

Johann Hendrik Nüß

Verbesserungen des troposphärischen  
NO<sub>2</sub>-Retrievals  
aus GOME- und SCIAMACHY-Daten



# Verbesserungen des troposphärischen NO<sub>2</sub>-Retrievals aus GOME- und SCIAMACHY-Daten

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
am Fachbereich Physik  
der Universität Bremen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Johann Hendrik Nüß,

Bremen im Januar 2005



*Deutung eines allegorischen Gemäldes*

*Fünf Männer seh' ich  
inhaltschwer –  
wer sind die fünf?  
Wofür steht wer?*

*Des ersten Wams  
strahlt blutigrot –  
das ist der Tod  
das ist der Tod*

*Der zweite hält die  
Geißel fest –  
das ist die Pest  
das ist die Pest*

*Der dritte sitzt in  
grauen Kleid –  
das ist das Leid  
das ist das Leid*

*Des vierten Schild trieft  
giftignass–  
das ist der Hass  
das ist der Hass*

*Der fünfte bringt stumm  
Wein herein –  
das wird der  
Weinreibringer sein*

Robert Gernhardt, 1989

## Inhalt

1	Einführung . . . . .	7
1.1	POET <i>Precursors of Ozone and their Effects in the Troposphere</i> . . . . .	17
1.2	Aufbau der Arbeit. . . . .	18
2	Atmosphärische Stickoxide . . . . .	21
2.1	Quellen der Stickoxide . . . . .	21
2.1.1	Troposphärisches NO <sub>x</sub> . . . . .	22
2.1.2	Stratosphärisches NO <sub>x</sub> . . . . .	23
2.2	Chemie der Stickoxide in der Troposphäre . . . . .	24
2.2.1	Troposphärisches Ozon und Photochemischer Smog . . . . .	25
2.2.2	Stickoxide bei Nacht . . . . .	27
2.2.3	Transport von Stickoxiden . . . . .	28
2.2.4	Deposition . . . . .	29
2.3	Chemie der Stickoxide in der Stratosphäre . . . . .	30
2.3.1	NO <sub>2</sub> -Tagesgang . . . . .	31
2.3.2	Zonale NO <sub>2</sub> -Konzentration . . . . .	33
2.3.3	Brominduzierter Ozonabbau . . . . .	34
2.3.4	Das Antarktische Ozonloch. . . . .	35
3	Messaufbau . . . . .	39
3.1	Satellit ERS-2 . . . . .	39
3.2	GOME . . . . .	40
4	Methode der Auswertung . . . . .	43
4.1	Lichtweg . . . . .	43
4.2	DOAS - Methode . . . . .	46
4.2.1	Bestimmung der schrägen Säulen . . . . .	46
4.2.2	Bezugsspektrum . . . . .	49

4.3	Absorptionsquerschnitte . . . . .	50
4.4	Bestimmung des stratosphärischen Hintergrunds . . . . .	51
4.4.1	Referenzsektor-Methode . . . . .	52
4.4.2	Referenzsektor-Methode mit stratosphärischen CTM-Daten. . . . .	53
4.4.3	Bildverarbeitung . . . . .	53
4.4.4	Datenassimilation . . . . .	54
4.5	Luftmassenfaktoren. . . . .	54
4.5.1	Stahlungstransport . . . . .	55
4.5.2	Bestimmung des Luftmassenfaktors . . . . .	55
4.6	Retrieval. . . . .	57
5	Verbesserung des Retrievals . . . . .	59
5.1	Anthologie der Retrievalverfahren . . . . .	59
5.1.1	Harvard-Smithsonian CFA Cambridge . . . . .	59
5.1.2	KNMI De Bilt, BIRA Brüssel. . . . .	61
5.1.3	IUP Heidelberg . . . . .	62
5.1.4	IUP Bremen. . . . .	64
5.2	Block-Luftmassenfaktoren . . . . .	65
5.2.1	Block-AMF . . . . .	65
5.2.2	Einfluss des Absorber-Profiles. . . . .	66
5.3	Sensitivitätsstudien des AMF . . . . .	67
5.3.1	Einfluss des Aerosols auf das AMF-Profil. . . . .	68
5.3.2	Einfluss der Albedo auf das AMF-Profil . . . . .	70
5.3.3	Einfluss der Orografie. . . . .	73
5.3.4	Einfluss des SZA auf das AMF-Profil. . . . .	75
6	Verwendete Chemie- und Transportmodelle . . . . .	79
6.1	ECMWF . . . . .	80
6.2	MOZART2 . . . . .	81
6.3	IMAGES . . . . .	82
6.4	TOMCAT. . . . .	82
6.5	SLIMCAT. . . . .	83
7	Implementierung des Block-AMF . . . . .	85
7.1	Datenbank der Level-AMF . . . . .	86
7.1.1	Aerosol . . . . .	88
7.1.2	Albedo . . . . .	88
7.1.3	Orografie . . . . .	88
7.1.4	SZA . . . . .	88
7.1.5	Volumenmischungsverhältnis. . . . .	89
7.1.6	Wolkenbedeckung . . . . .	89
7.2	Datenbanken der Einflussgrößen. . . . .	90

7.2.1	Aerosol . . . . .	90
7.2.2	Albedo . . . . .	91
7.2.3	Orografie . . . . .	92
7.3	Erzeugung der Block-AMF . . . . .	93
7.4	Vergleich mit bisherigen Implementierungen. . . . .	94
7.4.1	Form der vertikalen Absorberprofile . . . . .	94
7.4.2	Aerosoltyp . . . . .	94
7.4.3	Albedo . . . . .	94
7.4.4	Orografie . . . . .	95
8	Validierung des Block-AMF . . . . .	97
8.1	Bestimmung der AMF . . . . .	97
8.2	Vergleich der AMF . . . . .	98
8.2.1	Häufigkeitsverteilung des normierten Block-AMF . . . . .	98
8.2.2	Geografische Verteilung des normierten Block-AMF. . . . .	99
8.3	Erzeugung der Korrekturfaktoren. . . . .	100
8.3	Korrigierte normierte Block-AMF. . . . .	101
8.4	Vergleich Block-AMF gegen expliziten AMF . . . . .	102
9	Block-AMF und Standard-AMF. . . . .	107
9.1	Standard-Luftmassenfaktor . . . . .	108
9.2	Einfluß der Profilform auf den Block-AMF . . . . .	109
9.2.1	Anthropogene Quellgebiete . . . . .	110
9.2.2	Ländliche Gebiete . . . . .	110
9.2.3	Maritime Gebiete . . . . .	111
9.2.4	Biogene Quellgebiete . . . . .	112
9.3	Vergleich der Block-AMF . . . . .	113
9.4	Vergleich der Block-AMF mit dem Standard-AMF . . . . .	114
9.5	Block-AMF und Modell-Säulen . . . . .	115
10	Vergleich der Retrieval. . . . .	117
10.1	Anthropogene Quellgebiete . . . . .	117
10.2	Biogene Quellgebiete . . . . .	120
10.3	Fehlerabschätzung. . . . .	122
11	Anwendungen des Block-AMF . . . . .	127
11.1	Trend der troposphärischen NO <sub>2</sub> -Säulen über China . . . . .	127
11.2	Troposphärisches NO <sub>2</sub> -Modell und Messung . . . . .	131
11.3	Troposphärisches NO <sub>2</sub> aus TOMCAT- und GOME-Daten . . . . .	133
12	Zusammenfassung . . . . .	137

Abkürzungsverzeichnis . . . . .	139
Anhang 1 - Beschreibung der Programme . . . . .	141
1  albedoToNCDF . . . . .	141
2  average2dAMF . . . . .	142
3  corFacToNCDF . . . . .	143
4  corFactors . . . . .	144
5  createAerosolMap . . . . .	145
6  extractAMF . . . . .	146
7  gridMath . . . . .	147
8  imagesToNCDF . . . . .	148
9  levelAMF . . . . .	150
10  levelAmfToNCDF . . . . .	152
11  netcdf-Proceduren für DELPHI . . . . .	153
12  readModel . . . . .	155
13  regridMozart . . . . .	158
14  tomToNCDF . . . . .	159
Anhang 2 - Datenfluss . . . . .	161
Anhang 3 - Datenformate . . . . .	163
1  2D-Block-AMF Dateien . . . . .	163
2  SCIATRAN-Ausgabedateien Typ *.AMF . . . . .	164
3  Aufbau der Schicht-AMF-Datenbank . . . . .	165
Anhang 4 - Konzentrationsabhängigkeit des AMF . . . . .	169
Anhang 5 - Sensitivitätsstudien des AMF . . . . .	171
1  AMF <sub>(Höhe, Albedo)</sub> . . . . .	171
2  AMF <sub>(Höhe, Aerosol)</sub> . . . . .	173
3  AMF <sub>(Höhe, SZA)</sub> . . . . .	175
4  AMF <sub>(Höhe, Bodenhöhe)</sub> . . . . .	177
5  AMF <sub>(Albedo, Bodenhöhe)</sub> . . . . .	183
Anhang 6 - Ratio Block-AMF-AMF . . . . .	185
1  Normierte Block-AMF . . . . .	186
2  Korrigierte normierte Block-AMF . . . . .	191
Anhang 7 - Korrekturfaktoren . . . . .	197
Anhang 8 - Karten der normierten AMF . . . . .	207

1	Korrigierte normierte AMF . . . . .	208
2	Normierte AMF . . . . .	213
Anhang 9 - Tageswerte der AMF . . . . .		219
Anhang 10 - Jahresgänge der Block-AMF . . . . .		223
Anhang 11 - Jahresgänge der normierten Block-AMF . . . . .		227
Anhang 12 - $VC_{Trop}$ der Modelle . . . . .		231
Anhang 13 - Jahresgänge der Retrieval . . . . .		235
Anhang 14 - Absolute Änderungen des Retrievals . . . . .		243
1	Jahresgang - Global . . . . .	243
2	Jahresgang - Südliche Hemisphäre . . . . .	246
Anhang 15 - Brandhäufigkeit aus ATSR-2-Daten . . . . .		249
Literaturverzeichnis . . . . .		251
Danksagungen . . . . .		261



When we asked Pooh what the opposite of an Introduction was, he said "The what of a what?" which didn't help us as much as we hoped, but luckily Owl kept his head and told us that the Opposite of an Introduction, my dear Pooh, was a Contradiction, and, as he is very good at long words, I am sure that that's what it is.

Alexander Allan Milne, 1928

# 1 Einführung

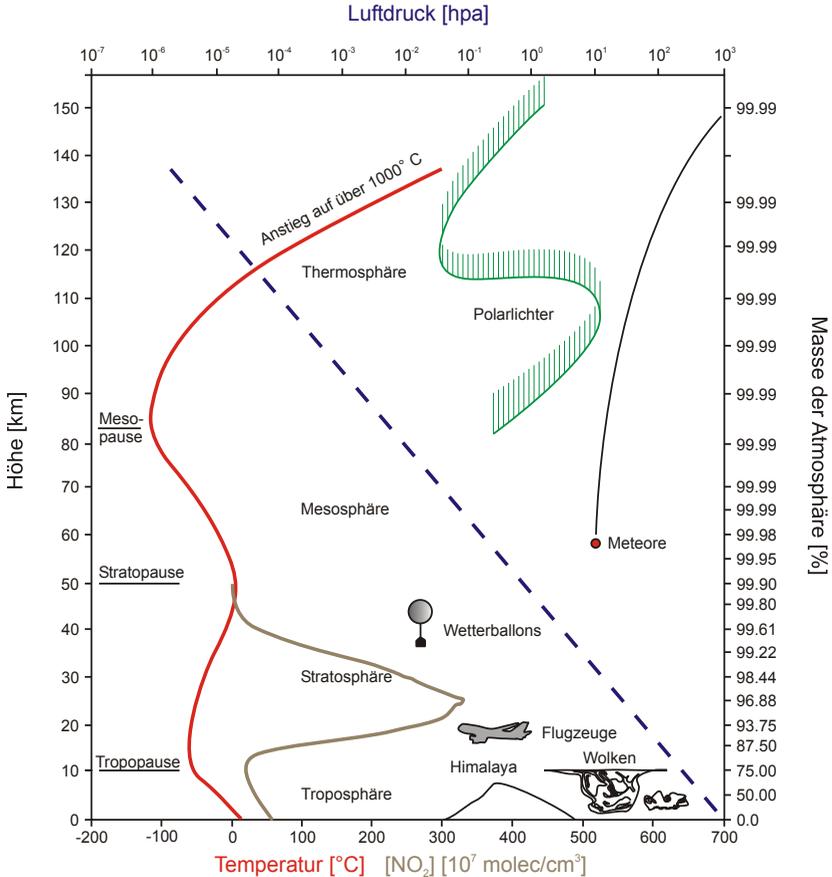


Abb. 1.1 Aufbau der Atmosphäre. Die rote Linie zeigt den Temperaturverlauf, die blaue Linie den Druckabfall mit der Höhe und die braune Linie den Verlauf der NO<sub>2</sub>-Konzentration. Die Skala auf der rechten Seite zeigt den Massenanteil der Atmosphäre bis Meereshöhe. [Häckel, 1993], [Roedel, 2000] und [Kneizyz et al.].

*Verbesserungen des troposphärischen NO<sub>2</sub>-Retrieval*. „... schon der Titel schüchert ein“ möchte man mit [Kreisler, 1979] sagen, und fragt sich in welchem Rahmen die Thematik beheimatet ist. Es geht in dieser Arbeit um die Messung eines atmosphärischen Bestandteils, dessen Vorkommen in der untersten Schicht der Atmosphäre hauptsächlich vom Menschen verursacht wird. Dieses Gas und die Umstände seiner Entstehung haben wiederum einen großen Einfluss auf die Lebensbedingungen des Menschen. Es geht also um die Wechselwirkung von Atmosphäre und Mensch. Zum besseren Verständnis muss die Natur beider Protagonisten erläutert werden.

Zunächst die Atmosphäre. Sie ist ein Gasgemisch, das durch die Schwerkraft der Erdkugel größtenteils an der Diffusion in den Weltraum gehindert wird. Die Mächtigkeit der Atmosphäre ist variabel und hängt von der Temperatur ab. Ihre Höhe von ca. 500 km entspricht ungefähr einem Zwanzigstel des Erddurchmessers. Innerhalb der ersten 50 km ab Meereshöhe befinden sich 99.9% ihrer Gesamtmasse von ca.  $5.1 \cdot 10^{21}$  g. (Abb. 1.1) Im Vergleich dazu ist die Masse der Erde ungefähr  $1 \cdot 10^7$  mal so groß.

Die Atmosphäre gliedert sich vertikal in mehrere Schichten (Abb. 1.1). In der untersten Schicht, der Troposphäre, fällt normalerweise die Temperatur mit 10 K/km nach oben hin ab. Hierdurch wird der Aufstieg von Luftmassen durch adiabatische Expansion und die Kondensation von Wasserdampf ermöglicht, was eine gute Durchmischung der Luftmassen, großen Energietransport und eine hohe Dynamik der Luftströmungen zur Folge hat. Die Gesamtheit der physikalischen Prozesse in dieser Schicht wird als Wettergeschehen bezeichnet. Die Troposphäre umfasst, je nach Jahreszeit und geografischer Breite, die ersten 8 - 20 km. Sie ist unser Lebensraum.

Darüber schließt sich nach oben hin die Stratosphäre an. In ihr wird unter der Einwirkung von UV-Strahlung die Bildung und Zersetzung von Ozon aus Sauerstoff ausgelöst (Abb. 1.2) [Chapman, 1930]. Der Chapman-Zyklus setzt die absorbierte Strahlung als Wärme frei. Durch diesen Energieeintrag nimmt die Temperatur in der Stratosphäre mit der Höhe zu. Aufgrund dieses positiven Temperaturgradienten ist ein adiabatischer Aufstieg von Luftmassen unmöglich, wodurch turbulente Luftströmungen, wie sie das Geschehen in der Troposphäre bestimmen, weitestgehend unterbunden werden. Durch das Temperaturminimum der Tropopause wird ein Absinken stratosphärischer Luftmassen und der Aufstieg troposphärischer Luftmassen unterbunden. Auch Wasser, und damit auch alle polaren Verbindungen, kann die Tropopause nicht überwinden,

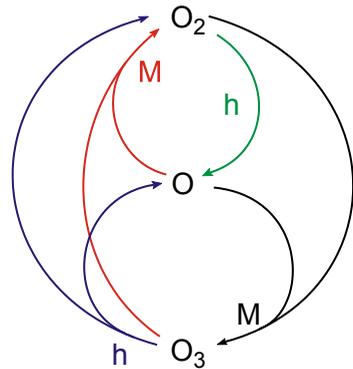


Abb.1.2 Der Chapman-Zyklus. In den Schritten, die mit h markiert sind, wird Energie in Form von Licht absorbiert. Sie wird in den mit M gekennzeichneten Schritten durch Stöße als Wärme an die Umgebung abgegeben.

da es aufgrund der niedrigen absoluten Temperatur in diesem Bereich der Atmosphäre kondensiert und sedimentiert. Die Absorption von UV-Strahlung in der Stratosphäre ist eine der wichtigsten Voraussetzungen für Leben außerhalb der Ozeane. Die Stratosphäre reicht bis zu einer Höhe von ca. 50 km.

Die Mesosphäre zeichnet sich durch eine sehr geringe Teilchendichte aus. In ihr ist die Dichte an molekularem Sauerstoff zu gering, um durch Absorption von UV-Strahlung wie in der Stratosphäre den Chapman-Zyklus auszubilden. Deshalb nimmt die Temperatur von ca. 0 °C in der Höhe der Stratopause bis auf ungefähr -90 °C in der Höhe der Mesopause kontinuierlich mit 3 K/km ab.

Darüber schließt sich zwischen 80 km und 500 km die Thermosphäre an. Durch die Absorption von energiereicher Strahlung der Sonne und kosmischer Strahlung werden die Atome und Moleküle in diesem Bereich stark ionisiert. Wegen der geringen Teilchendichte sind die mittleren freien Weglängen der Teilchen sehr groß. Entsprechend lange dauert die Rekombination der Ladungsträger. Die Wechselwirkungen starker elektrischer und magnetischer Felder in der Thermosphäre mit dem Sonnenwind können Polarlichter verursachen. Die Temperaturen können, je nach Sonnenaktivität, auf bis zu 2000 °C ansteigen.

Wenden wir uns nun dem Menschen zu: Worauf gründet sich seine besondere Stellung im Geflecht der Lebensformen, was trennt den Mensch vom Tier? *Edel sei der Mensch, hilfreich und gut! Denn das allein unterscheidet ihn von allen Wesen, die wir kennen*, hält [Goethe, 1783] uns entgegen. Hier greift der Dichturfürst zu kurz: Tatsächlich gibt es eine große Anzahl von Lebensformen, die sich wie der Mensch durch ein ausgeprägtes Sozialverhalten auszeichnen, also *edel, hilfreich und gut* sind.

Beim Menschen jedoch kommt zum Leben im sozialen Verband die Verwendung einer abstrakten Sprache, der Gebrauch komplexer Werkzeuge und des Feuers hinzu. Auf diese zivilisatorischen Instrumente gründet sich die menschliche Kultur, ihre Verwendung scheidet ihn vom Tier. Mit ihnen gelang es dem Menschen im Verlaufe der Geschichte sich seinen natürlichen Lebensbedingungen zu entziehen. Sie ermöglichen ihm die Anpassung an praktisch alle Lebensräume, obwohl er seiner Herkunft nach auf ein tropisches Klima und eine Mischung aus Savanne und Wald angewiesen ist.

Diese Thematik bestimmt auch die Schöpfungsgeschichte der griechischen Mythologie: Der Titan Prometheus schuf den Menschen aus Ton und gab ihm eine Mischung der Fähigkeiten der Tiere. Seine Freundin unter den Göttern des Olympos, Athene hauchte dem halbbeselten Menschen den göttlichen Atem, die Weisheit ein. Prometheus lehrte die Menschen das Sprechen, den Gebrauch von Buchstaben und Zahlen, den Umgang mit Tieren, Medizin, Metallurgie und Naturwissenschaften. Kurz, in alle Bequemlichkeiten und Künste des Lebens führte er sie ein.

Nun wurden die übrigen Götter auf das Geschlecht der Menschen aufmerksam. Bei einer Konferenz der Menschen und der Götter sollten die gegenseitigen Rechte und Pflichten geklärt werden. Prometheus, der als Anwalt der Menschen auftrat, versuchte Zeus zu betrogen. Zeus beschloss, sich an Prometheus für seinen Betrug zu rächen, und

versagte den Sterblichen die letzte Gabe, der sie zur vollendeten Gesittung bedurften, das Feuer.

Aus Mitgefühl für seine Geschöpfe raubte Prometheus das Feuer für die Menschen vom Himmel. Er entzündete den Stängel einer Herkulesstaude am vorbeifahrenden Sonnenwagen des Helios, und trug sie zu den Menschen auf die Erde hinab. Die Tat wurde in der darauf folgenden Nacht ruchbar: Überall zeigten sich Feuer auf der Erde (ATSR, Abschnitt 10.2, Anhang 15). Die Rache des Zeus war eine Fürchterliche: Prometheus wurde von Hephaistos, dem Gott des Feuers und der Schmiedekunst, im Kaukasus an einen öden Felsen gekettet. Erst nach 30000 Jahren befreite Herakles Prometheus: Der Zentaur Chiron (Sinnbild der Intelligenz) nahm die Stelle des Prometheus ein und verzichtete durch dieses Opfer auf seine Unsterblichkeit. Für die Menschen, die wussten, dass ihnen der Gebrauch des Feuers untersagt war, ließ er von Hephaistos eine wunderschöne Frau, die Pandora schaffen. Ihr gab Zeus eine Büchse gefüllt mit allen Übeln der Welt, die sie als Geschenk der Götter den Menschen brachte [Schwab, 1838].

Ob nun alle Übel der Welt über die Menschen gekommen sind, nur weil sie sich des Feuers bemächtigt haben, sei dahin gestellt. Solange die Menschen auf Holz als Brennmaterial angewiesen waren, hielt sich der Schaden, insbesondere für die Atmosphäre, noch in Grenzen. Gleichwohl gelang es den Menschen schon frühzeitig, wie zum Beispiel den Griechen und Römern im mediterranen Raum, durch rücksichtslose Rodung die Landschaft großräumig und nachhaltig zu ihrem Nachteil zu verändern.

Viele technische Verfahren, wie zum Beispiel die Verhüttung von Erzen zur Erzeugung von metallischen Werkstoffen wie Blei, Silber, Bronze und Eisen, die Herstellung von Glas und Keramik sowie das Brennen von Kalk zur Zementherstellung sind seit der Antike bekannt. Sie waren stets an das Vorkommen biogener Brennstoffe gebunden. Die Herstellung solcher energieintensiver Produkte war extrem aufwändig, zumal wenn ihre Produktion oder ihr Vertrieb Transport erforderlich machte. Gleichwohl muss der Bedarf der menschlichen Zivilisation an diesen Produkten enorm gewesen sein, da für ihre Gesteung weder Kosten noch Mühen gescheut wurden.

