a_s)} \quad (\text{A.9})$$

$$= p \sum_i \frac{d_p}{a_{p,i}} \frac{S_i}{(p + \frac{a_s}{a_p}(1-p))} \quad (\text{A.10})$$

$$= p \sum_i \xi_i \frac{S_i}{(p + \eta(1-p))}, \quad (\text{A.11})$$

wobei wiederum vereinfachend das Verhältnis beider Empfindlichkeiten  $d_p$  und  $a_p$  zueinander durch die Funktion

$$\xi = \frac{d_p}{a_p} \quad (\text{A.12})$$

angegeben wurde. Ein Vergleich der an den PMDs detektierten Strahlung  $S_{PMD}$  mit der an den Diodenzeilen aufgenommenen  $\sum_i S_i$ , erlaubt es somit, bei Kenntnis der Gerätefunktionen  $\eta$  und  $\xi$  den Polarisationsgrad  $p$  zu bestimmen.

Hierbei muss allerdings angemerkt werden, dass dies nur erfüllt ist, wenn an den PMDs keine Streustrahlung detektiert wird, die das Ergebnis verfälscht. Leider wird besonders von den PMDs 2 und 3 jedoch ein nicht zu vernachlässigender Anteil von 2% (PMD2) bzw 13% (PMD3) registriert. Dieser Umstand erfordert die Korrektur eines Streulichtfaktors, der aus den Sonnenmessungen an den PMDs abgeleitet wird. Für die von den PMDs detektierte direkte Sonnenstrahlung  $T_{PMD}$  kann ein analoger Vergleich mit der an den Diodenzeilen registrierten Sonnenstrahlung  $\sum_i T_i$  formuliert werden. Als Unterschied zwischen beiden Messungen wird ein streulichtabhängiger Term  $Q_{Sonne}$  vermutet, proportional zur detektierten Irradianz  $T_{PMD}$  ist, und der somit aufgrund der Unpolarisiertheit der Irradianz ( $p = \frac{1}{2}$ ) als einzige Unbekannte der Gleichung hergeleitet werden kann

$$T_{PMD} = \sum_i \xi_i \frac{T_i}{\eta_i + 1} + T_{PMD} Q_{Sonne}. \quad (\text{A.13})$$

Für den Streulichtkorrekturfaktor bei Irradianzen ergibt sich somit

$$Q_{Sonne} = 1 - \frac{1}{T_{PMD}} \sum_i \xi_i \frac{T_i}{\eta_i + 1} \quad (\text{A.14})$$

. Als nächstes muss nun von dem Streulichtverhalten bei direkter Sonnenstrahlung  $Q_{Sonne}$  auf das Streulichtverhalten der PMDs bei gestreuter Strahlung  $Q_{Erde}$  geschlossen werden. Im GOME Data Prozessor wird hierzu folgender Zusammenhang angenommen

$$Q_{Erde} = 2p \frac{T_{PMD}}{S_{PMD}} Q_{Sonne}, \quad (\text{A.15})$$

wobei allerdings angemerkt werden muss, dass diese sehr grobe Vermutung nicht unumstritten ist, da sie entscheidend davon abhängig ist, in welchem Teil des Gerätes Streustrahlung generiert wird.

Als letzter Schritt muss nun noch eine Wellenlängenabhängigkeit des fraktionalen Polarisation formuliert werden. Aus den drei PMDs wird jeweils ein Polarisationsgrad  $p$  abgeleitet, dem durch die Angabe eines Schwerpunktes jedes PMDs eine Wellenlänge  $\lambda_p$  zugeordnet werden kann. Diese

drei Wellenlänge liegen bei ungefähr 370 nm, 500 nm und 700 nm. Die Angabe von  $p(\lambda)$  zwischen diesen drei Werten erfolgt mittels Akimainterpolation.

Da die Polarisation im kurzwelligen Bereich ausschließlich durch Rayleighstreuungsprozesse in der Atmosphäre bestimmt ist, nimmt man aufgrund dieser Annahmen einen aus Einfachstreu-Modellrechnungen abgeleiteten bis 300 nm von der Beobachtungsgeometrie abhängigen Wert für die fraktionale Polarisation an. Die Wellenlängenabhängigkeit zwischen diesem Wert und dem ersten aus PMD 1 abgeleiteten  $p$ -Werte wird durch eine Verteilungsfunktion angegeben (*Generalized Distribution Function (GDF)*), die aus Simulationen abgeleitet wurde und ein zunächst parabolisches, dann exponentielles Verhalten aufweist. Zur Extrapolation im langwelligen Bereich schließlich wird die aus PMD3 ermittelte fraktionale Polarisation konstant fortgesetzt. Die Anwendung dieser Polarisationskorrektur erfolgt durch die Definition einer Polarisationskalibrationsfunktion  $c_{pol}$ . Diese beschreibt den Unterschied zwischen unpolarisierter Strahlung  $S_{unpol}$ , wie sie zur radiometrischen Kalibration angenommen wird ( $p = \frac{1}{2}$ ), und polarisierter Strahlung  $S_{pol}$ , wie sie tatsächlich von den Detektoren gemessen wird. Es ergibt sich somit

$$c_{pol} = \frac{S_{unpol}}{S_{pol}} \quad (\text{A.16})$$

$$= \frac{(a_p \frac{1}{2}I + a_s \frac{1}{2}I)}{a_p pI + a_s(1-p)I} \quad (\text{A.17})$$

$$= \frac{1}{2} \frac{(a_p + a_s)}{(a_p p + a_s(1-p))} \quad (\text{A.18})$$

$$= \frac{1}{2} \frac{(1 + \eta)}{(p + \eta(1-p))}. \quad (\text{A.19})$$

## B Residuen

In Abbildung B. 1 sind alle jeweils über ein Jahr gemittelten Residuen mit ihrer jeweiligen Standardabweichung für die Jahre 1996 bis 2003 dargestellt. Berechnet wurden alle Modellprofile zu denen kollokierte HALOE-Profile gefunden werden konnten.