Die Situation änderte sich in der Mitte des 18. Jahrhunderts grundlegend. Durch die Verwendung von Steinkohle waren scheinbar unerschöpfliche Energievorräte zugänglich geworden. Zusammen mit der Erfindung der Dampfmaschine und, nachfolgend, der Eisenbahn ließ sich darüber hinaus das Transportproblem lösen. Die Rohstoffe konnten mit geringem Aufwand zum Produktionsort und die Produkte zum Kunden geschafft werden. Die nachfolgenden ökonomischen und gesellschaftlichen Entwicklungen werden zusammenfassend als industrielle Revolution bezeichnet. Sie markiert den Beginn der Moderne, die gekennzeichnet ist durch eine umfassende Rationalisierung fast aller Lebensbereiche: Urbanisierung, industrielle Produktion und Mobilität führen zu hohem materiellen Wohlstand und hoher Lebenserwartung. Durch die Verbesserung der materiellen Lebensbedingungen steigen die Bevölkerungszahlen stark an.

Andererseits ist für diese Form des Lebens der Bedarf an Ressourcen immens. Neben einem extremen Flächenverbrauch für Landwirtschaft, Städtebau und Verkehr, den Be-

darf an Bodenschätzen und Holz, wird für den Betrieb der Zivilisation, wie schon gesagt, vor allen Dingen Energie benötigt.

Dieser Energiebedarf ließ und lässt sich bisher jedoch nicht aus regenerativen Quellen decken. Durch die Beschleunigung der wirtschaftlichen Zyklen, Steigerung der Produktion und des Transports sowie einer sich ständig vergrößernden Weltbevölkerung, wächst er kontinuierlich an. Das Wachstum des Energiebedarfs der (post)industriellen Gesellschaft verhält sich dabei ganz natürlich: Es wird sich bis zur Erschöpfung aller verfügbarer Quellen exponentiell vergrößern (Abb. 1.3).

Die Genese biogener als auch fossiler Brennstoffe gründet sich auf biologische Prozesse. Sie bestehen daher, wie auch alle Lebewesen, hauptsächlich aus den Nichtmetallen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Die Gewinnung von Energie durch die chemische Umsetzung von fossilen und biogenen Brennstoffen beruht letztendlich auf der Oxidation dieser chemischen Elemente. Die großen Energiemengen, die bei der Verbrennung freigesetzt werden, beruhen hauptsächlich auf den großen Reaktionsenthalpien bei der Bildung der Oxide. Bei dem Betrieb von Verbrennungsmotoren und Turbinen basiert der gesamte Vortrieb auf der Erzeugung heißer Verbrennungsgase. Die Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte wird bei der Energieerzeugung nicht nur billig in Kauf genommen, sie ist oftmals das eigentliche Ziel.

Bei den gasförmigen Reaktionsprodukten handelt sich um die Oxide des Kohlenstoffs, CO und CO<sub>2</sub>, das Oxid des Wasserstoffs, H<sub>2</sub>O, die Oxide des Stickstoffs, NO und NO<sub>2</sub>, sowie um die Oxide des Schwefels, SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub>. Obwohl die absoluten Mengen der bei Verbrennungen emittierten Gase groß ist, ist sie doch klein im Vergleich zu den Hauptbestandteilen der Atmosphäre N<sub>2</sub> (78.08%), O<sub>2</sub> (20.95%) und Ar (0.93%), die zusammen 99.97% der trockenen Atmosphäre ausmachen [Blüthgen und Weisheit, 1980]. Gase, die wie diese in geringen Mengen in der Atmosphäre vorkommen, werden als Spurengase bezeichnet. Sie können trotz geringer Konzentration erhebliche Auswirkungen auf das Klima und die Umwelt haben. So sind zum Beispiel Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW), die bis in die 1980er Jahre als Treibgase für Aerosolsprays, Verdampferflüssigkeiten in Kühlgeräten und Klimaanlage, zum Aufschäumen von Isolierstoffen, als Feuerlöschmittel und in der Medizin als Narkosegas verwendet wurden, am stratosphärischen Ozonabbau in hohen Breiten mitverantwortlich (Abschnitt 2.3.4).

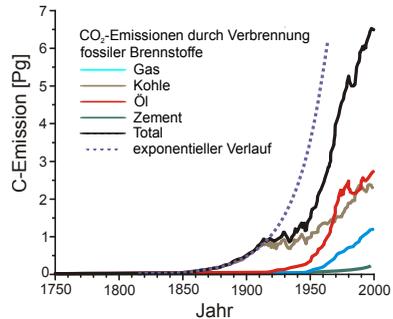


Abb. 1.3 Nach [Marland *et al.*] Erst ab 1850 nehmen die CO<sub>2</sub>-Emissionen aufgrund der Verbrennung fossiler Brennstoffe merklich zu. Ab 1920 werden zunehmend Mineralöl-Produkte für den Transport genutzt. Ab 1950 ersetzen Mineralöl und Erdgas zunehmend die Kohle in der industriellen Fertigung. Deutlich sind die Auswirkungen des 1. und 2. Weltkriegs auf das wirtschaftliche Geschehen am Energieverbrauch.

Schon [Lavoisier, 1789] sah den Gehalt an Sauerstoff in den Nichtmetalloxiden als eigentliche Ursache für den sauren Charakter ihrer wässrigen Lösungen an. Dieser Umstand führte zur Benennung des 1772 entdeckten Sauerstoffs [Scheele, 1777].

Einzig das Oxid des Wasserstoffs, das Wasser, stellt als Abgas kein Problem dar, da es zum einen der Atmosphäre durch Kondensation entzogen wird und, zum anderen, der Eintrag durch Verbrennung gemessen an Menge des Oberflächenwassers vernachlässigbar ist.

Verglichen mit der atmosphärischen Konzentration scheint auch die Menge des emittierten  $\text{CO}_2$  vernachlässigbar zu sein. Jedoch hat das  $\text{CO}_2$  einen erheblichen Einfluss auf den Wärmehaushalt. Es ist, nach dem Wasserdampf, das wichtigste Treibhausgas. Diese Gase absorbieren Teile der Eigenkörperstrahlung der Erde und erhöhen so die Temperatur der Atmosphäre. In einem gewissen spektralen Fenster absorbiert nur  $\text{CO}_2$  die Strahlung. Die Absorption von Strahlung folgt dem Lambert-Beer-Gesetz (Gl.(4.2)): Bei einem Absorber mit geringer Dichte erhöhen selbst geringe Konzentrationsänderungen (Abb. 1.4) die Absorption stark. Durch eine Verstärkung des Treibhauseffekts, der auf natürliche Weise die durchschnittliche Temperatur um ca. 33 K anhebt [Roedel, 2000], nimmt die Temperatur der Atmosphäre zu. Diese Zunahme der Temperatur führt zu einer Steigerung des Wasserdampfgehalts der Atmosphäre, wodurch der Treibhauseffekt zusätzlich verstärkt wird. Durch die Steigerung der mittleren Temperatur der Atmosphäre (Abb. 1.5) kommt es zu globalen Änderungen des Klimas, die einen einschneidenden Wandel der Lebensbedingungen nach sich ziehen werden.

Die Konzentrationen der Schwefeloxide und Stickoxide sind weitaus geringer; sie sind variabel und liegen im Bereich vom  $10^{-9}$  (ppb<sub>v</sub>). Zum einen ist die erzeugte Menge dieser Oxide im Vergleich zur  $\text{CO}_2$ -Menge klein. Zum anderen werden sie der Atmosphäre schnell durch Deposition entzogen. Ausgangspunkt für die nasse Deposition ist die Umsetzung mit Wasser. Hierbei bildet sich ein

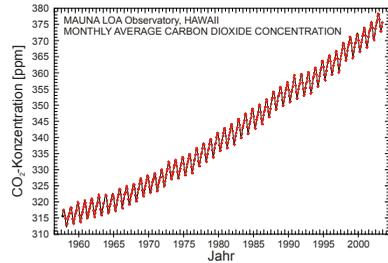


Abb. 1.4 Konzentration des  $\text{CO}_2$  über der Messstation Mauna Loa (19.32 N, 155.35 W) [Keeling und Whorf, 2004]. Es ist eine klare Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Konzentration zu erkennen, die mit dem Trend in Abb. 1.3 im Einklang steht.

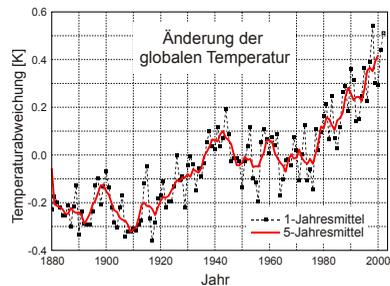


Abb. 1.5 Änderung der globalen Durchschnittstemperatur [Hansen *et al.*, 2001].

wässriges Gemisch aus schwefliger Säure, Schwefelsäure, salpetriger Säure und Salpetersäure (Abschnitt 2.2), welches als saurer Regen aus der Atmosphäre ausfällt. Dieser Niederschlag führt zu einer Versauerung der Böden und Gewässer, mit weitreichenden Folgen für die Flora und Fauna.

In Abb. 1.6 ist das Prinzip der Schädigungen durch den sauren Regen dargestellt: Zum einen führt die direkte trockne und nasse Deposition der Stick- und Schwefeloxide bei den Blättern und Nadeln der Pflanzen zu Chlorosen und Nekrosen.

Zum anderen führen diese Stoffe zu einer Versauerung der Böden. Dies führt zu einer Erschöpfung der Pufferkapazitäten durch Protonierung der wasserunlöslichen organischen Huminsäuren, Abbau von kalkhaltigen Mineralien und der Zerstörung von Tonmineralien. Hierdurch werden zum einen wichtigen Nährstoffe aus den Böden ausgeschwemmt und zum anderen toxische Schwermetallionen mobilisiert und die für viele Lebensformen nicht minder giftigen Aluminium-Ionen freigesetzt. Sie schädigen das Wurzelwerk, Mikroorganismen wie Pilze und Bakterien und größere Bodenorganismen wie Würmer und Insekten.

Diese Stressfaktoren machen die Pflanzen anfälliger für Krankheiten und Schadorganismen, wobei die indirekten Schädigungen von größerer Bedeutung sind.

Die Schäden an Gewässern werden hauptsächlich durch die Änderung des pH-Werts verursacht und hängen deshalb stark von der Pufferkapazität des Gewässers ab.

Neben den Schäden in der Biosphäre verursacht der saure Regen auch große wirtschaftliche Schäden durch Zerstörung von Bauwerken, insbesondere solchen, die unter Verwendung von Kalk oder Kalksandstein errichtet wurden, sowie durch Schädigung lackierter Oberflächen von Metall- und Holzkonstruktionen.

Der Niederschlag der Stickoxide als Nitrate (Salpetersäure und Ammoniumnitrat) wirkt wie ein zusätzlicher Eintrag von Nitratdünger. Diese zusätzliche Düngung ist in den zum größten Teil landwirtschaftlich intensiv genutzten Flächen der Industrienationen von untergeordneter Bedeutung. Auf Ruderal-Flächen, deren Minimalsfaktor der Gehalt an bioverfügbarem Stickstoff ist, sind die Auswirkungen jedoch enorm. Dies wird an dem Beispiel der skandinavischen Moore deutlich, die durch zusätzlichen Nitratreintrag gedüngt, zunehmend verbuschen und langsam in Wälder umgewandelt werden. Neben den grundlegenden Änderungen für Flora und Fauna sinkt durch das zunehmende Absterben

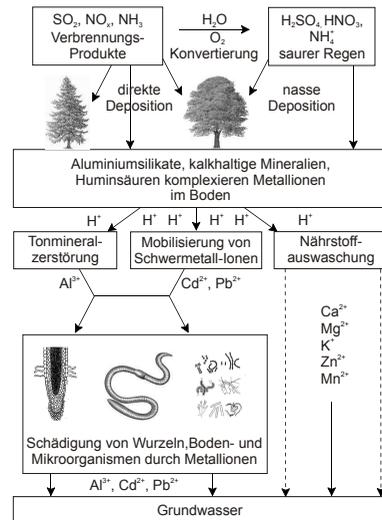


Abb.1.6 Direkte und indirekte Schädigung von Pflanzen, Boden und Grundwasser durch sauren Regen. Nach [Scheffer *et al.*, 2002].

der Torfmoose die Aufnahme an  $\text{CO}_2$  durch diese Flächen stark ab [Malmer und Wallén, 1999].

Die Stickoxide ( $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ ) sind jedoch nicht nur an der Bildung des sauren Regens beteiligt, ihnen kommt trotz ihrer geringen Konzentration um  $1 \text{ ppb}_v$  auch eine Schlüsselstellung in der Chemie der Troposphäre und der Stratosphäre zu. Die Wirkung, die sie dabei auf ihre Umwelt entfalten, hängt dabei stark von den Rahmenbedingungen ab. So sind sie beispielsweise in der Troposphäre beteiligt an der Bildung des Photo-smogs, einem katalytischen Zyklus, der troposphärisches Ozon erzeugt, und der durch Strahlung und die Oxidation von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC) zu Formaldehyd angetrieben wird (Abschnitt 2.2.1). Andererseits sind sie in der Stratosphäre über einen katalytischen Zyklus am Abbau des stratosphärischen Ozons beteiligt (Abschnitt 2.3.1).

Die wichtigste anthropogene Quelle ist die Verbrennung fossiler Brennstoffe für Transport und Verkehr sowie bei der Strom- und Wärmeerzeugung. Von untergeordneter Bedeutung ist die Denitrifizierung mineralisch gedüngter Flächen durch Mikroorganismen und die Konvertierung von Ammoniak aus der Tierhaltung.

Die natürlichen Quellen der Stickoxide sind hauptsächlich Biomasseverbrennung und atmosphärische elektrische Entladungen. Die Stärke der verschiedenen Quellen ist in Abb. 2.1 dargestellt.

Da Stickoxide in der Atmosphäre normalerweise in wenigen Stunden bis Tagen abgebaut werden, unterliegen sie nur im geringen Maße dem Transport. Ihr Vorkommen ist also stark mit ihren Quellen korreliert. Durch die Analyse ihrer Konzentration lassen sich daher Prozesse, die zu ihrer Bildung führen, räumlich und zeitlich lokalisieren.

Obwohl die Stickoxide nur zu einem geringen Teil dem Transport über weite Strecken unterliegen (Abschnitt 2.2.3), nimmt ihre Hintergrundkonzentration auf der nördlichen Halbkugel zu. Dies lässt sich gut an der Bildung bodennahen Ozons zeigen, die eng mit der  $\text{NO}_x$ -Konzentration verknüpft ist (Abschnitt 2.2.1): Während die Häufigkeit sehr hoher Ozon-Belastungen aufgrund von EU-weiten Maßnahmen zur Stickoxid-Reduktion kontinuierlich zurück gegangen ist, hat die Hintergrundbelastung im gleichen Zeitraum ständig zugenommen (Abb. 1.7).

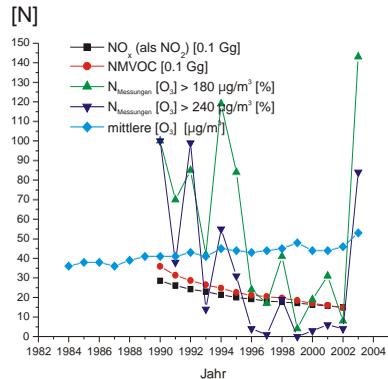


Abb. 1.7 Mit dem Rückgang der Emission von Stickoxiden und Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen nimmt die Anzahl der Messungen mit hohen Ozonkonzentrationen ab. (Die Werte für 2003 sind auf extreme Witterung zurückzuführen.) Im gleichen Zeitraum nimmt die mittlere Ozonkonzentration zu [Umweltbundesamt, 2004].

Veränderungen in der Quellstärke über längere Zeiträume und über jahreszeitliche Schwankungen hinaus sind besonders bei anthropogenen Quellgebieten zu erwarten. Bei biogenen Quellen ist vor allen Dingen eine jahreszeitlich abhängige örtliche Verlagerung von Bedeutung (Abschnitt 10). Um diese Veränderungen der Stickoxid-Konzentrationen global erfassen zu können, müssen Methoden der Satelliten gestützten Fernerkundung eingesetzt werden. So stammen die Daten über  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen, die im Rahmen dieser Arbeit ausgewertet wurden, vom GOME Instrument an Bord des Satelliten ERS-2. Bei dem GOME Instrument handelt sich um ein Spektrometer, das im UV/vis-Bereich arbeitet (Abschnitt 3).

Für die Bestimmung der Stickstoffdioxid-Konzentration wird die Absorption im Wellenlängenbereich von 425 - 450 nm nach der Methode der differentiellen optischen Absorptions-Spektroskopie (DOAS) analysiert (Abschnitt 4.2). Die Messung der Stickstoffmonoxid-Konzentration mit dieser Methode ist nicht möglich. Jedoch hängen die Konzentrationen von NO und  $\text{NO}_2$  über ein komplexes Geflecht chemischer Reaktionen voneinander ab (Abschnitt 2.2), so dass ausgehend von der  $\text{NO}_2$ -Konzentration die  $\text{NO}_x$ -Konzentration abgeschätzt werden kann.

Das Ergebnis der DOAS-Messung ist die Absorption des Lichts entlang des atmosphärischen Lichtwegs durch  $\text{NO}_2$ -Moleküle, die schräge Säule (SC). Der Wert der SC ist nur mittelbar mit der Gesamtkonzentration über dem Messort, der vertikalen Säule (VC) verknüpft, da die Absorptionswahrscheinlichkeit entlang des Lichtwegs von vielen Einflussgrößen abhängt (Abschnitt 5), wie zum Beispiel

- Aerosoltyp und -dichte,
- Albedo,
- Bodenhöhe,
- relativem Höhenprofil des  $\text{NO}_2$ ,
- Sonnenzenitwinkel,
- Wellenlänge und
- Wolkenbedeckung.

Um die SC in die VC konvertieren zu können, wird der Strahlungstransport (RT) für diese Arbeit mit dem Strahlungstransportmodell SCIATRAN simuliert (Abschnitt 4.5). Das Ergebnis dieser RT-Rechnung ist der Luftmassenfaktor (AMF), der SC und VC miteinander nach Gl. (4.10) in Beziehung stellt:

$$\text{AMF}( , ) = \frac{\text{SC}( , )}{\text{VC}} \quad (4.10)$$

Die Simulation des RT, und damit auch die Bestimmung des AMF, ist mit einem großen Rechenaufwand verbunden. Deswegen wurde bisher, um den Rechenaufwand klein zu halten, bei der Bestimmung des Standard-AMF [Richter und Burrows, 2002] nur die

Variation des Sonnenzenitwinkels berücksichtigt, während alle anderen Einflussgrößen als konstant angesehen wurden. Dies führt gerade über Gebieten mit starken anthropogenen Quellen systematisch zu einer Unterschätzung der  $\text{NO}_2$ -Konzentration in der Interpretation der Messwerte der SC, dem Retrieval. Andererseits werden die Konzentrationen über biogenen Quellen leicht überschätzt.

Um das Retrieval zu verbessern, werden räumlich und zeitlich individuelle AMF eingeführt, die alle oben erwähnten Einflussgrößen berücksichtigen. Um diese Einflussgrößen angemessen berücksichtigen zu können, müssen ihre jeweiligen Werte ermittelt werden. Aus den Messwerten des GOME-Instruments sind der Sonnenzenitwinkel und Oberflächenalbedo (Abschnitt 7.2.2) zugänglich.

Die Bodenhöhe wird aus einer Datenbank entnommen (Abschnitt 7.2.3). Die Aerosol-Typen werden anhand der See-Land-Verteilung sowie der  $\text{CO}_2$ -Emission zugeordnet (Abschnitt 7.2.1).

Die relative vertikale Verteilung des  $\text{NO}_2$  wird aus den Chemie- und Transport-Modellen MOZART2, TOMCAT und IMAGES abgeleitet (Abschnitt 6.2 - 6.4). Ihre räumliche Auflösung bestimmt auch die Auflösung der in Zeit und Raum individuell bestimmten AMF.

Die individuellen Strahlungstransport-Rechnungen für jeden Gitterpunkt des Modells sind, wie schon oben erwähnt, sehr zeitaufwändig. Für die AMF eines Tages mit der Auflösung von  $64 \times 128$  Gitterpunkten benötigt ein Standard-PC (1.3 GHz) ca. 5.5 Tage. Dieser Rechenaufwand ist für die Analyse der GOME-Daten nicht praktikabel: Zum einen liegt eine Zeitreihe von über 8 Jahren vor, zum anderen müssten diese Rechnungen für jede Zusammenstellung von Parametern, wie z. B. der  $\text{NO}_2$ -Profile aus unterschiedlichen CTM, wiederholt werden.

Dieses Problem lässt sich durch die Verwendung schichtabhängiger AMF überwinden. Unter der Annahme einer bezüglich des  $\text{NO}_2$  optisch dünnen Atmosphäre (Abschnitt 5.2.1) ist der Strahlungstransfer in einer Schicht unabhängig von der Absorberkonzentration in ihr und dem Strahlungstransport in allen übrigen Schichten. Deshalb kann der  $\text{AMF}_i$  jeder Schicht individuell und unabhängig bestimmt werden (Abschnitt 7.1). Der AMF kann dann in einem Summationsprozess bestimmt werden.

$$\text{AMF} = \sum_i \frac{\text{VC}_i}{\text{VC}_i} \text{AMF}_i \quad (5.2)$$

Die Werte der  $\text{AMF}_i$  werden für eine Vielzahl repräsentativer Kombinationen der Einflussgrößen berechnet und in einer Datenbank zusammengefasst. Nach Gl. (5.2) lassen sich die individuellen AMF nach der Block-AMF-Methode für einen Tag in ca. 20 Sekunden bestimmen.

Die Auswirkungen der oben genannten Einflussgrößen auf die höhenabhängigen  $\text{AMF}_i$ , und damit auch auf den AMF, werden in Abschnitt 5 im Rahmen einer eingehenden

den Sensitivitätsstudie erörtert, bei der systematisch die Werte einzelne Einflussgrößen in diskreten Schritten permutiert werden.

Die Block-AMF-Methode ist eine vereinfachende Näherungslösung für die explizite Strahlungstransport-Rechnung. Um den Fehler abschätzen zu können, den ihre Anwendung in das Retrieval einbringt, muss eine Validation der Methode vorgenommen werden. Hierzu werden mit der Block-AMF-Methode und dem Strahlungstransport-Modell unter gleichen Randbedingungen Werte der AMF für die selben Orte zum gleichen Zeitpunkt bestimmt und miteinander verglichen (Abschnitt 8).

Durch die Verwendung individueller AMF ergeben sich zum Teil große Änderungen im Retrieval. Die Muster der lokalen und zeitlichen Änderungen werden in Abschnitt 9 eingehend betrachtet.