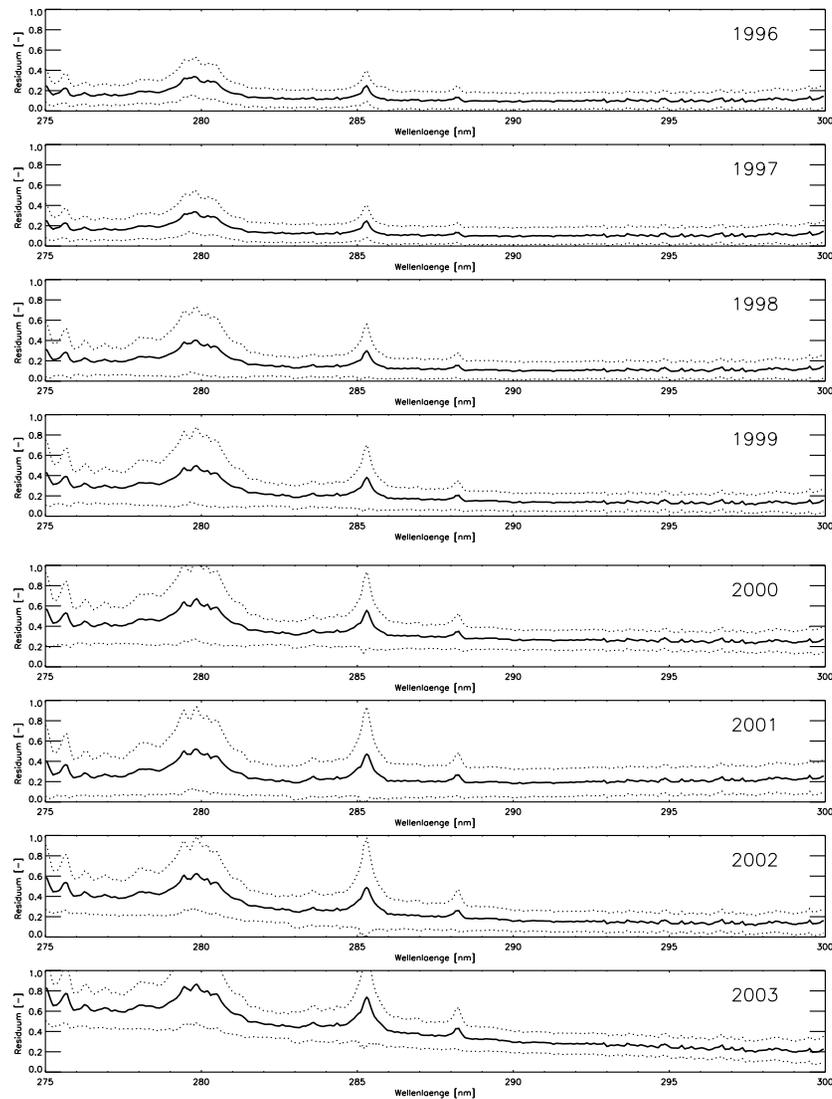
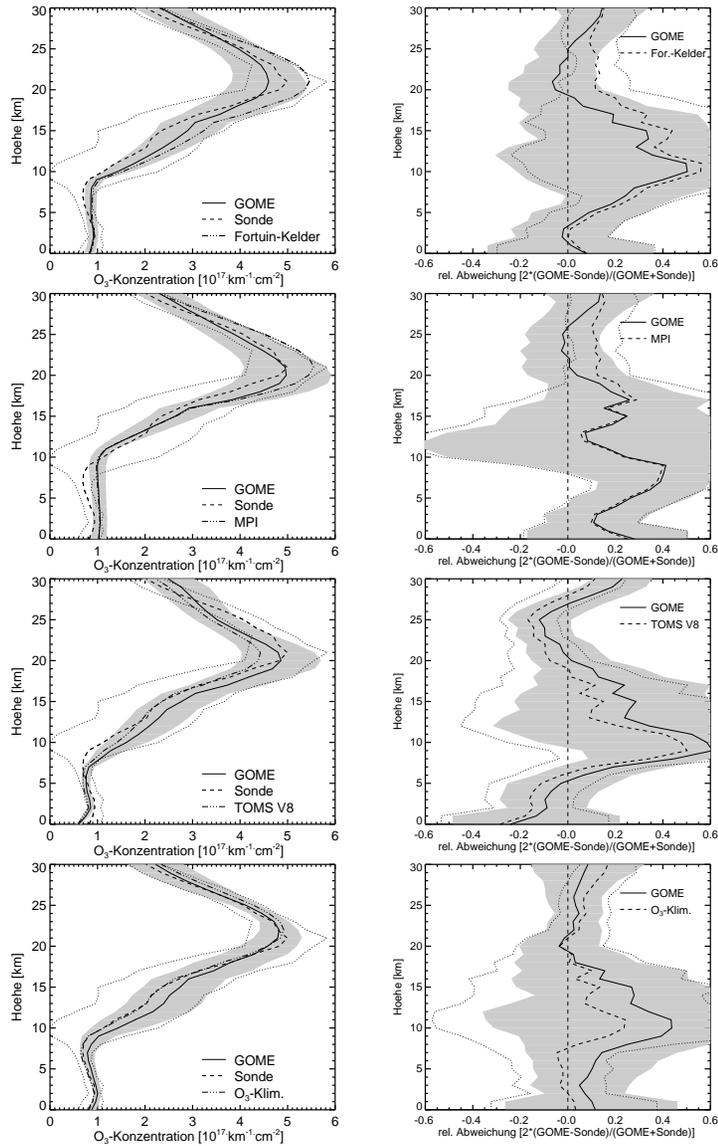


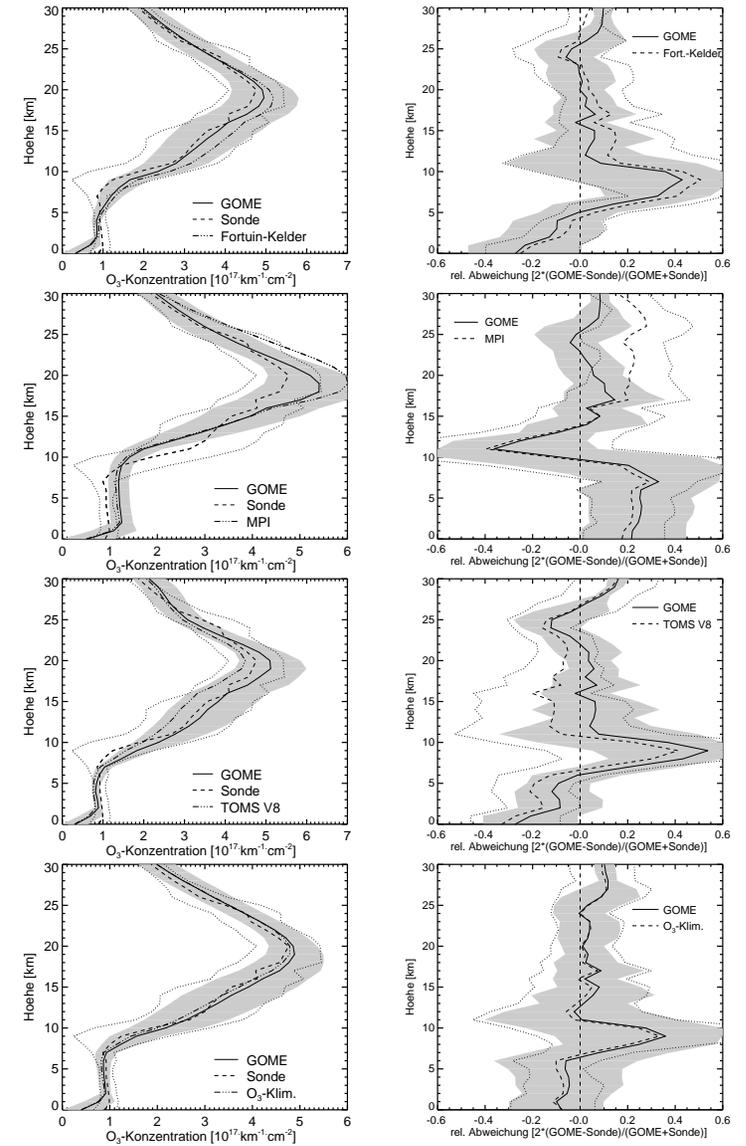
Abbildung B.1: Jeweils über ein Jahr gemittelte Abweichungen aller zwischen GOME und HALOE gefundenen Kollokationen der Jahre 1996 bis 2003. Die gestrichelte Linie gibt die jeweilige Standardabweichung an.

## C Apriori-Vergleiche

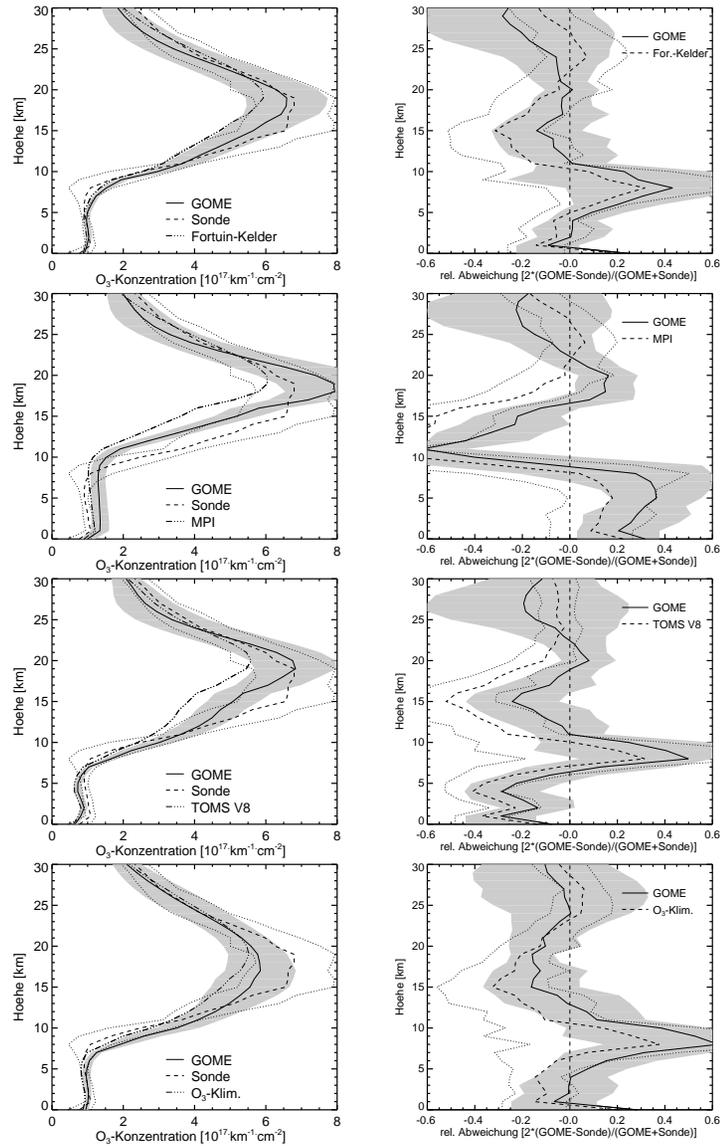
In diesem Anhang ist ein detaillierter Vergleich des Einflusses der Apriori-Information dargestellt. Hierzu wurden Ozonprofile unterschiedlicher Stationen mit variierender klimatologischer Ozonprofilinformation berechnet. Hierzu wurden die Stationen Aberystwyth, Scoresby, Yakutsk, Hohenpeissenberg und Lauder untersucht, wobei jeweils als klimatologische Information ein Vergleich zwischen der Fortuin-Kelder-Klimatologie, der MPI-Klimatologie, der TOMS Version 8 Klimatologie und der gesamtzonabhängigen Klimatologie unternommen wurde. Während die Fortuin-Kelder-Klimatologie (Fortuin, 1996) die standardmäßig in FURM implementierte Apriori-Information darstellt, beruht die Klimatologie des Max-Planck-Institutes in Mainz nicht im tatsächlichen Sinne auf einer Klimatologie, sondern auf einem zweidimensionalen, chemisch-dynamischen Modell. Die TOMS-Klimatologie (Wellemeier et al., 1997) und die gesamtzonabhängige Klimatologie (Lamsal et al., 2004) verwenden beide die Gesamtzonsäule als Information zur Auswahl des entsprechenden Apriori-Profiles. Für detaillierte Informationen sei hierbei auf Kapitel 6.6 verwiesen.



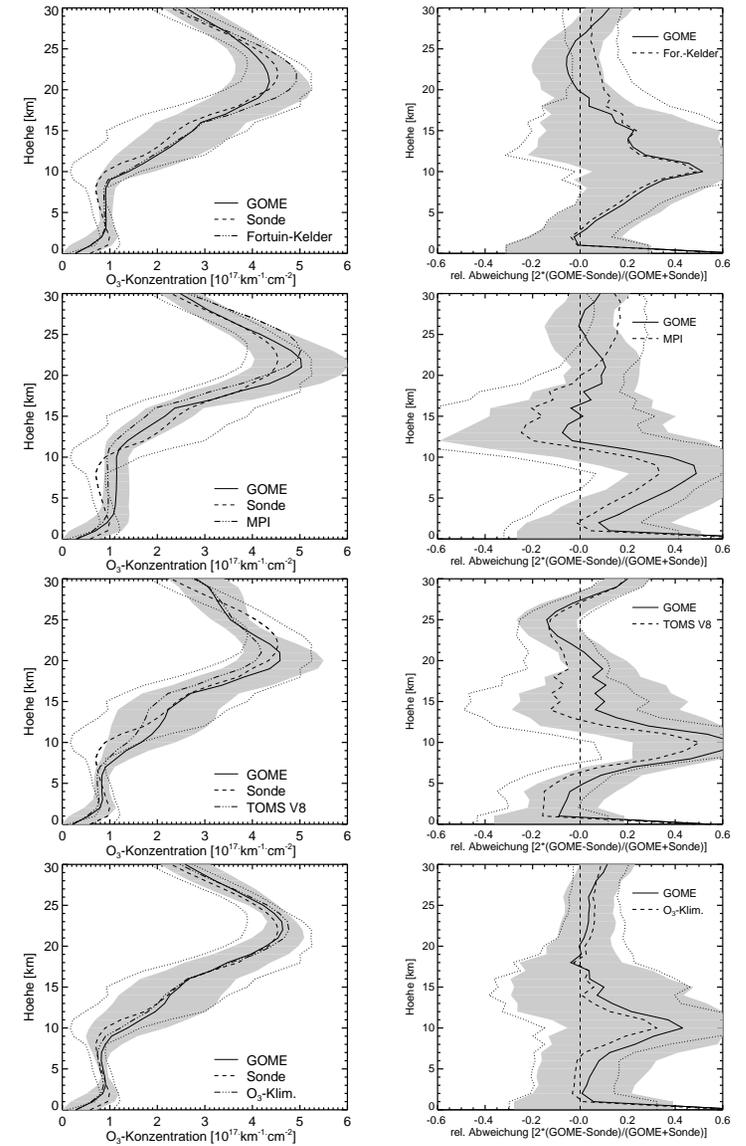
**Abbildung C.1:** Vergleich von Ozonprofilen, die mit unterschiedlichen Ozonklimatologien berechnet wurden für die Station Aberystwyth, *links*: berechnete Profile, klimatologische Profile und Sondenprofile, *rechts*: mittlere Abweichung zwischen berechnetem Profil und Sonde (durchgezogen) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt), sowie Standardabweichung der mittleren Abweichung zwischen Auswertung und Sonde (schattiert) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt).



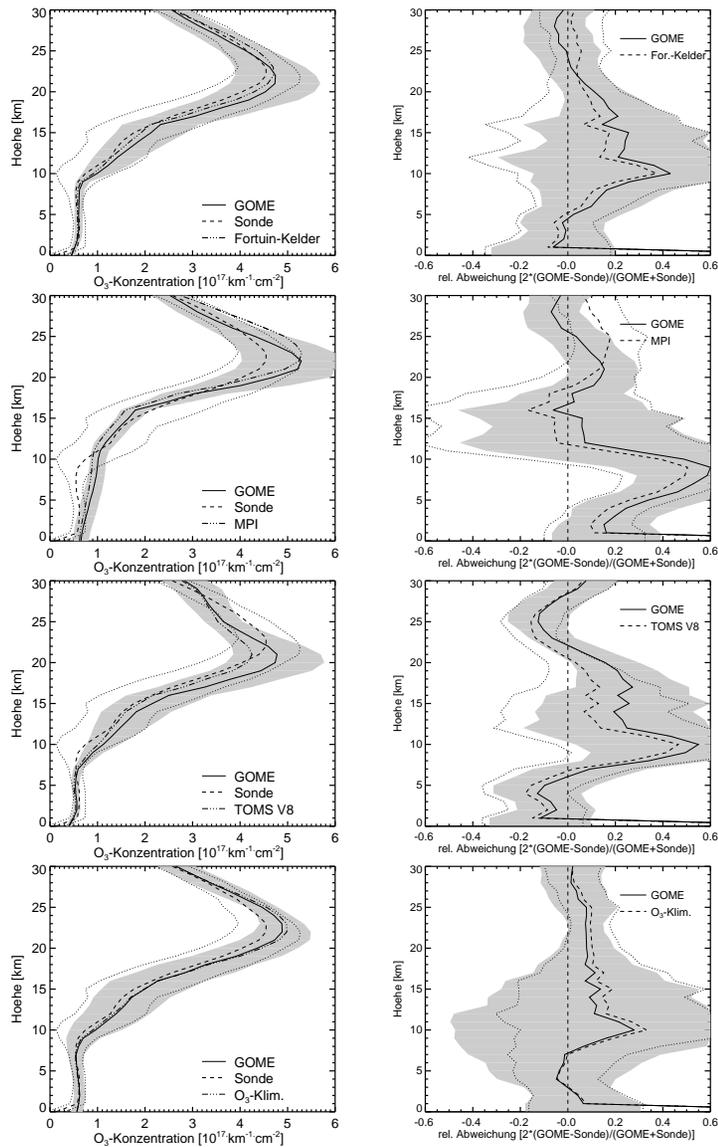
**Abbildung C.2:** Vergleich von Ozonprofilen, die mit unterschiedlichen Ozonklimatologien berechnet wurden für die Station Scoresby, *links*: berechnete Profile, klimatologische Profile und Sondenprofile, *rechts*: mittlere Abweichung zwischen berechnetem Profil und Sonde (durchgezogen) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt), sowie Standardabweichung der mittleren Abweichung zwischen Auswertung und Sonde (schattiert) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt).