Die relative vertikale Verteilung des  $\text{NO}_2$  ist von entscheidender Bedeutung für die Werte der AMF, die nach der Block-AMF-Methode gewonnenen werden. Da sich die Profile in ihrer Form für die verschiedenen Modelle für den gleichen Ort zum selben Zeitpunkt zum Teil stark unterscheiden, ergeben sich auch deutlich unterschiedliche Werte für den AMF (Abschnitt 9.2). Die Unterschiede, die sich daraus für das Retrieval im zeitlichen Mittel ergeben, sind in Abschnitt 10 aufgeführt.

## 1.1 POET Precursors of Ozone and their Effects in the Troposphere

Der größte Teil der Arbeit entstand im Rahmen des wissenschaftlichen Projekts POET, das unter der Nummer EVK2-CT-1999-00011 durch die EU gefördert wurde. Der Umfang des Projektes, die beteiligten Institutionen sowie die Aufgabenverteilung werden im Folgenden kurz erläutert:

Da Ozon an Oxidationsprozessen und photochemischen Reaktionen (Abschnitt 2.2.1) in der Troposphäre beteiligt ist, ist es wichtig die Prozesse zu verstehen, die zu seiner Bildung führen. An der Bildung des Ozons sind chemische Verbindungen beteiligt, die als Vorläufersubstanzen (Precursors) bezeichnet werden.

Das Hauptziel des Projektes ist eine Verbesserung der Quantifizierung der Menge und Verteilung des Ozons und seiner Vorläufersubstanzen durch die Kombination von Beobachtung und Simulation.

Für diese Verbesserung werden die Methoden zum Retrieval der troposphärischen Konzentrationen der Spurengase Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) aus den Daten der Satelliteninstrumente IMG/ADEOS und GOME verfeinert.

Das verbesserte Retrieval dient als Grundlage für die Simulation der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre mit den europäischen Chemie- und Transportmodellen (CTM) IMAGES, MOZART2, OSLO CTM und TOMCAT (Abschnitt 6). Die Qualität dieser Simulationen wird durch einen eingehenden Vergleich mit Fernerkundungsdaten für einige Spurengase überprüft.

Daneben wird der Einfluss der Verteilung und Konzentration der Vorläufersubstanzen auf die Oxidationskapazität der Troposphäre und die Ozonverteilung quantifiziert.

Auch werden durch Simulationen mit den CTM die Auswirkungen der Reduktionen der Emissionen einzelner Vorläufersubstanzen auf die Luftqualität sowie die Auswirkung natürlicher und anthropogener Emissionen untersucht.

Zur Verbesserung der Emissionskataster der verschiedenen Spurengase, die für den Betrieb der CTM unerlässlich sind, werden Methoden zum Inversen Modellieren verbessert.

An dem durch die EU geförderten Projekt sind folgende Institute beteiligt:

- Institut Pierre Simon Laplace (IPSL), das für die Projektkoordination zuständig ist,
- Institut für Geophysik der Universität Oslo, Norwegen, für die Ozonemissionen,
- Institut für Umweltpophysik, Universität Bremen, Deutschland, für die Verbesserung des NO<sub>2</sub>-Retrievals aus GOME-Daten,
- Max-Planck-Institut (MPI) für Chemie, Mainz, Deutschland,
- Nationales Institut für Gesundheit und Umwelt (RIVM), Bilthoven, Niederlande, für die Erstellung und Verbesserung der Emissionskataster,
- Zentrum für Atmosphärenwissenschaften, Universität Cambridge, Großbritannien, für den Betrieb und die Verbesserung der CTM TOMCAT und SLIMCAT,
- Belgisches Institut für Lufteforschung (IASB), Brüssel, Belgien, für den Betrieb des CTM IMAGES,
- Norwegische Institut für Lufteforschung (NILU), Oslo, Norwegen, für den Betrieb des CTM OSLO CTM,
- Max-Planck-Institut (MPI) für Meteorologie, Hamburg, Deutschland, für den Betrieb des CTM MOZART2.

## 1.2 Aufbau der Arbeit

Nach einer Einleitung in die Chemie der Stickoxide in der Atmosphäre werden in Abschnitt 3 die Bahngeometrie des Satelliten ERS-2 und der Aufbau des GOME-Instruments erläutert. Abschnitt 4 befasst sich mit der Methode des Retrievals troposphärischen NO<sub>2</sub>. In ihm werden die DOAS-Methode erläutert, Methoden zur Bestimmung des stratosphärischen Hintergrunds und das Konzept des Luftmassenfaktors (AMF) vorgestellt. In Abschnitt 5 findet sich eine Übersicht der Verfahren zum Retrieval von troposphärischen NO<sub>2</sub> aus GOME-Daten. Es wird das Konzept des Block-AMF erläutert, der Einfluss der relativen vertikalen Verteilung des NO<sub>2</sub> untersucht und eine Studie über den Einfluss der Größen Aerosoltyp, Albedo, Orografie und SZA auf die Messempfindlichkeit als Funktion der Höhe vorgestellt. Abschnitt 6 stellt die im Rahmen der Arbeit verwendeten Chemie- und Transportmodelle vor. Abschnitt 7 erläutert den Aufbau einer umfangreichen Datenbank höhenaufgelöster AMF und ihre Implementierung in ein Näherungsverfahren zur Bestimmung räumlich und zeitlich aufgelöster AMF, dessen Vali-

dierung anhand explizit bestimmter AMF in Abschnitt 8 gezeigt wird. Abschnitt 9 befasst sich mit einem Vergleich der AMF, die nach der bisherigen und der neuen Methode bestimmt wurden, Abschnitt 10 liefert einen Vergleich der Auswirkungen der verschiedenen AMF auf des Retrieval. In Abschnitt 11 werden drei Studien vorgestellt, in denen troposphärische NO<sub>2</sub>-Daten verwendet wurden, die auf der neuen Implementierung der Block-AMF basieren.

Anhang 1 umfasst eine kurze Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Software, Anhang 2 ein Flussdiagramm der Datenverarbeitung und Anhang 3 beschreibt die erzeugten Dateiformate. Die Anhänge 4-14 zeigen ausführlich Abbildungen zu den im Rahmen der Arbeit angefertigten Studien.

Die Quelltexte der Programme, die verwendeten Datenbanken, die Abbildungen der Anhänge 4-14 sowie die Block-AMF auf Basis der CTM TOMCAT und IMAGES für das Jahr 1997 und auf der Basis des CTM MOZART2 für die Jahre 1995-1998 sind auf CD-ROM verfügbar.



*Da nun die Elemente keine gemischten Körper bilden können, es sei denn, sie würden verändert, da sie aber nicht verändert werden können, wenn sie nicht aufeinander einwirken, und da sie nicht aufeinander einwirken können, wenn sie sich nicht gegenseitig berühren, müssen wir uns zunächst ein wenig mit diesem Kontakt oder der gegenseitigen Berührung, der Aktion, den Erleiden und der Reaktion beschäftigen.*

Daniel Sennert, 1669

## 2 Atmosphärische Stickoxide

Obwohl Stickoxide ( $\text{NO}$  und  $\text{NO}_x$ ) in der Atmosphäre nur als Spurengase in Konzentrationen um 1 ppbv vorhanden sind, kommt ihnen doch eine zentrale Funktion bei einer Vielzahl von chemischen Prozessen in der Troposphäre und Stratosphäre zu. Diese Prozesse werden in diesem Kapitel näher untersucht.

Stickoxide sind sowohl an der Bildung von bodennahem Ozon in der Troposphäre als auch an dem Ozonabbau in der Stratosphäre beteiligt. Beide Prozesse werden eingehend diskutiert.

Neben den chemischen Reaktionen, an denen die Stickoxide beteiligt sind, werden die Bildung, der Transport und die Sedimentation untersucht, da sie ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf die  $\text{NO}_2$ -Konzentration haben.

### 2.1 Quellen der Stickoxide

Die globale Emission an Stickoxiden betrug für das Jahr 1990 ca. 50 Tg N. Dabei sind ungefähr 31 Tg N auf die Aktivitäten des Menschen zurückzuführen [J. Olivier, 1990].

Der Ursprung des  $\text{NO}_x$  in der Atmosphäre lässt sich in zwei Kategorien aufteilen, die natürlichen und die anthropogenen Quellen. Der Anteil der einzelnen Quellen an der insgesamt emittierten Menge ist in Abb. 2.1 dargestellt.

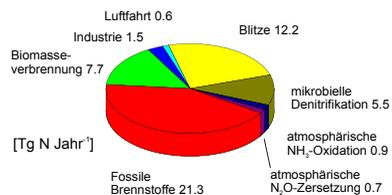


Abb. 2.1 Globale Quellen des atmosphärischen  $\text{NO}_2$  in 1990. Nach [J. Olivier, 1990].

Natürliche Quellen sind:

- elektrische Entladungen in der Atmosphäre
- Mikroorganismen im Erdreich
- Oxidation von Ammoniak

Die anthropogenen Quellen ist die Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen in den Bereichen:

- Transport von Gütern und Personen
- Strom- und Wärmeerzeugung
- Hausbrand

2.1.1 Troposphärisches NO<sub>x</sub>

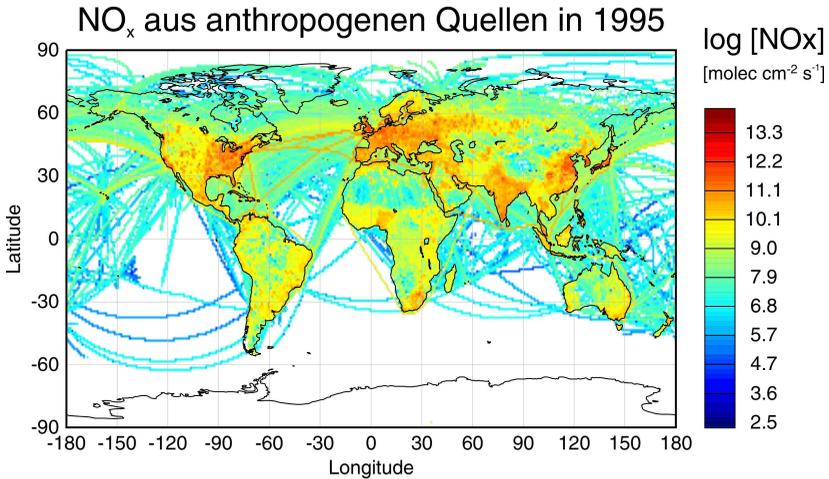
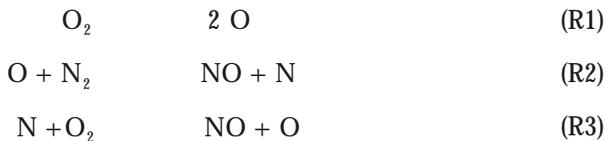


Abb. 2.2 Anthropogene NO<sub>x</sub>-Emissionen in 1995. Die Karte zeigt die Summe der Oberflächenemissionen und der Emissionen von Flugzeugen. Die Daten aus EDGAR 3.0 [Olivier *et al.*, 2000] liegen auch der Modellierung chemischer Prozesse in der Atmosphäre mit dem Chemie- und Transportmodell MOZART2 zugrunde.

Das troposphärische NO<sub>x</sub> (NO und NO<sub>2</sub>) wird hauptsächlich bei Verbrennungsprozessen und elektrischen Entladungen erzeugt.

Bei Verbrennungsprozessen gibt es drei Wege, auf denen NO<sub>x</sub> entstehen kann. Zunächst die Bildung von thermischen NO bei Temperaturen über 1570 K [Zeldovich, 1946]:



Brennstoff-NO wird bei der Verbrennung von organischen Stickstoff-Verbindungen in einer intramolekularen Reaktion gebildet:



Die Produkte aus den Reaktionen (R4) und (R5) können weiter zu NO oxidiert werden. Analog, jedoch als intermolekulare Reaktion, verläuft die Bildung von Prompt-NO, das bei der Verbrennung von organischen Verbindungen unter Sauerstoffmangel auftritt [Fenimore, 1971]. Sie trägt insgesamt am wenigsten zur Bildung von NO bei:



Auch hier können die Reaktionsprodukte aus (R6) und (R7) zu NO oxidiert werden.

Bei Gewittern entsteht Stickoxid als NO im Lichtbogen der Entladung [Liebig, 1827]. Bei der großen Hitze und dem extremen Druck innerhalb des Blitzkanals wird aus  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  thermisches NO nach (R1) - (R3) gebildet, die durch das Gleichgewicht (R8) zusammengefasst werden können [Zeldovitch und Raizer, 1966]:



Die lokale Konzentration an NO aufgrund dieses Gleichgewichts liegt bei Temperaturen von 4000 K im Bereich einiger Prozent [Lawrence *et al.*, 1995]. Durch adiabatische Expansion kühlt das Reaktionsgemisch ab. Hierdurch verlagert sich das Gleichgewicht (R8) wieder auf die linke Seite. Bei Temperaturen unterhalb 2000 K kommt die Rückreaktion des NO praktisch zu Erliegen. Da die Abkühlung jedoch sehr viel rascher erfolgt als die Rückreaktion, wird die Gleichgewichtslage der hohen Temperatur erhalten [Tuck, 1976]. Die Konzentration von  $\text{NO}_x$  in der freien Troposphäre liegt typischerweise bei 100 ppt, oder darunter. Bei Gewittern kann die Konzentration auf 1 ppb, oder darüber ansteigen [Emmons *et al.*, 1997].

Da  $\text{NO}_2$  im UV/vis-Bereich absorbiert, leistet es in Quellgebieten einen Beitrag zum Treibhauseffekt [Solomon *et al.*, 1999].

### 2.1.2 Stratosphärisches $\text{NO}_x$

Die troposphärischen Stickoxide erreichen wegen ihrer geringen Lebensdauer die Stratosphäre nicht im nennenswerten Umfang (Abschnitt 2.2.4). Die Hauptquelle der stratosphärischen Stickoxide ist das Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ), das bei der unvollständigen Denitrifizierung von Stickstoffverbindungen durch Mikroorganismen [Bryan, 1981] sowie bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Biomasse [Crutzen und Andreae, 1990] erzeugt wird.

Das N<sub>2</sub>O ist unter troposphärischen Bedingungen reaktionsträge. Aufgrund seines geringen Dipolmoments ist es schlecht wasserlöslich und wird nicht ausgewaschen. Das troposphärische N<sub>2</sub>O ist ein Treibhausgas. Sein Beitrag zum Treibhauseffekt liegt bei ca. 6% [Schimel *et al.*, 1995].

Nach einer mittleren Verweildauer von 10-12 Jahren in der Troposphäre erreicht das Lachgas die Stratosphäre, wo ca. 10% mit O(<sup>1</sup>D) nach (R9) reagiert, wobei 40% nach (R9a) und 60% nach (R9b) reagieren. Die übrigen 90% werden in höheren Schichten von UV-Strahlung mit Wellenlängen unterhalb 240 nm nach (R10) photolysiert [Cantrell *et al.*, 1994]:



## 2.2 Chemie der Stickoxide in der Troposphäre

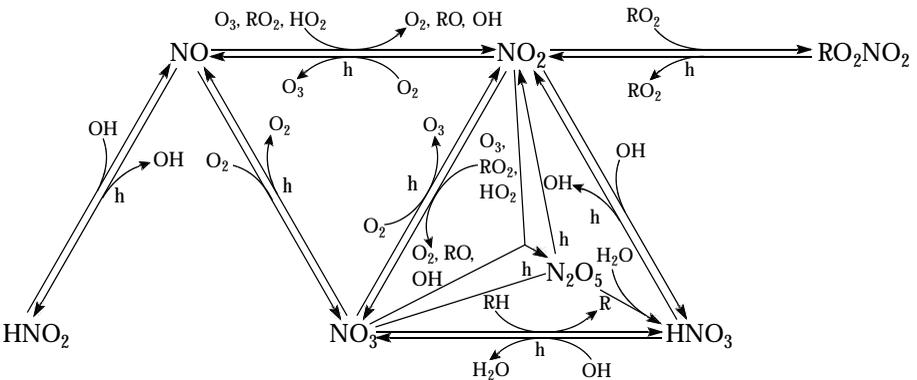


Abb. 2.3 Wichtige chemische Reaktionen von Stickoxiden in der Troposphäre im Überblick.

Wie Abb. 2.3 zeigt, ist die Chemie der Stickoxide in der Troposphäre komplex. Die Stickoxide werden als NO und NO<sub>2</sub> in die Atmosphäre eingebracht (Abschnitt 2.1.1).

Das photochemische Gleichgewicht zwischen NO und NO<sub>2</sub> ist an dem oxidativen Abbau von flüchtigen Kohlenwasserstoffen und der katalytischen Ozonbildung beteiligt (Abschnitt 2.2.1).

Nachts wird das NO<sub>2</sub> in NO<sub>3</sub> konvertiert und übernimmt die Rolle des Hydroxyl-Radikals als Hauptoxidationsmittel (Abschnitt 2.2.2). Auch ist es an der Bildung von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

beteiligt, das durch die Reaktion mit Wasser als Salpetersäure deponiert werden kann (Abschnitt 2.2.4).

$\text{RO}_2\text{NO}_2$  ist eine Verbindungsklasse zu der auch das Peroxiacetylnitrat (PAN) gehört. PAN ist eine Reservoir-Verbindung, die am Transport von Stickoxiden über weite Entfernungen beteiligt (Abschnitt 2.2.3) ist.

### 2.2.1 Troposphärisches Ozon und Photochemischer Smog

Die Stickoxide gelangen aufgrund der hohen Temperaturen bei ihrer Bildung (Verbrennungsprozesse) hauptsächlich als NO in die Troposphäre. Das NO unterliegt in der Atmosphäre einer raschen Oxidation zu  $\text{NO}_2$ , wobei die direkte Oxidation durch  $\text{O}_2$  bedeutungslos ist, da sie bei den geringen troposphärischen Konzentrationen von NO sehr langsam abläuft. Es wird vielmehr von Molekülen mit Peroxo-Gruppe wie  $\text{O}_3$ ,  $\text{RO}_2$  und  $\text{HO}_2$  schnell zu  $\text{NO}_2$  oxidiert [Stedman, 1970; Gery *et al.*, 1989].

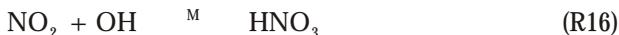


$\text{NO}_2$  wird von Licht mit Wellenlängen kleiner 397.5 nm unter Ozonbildung photolytisiert [Nicolet, 1965].



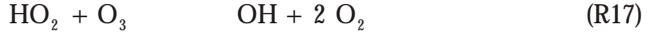
Die Hälfte des troposphärischen Ozons wird über Mechanismen wie Diffusion, Faltung der Troposphäre in mittleren und hohen Breiten und durch wellengetriebenes atmosphärisches Pumpen aus der Stratosphäre importiert. Die andere Hälfte wird über die Reaktionen (R14) und (R15) gebildet. Da über (R11) NO,  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  miteinander im Gleichgewicht liegen, liefern die Reaktionen (R12) und (R13) durch zusätzliche Konvertierung von NO zu  $\text{NO}_2$  den Hauptbeitrag zur Ozonbildung und einen wichtigen Beitrag zur OH Produktion. Dadurch haben diese Reaktionen einen entscheidenden Anteil an der Kontrolle der Oxidationskapazität der Atmosphäre [Logan *et al.*, 1981].

Diese zusätzliche Konvertierung wird angetrieben durch die Oxidation von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC). Bei Konzentrationen um 1 ppbv verläuft die Reaktion vornehmlich über diesen Kanal.



Bei sehr hohen NO- und  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen verhindern (R12) und (R16) durch Verbrauch von  $\text{HO}_2$  und HO den ersten Schritt der Oxidation der Kohlenwasserstoffe (Abb. 2.4). Bei niedrigen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit

stark ab. Bei sehr niedrigen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen ( $[\text{NO}_x] < 30$  pptv), wie zum Beispiel über den Ozeanen, führt die Oxidation von VOC zu einem Abbau von Ozon. Das in den Schritten 4-7 nach Abb. 2.4 gebildete  $\text{HO}_2$  kann dann nicht nach (R12) zu OH reagieren und reduziert Ozon zu Sauerstoff [Wayne, 2000]:



Diese Konzentrationsgrenze wird jedoch auf der nördlichen Halbkugel nicht mehr unterschritten.

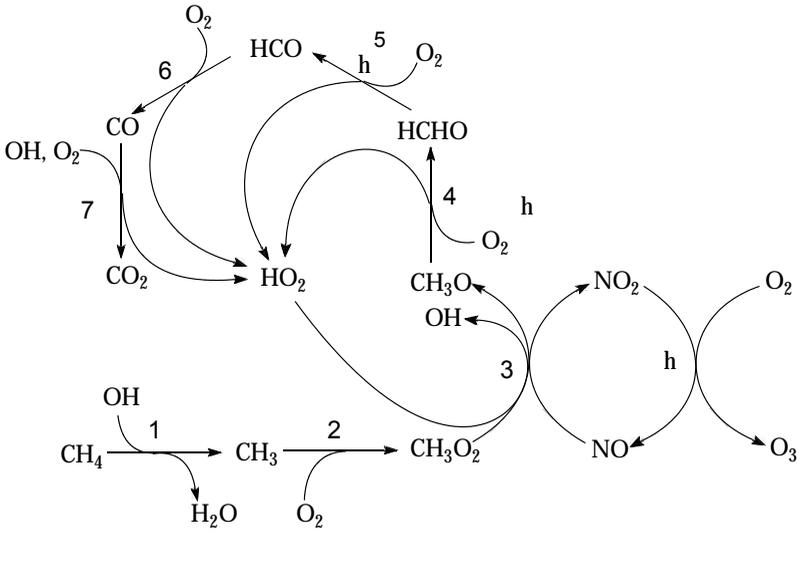


Abb. 2.4 Bildung von troposphärischen Ozon durch Oxidation von Methan zu Kohlendioxid mit  $\text{NO}/\text{NO}_2$  als Katalysator. Oben sind die chemischen Prozesse im Detail dargestellt, unten ihre Summe.

Bei Inversionswetterlagen können sich in Ballungsräumen Stickoxide und Kohlenwasserstoffe stark anreichern. Daraus bilden sich besonders bei intensiver Sonneneinstrahlung nach dem Schema in Abb. 2.4 große Mengen Ozon. Daneben werden auch andere Photooxidantien wie  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HO}_2$  und Peroxiacetylnitrat (PAN) gebildet. Die Abhängigkeit der Ozonbildung von der  $\text{NO}_x$ -Konzentration führt dazu, dass das Ozon nicht in der Nähe der Quellen, sondern vielmehr in den Randregionen der Ballungszentren be-

sonders groß ist. Bei Ozonkonzentrationen über ca. 150 ppbv setzt eine Sichttrübung ein, die als Photosmog bezeichnet wird.

### 2.2.2 Stickoxide bei Nacht

Tagsüber stehen NO und NO<sub>2</sub> in der Troposphäre über (R11), (R12) und (R13) einerseits und über (R14) andererseits im Gleichgewicht (Abb. 2.5) [Brasseur und Solomon, 1986]. Die Oxidation verläuft dabei nicht über eine direkte Reaktion mit molekularem Sauerstoff, da ihre Kinetik zweiter Ordnung bezüglich der niedrigen NO-Konzentration ist. Die daraus resultierende Reaktionsgeschwindigkeit ist zu niedrig um auf der Zeitskala von Minuten oder Stunden nennenswerte Mengen umzusetzen.