**Abbildung C.3:** Vergleich von Ozonprofilen, die mit unterschiedlichen Ozonklimatologien berechnet wurden für die Station Yakutsk, *links*: berechnete Profile, klimatologische Profile und Sondenprofile, *rechts*: mittlere Abweichung zwischen berechnetem Profil und Sonde (durchgezogen) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt), sowie Standardabweichung der mittleren Abweichung zwischen Auswertung und Sonde (schattiert) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt).



**Abbildung C.4:** Vergleich von Ozonprofilen, die mit unterschiedlichen Ozonklimatologien berechnet wurden für die Station Hohenpeissenberg, *links*: berechnete Profile, klimatologische Profile und Sondenprofile, *rechts*: mittlere Abweichung zwischen berechnetem Profil und Sonde (durchgezogen) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt), sowie Standardabweichung der mittleren Abweichung zwischen Auswertung und Sonde (schattiert) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt).



**Abbildung C.5:** Vergleich von Ozonprofilen, die mit unterschiedlichen Ozonklimatologien berechnet wurden für die Station Lauder, *links*: berechnete Profile, klimatologische Profile und Sondenprofile, *rechts*: mittlere Abweichung zwischen berechnetem Profil und Sonde (gestrichelt), sowie Standardabweichung der mittleren Abweichung zwischen Auswertung und Sonde (schattiert) und zwischen Klimatologie und Sonde (gestrichelt).

## D Globale troposphärische Auswertungen

Eine detailliertere Analyse troposphärischer Korrekturen kann schließlich mittels einer globalen Auswertung des troposphärischen Ozons gegeben werden. Hierzu wurden Ozonprofile des Septembers 1997 zunächst unter Verwendung des neuen Auswertalgorithmus berechnet und im Anschluss daran einer zusätzlichen differentiellen troposphärischen Korrektur unterworfen. Da die GOME-Daten nach drei Tagen eine globale Abdeckung erreichen, sind in Abbildung D.1 und Abbildung D.2 jeweils troposphärische Säulen vom Anfang bzw. Ende des Monats dargestellt, welche über jeweils drei Tage extrahiert wurden. Zur Festlegung der Tropopausenhöhe wurde hierbei jeweils eine Luftdruckgrenze von 300 hPa verwendet. Man erkennt deutlich, dass die in der Klimatologie häufig auftretende Überschätzung des troposphärischen tropischen Ozons sowohl in der Profilauswertung als auch nach der differentiellen Korrektur deutlich verbessert wurde. Zudem weisen die Resultate der differentiellen Korrektur eine sehr hohe Variabilität auf, die in den klimatologischen Daten und nach der Profilauswertung nicht beobachtet wird. Dies kann als Hinweis auf die Fragilität des Auswertverfahrens gedeutet werden. Nur bei einer gelungenen Anpassung des stratosphärischen Ozons gelingt es, in den Residuen verbleibende troposphärische Ozoninformation zu extrahieren. Auch Wolken können hierbei selbstverständlich ein weiteres Hindernis darstellen, da sie einen Großteil der einfallenden Strahlung reflektieren und somit ein weiteres Vordringen in die unteren Atmosphärenschichten verhindern. In Abbildung D.3 sind die Wolkenbedeckungsgrade für die entsprechenden Zeitspannen dargestellt. Sie wurden hierbei mit dem ICFA-Algorithmus (*Initial Cloud Fitting Algorithm*) berechnet. Die relativ hohen Wolkenanteile in hohen Breiten erschweren sicherlich demnach die troposphärische Ozonauswertung, da sie kaum Rückschlüsse über darunterbefindliche Ozonkonzentrationen zulassen.



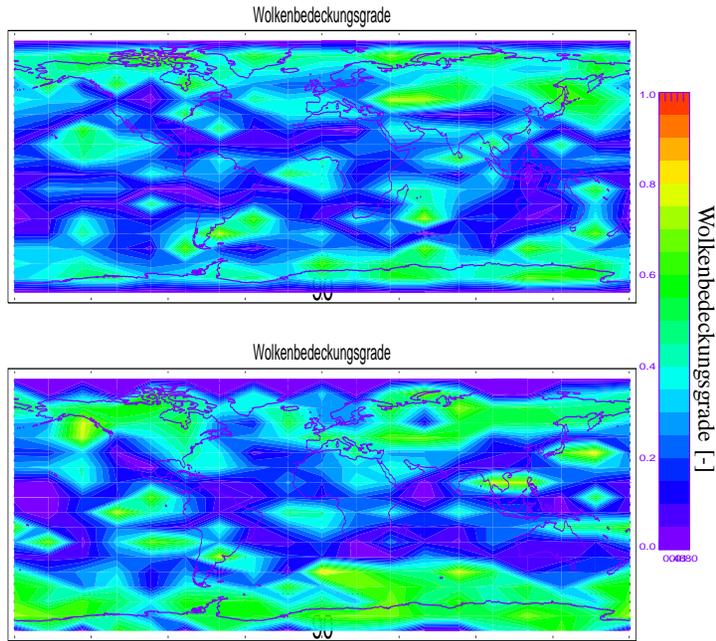


Abbildung D.3: Wolkenbedeckungsgrade, die mit dem ICFA-Algorithmus berechnet wurden. *Oben*: Anfang September 1997, *unten*: Ende September 1997.

eine hohe Gesamtozonsäule bei falsch platzierter Tropopausenhöhe natürlich dazu führen, dass stratosphärische Ozonkonzentrationen der Troposphäre zugerechnet werden. In Abbildung D.4 sind die entsprechenden Ozongesamtsäulen für Anfang und Ende September dargestellt. Die sehr hohen troposphärischen Ozonkonzentrationen in hohen Breiten können demnach zumindest am Ende des Monats teilweise durch die extrem hohen Gesamtozonsäulen erklärt werden. Auch zu Beginn des Monats erscheinen die Gesamtozonsäulen in hohen nördlichen Breiten leicht erhöht zu sein, so dass sie somit teilweise die erhöhten troposphärischen Ozonanteile verursachen. In mittleren Breiten der Nordhemisphäre kommt es teilweise zu einer Unterschätzung des troposphärischen Ozons. Hierbei darf jedoch nicht vergessen

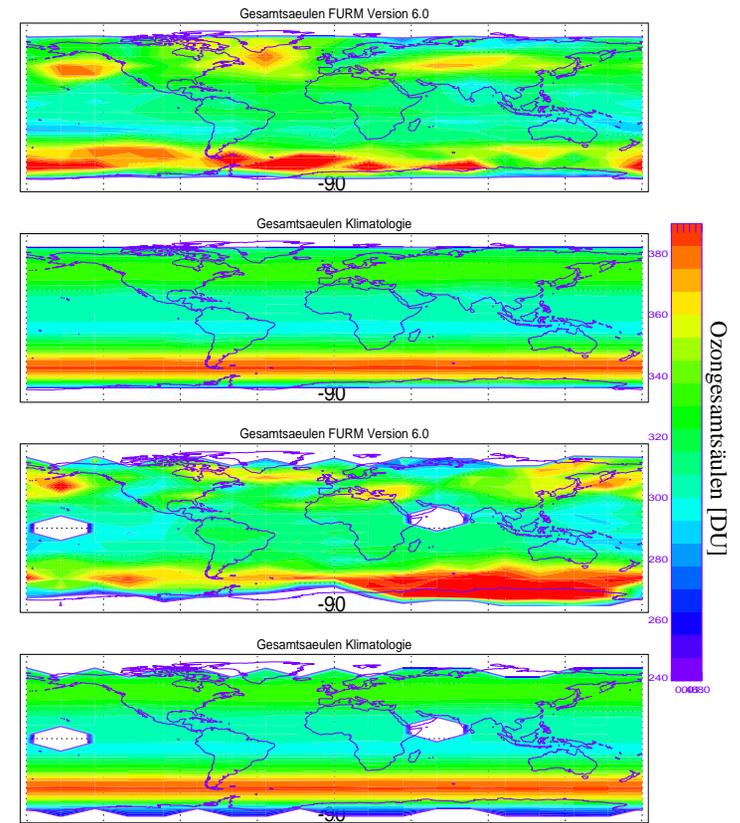


Abbildung D.4: Berechnete und klimatologische Ozongesamtkonzentrationen in Dobson Units (DU). *Oben*: Anfang September 1997 (berechnet), *2. von oben*: Anfang September 1997 (Apriori, Fortuin-Kelder), *3. von oben*: Ende September 1997 (berechnet), *unten*: Ende September 1997.

werden, dass besonders in gemäßigteren Breiten eine extrem hohe Variabilität des Ozons auftritt, welche darüberhinaus zudem mit ausgeprägt hohen Schwankungen weiterer atmosphärischer Parameter wie Bewölkung, Temperatur und Luftdruck einhergeht. Die sehr grobe Abschätzung der Tropopause stellt darüberhinaus auch in diesen Fällen eine sehr ungenaue Defini-

tion dar und führt somit in zahlreichen Fällen zu einer Unterschätzung der Tropopausenhöhe. Dies resultiert damit jedoch zwangsläufig in einer Unterschätzung der troposphärischen Säule.