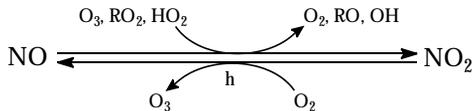
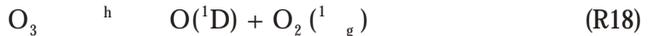


Abb. 2.5 Photochemisches Gleichgewicht von NO und NO<sub>2</sub>.

Die Rückreaktion zum NO erfolgt unter photolytischer Abspaltung eines O(<sup>1</sup>D)-Radikals, das schnell mit O<sub>2</sub> nach (R15) zu O<sub>3</sub> reagiert. Ein Teil des NO<sub>2</sub> wird über (R16) dem Gleichgewicht entzogen.

Zu Beginn der Nacht nimmt die Konzentration von OH stark ab, da die für die initiale Bildung nach (R18) und (R19) notwendigen Photonen fehlen [Levy, 1971]:

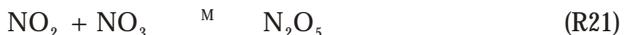


Ohne Licht kommen mit der Rückreaktion zum NO und (R15) zwei wichtige Abbaureaktionen des NO<sub>2</sub> zum Erliegen, wodurch die NO<sub>2</sub>-Konzentration zunächst ansteigt. Sie nimmt dann während der Nacht stetig ab, da das NO<sub>2</sub> in einer Reaktion mit Ozon NO<sub>3</sub> bildet ( 3.5 h bei [O<sub>3</sub>] 100 ppbv) [DeMore 1997]:



NO<sub>3</sub> wird in Abwesenheit von OH zum Hauptoxidationsmittel. Die geringere Reaktionsgeschwindigkeit mit VOC wird dabei von der höheren Konzentration von NO<sub>3</sub> kompensiert [Platt *et al.*, 1980; Ladstätter, 1992].

Das NO<sub>3</sub> steht mit NO<sub>2</sub> im thermischen Gleichgewicht zu N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



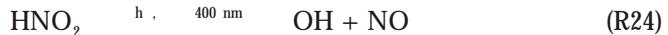
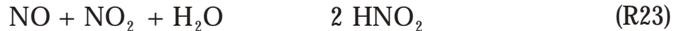
N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird durch die Hydrolyse zu HNO<sub>3</sub> der Troposphäre entzogen (Abschnitt 2.2.4).

Bei Tagesanbruch wird  $\text{NO}_3$  innerhalb weniger Sekunden photolysiert [Wayne, 1991]:



Das photochemische Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  (Abb. 2.5) stellt sich nach wenigen Minuten wieder ein. Dadurch nimmt die  $\text{NO}_2$ -Konzentration zunächst stark ab.

In ländlichen Gebieten, deren Bodenhöhen unterhalb der nächtlichen Inversionschicht liegen, ist ein deutlicher Tagesgang im Verhältnis  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$  ( $\text{NO}_y$ : Summe aller reaktiver atmosphärischer Stickstoffverbindungen) zu beobachten [Parrish *et al.*, 1993]. Während der Nacht erreicht das Verhältnis einen Maximalwert von 70% und mehr. Am Tag fällt es auf Werte zwischen 25% bis 40% ab. Ursache für das hohe Verhältnis in der Nacht ist der sehr begrenzte Ozonvorrat in dem durch die Inversionsschicht abgeschlossenen Volumen, da (R20) schnell zum Erliegen kommt. Zudem findet in der Nacht keine photolytische Bildung von Hydroxy-Radikalen nach (R23) und (R24) statt.



Gleichzeitig nimmt die  $\text{NO}_y$ -Konzentration aufgrund der Deposition von  $\text{HNO}_3$  und PAN ab.

Für Messorte oberhalb der Inversionschicht lässt sich dementsprechend kein ausgeprägter Tagesgang finden.

### 2.2.3 Transport von Stickoxiden

In der Troposphäre werden Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) im Allgemeinen schnell abgebaut. Deshalb können sie nicht weit transportiert werden. Gleichwohl können sie als Peroxiacetylnitrat (PAN) über sehr weite Strecken transportiert werden und auch in von Quellen abgelegenen Gebieten einen großen Beitrag zur Stickoxid-Konzentration leisten.

PAN ist ein Addukt aus  $\text{NO}_2$  und einem Peroxiacetyl-Radikal. PAN und seine Edukte liegen in einem thermischen Gleichgewicht, das bei hohen Temperaturen auf der linken Seite liegt:



Das Peroxiacetyl-Radikal entsteht beispielweise bei der Reaktion von Acetaldehyd mit OH und einer nachfolgenden Oxidation durch Luftsauerstoff:



Der Transport beruht auf dem in (R25) beschriebenem Gleichgewicht: Über anthropogenen Quellen mit hohen Konzentrationen an Stickoxiden und VOC wird wegen der hohen Edukt-Konzentration trotz der relativ hohen Temperaturen bodennah PAN produziert. Durch Aufwinde gelangt es in höhere, kältere Luftschichten. Die Verschiebung des Gleichgewichts auf die rechte Seite sowie die thermische Hemmung aufgrund der Temperaturabnahme kompensieren die geringe Eduktkonzentration; die Lebensdauer steigt von wenigen Stunden in der planetaren Grenzschicht bis auf Wochen und Monate in der mittleren und oberen Troposphäre an. Sinkt die PAN-haltige Luftmasse wieder ab, so erwärmt sie sich, das Gleichgewicht verschiebt sich wieder auf die Edukt-Seite und das Stickoxid wird freigesetzt [Wayne 2002].

#### 2.2.4 Deposition

NO und NO<sub>2</sub> sind zu unpolar um aus der Atmosphäre ausgewaschen oder auf feuchten Oberflächen deponiert zu werden. Die wichtigste troposphärische Senke für Stickoxide ist die Konvertierung in Salpetersäure, die sowohl nass als auch trocken deponiert wird. Ein Teil der Salpetersäure reagiert mit Basen wie Ammoniak und Alkalihalogeniden, und verlässt die Atmosphäre als Nitrat.

NO und NO<sub>2</sub> sind praktisch nicht wasserlöslich. Deshalb leistet die direkte Hydrolyse unter normalen Bedingungen praktisch keinen Beitrag zur Entfernung der Stickoxide aus der Atmosphäre.

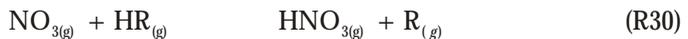
Auch die heterogene Disproportionierung mit Wasser [Kleffmann *et al.*, 1998] zu Salpetersäure und Salpetriger Säure nach (R28) ist von untergeordneter Bedeutung:



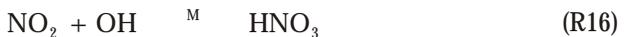
Während der Nacht wird NO<sub>2</sub> gemäß (R20) in NO<sub>3</sub> überführt, das nach (R21) N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bildet. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist sehr gut wasserlöslich und hydrolysiert über (R29) zu Salpetersäure [Schwartz *et al.*, 1983].



Daneben reagiert NO<sub>3</sub> mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC) in der Gasphase unter Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms und der Bildung von Salpetersäure:



Einen weiteren Beitrag zur Konvertierung der Stickoxide in Salpetersäure am Tage ist die Oxidation von NO<sub>2</sub> mit HO:



Diese Reaktion führt in den Sommermonaten zu einer deutlichen Reduktion der NO<sub>2</sub>-Konzentration über industriellen Quellgebieten [Velders *et al.*, 2001]. Im Winter



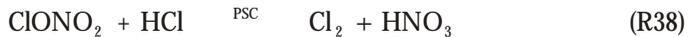
Anstelle der Bildung von PAN nach (R25) kann  $\text{NO}_2$  in der Nacht mit Bromoxid und Chloroxid die entsprechenden Halogennitrate als Halogenreservoir bilden.



Das Bromnitrat ist ein schlechtes Reservoir, da es rasch photolysiert (Abschnitt 2.3.3).

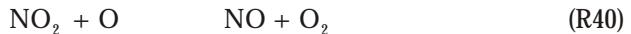


Daneben können sowohl das Bromnitrat als auch das Chlornitrat an polaren stratosphärischen Wolken (PSC) unter Bildung von  $\text{HNO}_3$  reagieren (Abschnitt 2.3.3):

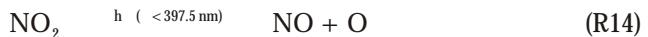


### 2.3.1 $\text{NO}_2$ -Tagesgang

Tagsüber liegen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  in der Stratosphäre der mittleren Breiten in Höhen unter 40 km über zwei Reaktionszyklen im Gleichgewicht. Dies ist zum einen der mit (R39) und (R40) beschriebene  $\text{NO}_x$ -Zyklus, der zu einem katalytischen Ozonabbau führt [Crutzen, 1970; Johnston, 1971].



Zum anderen der in (R39) und (R14) beschriebene Zyklus, der die Menge an ungeraden Sauerstoff nicht verändert.



Die Rückreaktion (R14) zum NO erfolgt unter photolytischer Abspaltung eines O(<sup>1</sup>D)-Radikals, das schnell mit O<sub>2</sub> und einem Stoßpartner zu O<sub>3</sub> reagiert. Ohne Licht kommt (R14) zum Erliegen, wodurch sich nach Sonnenuntergang die NO<sub>2</sub>-Konzentration zunächst knapp verdoppelt. Sie nimmt dann, wie schon gesagt, während der Nacht stetig ab, da das NO<sub>2</sub> in einer Reaktion mit Ozon NO<sub>3</sub> bildet:



Das NO<sub>3</sub> steht mit NO<sub>2</sub> im thermischen Gleichgewicht zu N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



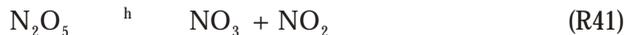
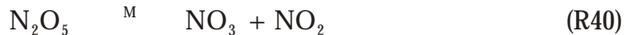
Bei Tagesbeginn sind 30-50% der Stickoxide in N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> konvertiert. Mit Einsetzen des aktinischen Flusses setzt die Photolyse des NO<sub>3</sub> und des N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ein, deren Geschwindigkeiten wegen unterschiedlicher Absorptionsquerschnitte sehr unterschiedlich sind:

Die Photolyse (R22) des NO<sub>3</sub> erfolgt innerhalb weniger Sekunden [Wayne, 1991],



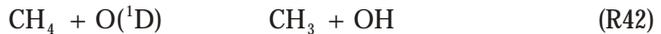
das nach gelagerte photochemische Gleichgewicht zwischen NO und NO<sub>2</sub> (Abb. 2.5) stellt sich nach wenigen Minuten wieder ein.

Der thermische (R40) bzw. photolytische Abbau (R41) des N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> über

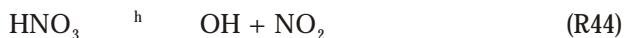
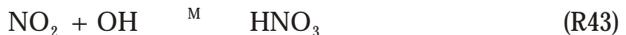


verläuft erheblich langsamer und liefert während des Tages beständig NO<sub>2</sub> nach. Mit dem Sonnenaufgang nimmt daher die Konzentration des NO<sub>2</sub> zunächst stark ab. Im Laufe des Tages nimmt sie bis zum Abend um ca. 30-40% zu.

Im unteren Teil der Stratosphäre wird über die Oxidation von Methan OH gebildet.



Deshalb liegt dort ein Großteil der Stickoxide als HNO<sub>3</sub> vor:



Da die Bildung von  $O(^1D)$  über die Photolyse von Ozon abläuft (R19), können Bildung und Zersetzung des  $HNO_3$  nur bei Tage unter Einfluss des Lichts stattfinden. Der Einfluss auf den Tagesgang des  $NO_2$  ist deswegen gering.

### 2.3.2 Zonale $NO_2$ -Konzentration

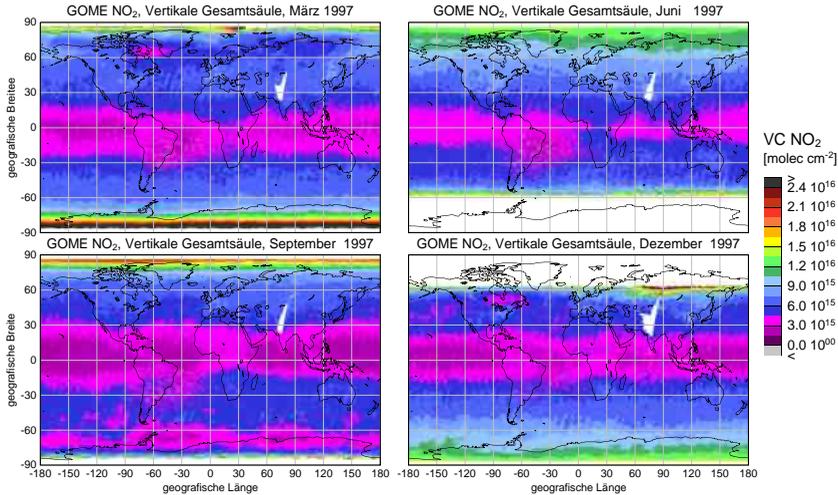


Abb. 2.7 Minimalwerte der vertikalen  $NO_2$ -Gesamtsäule aus GOME-Daten für März, Juni, September und Dezember 1997. In Frühjahr und Herbst ist die Verteilung des  $NO_2$  ähnlich. Im Sommer der jeweiligen Hemisphäre sind die Konzentrationen in hohen Breiten stark erhöht, wobei dieser Effekt auf der Nordhalbkugel stärker ausgeprägt ist.

Die zonale  $NO_2$ -Konzentration wird von Transportprozessen und der Abbaugeschwindigkeit des  $N_2O_5$  bestimmt.

Der meridionale Luftmassentransport in der Stratosphäre wird durch die Brewer-Dobson-Zirkulation beschrieben [WMO, 1985]. Durch sie steigen Luftmassen diabatisch in den Tropen auf, während stratosphärische Luftmassen im Bereich der Pole diabatisch absinken [Haynes *et al.*, 1991]. Die Zirkulation wird von planetaren Rossby- und Gravitationswellen angetrieben, die von der Troposphäre ausgehen und in der Stratosphäre und darüber liegenden Bereichen der Atmosphäre gebrochen werden [Haynes *et al.*, 1991; Rosenlof und Holton, 1993]. Sie ist besonders stark im Winter der jeweiligen Hemisphäre ausgeprägt [Rosenlof, 1995]. Deshalb wird das in äquatorialen Breiten erzeugte  $NO_2$  vor allem in Richtung des Winter-Pols transportiert. Die Lebensdauer des  $NO_x$  im Bereich von Tagen bis zu mehreren Monaten [Brasseur und Solomon, 1986] ist für diese Form des Transports ausreichend. Der Transport ist in Richtung des Nordpols besonders stark ausgeprägt.

Die Abbaugeschwindigkeit von  $\text{N}_2\text{O}_5$  nach (R40) und (R41) sinkt mit der Abnahme der Temperatur und des aktinischen Flusses. Deswegen liegt im Winter ein Großteil der Stickoxide auch tagsüber als  $\text{N}_2\text{O}_5$  vor, wodurch der Anteil des  $\text{NO}_2$  an der Gesamtmenge abnimmt. Dieser Effekt nimmt in hohen Breiten zu, da dort die Tage im Winter besonders kurz sind. Auch ist dieses Verhalten auf der südlichen Hemisphäre ausgeprägter, da dort der meridionale Transport von  $\text{NO}_2$  aus niedrigen Breiten geringer ist. Als Folge hat die Konzentration von  $\text{NO}_2$  einen Jahresgang mit einem Maximum im Sommer und einem Minimum im Winter.

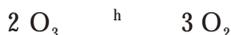
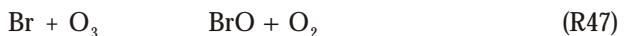
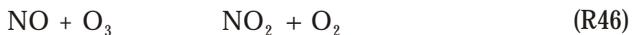
Die Störung der zonalen Gleichverteilung ist in geografischen Breiten unter  $60^\circ$  gering, da sich die Hauptmenge des stratosphärischen  $\text{NO}_2$  in der mittleren Stratosphäre befindet [Gordley *et al.*, 1996; Richter und Burrows, 2001], in der wenig turbulente Strömungen auftreten.

Bei der Bestimmung der troposphärischen Stickoxid-Konzentration ist die genaue Kenntnis des stratosphärischen Anteils der  $\text{NO}_2$ -Säule notwendig, um aus der Gesamtsäule durch Bildung einer Differenz den troposphärischen Teil der Säule zu bestimmen. Das Wissen über die zonale Verteilung des  $\text{NO}_2$  fließt in die Abschätzung des stratosphärischen Anteils ein (Abschnitt 4.5).

### 2.3.3 Brominduzierter Ozonabbau

Chlornitrat und Bromnitrat unterscheiden sich stark in der Energie der Halogen-Sauerstoff-Bindung. Sie ist beim Bromnitrat erheblich kleiner. Deshalb wird es schon durch sichtbares Licht innerhalb weniger Minuten nach (R35a) [Lary, 1996] und (R35b) photolytisiert. Im Gegensatz dazu wird Chlornitrat in der unteren Stratosphäre praktisch nur unter heterogener Katalyse gespalten. Die Ozon abbauende Wirkung von Brom ist deswegen auch viel ausgeprägter als die des Chlors. Es ist bei gleicher Konzentration um ungefähr den Faktor 1000 wirksamer.

Während (R35b) nur die Umkehr der Bildungsreaktion der Bromnitrats darstellt, ist das Brom-Radikal, das durch (R35a) gebildet wird, der Ausgangspunkt eines Ozon abbauenden Reaktionszyklus [Brukholder *et al.*, 1995].



## 2.3.4 Das Antarktische Ozonloch

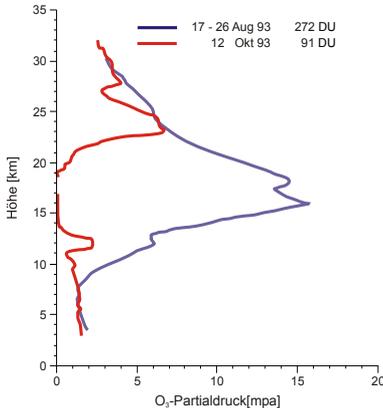


Abb. 2.8 Vertikale Verteilung des Ozonabbaus. **Blau:** Konzentration vor Beginn der Polarnacht. **Rot:** Konzentration zum Zeitpunkt des größten Ozonabbaus. Der Abbau findet in der unteren und mittleren Stratosphäre statt. Nach [WMO, 1997].

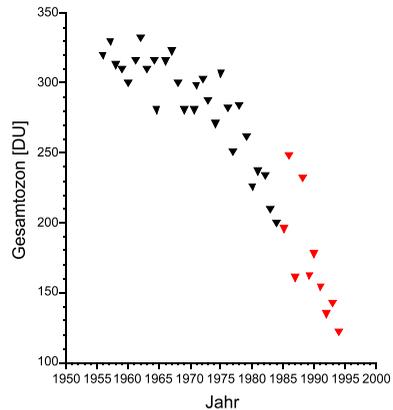


Abb. 2.9 Mittlere totale Ozonkonzentration über Halley, Antarktis. 1956-1985: [Farman, 1985], 1986-1994: [Jones und Shanklin, 1995].

Seit 1980 ist im Frühjahr in mittleren Höhen der antarktischen Stratosphäre ein starker Ozonabbau zu beobachten [Farman, 1985; WMO, 1999]. Er ist hauptsächlich auf das Zusammentreffen der besonderen meteorologischen Bedingungen des antarktischen Winters sowie auf den Eintrag von Chlor und Brom durch halogenierte Kohlenwasserstoffe zurückzuführen.

- Bildung des Vortex

Während der Wintermonate fällt die Temperatur durch Strahlungskühlung über der Antarktis stark ab. Hierdurch sinkt der Luftdruck besonders in der Mitte des Gebiets ab, und die nachströmende Luft führt dann unter dem Einfluss der Coriolis-Kraft [Coriolis, 1835] zur Ausbildung des polaren Vortex. Dieser Wirbel trennt die polaren Luftmassen praktisch vollständig von der Luft aus mittleren Breiten ab.

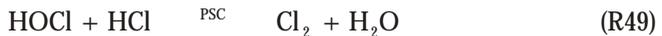
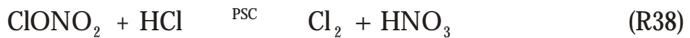
- Bildung polarer stratosphärischer Wolken

Bei anhaltender Strahlungskühlung bilden sich in einer Höhe von 15-25 km [WMO, 1998] polare stratosphärische Wolken (PSC), deren chemischer Aufbau von der Temperatur abhängt. Unter 225 K bildet sich ein Schwefelsäure-Aerosol, das bei 210 K kristallisiert. An diesem Keim kristallisiert unter 197 K das Trihydrat der Salpetersäure (NAT) ( $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) [Voigt *et al.*, 2000b]. Wolken, die aus diesem Aerosol bestehen, werden als Typ 1 PSC bezeichnet. Unter 188 K lagert sich an die Aerosol-Teilchen des Typs 1 kristallines Wasser an. Sie bilden PSC des Typ 2.

Durch die Bildung von PSC werden Wasser und Stickoxide als Salpetersäure (R38) gebunden. Die Aerosolpartikel des Typs 2 führen ab einer gewissen Größe durch Sedimentation zu einer irreversiblen Denitrifizierung und Dehydrierung der Stratosphäre.

– Heterogene Katalyse

Unter heterogener Katalyse laufen an der Oberfläche der PSC-Partikel Reaktionen ab, die der Stratosphäre weiteres  $\text{NO}_x$  entziehen, und die sowohl das reaktionsträge Chlornitrat als auch Chlorsauerstoff in leicht photolysierbares Chlor transformieren [Solomon *et al.*, 1986; Toon *et al.*, 1986, 1990; Carlaw *et al.*, 1998a, 1998b; Schreiner *et al.*, 1999; Voigt *et al.*, 2000a, 2000b].



Bei höheren Temperaturen kann ein paralleler Reaktionszyklus mit Bromnitrat statt Chlornitrat ablaufen [Lary *et al.*, 1996], wie zum Beispiel auf der Oberfläche von Sulfataerosolen in mittleren Breiten.

– Photolyse und Ozonabbau

Am Ende der polaren Nacht spaltet das wiederkehrende Sonnenlicht das Chlor rasch unter Bildung von Chlorradikalen.

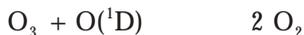


Diese reagieren mit Ozon zu Chloroxid,

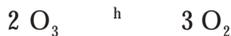


das der Ausgangspunkt verschiedener Ozonabbauzyklen ist.