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse jedoch, dass in der Profilauswertung und der anschließenden differentiellen Korrektur keinesfalls ausschließlich klimatologische Ozoninformation wiedergegeben wird. Die Vermutung, dass unterhalb des Ozonmaximums nahezu alle Information aus den A-priori-Werten stammt, ist somit eindeutig widerlegt. Die deutlichen Abweichungen zum A-priori sind besonders nach der differentiellen Auswertung signifikant. In den Spektren ist somit offenbar troposphärische Ozoninformation vorhanden, deren Extraktion jedoch nur erfolgreich sein kann, wenn es vorher gelungen ist, alle stratosphärische Ozoninformation geeignet anzupassen. Gelingt dies nicht, so übernehmen die troposphärischen Ozonvektoren Strukturen, welche tatsächlich anderen Ursprungs sind. Die Ergebnisse zeigen auch, dass es zudem essentiell ist, weitere Störparameter möglichst zu vermeiden. Hierzu zählt hohe Bewölkung oder auch eine nicht korrekt angenommene Tropopausenhöhe.

## Literaturverzeichnis

- Aben, I., Tanzi, C., Snel, R., Hegels, E., and Eisinger, M., GDAQI final report, Tech. rep., Space Research Organization Netherlands 2000., TN-GDAQI-003sr/2000.
- Andrews, D. G., Holton, J. R., and Leovy, C. B., *Middle Atmosphere Dynamics*, Academic Press, Orlando, Florida, 1987.
- Appenzeller, C., Weiss, A. K., and Staehelin, J., North atlantic oscillation modulates total ozone winter trends, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 1131-1134, 2000.
- Backus, G. E., and Gilbert, J. F., Uniqueness in the inversion of inaccurate gross earth data, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 266, 123, 1970.
- Balzer, W., Aberle, B., von Barga, A., Hegels, E., Loyola, D., and Spurr, R., GOME Level 0 to 1 Algorithms Description. Tech. Rep. ER-TN-DLR-GO-0022, DLR-DFD, Iss./Rev. 5/B, July 31, 2002.
- Barkstrom, B. R., A finite difference method of solving anisotropic scattering problems, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1975.
- Barthia, P. K., McPeters, R. D., Mateer, C. L., Flynn, L. E., and Wellemeyer, C., Algorithm for the estimation of vertical ozone profiles from the backscattered ultraviolet technique, *J. Geophys. Res.*, 101:18793-18806, 1996.
- Bates, D. R., and Nicolet, M., The photochemistry of water vapour, *J. Geophys. Res.* 55, 301, 1950.
- Bates, D. R., Rayleigh scattering by air, *Planet. Space Sci.*, 32: 785-790, 1984.
- Benson, S., and Axworthy, A., Reconsiderations of the rate constants from thermal decomposition of ozone. *J. Chem. Physics* 42, 2614, 1965.
- Blindauer, C., Rozanov, V. V., and Burrows, J. P., Actinic flux and photolysis frequency comparison computations using the model PHOTOGT, *J. Atmos. Chem.* 24, 1996.
- Bovensmann, H., Burrows, J. P., Buchwitz, M., Frerick, J., Noel, S., Roza-

- nov, V. V., Chance, K. V., and Goede, A. H. P., SCIAMACHY - Mission objectives and measurement modes. *J. Atmos. Sci.*, 56:125-150, 1999.
- Bracher, A., Weber, M., Bramstadt, K., Tellmann, S., and Burrows, J. P., Long-term measurements of ozone profiles by GOME validated with SAGE II considering atmospheric dynamics, *J. Geophys. Res.*, accepted, 2004.
- Bramstedt, K., *GOME Ozonprofile: Weiterentwicklung und Validierung*, PhD thesis, Universität Bremen, 2001.
- Bramstedt, K., Eichmann, K.-U., Weber, M., et al., GOME ozone profiles: a global validation with HALOE measurements, *Adv. Space Res.*, 29 (11), 1637-1642, 2002.
- Brewer, A. W., Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere. *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 75: 351-363, 1949.
- Brinksma, E. J., McPeters, R., de Haan, J. F., Levelt, P. F., Hilsenrath, E., and Barthia, P. K., EOS-Aura's Ozone Monitoring Instrument (OMI): Validation Requirements, *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 5, 09325, 2003, ESA, 2003.
- Buchwitz, M., *Strahlungstransport- und Inversions-Algorithmen zur Ableitung atmosphärischer Spurengasinformationen aus Fernerkundungsmessungen in Nadirgeometrie im ultravioletten bis nahinfraroten Spektralbereich am Beispiel SCIAMACHY*, PhD thesis, Universität Bremen, 2000.
- Burrows, J. P., Dehn, A., Deters, B., Himmelmann, S., Richter, A., Voigt, S., and Orphal, J., Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: Part 1. Temperature-dependent absorption cross sections of  $NO_2$  in the 231-794 nm range, *J. of Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer* 60, 1025-1031, 1998.
- Burrows, J. P., Dehn, A., Deters, B., Himmelmann, S., Richter, A., Voigt, S., and Orphal, J., Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: Part 2. Temperature-dependent absorption cross sections of  $O_3$  in the 231-794 nm range, *J. of Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer* 60, 1025-1031, 1999a.
- Burrows, J. P., Weber, M., Buchwitz, M., Rozanov, V. V., Ladstädter-Weissenmayer, A., Richter, A., de Beek, R., Hoogen, R., Bramstedt, K., Eichmann, K.-U., Eisinger, M., and Perner, D., The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission concept and first scientific results,

- J. Atmos. Sci.*, 1999b.
- Callies, J., TP/0858/JC-jc, Tech. rep., ESTEC, 1998.
- Caspar, C., and Chance, K., GOME wavelength calibration using solar and atmospheric spectra, Proceedings of the Third ERS Symposium on Space, 1997.
- Chance, K., and Spurr, R., Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational Raman scattering, and the Fraunhofer spectrum, *Applied Optics*, 36 (21): 5224-5230, 1997.
- Chandrasekhar, S., *Radiative Transfer*, Dover Publications Inc., New York, 1960.
- Chapman, S., A theory of upper atmosphere ozone. *Mem. Roy. Meteorol. Soc.* 3, 103-125, 1930.
- Chu, W. P., McCormick, M. P., Lenoble, J., Brogniez, C., and Pruvost, P., SAGE II Inversion Algorithm, *J. Geophys. Res.*, 94, 8339-8351, 1989.
- Coldewey-Egbers, M., Weber, M., Buchwitz, M., and Burrows, J. P., Application of a modified DOAS method for total ozone retrieval from GOME data at high polar latitudes, *Adv. Space Res.*, 34, 749-753, 2004.
- Coulson, K. L., Polarization and intensity of light in the atmosphere, A. Deepak Publ., Hampton (VA), 1998.
- Crutzen, P. J., and Andreae, M. O., Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science* 250, 1669-1678, 1990.
- Crutzen, P. J., The influence of nitrogen oxides in the lower stratosphere. *Quart. J. Roy. Met. Soc.* 96, 320-325, 1970.
- Cunnold, D. M., Chu, W. P., Barnes, R. A., McCormick, M. P., and Veiga, R. E., Validation of SAGE II ozone measurements, *J. Geophys. Res.* 94, 8447-8460, 1989.
- de Beek, R., Weber, M., Rozanov, V. V., Rozanov, A., Richter, A., and Burrows, J. P., Trace gas column retrieval - An error study for GOME-2, *Adv. Space Res.* 34, 727-733, 2004.
- Dehn, A., GOME Diffuser and Dark Signal Trends (June 1995 - June 2002), ESA-ESRIN, 2002.
- Dobson, G. M. B., Origin and Distribution of polyatomic molecules in the atmosphere, *Proceed. Ray. Soc.*, 236: 187-193, 1956.
- Dobson, G. M. B., Forty years research on atmospheric ozone at Oxford, *Applied Optics*, 7:387-405, 1968.