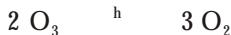
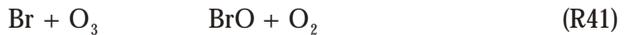
Der unter normalen Bedingungen ablaufende  $\text{ClO}_x$ -Zyklus läuft praktisch nicht ab, da unter den gegebenen Bedingungen (wenig Licht, hoher Druck) kaum freie Sauerstoff-Radikale gebildet werden, die für den die Geschwindigkeit bestimmenden zweiten Reaktionsschritt (R52) benötigt werden.



Die Hauptmenge (ca. 70%) des Ozons wird über den ClO-OCI-Zyklus abgebaut [Molina und Molina, 1987]. Entscheidend für diesen Zyklus ist die Konzentration an Dichlordioxid, das über (R53) aus Chloroxid gebildet wird. (R53) wird begünstigt durch niedrige Temperaturen und hohe Chloroxid-Konzentrationen die das Gleichgewicht auf die rechte Seite verschieben. Geringe NO<sub>2</sub>-Konzentrationen begünstigen (R53) ebenfalls, da dann die Nebenreaktion des Chloroxids zum inaktiven Chlornitrat nur im geringen Maße abläuft.



Die restlichen 30% des Ozonabbaus laufen über den BrO-OCI Zyklus [McElroy *et al.*, 1986]:



Mit Beginn des Frühjahrs steigt die Temperatur in der Stratosphäre über der Antarktis. Dadurch verdampfen die PSC und der polare Vortex bricht auf.

Aufgrund der Durchmischung mit stickoxidreicher Luft aus höheren Breiten und den Stickoxiden aus den PSC steigt die Stickoxid-Konzentration an. Das NO<sub>2</sub> überführt das Chloroxid nach (R33) in die Reservoir-Verbindung Chlornitrat. Die erneute heterogene Chloraktivierung an der Oberfläche der PSC ist nicht mehr möglich. Als Folge kommen der ClOOCl- und der BrOOCl-Zyklus zum Erliegen.

Eine weitere Ausdehnung des Ozonlochs in niedrigeren Breiten ist nicht zu erwarten, da außerhalb des Vortex die PSC mit ihrer Funktion als Katalysator nicht zur Verfügung stehen.

Der katalytische Ozonabbau findet in warmen Wintern in der Arktis nicht statt, da dort die Temperaturen im Winter für die Ausbildung eines starken und dauerhaften pola-

ren Vortex, der die Luftmassen im Inneren ausreichend bis in das Frühjahr hinein isoliert, zu hoch sind. Sonst jedoch findet auch hier, wie in der Antarktis, ein Ozonabbau über die Chloraktivierung an PSC [Weber *et al.*, 2002, Wagner *et al.*, 2002] statt. Das Ausmaß des Ozonabbaus ist dabei streng mit dem Auftreten von PSC korreliert; der zusätzliche Abbau beträgt 15 DU/K Temperaturabnahme in der Stratosphäre. Insgesamt unterliegen die klimatischen Bedingungen in der Arktis einem Wandel, der das Auftreten von PSC in den letzten 4 Jahrzehnten um den Faktor 3 wahrscheinlicher macht. Die starke Zunahme des Ozonabbaus im Winter während der letzten 10 Jahre beruht auf einer langfristigen Änderung des Klimas und der Zunahme der Konzentration der Halogene in der Stratosphäre [Rex *et al.*, 2004].

### 3 Messaufbau

Die globalen Verteilungen atmosphärischer Spurengase lassen sich mit hoher zeitlicher Auflösung nur spektroskopisch von einem Satelliten aus bestimmen. Die Zeitpunkte der Beobachtungen ergeben sich aus der Bahngeometrie des Satelliten, die spektrale Auflösung sowie die Empfindlichkeit der Messung aus den Eigenschaften des Spektrometers. Beide Komponenten des Messaufbaus werden in den folgenden Abschnitten beschrieben, da ihre Eigenschaften von zentraler Bedeutung für die Qualität der Beobachtungen und den aus ihnen folgenden Interpretationen sind.

#### 3.1 Satellit ERS-2

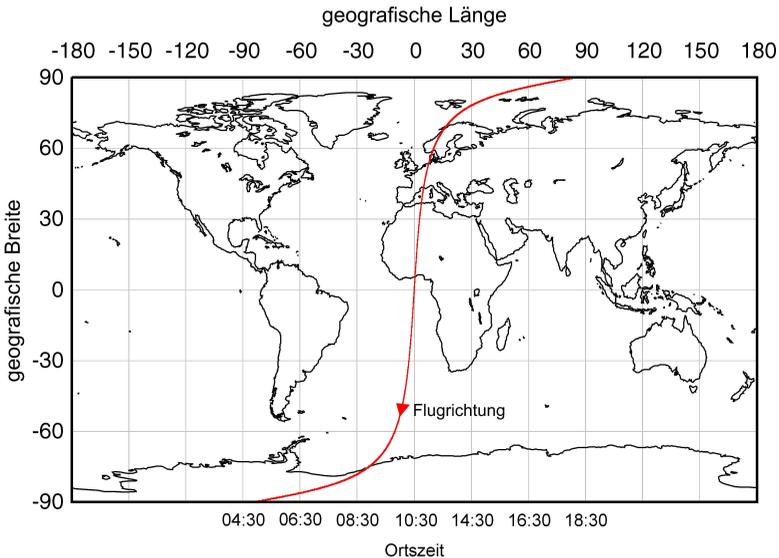


Abb.3.1 Lokale Überflugszeit des Satelliten ERS-2 in Nadir. Durch die Inklination seiner Bahn von  $98.5^\circ$  gleicht er zum Teil die Rotation der Erde aus. Erst bei Breiten über  $53^\circ$  weicht die Ortszeit bei Überflug von der des Äquators mehr als 0.5 h ab.

Der Satellit ERS-2 wurde am 21. April 1995 gestartet. Er befindet sich auf einer retrograden und sonnensynchronen Bahn mit einer Inklination ( $i$ ) von  $98.5^\circ$  in einer Höhe von 785 km. Die Periode beträgt 100 min, wobei die Passage des Äquators um 10:30 Uhr Ortszeit erfolgt.

Die Konzentration des  $\text{NO}_2$  unterliegt tageszeitlichen Schwankungen (Abschnitt 2.3.1). Ebenso hängt der Sonnenzenitwinkel neben der geografischen Breite und dem Datum von der Tageszeit ab. Zur Interpretation der Messdaten muss also die Ortszeit beim Überflug des Satelliten bekannt sein.

Wie Abb. 3.1 zeigt, hängt die lokale Überflugszeit (LT) von der geografischen Breite ( $\phi$ ) ab. Die dazu gehörende geografische Länge ( $\lambda$ ) ist die Summe aus der Beschreibung der Satellitenbahn ( $\lambda_{\text{Sat}}$ ) und der Rotation der Erde ( $\lambda_{\text{Ter}}$ ). In Gl. (3.2) steht  $f_{\text{Sat}}$  für die Umdrehungsfrequenz des Satelliten.

$$\lambda_{\text{Sat}} = -\text{atan} \frac{\cos(i) \sin(\phi)}{\cos(\lambda)} \quad (3.1)$$

$$\lambda_{\text{Ter}} = -\frac{\lambda_{\text{Sat}}}{f_{\text{Sat}}} \quad (3.2)$$

Die Abweichung der Ortszeit von der Überflugszeit an Äquator ergibt sich durch die Anwendung des Faktors  $15^\circ/\text{h}$ , der den Zusammenhang von Zeitverschiebung und geografischer Länge beschreibt:

$$LT_{\text{Äqu}} = \frac{\lambda_{\text{Sat}} + \lambda_{\text{Ter}}}{15^\circ} \text{ h}$$

Wie aus Abb. 3.1 ersichtlich, wird die Abweichung von der Überflugszeit des Äquators erst in hohen Breiten groß. Dies ist auf die rückläufige Bahn zurückzuführen, welche die Rotation der Erde im mittleren Bahnabschnitt kompensiert.

Bei der durch die Geometrie des Abtast-Spiegels des GOME Instruments vorgegebenen maximalen Breite des Scans von 960 km und einer Bahngeschwindigkeit von ca.  $6.7 \text{ km s}^{-1}$  wird globale Bedeckung am Äquator nach 43 Orbits in drei Tagen und bei  $65^\circ$  geografischer Breite in einem Tag erreicht.

### 3.2 GOME

Bei dem GOME-Instrument handelt es sich um einen Doppelmonochromator, bei welchem einem Prisma zur Erzeugung eines Vorspektrums für jeden der vier Kanäle ein eigenes Gitter folgt. Jeder Kanal ist mit einer Si-Diodenzeile mit 1024 Elementen ausgestattet, die durch Peltier-Elemente auf 233 K gekühlt werden. Das einzige bewegliche Teil ist der Abtast-Spiegel.

Die Messung der Teilspektren in den vier Kanälen im Bereich von 240-700 nm findet gleichzeitig statt. Die spektrale Auflösung reicht von 0.2 nm (UV, Kanal 1) bis 0.4 nm (vis, Kanal 4).

Ein Teil des Lichtes wird im Prisma ausgekoppelt und mit drei breitbandigen Polarisationmesszellen (PMD) gemessen, die ungefähr den Spektralbereich der Kanäle 2 (300-400 nm), 3 (400-600 nm) und 4 (600-800 nm) abdecken. Dies entspricht den Farben **Blau**, **Grün** und **Rot**.

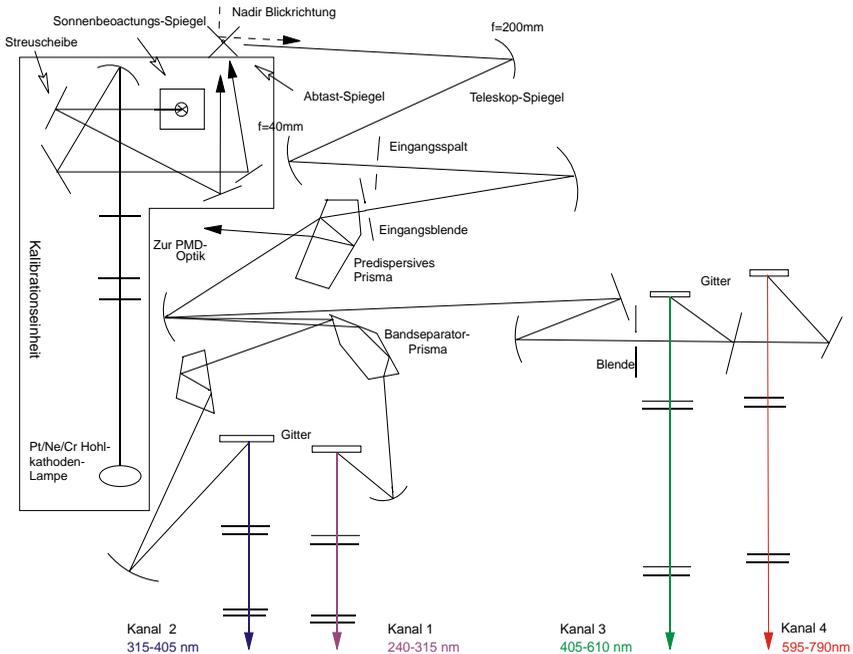


Abb. 3.2 Optischer Aufbau des GOME Instruments (schematisch) [ESA, 1995].

Die Kalibrations- und Beobachtungseinheit des Spektrometers besteht aus dem Sonnenlichteinlass und einer Pt/Ne/Cr Hohlkathoden-Lampe. Das Sonnenlicht wird von einer Cr/Al beschichteten Streuscheibe auf den Eingangsspalt des Spektrometers reflektiert. Die Kalibrations- und Beobachtungseinheit wird über den Abtast-Spiegel optisch mit dem Spektrometer gekoppelt. Durch entsprechende Einstellung des Abtast-Spiegels können, neben der Sonnen- und Nadir-Erdbeobachtung, die Pole unter einem Winkel von  $45^\circ$  und der Mond in Okkultation beobachtet werden.

Für Sonnenzenitwinkel (SZA)  $< 85^\circ$  setzt sich jede Abtastsequenz aus vier Einzelmessungen, nämlich East, Nadir, West und Back, zusammen. Jede Messung hat eine Integrationszeit von 1.5 s, die Zeitdauer der gesamten Sequenz beträgt 6 s. Die Größe der Pixel des Vorwärts-Scans ist  $40 \times 320 \text{ km}^2$ , die des Rückwärts-Scans  $40 \times 960 \text{ km}^2$ . Die Bahngeschwindigkeit des Satelliten beträgt ca.  $6.7 \text{ km s}^{-1}$ .

Die PMDs werden alle 93.75 ms ausgelesen. Bei einer normalen Ost-West-Abtastung, für die 4.5 s benötigt werden, entspricht das 48 PMD Messungen in jedem der drei Kanäle. Bei der maximalen Abtastbreite von 960 km entspricht das einer Pixelgröße von  $40 \times 20 \text{ km}^2$  [ESA 1995]. Das von der Erde reflektierte Licht ist, je nach Oberfläche, unterschiedlich polarisiert. Da die Messungen des GOME-Instruments polarisationsabhängig sind, muss eine Korrektur vorgenommen werden um aus dem Instrumentensignal ab-

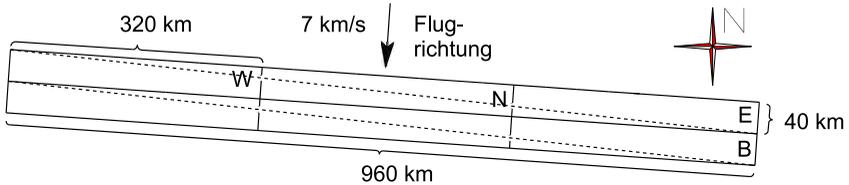


Abb. 3.3 Geometrie der Messpixel im normalen Abtastmodus. Die Reihenfolge der Abtastung ist East-Nadir-West-Back. E-, N-, W-Pixel  $40 \times 320 \text{ km}^2$ , B-Pixel  $960 \times 40 \text{ km}^2$ . Die Bahngeschwindigkeit beträgt ca.  $7 \text{ km s}^{-1}$  in Nord-Süd-Richtung.

solute Radianzen zu gewinnen. Hierzu werden die Messungen der PMDs verwendet [Stammes *et al.*, 1997], die darüber hinaus auch zur Bestimmung des Wolkenbedeckungsgrads [Tuinder *et al.*, 2004] genutzt werden können.

*Wie mecht denn der sehng, ob i rot sehng kann, wenn i doch aa net siehch, ob er rot sehng kann, – und wenn vielleicht i rot sehng kann, aber er net, und er meint, i siehch's net, weil er's aa net siehcht, oder weil des, was er siehch, gar net amal rot is?*

Karl Valentin, 1882-1948

## 4 Methode der Auswertung

Aus den Spektren des GOME Instruments kann nach der Methode der differentiellen optischen Absorptions-Spektroskopie (DOAS) [Platt, 1994] neben der Konzentration von Ozon ( $O_3$ ) [Burrows *et al.*, 1998] auch die Konzentration anderer Spurengase wie zum Beispiel Wasser ( $H_2O$ ) [Noel *et al.*, 1999], Stickstoffdioxid ( $NO_2$ ) [Burrows *et al.*, 1998, Leue *et al.*, 1999], Schwefeldioxid ( $SO_2$ ) [Eisinger und Burrows, 1998], Formaldehyd (HCHO) [Burrows *et al.*, 1999], Bromoxid (BrO) [Hegels *et al.*, 1998] und Chlordioxid (ClO) [Burrows *et al.*, 1998; Eisinger *et al.*, 1996] bestimmt werden. Die Identifikation der Spurengase erfolgt aufgrund spezifischer spektraler Absorptionsmuster im UV/vis-Bereich.

### 4.1 Lichtweg

Die Konzentration der Spurengase wird im Prinzip aus der Absorption der Strahlung entlang ihres Weges durch die Atmosphäre bestimmt. Da die Photonen nur Informationen über die Zusammensetzung der Luftmassen tragen können die sie durchleitet haben, ist es für die Bewertung der Messung notwendig ihren Lichtweg zu kennen.

Für die Bestimmung des Lichtwegs müssen die Streuung an Molekülen [Strutt, 1871] und sphärischen Aerosolteilchen [Mie, 1908] und die Refraktion des Lichts aufgrund unterschiedlicher optischer Dichte der Atmosphäre und die Albedo der Oberfläche berücksichtigt werden.

Die mittlere Strehöhe ist die gewichtete Summe der Streuwahrscheinlichkeit über die Höhe. Die Streuwahrscheinlichkeit ist proportional zu dem Produkt aus der Anzahl der Streuzentren und der Lichtintensität. Da die Lichtintensität mit der Höhe zu- und die Anzahl der Streuzentren abnimmt, ist die Streuwahrscheinlichkeit in mittleren Schichten der Atmosphäre besonders groß. Die Lage des Maximums, und damit auch des Mittelwerts, verlagert sich mit zunehmenden Sonnenzenitwinkel (SZA) in größere Höhen (Abb. 4.1). Mit steigender mittlerer Strehöhe nimmt auch der Beitrag des Weges durch

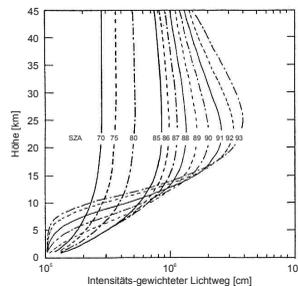


Abb. 4.1 Mit zunehmenden SZA nimmt der Anteil des Lichtwegs durch höhere Schichten zu [Solomon *et al.*, 1987].

höhere Schichten und damit auch der Anteil an Informationen aus diesem Bereich der Atmosphäre zu.

Gerade bei großen Sonnenzenitwinkeln muss die Krümmung der Atmosphäre berücksichtigt werden, da sonst der Anteil des Lichtwegs in der Stratosphäre im Verhältnis zu dem in der Troposphäre überschätzt wird (Abb. 4.2).

Wie in Abb. 4.3 gezeigt, erreichen nur gestreutes und reflektiertes Licht das GOME Instrument. Dabei unterliegt das Licht auf seinem Weg zum Streupunkt und von dort zum Instrument den Extinktionsprozessen Absorption und Streuung.

Die Absorption von Licht durch Moleküle mit wenigen Atomen führt zu schmalbandigen Strukturen im Spektrum, denen vibronische Übergänge zugrunde liegen. Da die an den Übergängen beteiligten energetischen Zustände Stoffeigenschaften sind, ist die Form und Lage der Absorptionen charakteristisch für den Absorber [Hollas, 1995]. Aus der Art und der Intensität dieser Absorptionen können bestimmte Absorber qualitativ und quantitativ bestimmt werden.

Bei Messungen in Okkultation zur Lichtquelle, bei denen gestreutes und direktes Licht in einem Verhältnis 1:10<sup>6</sup> stehen, können Streuprozesse vernachlässigt werden. Bei der Messgeometrie des GOME Instruments, bei der ausschließlich gestreutes Licht in das Spektrometer gelangt, muss die Natur der verschiedenen Streuprozesse näher betrachtet werden:

Bei der Streuung ist zu unterscheiden zwischen elastischen Streuprozessen, wie die Rayleigh-Streuung an Molekülen oder der Mie-Streuung an Aerosol-Teilchen einerseits und der unelastischen Rotations-Raman-Streuung [Raman und Krishnan, 1928] andererseits [Vountas *et al.*, 1998].

Bei den elastischen Streuprozessen, die einen Anteil von ca. 93% an der Streuung ausmachen, ändert sich zwar die Richtung der Photonen, jedoch nicht ihre Wellenlänge. Im Spektrum machen sie sich durch sehr breitbandige Strukturen bemerkbar, welche die Wellenlängenabhängigkeit von Rayleigh- und Mie-Streuung (Gl. 4.5) widerspiegelt.

Bei unelastischer Streuung wird neben der Änderung der Richtung auch die Frequenz der Photonen verschoben, wodurch sie ihre spektrale Information verlieren. Da die Verschiebung absolut gesehen gering ist, und das Licht der Sonne bereits durch die Fraunhofer-Linien eine spektrale Struktur aufweist, äußert sich dieser Prozess durch eine Auffül-

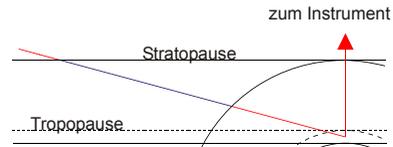


Abb.4.2 Die Annahme einer planparallelen Atmosphäre führt besonders bei großen Sonnenzenitwinkeln zu einer **Überschätzung** der Länge des stratosphärischen Lichtwegs.

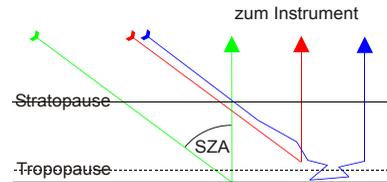


Abb.4.3 Zum Signal tragen **reflektiertes**, **einfach** und **mehrfach** gestreutes Licht bei.

lung der Fraunhofer-Linien. Die Auffüllung der Fraunhofer-Linien wird als Ring-Effekt bezeichnet [Grainger und Ring, 1962]. Die schmalbandige Struktur in Absorptionsmessungen an gestreutem Sonnenlicht, die durch den Ring-Effekt verursacht wird, kann wie ein zusätzlicher Absorber behandelt werden [Solomon *et al.*, 1987].

In bewölkten Situationen hat die Lage und die Art der Wolke einen großen Einfluss auf den Strahlungstransport und damit auf das Messsignal. Der Beitrag der Einfachstreuung oberhalb der Wolke ist gleich dem in der unbewölkten Situation. Die Reflexionen an der Wolkenoberkante sowie die Mehrfachstreuung innerhalb der Wolke hängen stark von den optischen Eigenschaften der jeweiligen Wolke ab. Die Einfachstreuung unterhalb der Wolke und die Reflexion an der Oberfläche erfolgen ebenfalls wie bei einer unbewölkten Situation, jedoch ist die Anzahl der Photonen, die aus diesem Bereich den Detektor erreichen, aufgrund der Wolkendecke sehr viel kleiner. Das Signal wird in einer bewölkten Situation von dem durch die Wolken reflektierten Licht dominiert (Albedoeffekt). Bei optisch inhomogenen Wolken oder bei unvollständiger Wolkendecke ist das Auftreten zusätzlicher vertikaler und horizontaler Lichtwege möglich, welche die Komplexität des Strahlungstransports erhöhen. Über den Wolken steigt die Messempfindlichkeit aufgrund der hohen Albedo der Wolke stark an. Dieser Effekt wirkt sich beim  $\text{NO}_2$  in einem Bereich von mehr als 1 km über der Wolke spürbar aus. Die Größe der Albedo hängt von der Dichte der Wolke ab. Sie wächst mit der Tröpfchendichte zunächst stark an und nähert sich bei 25 Teichen pro  $\text{cm}^3$  asymptotisch ihrem Maximalwert. Innerhalb der Wolke nimmt die Empfindlichkeit der Messung nach unten

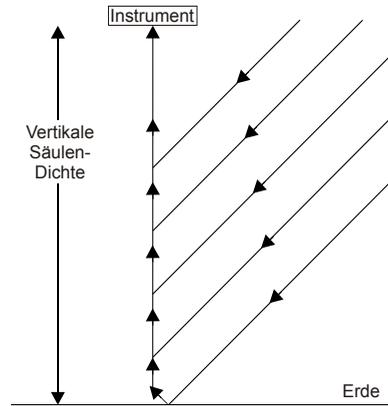


Abb. 4.4 In einer wolkenfreien Situation treten hauptsächlich Einfachstreuung und Oberflächenreflexion auf.

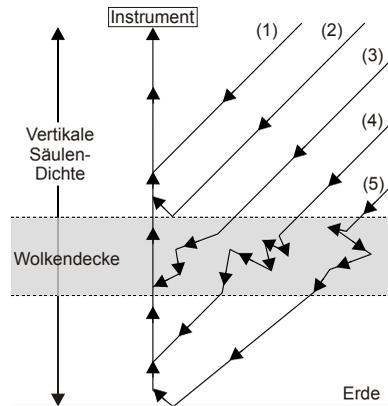


Abb. 4.5 In einer bewölkten Situation müssen die Lichtwege der Einfachstreuung über den Wolken (1), Reflexion an der Wolkenoberseite (2), Mehrfachstreuung in der Wolke (3), Einfachstreuung unter den Wolke (4) sowie die Reflexion an der Erdoberfläche (5) berücksichtigt werden.

hin stark ab, da durch Mehrfachstreuung die Photonendichte und damit die Wahrscheinlichkeit der Rückstreuung in das Spektrometer stark abnimmt.  $\text{NO}_2$  unterhalb der Wolke wird praktisch nicht registriert [Hild *et al.*, 2002; Wenig *et al.*, 2002].

## 4.2 DOAS - Methode

Die qualitative Bestimmung der Säule eines Spurengases wie  $\text{NO}_2$  mit der Methode der Absorptionsspektroskopie in der in Abschnitt 3 beschriebenen Beobachtungsgeometrie ist mit mehreren Problemen behaftet:

Zum einen ist die Analyse von Substanzgemischen kompliziert, weil sich die spektralen Strukturen der Absorptionen überlagern und die Messung selbst keine Informationen zur Zuordnung der Signale zu den Absorbern liefert.

Hinzu kommt, dass Spurengase definitionsgemäß nur einen geringen Anteil am Gasgemisch der Atmosphäre haben. Entsprechend klein ist im Verhältnis ihr Absorptionssignal, wodurch die Trennung von anderen spektralen Strukturen zusätzlich erschwert wird.

Zum anderen gelangt aufgrund der Messgeometrie fast ausschließlich gestreutes Licht in das Spektrometer, weshalb der Beitrag der Streuprozesse zu den spektralen Strukturen berücksichtigt werden muss.

Die genannten Probleme lassen sich mit der Methode der differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie lösen, falls die Absorptionsquerschnitte aller Absorber des Gasgemisches, die Wellenlängenabhängigkeit der elastischen Streuprozesse, die spektralen Strukturen, die durch unelastische Streuprozesse eingeführt werden, sowie ein extraterrestrisches Sonnenspektrum bekannt sind.

Das Ergebnis der quantitativen Bestimmung sind die schrägen Säulen der Spurengase, auf deren Gehalt hin das Gasgemisch untersucht wurde. Die schräge Säule ist definiert als das Integral der Absorberdichte entlang des gewichteten mittleren Lichtwegs durch die Atmosphäre (Abschnitt 4.1).

$$SC = \int_j(s) ds \quad (4.1)$$

### 4.2.1 Bestimmung der schrägen Säulen

Die DOAS-Methode beruht auf dem Gesetz von Lambert und [Beer, 1852]:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-s \cdot \sigma(\lambda)] \quad (4.2)$$

Die Anfangsintensität  $I_0$  nimmt in einem homogenen Medium exponentiell mit der Weglänge  $s$ , der Absorberdichte  $\sigma$  und der Größe des Absorptionsquerschnitts  $\sigma$  ab. Da der Absorptionsquerschnitt mit der Wellenlänge variiert, ist auch das gemessene Signal  $I$  eine Funktion der Wellenlänge  $\lambda$ .

Als Anfangsintensität  $I_0$  wird bei der Auswertung der Messungen ein extraterrestrisches Sonnenspektrum verwendet, das ebenfalls mit dem GOME-Instrument aufgenommen wird (Abschnitt 4.2.2).

Die schmalbandigen, sich schnell mit der Wellenlänge ändernden Strukturen der Absorption sind auf Absorptionsprozesse an den Gasteilchen zurückzuführen, aus denen sich die Atmosphäre zusammensetzt. Sie werden durch individuelle Absorptionsquerschnitte der jeweiligen chemischen Spezies  $\sigma_j$  berücksichtigt, die, wie auch die Teilchendichte der Absorber von der Höhe abhängen. Die Höhenabhängigkeit ist eine Folge der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte, da Druck und Temperatur in der Atmosphäre ebenfalls eine Funktion der Höhe sind.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp - \int \sigma_j(\lambda, s) n_j(\lambda, s) ds \quad (4.3)$$

Die breitbandigen Anteile der Extinktion des Spektrums beruhen vor allem auf der Rayleigh- und der Mie-Streuung. Sie können als zusätzliche Streuquerschnitte  $\sigma_{\text{Ray}}$  und  $\sigma_{\text{Mie}}$  berücksichtigt werden.

Im Gegensatz zu anderen Methoden der Absorptionsspektroskopie wird bei DOAS nur der sich mit der Wellenlänge schnell ändernde Anteil der Absorption für die Bestimmung des Absorbers genutzt. Hierzu müssen schmalbandige und breitbandige Anteile voneinander getrennt werden.

Im Gegensatz zur Mie- und Rayleigh-Streuung, die zu breitbandigen Strukturen im Spektrum führen, erzeugt die Raman-Rotations-Streuung schmalbandige Strukturen, deren Auftreten als Ring-Effekt bezeichnet werden. Diese zusätzliche spektrale Struktur wird formal wie ein molekularer Absorber behandelt, der mit dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{Ring}}$  angenähert wird [Solomon *et al.*, 1987].

Die Intensität des Signals bei einer bestimmten Wellenlänge wird unter Berücksichtigung aller Streuprozesse durch Gl. (4.4) beschrieben:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp - \int \left[ \sigma_j(\lambda, s) n_j(\lambda, s) + \sigma_{\text{Ring}}(\lambda, s) n_{\text{Ring}}(\lambda, s) + \sigma_{\text{Ray}}(\lambda, s) n_{\text{Ray}}(\lambda, s) + \sigma_{\text{Mie}}(\lambda, s) n_{\text{Mie}}(\lambda, s) \right] ds \quad (4.4)$$

Gl. (4.4) gilt streng genommen nur für Messungen, die in Okkultation zur Lichtquelle vorgenommen werden. Sie wird hier unter der Annahme einer optisch dünnen Atmosphäre als Näherungslösung verwendet. Ansonsten müssten die Extinktionsprozessen auf

dem Lichtweg von der Lichtquelle zum Streupunkt und vom Streupunkt zum Detektor gesondert behandelt werden.

Ersetzen der Wegintegrale der Teilchendichten durch die schrägen Säulen (Gl. (4.1)) und Vernachlässigung der Höhenabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts vereinfacht Gl. (4.4) zu:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp - \left[ \sum_j \sigma_j(\lambda) SC_j + \sigma_{\text{Ray}}(\lambda) SC_{\text{Ray}} + \sigma_{\text{Mie}}(\lambda) SC_{\text{Mie}} \right] \quad (4.5)$$

Mit Gl. (4.5) lassen sich die schrägen Säulen nicht bestimmen, da die einzelnen Komponenten nicht separiert werden können. Dies hat hauptsächlich eine Ursache:

Während sich die Rayleigh-Streuung gut approximieren lässt, ist das für die Mie-Streuung schwierig, da Phasenfunktion und Intensität von der Größe, Zusammensetzung und der Menge der streuenden Aerosol-Teilchen und Wolkentröpfchen abhängt und diese Eigenschaften in einem breiten Bereich schwanken. Durch eine falsche Einschätzung des Anteils der Mie-Streuung können die Signale der Spurengase, die im Prozentbereich liegen, vollständig überdeckt werden.

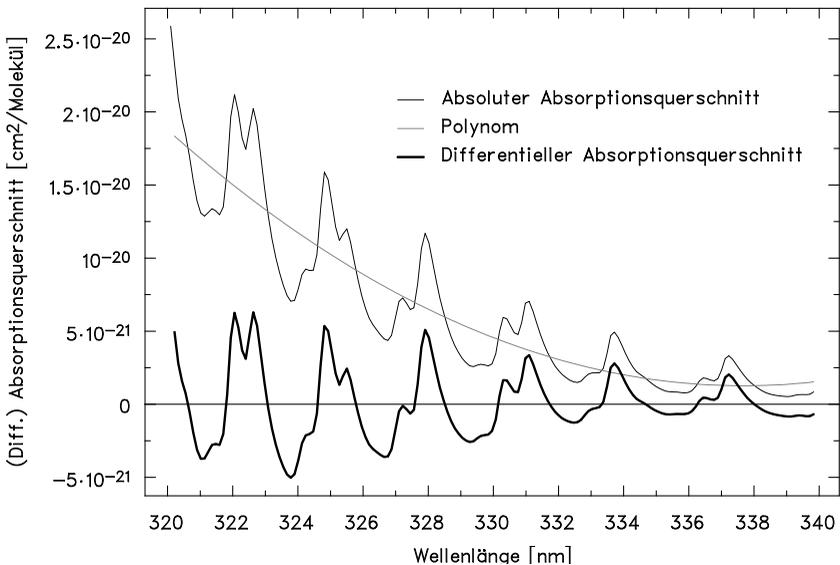


Abb. 4.6 Differenzieller Absorptionsquerschnitt des Ozons im Bereich der Huggins-Banden (unten). Er ergibt sich aus der Differenz des absoluten Absorptionsquerschnitt (oben) und dem angepassten Polynom (punktirt) [Richter, 1997].

Gleichwohl ist eine Separation der verschiedenen Anteile in Gl. (4.5) möglich:

Die Streuquerschnitte der Rayleigh- und der Mie-Streuung genügen näherungsweise der folgende Proportionalität:

$$\sigma_{\text{Ray}} \propto \lambda^{-4}, \quad \sigma_{\text{Mie}} \propto \lambda^{-2}, \quad \sigma_{\text{Mie}} = [0 \dots 2] \quad (4.6)$$

Sie können deswegen zusammen mit breitbandigen Strukturen der Absorptionsquerschnitte  $\sigma_j$  durch ein Polynom angenähert werden. Die schmalbandigen Anteile werden durch differentielle Absorptionsquerschnitte  $\sigma_j$  beschrieben.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp - \sum_j \sigma_j(\lambda) SC_j + \sum_p a_p \lambda^p \quad (4.7)$$

Diese Methode lässt sich jedoch nicht auf Absorber mit ausschließlich breitbandigen Absorptionen anwenden, da sie, wie oben ausgeführt, mit dem angepassten Polynom in Gl. (4.7) subtrahiert werden.

Als begrenzender Faktor ist in diesem Zusammenhang die (vergleichsweise) geringe spektrale Auflösung des GOME-Instruments anzusehen, die besonders bei den Absorptionsstrukturen mehratomiger Moleküle zur Ausbildung eines Kontinuums im Spektrum führen kann.

Logarithmieren von Gl. (4.7) führt zur DOAS-Gleichung. Die schrägen Säulen und die Polynomkoeffizienten lassen sich über lineare Ausgleichsrechnung (DOAS-Fit) bestimmen. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen Messung und schräger Säule (SC), welche die Lösung der DOAS-Gleichung ist.

$$\ln I(\lambda) = \ln I_0(\lambda) - \sum_j \sigma_j(\lambda) SC_j - \sum_p a_p \lambda^p \quad (4.8)$$

#### 4.2.2 Bezugsspektrum

Als Anfangsintensität  $I_0$  wird bei der Auswertung der Messungen des GOME-Instruments ein extraterrestrisches Sonnenspektrum verwendet, das ebenfalls mit dem GOME-Instrument aufgenommen wird. Da die direkte Sonnenstrahlung zu intensiv für das Spektrometer ist, wird eine Streuscheibe verwendet, von der aus das Sonnenlicht in das Spektrometer reflektiert wird. Das Sonnenspektrum ist durch die Fraunhofer-Linien strukturiert (Abb. 4.7) [Fraunhofer, 1817]. Diese Linien geringer Intensität im Spektrum entstehen durch die Absorption von Licht als Folge elektronischer Übergänge in Atomen und Ionen in der Sonnenatmosphäre. Sie weisen deswegen sehr schmalbandige Extinktions-Strukturen auf, die erheblich schmalere sind als die meisten Absorptionsbanden molekularer Absorber, zu denen auch die meisten atmosphärischen Spurengase gehören.

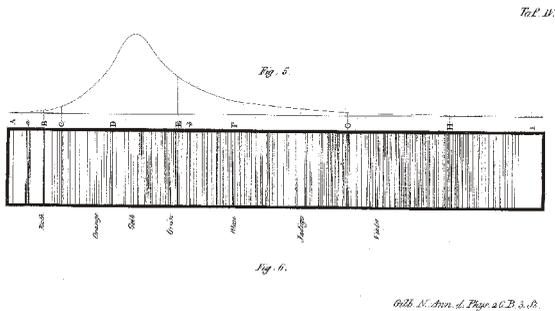


Abb. 4.7 Lage einiger Fraunhofer-Linien im sichtbaren Bereich. Darüber die Lichtintensität [Fraunhofer, 1817].

Auch bei Spektrometern mit einer Auflösung um 0.1 nm führen minimale Verschiebungen der Wellenlängenchse zu Intensitätsschwankungen von bis zu 100%. Sie überragen damit die atmosphärischen Absorptionen um bis zu zwei Größenordnungen. Deshalb kann eine kleine Verschiebung der Wellenlängenchsen der Spektren  $I$  und  $I_0$  zueinander zu spürbaren Fehlern bei der Lösung der DOAS-Gleichung (4.8) und damit bei der Bestimmung der schrägen Säulen führen. Da das Auftreten dieses Problems technisch nicht vermeidbar ist, wird es mathematisch behandelt: In einem iterativen Prozess werden die Wellenlängen des Messspektrums nichtlinear denen des Bezugsspektrums angepasst. Maßstab für die Qualität der Anpassung ist die Größe des Residuums des linearen DOAS-Fit, also die Differenz der linken und der rechten Seite der DOAS-Gleichung nach der Bestimmung der Parameter.

Grundsätzlich sollte das solare Spektrum täglich neu bestimmt werden, um Auswirkungen der Drift des Spektrometers möglichst gering zu halten. Jedoch führen über das Jahr kleinste Änderungen des Einfallwinkels des Sonnenlichts auf die Streuscheibe zu einem sich systematisch ändernden Residuum im  $\text{NO}_2$ -Fit (Abschnitt 4.2.1 und 4.3). Deswegen wird aus Gründen der Konsistenz für alle Fits ein extraterrestrisches Sonnenspektrum verwendet, das von GOME am 28. 02. 1997 aufgenommen wurde. Dieses Spektrum wurde gewählt, da es für das Jahr 1997 die kleinsten Residuen hervorruft.

### 4.3 Absorptionsquerschnitte

Beim DOAS-Fit führt jeder Fehler der Absorptionsquerschnitte zu einem systematischen Fehler bei der Bestimmung der schrägen Säulen. Deshalb hängt die Genauigkeit der schrägen Säulen von der Qualität der verwendeten Absorptionsquerschnitte ab. Dabei muss nur für den zu bestimmenden Absorber die absolute Größe der Absorption bekannt sein; für alle anderen ist die Kenntnis des relativen spektralen Verlaufs ausreichend. Dies ist von Bedeutung, da unter Labor-Bedingungen relative Messungen einfacher durchzuführen sind, als absolute Messungen.

Weil die spektralen Strukturen der meisten Absorber feiner als die Auflösung der Spektrometer sind, hängt die Form des Spektrums wesentlich von der Auflösung ab. Um eine gute Übereinstimmung zwischen Referenz und Messung zu erzielen, bestehen zwei Möglichkeiten:

Zum einen kann ein Referenzspektrum mit einer höheren Auflösung als der des Messspektrums mit der Spaltfunktion des Spektrometers gefaltet werden. Diese Methode setzt neben der genauen Kenntnis der Spaltfunktion des Spektrometers entsprechende Spektren voraus, die nicht für alle Absorber existieren.

Zum anderen können die Referenz-Absorptionsquerschnitte mit dem GOME-Instrument selbst aufgenommen werden. Dies bietet den Vorteil der perfekten Übereinstimmung, sofern sich das Spektrometer nach der Messung nicht mehr verändert.

Der Fit erfolgt in dem Wellenlängenintervall 425-450 nm, da in diesem Bereich die Absorption von NO<sub>2</sub> am größten und die Interferenz durch andere Absorber minimal ist. Neben den Absorptionsquerschnitten für NO<sub>2</sub> [Burrows *et al.*, 1999b], Ozon [Burrows *et al.*, 1998b], O<sub>4</sub> [Greenblatt *et al.*, 1990], H<sub>2</sub>O [Rothman *et al.*, 1992], ein künstliches Ring-Spektrum [Vountas *et al.*, 1998], sind eine Unterabtastungs-Korrektur [Chance, 1998] und eine empirische Kalibrationsfunktion in den Fit mit eingeschlossen. Die Kalibrationsfunktion basiert auf der vorab bestimmten Polarisationsabhängigkeit des GOME-Instruments. Sie wurde nachträglich den beobachteten Residuen empirisch kleinst möglich angepasst. Diese Anpassung ist notwendig, da sich die Charakteristik des Instruments mit der Zeit ändert. Diese Veränderungen werden z. B. durch fortschreitende Degradation und Änderung der Messgeometrie bei der Bestimmung des Referenzspektrums mit dem Laufe des Jahres verursacht.

## 4.4 Bestimmung des stratosphärischen Hintergrunds

Tabelle 4.1 Methoden zur Bestimmung des stratosphärischen Hintergrunds [Boersma *et al.*, 2004]

Methode	Autoren	zeitl. Auflösung [d]	Geograf. Länge [°]	Fehler [molec./cm <sup>2</sup> ]
Referenzsektor	Richter und Burrows, 2002	3	180-190	1.0 10 <sup>15</sup> ( 15%)
Referenzsektor	Martin et al, 2002	1	130-280	<0.2 10 <sup>15</sup> ( 4%)
Referenzsektor & strat. CTM	Richter et al., 2002	1	0-360	äquatorial <1.0 10 <sup>15</sup>
Bildverarbeitung	Leue et al., 2001	3	0-360	3%-20%
Datenassimilation & strat. CTM	Boersma et al., 2004	1	0-360	<0.2 10 <sup>15</sup> ( 10%)

Aus der Messung des GOME-Instruments wird nach der DOAS-Methode die Absorption des  $\text{NO}_2$  entlang aller Lichtwege durch die Atmosphäre bestimmt. Diese Größe wird auch als schräge Säule (SC) bezeichnet.

Um die SC in ihren stratosphärischen und troposphärischen Anteil zerlegen zu können, muss einer dieser Anteile bekannt sein. Die Messung selbst liefert keinen Anhaltspunkt über das Verhältnis der Anteile des Messsignals. Jedoch ist es unter Verwendung bestimmter Annahmen möglich den stratosphärischen Anteil abzuschätzen.

Derzeit werden für diese Separation fünf verschiedene Methoden verwendet, deren Prinzipien, sowie Vor- und Nachteile im folgenden erläutert werden. In Tabelle 4.1 [Borsma *et al.*, 2004] werden die Fehler der verschiedenen Methoden abgeschätzt.

#### 4.4.1 Referenzsektor-Methode

Die Referenzsektor-Methode geht von zwei Thesen aus: Zum einen wird angenommen, dass die Troposphäre in abgelegenen Gebieten über den Ozeanen praktisch kein  $\text{NO}_2$  enthält, und damit das Messsignal ausschließlich auf Absorptionsprozesse in der Stratosphäre beruht. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da das Meer praktisch kein  $\text{NO}_x$  emittiert und die Lebensdauer des  $\text{NO}_x$  für einen Transport über weite Strecken zu gering ist. Zum anderen wird von der zonalen Homogenität der  $\text{NO}_2$ -Verteilung in der Stratosphäre ausgegangen, da die Konzentration des  $\text{NO}_2$  in der Stratosphäre hauptsächlich von der Photolyse der Reservoirgase und damit von der Tageslänge abhängt.

Als Referenzsektor wird ein Bereich zwischen  $180^\circ$ - $190^\circ$  geografischer Länge verwendet. Die dort gemessene SC wird als  $SC_{\text{strat}}$  von den SC aller Orte gleicher Breite abgezogen.

Der Vorteil dieser Methode ist ihre einfache Implementierung und die Tatsache, dass der stratosphärische Hintergrund ohne weitere Daten von außen ausschließlich aus Messungen des GOME-Instruments bestimmt werden kann.

Allerdings zeigen die Ergebnisse auch die Grenzen dieser Methode auf. So treten außerhalb der Quellgebiete auch negative troposphärische schräge Säulen ( $SC_{\text{trop}}$ ) auf, da offensichtlich der stratosphärische Anteil des Signals überschätzt wurde. Das hat zum Teil unterschiedliche Ursachen:

Zum einen kann die Troposphäre durch Langstreckentransport von Stickoxiden, zum Teil in Form von Reservoirgasen wie PAN (Abschnitt 2.2.3), geringe Mengen  $\text{NO}_2$  enthalten. Zum anderen ist die Annahme der zonalen Homogenität im Bereich des polaren Vortex oder in Bereichen mit großen Änderungen der stratosphärischen Dynamik nicht zulässig. Diese Störungen führen besonders im Winter und Frühling in hohen Breiten zu beträchtlichen Fehlern [Richter und Burrows, 2002].

Bei [Martin *et al.*, 2002] wird der stratosphärische Anteil der  $\text{NO}_2$ -Säule mit Hilfe des Modell (GEOS)-CHEM [Bey *et al.*, 2001] abgeschätzt, das mit assimilierten meteorologischen Beobachtungen aus 1996 angetrieben wird [Schubert *et al.*, 1993]. Diese Vorgehensweise ändert den absoluten Wert der stratosphärischen  $\text{NO}_2$ -Säule gegenüber der Methode, die bei [Richter und Burrows, 2002] beschrieben ist. Sie hat jedoch keinen Einfluss auf

den Fehler, der durch die Annahme der zonalen Invarianz des stratosphärischen Anteils der  $\text{NO}_2$ -Säule gemacht wird.

Dieser Fehler wird bei [Martin *et al.*, 2002] ausschließlich für den Zeitraum Ende Juni bis Anfang August untersucht. In diesem Zeitraum ist in hohen nördlichen Breiten die zonale  $\text{NO}_2$ -Verteilung besonders homogen. Dies mag eine Ursache für die optimistische Abschätzung des Fehlers bei der Bestimmung des stratosphärischen Anteils der  $\text{NO}_2$ -Säule sein.