- Duchossois, G., and Zobl, R. *ERS-2: A continuation of the ERS-1 success*. Reprint ESA Bulletin No. 83, 1995.
- Eichmann, K.-U., Optimierung und Validierung des pseudo-sphärischen Strahlungstransportmodells GOMETRAN. Master's thesis, Universität Bremen, Institut für Umweltphysik (Deutschland), 1995.
- Eichmann, K.-U., Ozonverteilungen der Nordhemisphäre gemessen mit GOME: Einfluss von Dynamik und Chemie in der Stratosphäre, PhD thesis, Universität Bremen, Institut für Umweltphysik, 2001.
- Eichmann, K.-U., Weber, M., Bramstedt, K., and Burrows, J., Ozone depletion in the NH winter/spring 1999/2000 as measured by GOME-ERS2, *J. Geophys. Res.*, 107, 8280, doi:10.1029/2001JD001148, 2002.
- Eisinger, M., Burrows, J. P., and Richter, A., Studies on the precision of GOME irradiance and radiance products and GOME measurements of OCIO and BrO over Antarctica, in ESA, pp. 99 - 108, 1996.
- Eltermann, L., UV, visible and IR attenuation for altitudes to 50 km. Tech. Rep. AFCRL-68-0153, Air Force Cambridge Research Laboratories, Bedford, MA, 1968.
- European Space Agency, *GOME Users Manual*, 1995.
- Farman, J. C., Gardiner, B. G., and Shanklin, J. D., Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal  $ClO_x/NO$  interaction, *Nature*, 315, 207-210, 1985.
- Fioletov, V. E., Kerr, J. B., Hare, E. W., Labow, G. J., McPeters, R. D., An assessment of the world ground-based total ozone network performance from the comparison with satellite data, *J. Geophys. Res.*, 104, 1737-1748, 1999.
- Fishman, J., Brackett, V. G., Browell, E. V., and Grant, W. B., Tropospheric ozone derived from TOMS/SBUV measurements during TRACE A, *J. Geophys. Res.* 101, 23865-32879, 1996.
- Fortuin, J. P. F., An ozone climatology based on ozonesonde measurements, Sci. Rep. WR 96-07, KNMI, de Bilt, The Netherlands, 1996.
- Fortuin, P., and Kelder, H., An ozone climatology based on ozonesonde and satellite measurements. *J. Geophys. Res.* 103, D24, 31709-31734, 1998.
- GDP Update Report, ER-TN-DLR-GOME-0043, Issue 1/A, August 1999.
- Gill, A. E., *Atmosphere-Ocean Dynamics*. Academic Press, 1982.
- GOBELIN, GOBELIN - GOME BBM instrument characterization - final report. Tech. rep., SRON, 10 1999.

- Goody, R. M., and Young, Y. L., *Atmospheric Radiation*, Oxford University Press, 2. edition, 1989.
- Grainger, J. F., and Ring, J., Anomalous Fraunhofer line profiles, *Nature*, 193:762, 1962.
- Guzzi, R., Surface type and height database, private communication, 1993.
- Hansen, G., and Hoppe, U.-P., Lidar observations of polar stratospheric clouds and stratospheric temperature in winter 1995/96 over Northern Norway. *Geophys. Res. Lett.*, 24(2): 131-134, 1997.
- Hartley, W. N., On the absorption of solar rays by atmospheric ozone. *J. Chem. Soc.*, 39, 111, 1881.
- Heath, D. F., Krueger, A. J., Roeder, H. A., and Henderson, B. D., The solar backscattered ultraviolet and total ozone mapping spectrometer (SBUV/TOMS) for Nimbus, *Optical Engineering*, 14:323-332, 1975.
- Hegels, E., and Slijkhuis, S., GOME: Correction of degradation and update of key data. In *Proceedings ESAMS'99 - European Symposium on Atmospheric Measurements from Space* (Noordwijk, The Netherlands, 1999), vol.2 of *WPP-161*, ESA Earth Science Division, ESTEC, pp. 18-2, 18-22 Jan. 1999.
- Hilsenrath, E., Williams, D., and Frederick, J., Calibration of long term data sets from operational satellites using Space Shuttle. In *Proc. SPIE*, vol. 924, pp. 215, 222, 1998.
- Hints, E. J., Newman, P. A., Jonsson, H. H., Webster, C. R., May, R. D., Herman, R. L., Lait, L. R., Schoeberl, M. R., Elkins, J. W., Wamsley, P. R., Dutton, G. S., Bui, T. P., Kohn, D. W., and Anderson, J. G., Dehydration and denitrification in the Arctic polar vortex during the 1995-96 winter.
- Hoekstra, R., C. Olij, E. Zoutman and Kluse, M. L., Validation of in-orbit calibration of GOME, in *Final results workshop proceedings*, ESA WPP-108 1996, pp. 21-32, 1996.
- Hoinka, K. P., Statistics of the global tropopause pressure, *Monthly Weather Review*, 126:3303-3325, 1998.
- Holton, J. R., Haynes, P. H., McIntyre, M. E., and Robertson, A. W., Stratosphere-troposphere exchange. *Reviews of Geophysics*, 33: 403-439, 1995.
- Hoogen, R., Mie theory outline and iupmie user's guide, Universität Bremen, unpublished.
- Hoogen, R., *Inversion globaler Ozonvertikalverteilungen aus Messungen*

- des Satelliteninstrumentes GOME*, PhD thesis, Universität Bremen, 1998.
- Hoogen, R., Rozanov, V. V., and Burrows, J. P., Ozone profiles from GOME satellite data: Algorithm description and first validation, *J. Geophys. Res.*, 104:8263-8280, 1999.
- Houzeau, A., Preuve de la présence dans l'atmosphère d'un nouveau principe gazeux, l'oxygène naissant. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 46, 89, 1858.
- Hunt, B., Photochemistry of ozone in a moist atmosphere, *J. Geophys. Res.* 71, 1385, 1966.
- Johnston, H., Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust, *Science* 173, 517-522, 1971.
- Kneizys, F., Shettle, E., Abreu, L., Chetwynd, J., et al., Users guide to LOWTRAN7, Tech. Rep. AFGL-TR-88-0177, AirForceGeophysics Laboratory, Hanscom AFB, MA 01736, 1988.
- Kowol-Santen, J., Lippert, E., Meyer, R., and Ebel, A., Estimation of cross-tropopause air mass and ozone fluxes using different methods. *Proc. 4th European Symposium on Polar Stratospheric Ozone*, pp. 43-46, Schliersee, Germany, 22-26 September, 1997.
- Kozlov, V., Design von Experimenten im Zusammenhang mit dem Inversionsproblem der mathematischen Physik. Kapitel 9 in *Mathematische Theorie der Planung von Experimenten*, C. M. Ermakov (Ed.), Nauka-Verlag, Moskau, 1983, in Russisch.
- Kurosu, T., *Die Modellierung des Strahlungstransports in Wolken für atmosphärische Fernerkundung im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich*, PhD thesis, Universität Bremen, 1997.
- Kurosu, T., Rozanov, V. V., and Burrows, J. P., Parameterization schemes for terrestrial water clouds in the radiative transfer model GOMETRAN, *J. Geophys. Res.*, 102 (D18):21809-21823, 1997.
- Kurosu, T., PMD cloud detection algorithm for the GOME instrument, Tech. Rep. Annex to the ESA CADAPA Study Contract No. 11572/95/NL/CN, European Space Agency, 1998.
- Kurucz, R. L., Furenliid, I., Brault, J., and Testermann, L., Solar Flux Atlas from 296 to 1300 nm, National Solar Observatory, Sunspot, New Mexico, 240pp., 1984.
- Lacis, A. A., Chowdhary, J., Mishchenko, M. I., and Cairns, B., Modeling errors in diffuse-sky radiation: Vector vs. scalar treatment, *Geophys. Res. Letters*, 25, 135-138, 1998.