#### 4.4.2 Referenzsektor-Methode mit stratosphärischen CTM-Daten

Die dritte Methode nutzt das 3D-CTM SLIMCAT [Chipperfield, 1999] um die stratosphärische Säule abzuschätzen. Sie interpretiert die Unterschiede zwischen Messung und Modell als troposphärisches  $\text{NO}_2$ . Allerdings verhindern Differenzen zwischen den absoluten Werten aus der Messung und dem Modell die direkte Anwendung dieser Methode.

Wenn jedoch zusätzlich die Modell-Säulen auf die Messwerte in unverschmutzten Gebieten skaliert werden, reduziert diese Methode deutlich die Artefakte aus dynamischen Veränderungen des stratosphärischen  $\text{NO}_2$  (Abschnitt 4.4.1), und führt insgesamt zu einer substanziellen Verbesserung bei den troposphärischen Säulen. Die einzige Begrenzung hierbei sind die geringe räumliche Auflösung des Modells sowie die begrenzte Verfügbarkeit der Modelldaten.

Die skalierten Modelldaten werden mit einem einheitlichen stratosphärischen Luftmassenfaktor in die jeweilige stratosphärische SC konvertiert.

Auch durch diese Methode werden Modellannahmen in die Bestimmung des stratosphärischen Hintergrunds eingeführt. Allerdings müssen keine a priori Annahmen über die  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen in unverschmutzten Gebieten gemacht werden.

Insgesamt ist für GOME-Daten die Kombination der Referenzsektor-Methode (s. o.) mit SLIMCAT-Daten für die Korrektur der von der geografischen Länge abhängenden Variation des stratosphärischen  $\text{NO}_2$  zur Zeit die beste Näherung für die Korrektur des stratosphärischen  $\text{NO}_2$ -Hintergrunds [Richter *et al.*, 2002].

#### 4.4.3 Bildverarbeitung

Die vierte Methode basiert auf der Technik der Bildverarbeitung. Sie beruht auf zwei Annahmen. Zum einen, dass der troposphärische Anteil des  $\text{NO}_2$  über den Ozeanen praktisch Null ist, zum anderen, dass über Wolken praktisch nur stratosphärisches  $\text{NO}_2$  sichtbar ist, da das troposphärische  $\text{NO}_2$  durch die Wolken wirksam verdeckt wird. Deshalb werden die Messwerte wolkenfreier Pixel über Land bei der Bestimmung des stratosphärischen Anteils der Gesamtsäule nicht berücksichtigt. Der stratosphärische Anteil dieser Säulen wird durch den Einsatz eines Bildverarbeitung-Filters interpoliert ([Leue *et al.*, 2001] und [Velders *et al.*, 2001]).

Die Methode der Interpolation geht implizit von einer Verteilung mit kleinen Gradienten aus. Dies ist im Bereich großer Dynamik wie z. B. des polaren Vortex problematisch.

tisch. Die Trennung des stratosphärischen und des troposphärischen Anteils des  $\text{NO}_2$  ist durch die Definition der Tropopausenhöhe als Wolkenoberkante fehlerhaft und für  $\text{NO}_2$  oberhalb der Wolken wird keine Korrektur für die Wolkenalbedo vorgenommen. Dies führt besonders bei niedrigen Wolken zu Fehlern in der Bestimmung des stratosphärischen Hintergrunds.

#### 4.4.4 Datenassimilation

Die fünfte Methode basiert auf der Methode der Datenassimilation (Abb. 6.1). Die Daten vom CTM TM3 [Heimann, 1995] für die Stratosphäre werden durch Datenassimilation mit den  $\text{NO}_2$ -Messungen des GOME-Instruments konsistent gemacht.

Der Vorteil dieser Methode gegenüber der Referenzsektor-Methode mit stratosphärischen CTM-Daten liegt, nach [Boersma *et al.*, 2004], darin, dass die dynamischen Eigenschaften zwar weiterhin durch ein Modell vorhergesagt werden, das jedoch an aktuelle GOME-Messungen angekoppelt ist.

Diese Methode hebt die Unabhängigkeit von Satellitenmessung und CTM auf. Durch die Assimilierung der GOME-Messungen in das Modell für die stratosphärische Säule wird der troposphärische Anteil der Beobachtung in die Berechnung der Stratosphäre eingeführt. Die Gewichtung des Modells bei der Assimilation mit der Größe der modellierten troposphärischen Säule minimiert systematisch den Informationsanteil der Satellitenmessung an der stratosphärischen Säule: In Gebieten, in denen das Modell kleine troposphärische  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen vorhersagt, werden hohe gemessene GOME-Säulen der Stratosphäre zugeschlagen. In solchen Fällen ergeben sich niedrige troposphärische Säulen, obwohl der Satellit große (troposphärische)  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen detektiert. Umgekehrt wird in Gebieten, in denen das Modell eine starke  $\text{NO}_2$ -Kontamination vorhersagt, die Satellitenmessung herunter gewichtet, so dass sich das Verfahren hier nicht von der Referenzsektor-Methode mit stratosphärischen CTM-Daten [Richter *et al.*, 2002] unterscheidet.

Insgesamt wird die modellierte Verteilung der troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Konzentration in die Berechnung des Stratosphärenzustandes eingeführt, und über die Differenzbildung in das Ergebnis für die troposphärischen Säulen fortgepflanzt. Dass diese Methode die beste Übereinstimmung mit dem CTM-Produkt ergibt, ist zu erwarten, da dieses als integrativer Bestandteil des Retrievals verwendet wird.

## 4.5 Luftmassenfaktoren

Die vertikale Säule  $VC$  des Absorbers  $j$  ist definiert als das Integral der Absorberdichte über das gesamte Höhenprofil:

$$VC_j = \int_j(z) dz \quad (4.9)$$

Die vertikalen Säulen (VC) werden aus den nach der DOAS-Methode bestimmten schrägen Säulen (SC) unter Verwendung des Luftmassenfaktor (AMF) berechnet. Der  $AMF_j$  für den Absorber  $j$  ist definiert als der Quotient der schrägen und der vertikalen Säule:

$$AMF_j(\lambda, \theta) = \frac{SC_j(\lambda, \theta)}{VC_j} \quad (4.10)$$

Da der AMF von der Wellenlänge  $\lambda$  und dem SZA  $\theta$  abhängig ist, muss er für die jeweilige Beobachtungssituation individuell bestimmt werden. Die AMF wurden im Rahmen dieser Arbeit mit dem Strahlungstransportmodell SCIATRAN [Rozanov *et al.*, 1999] bestimmt.

#### 4.5.1 Strahlungstransport

SCIATRAN liefert eine numerische Lösung der Grundgleichung des Strahlungstransports. Einen Einfluss auf die Intensität haben dabei:

- Verluste durch Extinktion,
- Gewinne durch Streuung direkter Strahlung (Einfachstreuung),
- Gewinne durch Streuung diffuser Strahlung (Mehrfachstreuung),
- Gewinne durch Reflexion direkter Strahlung (Albedo).

Da für die Behandlung großer SZA die Krümmung der Atmosphäre berücksichtigt werden muss, wird bei SCIATRAN eine pseudosphärische Approximation verwendet, die bis  $92^\circ$  SZA gute Genauigkeit liefert. Um den Rechenaufwand klein zu halten, wird bei dieser Näherung nur für die einfach gestreute Strahlung eine sphärische Atmosphäre angenommen. Die Mehrfachstreuung hingegen wird unter der Annahme einer planparallelen Atmosphäre simuliert. Diese Vereinfachung ist möglich, da Mehrfachstreuungen praktisch nur in den unteren Schichten der Atmosphäre auftreten. Dort sind die geometrischen Unterschiede nur sehr gering (Abb. 4.2).

#### 4.5.2 Bestimmung des Luftmassenfaktors

Für die Bestimmung des AMF wird die Grundannahme einer optisch dünnen Atmosphäre gemacht. In ihr ist die Absorption durch den Absorber im jeweiligen Wellenlängenfenster sehr klein gegenüber der Gesamtintensität.

Die Differenz der Intensitäten des simulierten Strahlungstransports mit Absorber ( $I_j$ ) und ohne Absorber ( $I$ ) unter ansonsten gleichen Bedingungen wird dann ausschließlich vom Absorber verursacht. Mit Gl.(4.5) folgt:

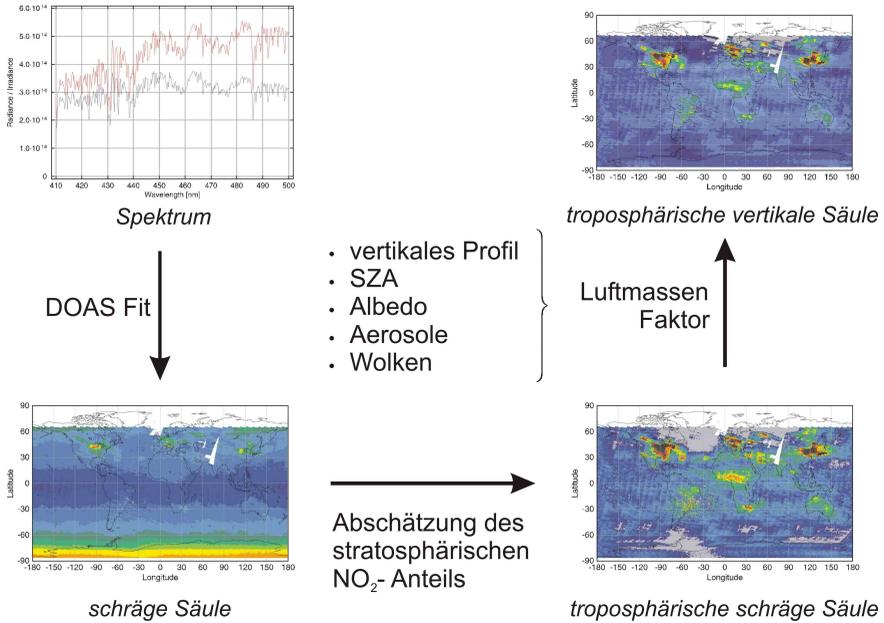


Abb. 4.8 Prinzipieller Weg des Retrievals der troposphärischen vertikalen Säule des Stickstoffdioxids aus GOME Messungen.

$$\ln \frac{I(\lambda, \theta)}{I_j(\lambda, \theta)} = \sum_j(\lambda, \theta) SC_j \quad (4.11)$$

Mit Gl. (4.10) führt das für den AMF zu:

$$AMF_j(\lambda, \theta) = \frac{\ln(I(\lambda, \theta)/I_j(\lambda, \theta))}{\sum_j(\lambda, \theta) VC_j} \quad (4.12)$$

Über Gl. (4.9) findet das Höhenprofil des Absorbers Eingang in die Simulation des Strahlungstransports.

Bei einer optisch dünnen Atmosphäre hängt der AMF nicht von der Gesamtkonzentration des Absorbers, sondern viel mehr von seiner relativen vertikalen Verteilung ab. Wenn also die vertikale Profile der realen Atmosphäre und der Modellatmosphäre die gleiche Form aufweisen, kann der nach Gl. (4.12) gewonnene AMF angewendet werden. Dies gilt auch, wenn sich die absoluten Werte der theoretischen VC und der realen VC stark unterscheiden.

## 4.6 Retrieval

Ziel der Retrievals ist die Erzeugung globaler Karten des troposphärischen  $\text{NO}_2$  aus den spektroskopischen Daten des GOME-Instruments. Der gesamte Prozess lässt sich in drei Schritte unterteilen (Abb. 4.8):

- Bestimmung der schrägen Säule nach der DOAS-Methode (Abschnitt 4.2.1) unter Verwendung eines extraterrestrischen Sonnenspektrums als Referenz (Abschnitt 4.2.2), der Absorptionsquerschnitte aller relevanten Spurengase und einer Korrektur für den Ring-Effekt (Abschnitt 4.3).
- Subtraktion des stratosphärischen Hintergrunds, der nach einer der in Abschnitt 4.5 erläuterten Methoden abgeschätzt wird.
- Anwendung eines troposphärischen AMF (Abschnitt 4.4)

Der DOAS Fit wird nach den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Methoden durchgeführt.

Der stratosphärische Anteil des  $\text{NO}_2$  kann nach einer der in Abschnitt 4.4 beschriebenen Methoden abgeschätzt werden.

Der standardmäßig verwendete troposphärische AMF wird durch Interpolation aus im Voraus berechneten AMFs ermittelt. Die Werte der AMF-Tabelle basieren auf Strahlungstransportrechnungen, für die ein Blockprofil angenommen wird. Bei diesem Profil befindet sich das gesamte  $\text{NO}_2$  innerhalb der untersten, 1,5 km dicken Schicht. Die Werte dieser Tabelle umfassen vier Wellenlängen innerhalb des Fit-Fensters und für den SZA über 40 Werte zwischen 0 und 93°. Für alle Rechnungen wurde eine Albedo von 0.05 angenommen. Darüber hinaus wird für die Berechnung der Tabelle keine der in Abb. 4.8 gezeigten Einflussgrößen des AMF variiert.

Die Veränderungen, die zu einer substantziellen Verbesserung des Retrievals führen, werden im folgenden Abschnitt erläutert.



*Ich werde nicht enden zu sagen:  
Meine Gedichte sind schlecht.  
Ich werde Gedanken tragen  
Als Knecht.  
Ich werde sie niemals meistern  
Und doch nicht ruh'n.  
Soll mich der Wunsch begeistern:  
Es besser zu tun.*

*Hans Bötticher, 1910*

## 5 Verbesserung des Retrievals

Dieser Abschnitt befasst sich mit den bisherigen Verfahren des Retrievals von senkrechten troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Säulen aus Daten des GOME-Instruments und der Untersuchung der maßgeblichen Einflussgrößen.

Entsprechend werden in Abschnitt 5.1 kurz die Retrievalverfahren des Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, des KNMI und des BIRA, des IUP Heidelberg sowie des IUP Bremen (Version 1) vorgestellt. In Abschnitt 5.2.1 wird das Konzept des Block-AMF erläutert. Abschnitt 5.2.2 befasst sich mit dem Einfluss der relativen vertikalen Verteilung des  $\text{NO}_2$  auf das Ergebnis des Retrievals. In Abschnitt 5.3 werden Sensitivitätsstudien vorgestellt, in denen der Einfluss des Aerosoltyps, der Albedo, der Orografie, des Sonnenzenitwinkels und des Vertikalprofils des  $\text{NO}_2$  auf die Höhenabhängigkeit des AMF einzelner atmosphärischer Schichten untersucht wird.

### 5.1 Anthologie der Retrievalverfahren

Entscheidend für die Qualität des Retrievals (Abschnitt 4.6) ist zum einen die Abschätzung des stratosphärischen Anteils des  $\text{NO}_2$  und zum anderen die Bestimmung des AMF. Für die Lösung dieser beiden Probleme wurden verschiedene Vorschläge gemacht, von denen einige (in alphabetischer Reihenfolge) kurz vorgestellt werden.

#### 5.1.1 Harvard-Smithsonian CFA Cambridge

In diesem Retrieval (Abb. 5.1) folgt dem DOAS-Fit zur Bestimmung der schrägen  $\text{NO}_2$ -Säule über die gesamte Atmosphäre (Abschnitt 4.2) die Abtrennung des stratosphärischen Anteils der Säule. Dieser Anteil wird nach der Referenzsektormethode (Abschnitt 4.4.1) bestimmt. Die schräge troposphärische Säule wird mit einem AMF in eine senkrechte Säule konvertiert [Martin *et al.*, 2002, 2003].

Der AMF ist das Ergebnis der Simulation mit den Strahlungstransportmodell LIDORT [Spurr *et al.*, 2001]. Die Formulierung des AMF unter Berücksichtigung der Wolkenparameter ist bei [Palmer *et al.*, 2001] beschrieben. Die Wolkenparameter werden aus GOME-Daten bestimmt [Kuroso *et al.*, 1999]. Die Daten über Aerosoldichte und Zusammensetzung werden dem Modell GOCART entnommen [Chin *et al.*, 2000, 2002].

Insgesamt werden bei der Bestimmung des AMF die Einflussgrößen Albedo [Koelemeijer *et al.*, 2002], SZA, die Wolkenparameter Bedeckungsgrad, optische Dichte und Oberkantenhöhe, Aerosole, Temperatur- Druck- und Ozon-Profil (Sommer, mittlere Breite [US Standard Atmosphere, 1976]) sowie die relative vertikale NO<sub>2</sub>-Verteilung in der Atmosphäre aus dem troposphärischen 3D-Chemie- und Transportmodell GEOS-CHEM [Bey *et al.*, 2001] entnommen. Der AMF wird explizit und individuell für jeden Messort und für jeden Tag neu berechnet.

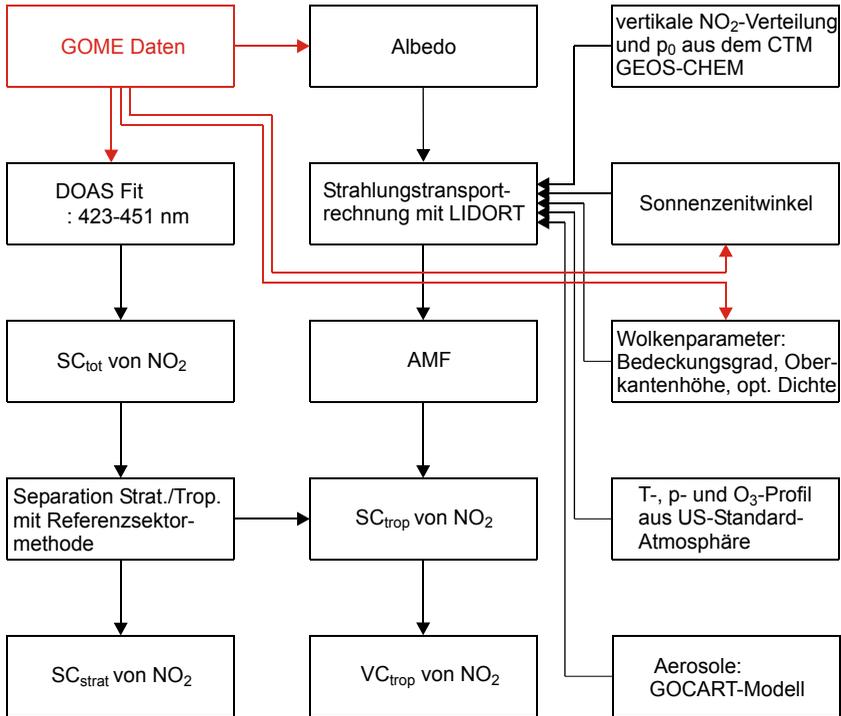


Abb.5.1 Schematischer Ablauf des Retrievals von troposphärischen und stratosphärischen vertikalen NO<sub>2</sub>-Säulen nach der Methode des Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics nach [Martin *et al.*, 2002, 2003].

Die Messempfindlichkeit ist eine Funktion der Höhe, deren Form durch die Einflussgrößen Aerosol, Albedo und Orografie besonders in den unteren Schichten der Atmosphäre stark beeinflusst wird (Abschnitt 5.3). Die Berücksichtigung des Einflusses des Aerosols, der Albedo und der relativen vertikalen Verteilung des NO<sub>2</sub> bei der Bestimmung individueller AMF führt zu einem großen Zuwachs in der Qualität gegenüber dem Retrieval mit Einheits-AMF (Abschnitt 5.1.4).



nen des Strahlungstransports unter systematischer Variation der Einflussgrößen Beobachtungszenitwinkel (LOS), Sonnenzenitwinkel, relativer Azimutwinkel, Oberflächen- und Druck in der Mitte der atmosphärischen Schicht.

Der AMF wird aus den AMF der Schichten berechnet, wobei die Auswahl nach den oben genannten Parametern erfolgt. Die Gewichtung, mit der die AMF der Schichten dabei in den AMF eingehen, entspricht den relativen Konzentrationen an  $\text{NO}_2$  in den jeweiligen Schichten. Die relativen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen werden aus Simulationen des CTM TM3 [Dentener *et al.*, 2002] abgeleitet. Zur Korrektur der Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts des  $\text{NO}_2$  werden die entsprechenden Temperaturprofile aus ECMWF-Daten (Abschnitt 6.1) verwendet. Bei der Bestimmung des AMF wird eine Wolkenkorrektur nach Bedeckungsgrad und Höhe der Wolkenoberkante vorgenommen. Höhe und Bedeckungsgrad werden nach dem FRESKO-Algorithmus [Koelemeijer, 2001] aus den Absorptionen im  $\text{O}_2$ - $\text{O}_2$ -Band und dem Vergleich der Reflektivität und der Albedo gewonnen. In die Wolkenkorrektur fließen auch die Daten der AERONET-Datenbank [<http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>] über Aerosoltyp und -dichte ein, die in 4 Kategorien eingeteilt werden: (1) Städtisch-Industrielles Aerosol aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe in Ballungsräumen, (2) Aerosole aus Vegetationsbränden, (3) Wüstenstaub und (4) maritimes Aerosol. Insgesamt werden Messungen mit einem Wolkenbedeckungsgrad, der größer als 0.5 ist, beim Retrieval nicht berücksichtigt.

Die Albedo wird aus GOME-Daten [Koelemeijer *et al.*, 2003] und entsprechend der Wellenlänge skalierten Daten des TOMS-Instruments [Herman und Celarier, 1997] für  $\lambda = 440 \text{ nm}$  bestimmt.

### 5.1.3 IUP Heidelberg

Bei dem Retrievalverfahren, des IUP Heidelberg [Beierle *et al.*, 2003a, 2003b, 2004, Leue *et al.*, 1999, 2001, Wagner, 1999, Wenig, 2001, Wenig *et al.*, 2003, 2004] wird, wie bei den anderen Verfahren auch, die schräge Säule des  $\text{NO}_2$  der gesamten Atmosphäre nach dem DOAS-Prinzip (Abschnitt 4.2) aus den Daten des GOME Instruments im Wellenlängenfenster 430-450 nm bestimmt (Abb. 5.3). Ebenfalls nach dem DOAS-Prinzip werden für die Bestimmung der Wolkenhöhe die schrägen Säulen von  $\text{O}_2$  und  $\text{O}_4$  bestimmt, aus deren Verhältnis sich die Eindringtiefe der Strahlung in die Atmosphäre ermitteln lassen soll.

Zur Konvertierung der schrägen  $\text{NO}_2$ -Säule der gesamten Atmosphäre ( $\text{SC}_{\text{tot}}$ ) in die entsprechende vertikale Säule ( $\text{VC}_{\text{tot}}$ ) wird ein Luftmassenfaktor (AMF) angewendet. Er ist das Ergebnis der Simulation des Strahlungstransports mit Hilfe des Modells AMF3D [Morgner, 2000], das auf der Monte-Carlo-Methode [Metropolis *et al.*, 1953] basiert. Bei der Simulation wird ein festes Druck- und Temperatur- und Ozonprofil (Sommer mittlere Breite [US Standard Atmosphere, 1976]) angenommen, da der Fehler durch Abweichungen vom tatsächlichen Profil kleiner als 5% ist [Wenig, 2001]. Es wird ein Standard-Aerosolprofil verwendet, da angenommen wird, dass der Einfluß von Aerosolen auf das Retrieval gering sei. Bei der Berechnung des AMF werden auch keine unterschiedlichen

vertikalen  $\text{NO}_2$ -Profile berücksichtigt [Marquard *et al.*, 2000]. Als variable Größen gehen in die Bestimmung des AMF die Albedo und der Sonnenzenitwinkel ein. Die Albedo wird als Monatsmittelwert aus den Daten der Polarisationsmesszellen (PMD) der GOME Instruments des Wellenlängenbereich 430-450 nm bestimmt.