- Lamsal, L. N., Weber, M., Tellmann, S., and Burrows, J. P., Ozone column classifier climatology of ozone and temperature profiles based on ozone-sonde and satellite data, *J. Geophys. Res.*, XX, xxxx-xxxx, 2004.
- Lenoble, J., *Radiative Transfer in Scattering and Absorbing Atmospheres*, A. Deepak Publishing, Hampton, Virginia, 1985.
- Lippmann, M., Health effects of tropospheric ozone, *Environmental Science and Technology*, 25, 1954-1961, 1991.
- Lucke, R. L., Korwan, D. R., Bevilacqua, R. M., Hornstein, J. S., Shettle, E. P., Chen, D. T., Daehler, M., Lumpe, J. D., Fromm, M. D., Debrestian, D., Neff, B., Squire, M., König-Langlo, G., and Davies, J., The Polar Ozone and Aerosol Measurement (POAM) III instrument and early validation results, *J. Geophys. Res.*, 104, 18785-18799, 1999.
- McPeters, R. P., and Labow, G. J., An assessment of the accuracy of 14.5 years of nimbus 7 TOMS version 7 ozone data by comparison with the Dobson network, *Geophys. Res. Lett.*, 23(25):3695-3698, 1996.
- Menke, W., *Geophysical data analysis: discrete inverse theory*, Revised edition, Academic Press, 1989.
- Mishchenko, M. I., Lacis, A. A., and Travis, L. D., Errors induced by the neglect of polarization in radiance calculations for Rayleigh-scattering atmospheres, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 51, 491-510, 1994.
- Molina, L., and Rowland, F., Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature* 249, 810-812, 1974.
- Molina, L., and Molina, M. J., Production of  $Cl_2O_2$  from the self-reaction of the ClO radical, *J. Phys. Chem.*, 91, 433-436, 1987.
- Molina, M. J., Heterogeneous chemistry on polar stratospheric clouds, *Atmos. Environ.*, 25A, 2535-2537. chlorine atom-catalyzed destruction of ozone, *Nature* 249, 810-812, 1987.
- Press, W., Teukolsky, S., Vetterling, W., and Flannery, B., *Numerical Recipes in Fortran*, Cambridge University Press, London, 1992.
- Peeters, P., P. C. Simon, G. Rottman and T. N. Woods, UARS SOLSTICE Data as a calibration and validation of GOME, in ESA [1996], pp. 75-83.
- Reber, C. A., The Upper Atmosphere Research Satellite (UARS). *Geophys. Res. Letters*, 20, 1215-1218, 1993.
- Richter, A., *Absorptionsspektroskopische Messungen stratosphärischer Spurengase über Bremen, 53° N.*, PhD thesis, Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, 1997.

- Rodgers, C. D., Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 14, 609-624, 1976.
- Rodgers, C. D., Information content and optimization of high spectral resolution measurements, In *Proc SPIE*, vol. 2830, pp. 136-147, 1996.
- Rodgers, C. D., Inverse Methods for atmospheric sounding: Theory and practice, World Scientific Publishing Co., 2000.
- Rottmann, G., Woods, T. N., and Sparr, T. P., Solar Stellar Irradiance Comparison Experiment 1: 1. instrument design and operation, *J. Geophys. Res.*, 98, 10667-10678, 1993.
- Rozanov, V. V., Diebel, D., Spurr, R. J. D., and Burrows, J. P., GOMETRAN: A radiative transfer model for the satellite project GOME, the plane parallel version, *J. Geophys. Res.* 102(D14): 16683-16695, 1997.
- Rozanov, V. V., Kurosu, T., and Burrows, J. P., Retrieval of Atmospheric Constituents in the UV-Visible: A New Quasi-Analytical Approach for the Calculation of weighting functions, *J. Quant. Transfer*, 60, 277-299, 1998.
- Rozanov, V. V., Buchwitz, Eichmann, K.-U., de Beek, R., and Burrows, J. P., SCIATRAN - A new radiative transfer model for geophysical applications in the 240 - 2400 nm spectral region: The pseudo-spherical version, presented at COSPAR 2000, *Adv. Space Res.*, Vol. 29, No. 11, 1831-1385, 2002.
- Russell, J. M. III, Gorley, L. L., Park, J. H., Drayson, S. R., Hasketh, D. H., Cicerone, R. J., Tuck, A. F., Frederick, J. E., Harries, J. E., and Crutzen, P. J., The Halogen Occultation Experiment, *J. Geophys. Res.* 98 (D6): 10777-10797, 1993.
- Salawitch, R. J., et al., Chemical loss of ozone in the Arctic polar vortex in the winter of 1991-1992, *Science*, 261, 1146,1149, 1993.
- Salby, M. L., and Callaghan, P. F., Fluctuations of total ozone and their relationship to stratospheric air motions, *J. Geophys. Res.*, 98, 2715-2728, 1993.
- Schönbein, C. F., Recherches sur la nature de l'odeur qui se manifeste dans certaines actions chimiques. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 10, 706 (1840).
- Seinfeld J., and Pandis, S., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. A Wiley-Interscience publication. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1997.

- Shannon, C. E., and Weaver, W., The mathematical theory of communication, Paperback edition, University of Illinois Press, Urbana, 1962.
- Shefov, N. N., Spectroscopic, photoelectric, and radar investigations of aurorae and the nightglow, *Izd. Akad. Nauk.*, 1, 1959 (in russisch).
- Singer, S. F., and Wentworth, R. C., A method for the determination of the vertical ozone distribution from a satellite. *J. Geophys. Res.* 62, 299-308, 1957.
- Sobolev, V. V., *Light Scattering in Planetary Atmospheres*, Pergamon Press Ltd., 1975.
- Solomon, S., Garcia, R. R., Rowland, F. S., and Wuebbles, D. J., On the depletion of antarctic ozone, *Nature*, 321, 755-758.
- Solomon, S., Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history, *Rev. Geophys.*, 37(3):275-316, 1999.
- Stammes, P., Errors in UV reflectivity and albedo calculations due to neglecting polarization. In *Proc. SPIE*, vol. 2311, pp. 227-235, 1994.
- Stolarski, R., and Cicerone, R., Stratospheric chlorine: a possible sink of ozone, *Can. J. Chem.* 52, 1610, 1974.
- Stolarski, R., Krueger, A., Schoeberl, M., McPeters, R., Newman, P., and Alpert, J., Nimbus-7 satellite measurements of the springtime antarctic ozone decrease. *Nature* 322, 808-811, 1986.
- Tanzi, C., Hegels, E., Aben, I., Bramstedt, K., and Goede, A., Preliminary results on the performance degradation of earth radiation spectra measured by GOME, *Optical Remote Sensing of the Atmosphere and Clouds, Proceedings of SPIE 3501*, 429-438, 1998.
- Tanzi, C., Hegels, E., Aben, I., Bramstedt, K., and Goede, A., Performance degradation of GOME polarization monitoring, *Adv. Space Res.* 23, 8, 1393-1396, 1999.
- Tellmann, S., Rozanov, V. V., Weber, M., and Burrows, J. P., Improvements in the tropical ozone profile retrieval from GOME-UV/Vis nadir spectra, *Adv. Space Res.* 34, 739-743, 2004.
- Thompson, A. M., Witte, J. C., McPeters, R. D., Oltmans, S. J., Schmidlin, F. J., Logan, J. A., Fujiwara, M., Kirchhoff, V. W. J. H., Posny, F., Coetzee, G. J. R., Hoegger, B., Kawakami, S., Ogawa, T., Johnson, B. J., Vömel, H., and Labow, G., Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) 1998-2000 tropical ozone climatology, 1, Comparison with Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) and ground-based measure-

- ments, *J. Geophys. Res.*, 108, 8238, doi:10.1029/2001JD00967, 2003a.
- Thompson, A. M., Witte, J. C., Oltmans, S. J., Schmidlin, F. J., Logan, J. A., Fujiwara, M., Kirchhoff, V. W. J. H., Posny, F., Coetsee, G. J. R., Hoegger, B., Kawakami, S., Ogawa, T., Fortuin, J. P. F., and Kelder, H. M., Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) 1998-2000 tropical ozone climatology, 2, Tropospheric variability and the zonal wave-one, *J. Geophys. Res.*, 108, 8238, doi: 10.1029/2001JD00967, 2003b.
- Thuillier, G. et al., An instrument to measure the solar spectrum from 170 to 3200 nm on board SpaceLab, *Solar Phys.*, 74, 531, 1981.
- Tolbert, M. A., Polar clouds and sulfate aerosols, *Science*, 272, 1597, 1996.
- Tonry, J. and Davis, M., A Survey of Galaxy Redshifts: I. Data Reduction Techniques, *Astron. J.*, 84 (10), 1511-1525, 1979.
- TPD, TPD-ERS-GO-MIR-30, Radiance/Irradiance calibration of GOME FM, Tech.rep., TPD, 11 1994.
- TPD, TPD-ERS-GO-PROC-25, Procedure for in-flight determination of etalon structure, dichroic features and overlap regions for GOME, Tech. rep., TPD, 1995.
- TPD, TPD-ERS-GO-RPT-30, GOME key data update for the so called "air/vacuum" effect, Tech. rep., TPD, 1 1996
- van der Leun, J., Tang, X., and Tevini, M., Environmental effects of ozone depletion: 1994 assessment. *Ambio*, 14, 1995.
- von Barga, A., and Slijkhuis, S., Wavelength Calibration of GOME Spectra Utilizing Cross-Correlation, Proceedings of the European Symposium on Atmospheric Measurements, ESA WPP-161, pp709-713, Noordwijk, The Netherlands, 1999.
- Veiga, R. E., Cunnold, D. M., Chu, W. P., and McCormick, M. P., Stratospheric aerosol and gas experiments I and II comparisons with ozonesondes, *J. Geophys. Res.*, 100, 9073-9090, 1995.
- Voemel, H., Rummukainen, M., Kivi, R., Karhu, J., et al., Dehydration and sedimentation of ice particles in the Arctic stratospheric vortex. *Geophys. Res. Lett.*, 24(7): 795-798, 1997.
- Vountas, M., Rozanov, V. V., and Burrows, J. P., Ring effect: Impact of rotational Raman scattering on radiative transfer in Earth's atmosphere, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 60 (6): 943-961, 1998.
- Vountas, M., *Die Modellierung und Parametrisierung des Ring Effektes:*

- Einfluss auf die Bestimmung von stratosphärischen Spurengasen*, PhD thesis, Universität Bremen, 1998.
- Wang, W.-C., Liang, X.-Z., Dudek, M. P., Pollard, D., Thompson, S. L., Atmospheric ozone as a climate gas, *Atmospheric Research*, 37, 247-256, 1995.
- Wayne, R. P., *Chemistry of Atmospheres*, Clarendon Press, Oxford, 3rd edition, 1999.
- Weber, M., Burrows, J. P., and Cebula, R. P., GOME Solar UV/VIS Irradiance Measurements between 1995 and 1997 - First results on proxy solar activity studies, *Solar Physics*, 177, 63-77, 1998.
- Weber, M., Solar Activity during solar cycle 23 monitored by GOME, European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, Proc. ESAMS 99, ESA-WPP-161, 611-616, 1999.
- Webster, C. R., et al., Chlorine chemistry on polar stratospheric cloud particles in the Arctic winter, *Science*, 261, 1130-1134, 1993.
- Wellemeier, C. G., Taylor, S. L., Seftor, C. J., McPeters, R. D., and Barthia, P. K., A correction for total ozone mapping spectrometer profile shape errors at high latitude, *J. Geophys. Res.*, 102, 9029-9038, 1997.
- Williams, S., BADC datasets: Met office assimilated data welcome page. URL: <http://www.badc.rl.ac.uk/data/assim/>, 2000.
- Wiscombe, W. J., Mie scattering calculations: Advances in technique and fast, vector-speed computer codes. Tech. Rep. TN-140+STR, National Center for Atmospheric Research NCAR, Boulder, Colorado, 1979.
- Wittrock, F., Eisinger, M., Ladstädter-Weissenmayer, A., Richter, A., and Burrows, J. P., Groudbased UV/VIS measurements of  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $BrO$ , and  $OCIO$  over Ny Alesund ( $79^\circ N$ ,  $12^\circ E$ ). In J. A. Pyle, N. R. P. Harris, and G. T. Amanatidis, editors, *Polar Stratospheric Ozone - Proceedings of the 3rd European Workshop (18-22 September, Schliersee, 1995)*, Air Pollution Research Report 56, pages 329-334. European Commission, Luxembourg, 1996.
- World Meteorological Organization, *Atmospheric Ozone: 1985, Assessment of our understanding of the processes controlling its present distribution and change*, World Meteorological Organization, Geneva, 1986.
- World Meteorological Organization, *Scientific assessment of ozone depletion: 1994*, Technical Report No. 37, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project, Geneva, 1995.

- World Meteorological Organization, *Scientific assessment of ozone depletion*, Technical Report No. 44, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project, Geneva, 1999.
- World Meteorological Organization, *Scientific assessment of ozone depletion: 2002*, Technical Report No. 47, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project, Geneva, 2003.
- Wofsy, S., McElroy, M., and Yung, Y., The chemistry of atmospheric bromine, *Geophys. Res. Letters* 2, 215-218, 1975.
- Young, A. T., On the Rayleigh-scattering optical depth of the atmosphere, *J. Appl. Meteorol.*, 20, 328-330, 1981.
- Zhang, R., Wooldridge, P. J., Abbatt, J. P. D., and Molina, M. J., Physical chemistry of the  $H_2SO_4/H_2O$  binary system at low temperatures: stratospheric implications. *L. Phys. Chem.*, 97, 7351-7358, 1993.
- Zellner, R., Peter, T., Dämmer, K., and Quintern, L., editors. *10 Jahre deutsche Ozonforschung*, Verlag für Marketing und Kommunikation, 1999.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die diese Arbeit ermöglicht haben und ihre Durchführung erleichtert haben:

- *Prof. Dr. John P. Burrows* danke ich für die Überlassung des interessanten Promotionsthemas, und dafür, mir die Mitarbeit in seiner Arbeitsgruppe ermöglicht zu haben. Die in dieser Zeit gewonnenen zahlreichen Einblicke in die verschiedenen Gebiete der Umweltphysik und Fernerkundung haben mein Interesse an diesem Arbeitsgebiet geweckt und meine Entscheidung, auch weiterhin in diesen Bereichen der Wissenschaft tätig zu bleiben, in entscheidender Weise beeinflusst.
- Besonderer Dank gilt Dr. Mark Weber für seine Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit und seine hilfreichen Ratschläge, die diese Dissertation in entscheidender Weise geprägt haben.
- Darüberhinaus gebührt mein ganz spezieller Dank Dr. Vladimir Rozanov, dem der grundlegende Beitrag an der Entwicklung des Strahlungstransportmodells GOMETRAN und des Inversionsalgorithmus FURM zukommt. Er hat mir die wesentlichsten Impulse bei der Entwicklung dieser Dissertation gegeben und war stets richtungsweisend am Fortlauf der Promotionsarbeit beteiligt.
- Ich möchte zudem allen danken, von deren wissenschaftlicher Entwicklungsarbeit ich im Rahmen meiner Promotion wesentlich profitieren konnte. Neben Michael Buchwitz, der am heutigen Stand von GOMETRAN wesentlich beteiligt war, sind hierbei Ricarda Hooogen, Rüdiger de Beek und Klaus Bramstedt zu nennen, die alle hilfreiche Beiträge zum Inversionsalgorithmus FURM lieferten.
- Für weitere Unterstützung geht mein Dank darüberhinaus an Melanie Coldewey-Egbers, Lars Hild, Mohamed Kreta und Julian Meyer-Arnek, die mir bei vielen physikalischen und unphysikalischen Problemen weitergeholfen haben.
- Schließlich gilt mein ganz spezieller Dank zudem meiner Familie und im Besonderen meinen Eltern, deren Unterstützung in jeglicher Hinsicht ich mir nicht nur während meines Studiums und meiner Promotion stets sicher sein konnte.

Köln, im November 2004