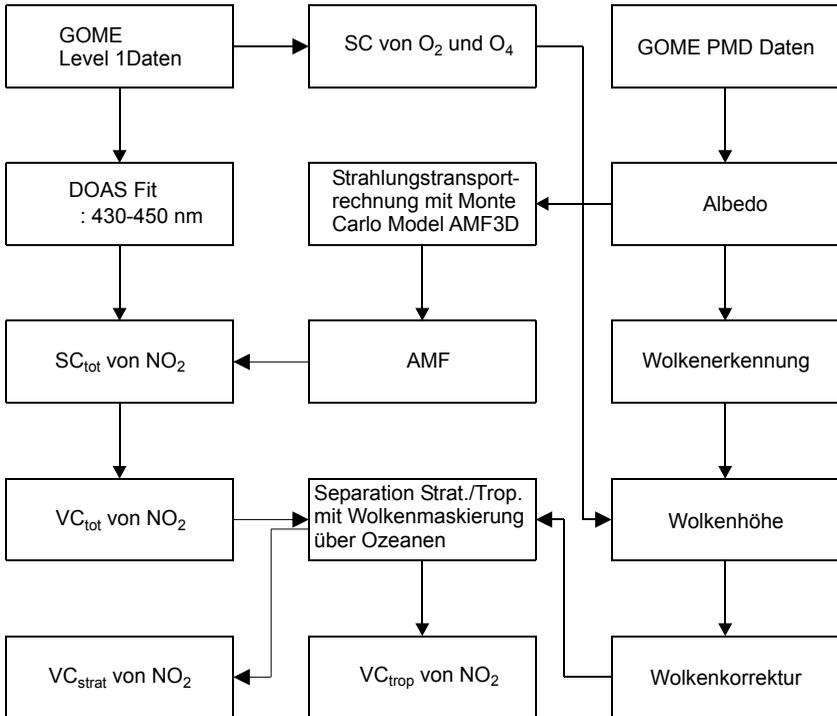


Abb 5.3 Schematischer Ablauf des Retrievals von troposphärischen und stratosphärischen vertikalen  $\text{NO}_2$ -Säulen nach der Methode des IUP Heidelberg. Nach [Wenig, 2001].

Die Bestimmung des troposphärischen Anteils der vertikalen Säule ( $\text{VC}_{\text{trop}}$ ) erfolgt über den Weg der Bestimmung des stratosphärischen Anteils ( $\text{VC}_{\text{strat}}$ ) unter folgenden Annahmen: Wolken schirmen das troposphärische  $\text{NO}_2$  wirksam für das Retrieval ab, über den Ozeanen sind die Emissionen oberflächennah und stratosphärische  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen weisen nur eine geringe zonale Varianz auf. Aufgrund dieser Prämissen werden aus Messdaten für  $\text{NO}_2$  über den Ozeanen über Wolken die stratosphärischen Konzentrationen über dem Festland mit Verfahren der Bildverarbeitung interpoliert.

5.1.4 IUP Bremen

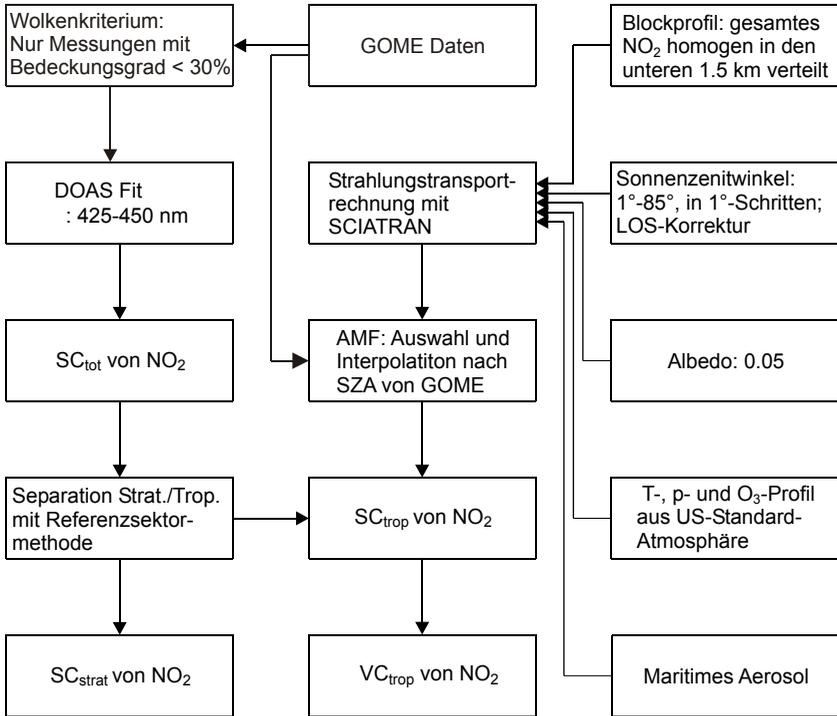


Abb 5.4 Schematischer Ablauf des Retrievals von troposphärischen und stratosphärischen vertikalen NO<sub>2</sub>-Säulen nach der Methode des IUP Bremen. Nach [Richter und Burrows, 2002].

Im bisherigen Standard-Retrieval wurde der stratosphärische Hintergrund nach der Referenzsektormethode (Abschnitt 4.4.1) bestimmt. Der AMF wurde mit dem Strahlungstransport-Modell SCIATRAN berechnet. Hierbei wurde für alle Orte ein wolkenfreies Szenario, ein maritimes Aerosol mit einer Sichtweite von 23 km, eine Albedo von 0.05 sowie eine homogene Verteilung des gesamten stratosphärischen NO<sub>2</sub> innerhalb der unteren 1.5 km angenommen [Richter und Burrows, 2002].

Diese generalisierten Annahmen führen gerade über anthropogenen Quellgebieten zu einer deutlichen Unterschätzung der troposphärischen vertikalen Säule. Das maritime Aerosol ist für Photonen sehr viel durchlässiger als das urbane Aerosol, so dass bei der Strahlungstransport-Rechnung von einer zu hohen Sensitivität für die unteren Schichten ausgegangen wird. Die Albedo ist für viele Szenarien mit 0.05 zu hoch angesetzt, was dort ebenfalls zu einer Überschätzung der Messempfindlichkeit in den bodennahen Schichten führt.

Im Gegensatz zur bei [Richter und Burrows, 2002] angenommenen Verteilung befindet sich das troposphärische  $\text{NO}_2$  über anthropogenen Quellen hauptsächlich in bodennahen Schichten (Abschnitt 5.3.4), so dass auch bezüglich der vertikalen Verteilung eine zu hohe Empfindlichkeit des Instruments angenommen wird.

Dieses Retrievalverfahren wird im Folgenden als Standardretrieval bezeichnet. Es gründet sich auf die AMF der Version 1.

## 5.2 Block-Luftmassenfaktoren

### 5.2.1 Block-AMF

Um die Höhenabhängigkeit des AMF, die von den Randbedingungen Albedo, Aerosol, Bodenhöhe und SZA beeinflusst wird, sowie die relative Verteilung des Absorbers bei der Bestimmung des AMF angemessen zu berücksichtigen, muss für jede individuelle Situation der Strahlungstransfer gesondert berechnet werden. Hierfür müssen numerische Methoden eingesetzt werden, die naturgemäß mit einem hohen Rechenaufwand verbunden sind. Für die Berechnung der AMFs für einen Tag bei einer globalen Auflösung von  $128 \times 64$  also 8192 Zellen, benötigt ein Standard-PC (1.3 GHz) ca. 2.5 d ohne und ca. 5.5 d mit Berücksichtigung eines Aerosols.

Diese Methode ist für die Zeitreihe der GOME-Messungen, die sich von April 1995 bis Juni 2003 über einen Zeitraum von mehr als acht Jahren erstreckt, und den Einsatz verschiedener Datenquellen für die  $\text{NO}_2$ -Profile nicht anwendbar.

Das Problem lässt sich mit einer Methode lösen, die auf der Verwendung einer Wertetabelle beruht. Sie verkürzt die Rechenzeit auf ca. 20 s pro Modelltag.

In einer bezüglich des Absorbers dünnen Atmosphäre basiert die Extinktion praktisch nur auf Streuprozessen. In so einer optisch dünnen Atmosphäre ist der Strahlungstransport innerhalb einer atmosphärischen Schicht unabhängig von der Absorberdichte in der jeweiligen Schicht und der Absorption in den übrigen Schichten [Palmer *et al.*, 2001]. Daher kann für jede Schicht  $i$  unter bestimmten Randbedingungen ein individueller, höhenabhängiger Level-AMF ( $\text{AMF}_i$ ) bestimmt werden, der keine Funktion der Schichtkonzentration  $\text{VC}_i$  ist. Für den Zusammenhang zwischen SC und VC gilt dann:

$$\text{SC} = \sum_i \text{AMF}_i \text{VC}_i \quad (5.1)$$

Mit Gl. (4.9) lässt sich daraus der Block-AMF für die gesamte Säule berechnen:

$$\text{AMF} = \sum_i \frac{\text{VC}_i}{\sum_j \text{VC}_j} \text{AMF}_i \quad (5.2)$$

Nach Gl (5.2) hängt der AMF nur vom atmosphärischen Profil des Absorbers, jedoch nicht von dessen Gesamtkonzentration ab. Die Informationen über die vertikale Verteilung des Absorbers wird aus einem atmosphärischen Chemie- und Transportmodell (CTM) gewonnen.

Die Luftmassenfaktoren der Schichten ( $AMF_i$ ) werden vorab mit einem Strahlungstransport (RT) -Modell unter Verwendung spezieller atmosphärischer Profile und den jeweiligen Randbedingungen wie Höhe der Albedo, Aerosoltyp und SZA berechnet und in einer Datenbank zusammengefasst.

In dem jeweiligen atmosphärischen Profil, das der Bestimmung eines  $AMF_i$  zugrunde liegt, sind nur in der jeweiligen Schicht i Absorber enthalten. Alle anderen Schichten werden als leer angenommen. Unter der Annahme einer bezüglich des Absorbers optisch dünnen Atmosphäre ist der Strahlungstransport nicht nur unabhängig von allen anderen Schichten, sondern auch von der absoluten Konzentration in der aktuellen Schicht. Dies wurde durch RT-Rechnungen mit einer Variation der Absorberkonzentration über sechs Größenordnungen überprüft, bei denen sich bis auf eine Abweichung der letzten von 5 Dezimalen keine Variation der Ergebnisse zeigte (Abb. 5.5).

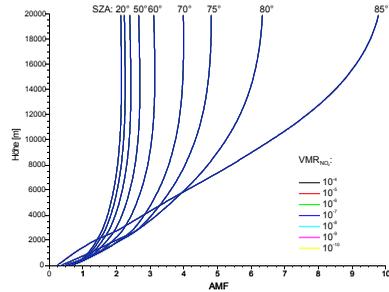


Abb. 5.5 Das VMR hat bei einem optisch dünnen Absorber keinen Einfluss auf die Abhängigkeit des SZA von der Höhe.

### 5.2.2 Einfluss des Absorber-Profiles

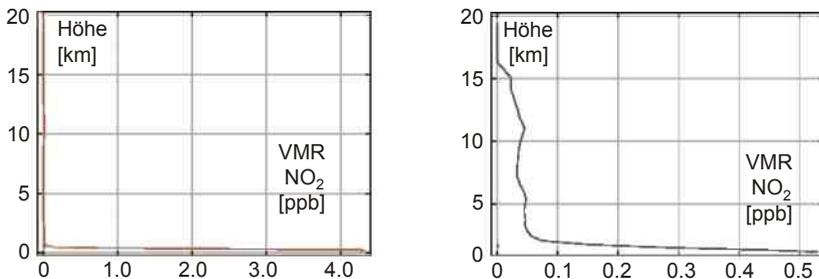


Abb. 5.6 Typische Höhenverteilung des  $NO_2$  über kontinentalen Quellen. Links: Anthropogene Quellgebiete. Rechts: Ländliche Quellgebiete. Die Konzentration über ländlichen Gebieten ist ungefähr um eine Größenordnung kleiner.

Wie in den Abschnitten 5.3.1 -5.3.4 erläutert, ist die Messempfindlichkeit eine Funktion der Höhe (Abb. 5.8 - 5.16). Deshalb hängt die Größe des Messsignals neben der absoluten

Zahl der Absorber entlang des Lichtwegs auch von deren relativer Höhenverteilung ab [Leue *et al.*, 2001; Martin *et al.*, 2002; Stohl *et al.*, 2003, Boersma *et al.*, 2004].

Gleich große Messsignale, also schräge Säulen (SC), müssen daher im Retrieval mit Rücksicht auf die Form des atmosphärischen Profils unterschiedlich interpretiert werden. Da die Konvertierung der SC zur VC nach Gl. (4.9) durch den AMF erfolgt, muss der AMF in Abhängigkeit von der jeweiligen relativen Höhenverteilung des Absorbers bestimmt werden.

Das Profil hängt in einem hohen Maße von der Quelle der Stickoxide ab. Abb. 5.6 zeigt, dass sich das NO<sub>2</sub> über anthropogenen Quellen fast ausschließlich in der planetaren Grenzschicht befindet. Da dort die Messemppfindlichkeit klein ist, muss auch ein kleiner AMF angewendet werden. Die Höhenverteilung über natürlichen Quellen hingegen ist viel gleichmäßiger, weshalb ein größerer AMF zur Anwendung kommt.

### 5.3 Sensitivitätsstudien des AMF

Der AMF wird im wesentlichen bestimmt durch die Faktoren [Leue *et al.*, 2001; Martin *et al.*, 2002; Richter und Burrows, 2002; Velders *et al.*, 2001]:

- Aerosol
- Albedo
- Orografie
- Sonnenzenitwinkel
- Vertikalprofil des Absorbers
- Wolken

Diese Faktoren hängen auf komplexe Weise voneinander ab:

- Das vertikale Profil beeinflusst zusammen mit der mittleren Streuhöhe (Abschnitt 4.1) den AMF, da die Empfindlichkeit der Messung höhenabhängig ist.
- Der SZA bestimmt die mittlere Streuhöhe, und damit ebenfalls die Höhenempfindlichkeit der Messung.
- Die Orografie hat einen Einfluss auf die Höhe der Luftsäule und damit auf die Lage der wahrscheinlichen Streuhöhe relativ zur Oberfläche. Die Stärke dieses Effekts nimmt mit der Albedo zu.
- Die Aerosole (Typ, Dichte und Höhenverteilung) haben Auswirkung auf die Absorption, Streuung und Reflexion längs des Höhenprofils und damit die Höhenempfindlichkeit der Messung.
- Der Einfluss der Wolken auf den AMF ist von besonderer Natur: Ähnlich der Einflussnahme der Aerosole ändern auch sie Absorption, Streuung und Reflexion von Licht. Auch ist die Bewölkung innerhalb eines Messpixels nicht homogen. Sie variiert in der Höhe, Dicke, Reflektivität und Bedeckungsgrad.

Wolken führen durch ihre hohe Albedo zu einer Überschätzung des  $\text{NO}_2$  über ihnen und, durch Abschirmung, zu einer Unterschätzung des bodennahen  $\text{NO}_2$ . Der Fehler im Retrieval durch Bewölkung im Messpixel kann durch die Berechnung der scheinbaren troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Säule  $SC_{\text{schein}}$  als Funktion des Wolkenbedeckungsgrades  $f$  abgeschätzt werden:

$$SC_{\text{schein}} = f SC_{\text{Wolke}} \frac{I_{\text{Wolke}}}{I_{\text{total}}} + (1-f) SC_{\text{wolkenlos}} \frac{I_{\text{wolkenlos}}}{I_{\text{total}}} \quad (5.3)$$

$I$  ist dabei die jeweilige Intensität. Abb. 5.7 zeigt die Abhängigkeit der scheinbaren  $\text{NO}_2$ -Säule vom Wolkenbedeckungsgrad. Beträgt er nur 10%, wird die tatsächliche Säule in der Messung um über 40% unterschätzt. Die Korrektur dieses Fehlers über Annahmen der Menge des durch Wolken verdeckten  $\text{NO}_2$  kann gerade im Bereich starker Quellen zu erheblichen Fehlern führen. Deshalb werden für die Auswertung nur Pixel mit einem Wolkenbedeckungsgrad von unter 30% berücksichtigt.

Um den Einfluss der einzelnen Faktoren auf den AMF zu erfassen, wird die Höhenabhängigkeit des AMF bei ansonsten festgelegten Einflussgrößen durch die systematische Variation einer der Größen untersucht. Dazu werden Strahlungstransportrechnungen separat für alle Schichten unter den jeweiligen Randbedingungen wie Albedo, Aerosoltyp, Bodenhöhe und SZA durchgeführt (Abschnitt 5.2), und deren Ergebnisse in einer Datenbank zusammen gefasst (Abschnitt 7.1). Um die Abhängigkeiten des AMF von den verschiedenen Einflussgrößen zu analysieren, werden mit dem Programm `extractAMF` (Anhang 1.6) entsprechende Schnitte durch das fünfdimensionale Datenfeld angefertigt.

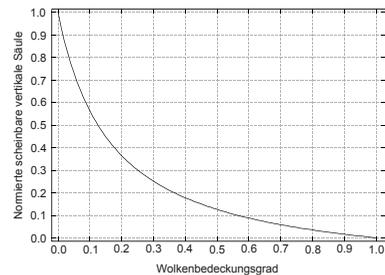


Abb.5.7 Abhängigkeit der scheinbaren troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Säule vom Wolkenbedeckungsgrad. Für dieses Bild wurde ein SZA von  $40^\circ$ , eine Wolkenoberkante von 2 km, eine Albedo von 0.05 und die *intensity weighting approximation* verwendet [Richter und Burrows, 2002].

### 5.3.1 Einfluss des Aerosols auf das AMF-Profil

Der Einfluss des Aerosols auf den AMF der Schichten wurde für sechs verschiedene Aerosolszenarien untersucht: kein Aerosol, maritimes Aerosol und ländliches Aerosol je mit einer Sichtweite von 23 km, sowie 3 urbane Aerosole mit den Sichtweiten 2 km, 5 km und 10 km.

Die Darstellung der Höhenabhängigkeit ist auf die untersten 2 km der Atmosphäre beschränkt, da in diesem Bereich der Einfluss der Aerosole am größten ist (Abb. 5.15).

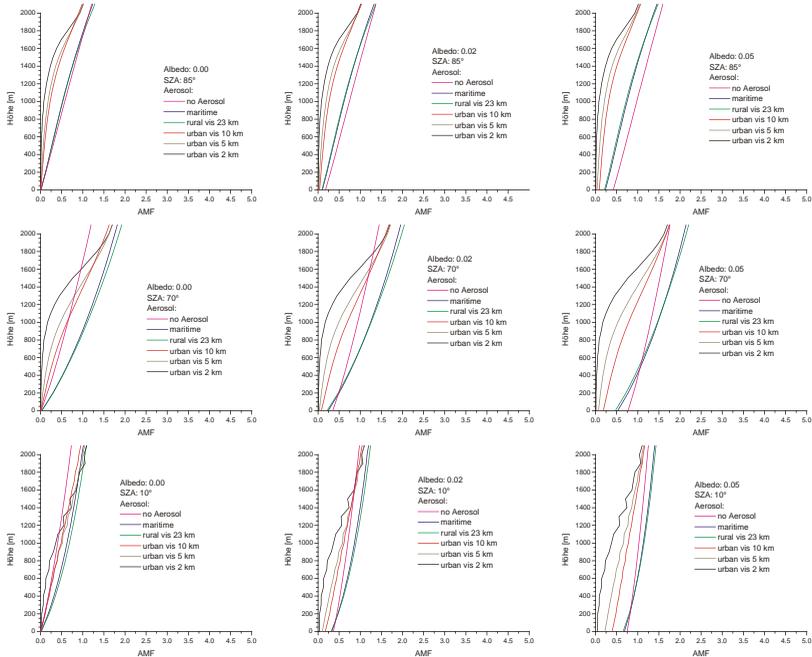


Abb.5.8 Höhenabhängigkeit des AMF für Aerosoltypen unterschiedlicher optischer Dichte, mit welcher der AMF besonders in tiefen Schichten klein wird. Nach oben nimmt der SZA zu. Nach rechts steigt die Albedo an. Bei kleinem SZA und großer Albedo ist die Empfindlichkeit in den untersten Schichten am größten.

Wie Abb. 5.8 zeigt, hat der Aerosol-Typ einen starken Einfluss auf das AMF-Profil. Mit zunehmender optischer Dichte des Aerosols nimmt die Höhenabhängigkeit des AMF zu; sie ist am geringsten für den Strahlungstransport ohne Aerosol.

Das ländliche und das maritime Aerosol reflektieren Licht, was oberhalb einer bestimmten Höhe zu einer Erhöhung der Albedo der Atmosphäre, und damit zu einer Erhöhung des AMF gegenüber dem Szenario ohne Aerosol führt. Dieser Effekt ist beim stark salzhaltigem maritimen Aerosol etwas stärker ausgeprägt als bei dem vorwiegend mineralischen ländlichen Aerosol.

Unterhalb dieser Höhe nimmt die Empfindlichkeit stärker als bei der Rechnung ohne Aerosol ab, da durch die Extinktion, die bei diesen Aerosolen hauptsächlich auf Streuung und Reflexion beruht, die Lichtintensität in den unteren Schichten abnimmt. Die Höhe des Schnittpunkts steigt mit abnehmenden SZA und mit zunehmender Albedo an, da beide Faktoren zu einer relativen Steigerung der Lichtintensität in den unteren Schichten führen.

Die urbanen Aerosole enthalten neben reflektierenden Schwefelsäuretröpfchen und mineralischen Feinstäuben auch Licht absorbierenden Ruß. Deswegen reflektieren sie weniger Licht als das marine und das ländliche Aerosol. Als Konsequenz ist der Punkt, oberhalb dem sie zu höheren AMF führen als bei den Rechnungen ohne Aerosol, in der Atmosphäre weit nach oben verschoben. Die relative Lage des Punkts steigt ebenfalls mit abnehmenden SZA und zunehmender Albedo an.

Insgesamt führen urbane Aerosole gepaart mit großen SZA und kleiner Albedo zu sehr geringen Empfindlichkeiten in bodennahen Schichten. Speziell über anthropogenen Quellgebieten (urban vis 10 km) führen die Annahme eines maritimen Aerosols und einer Albedo von 0.05 systematisch zu einer Überschätzung der Sensitivität in den unteren Schichten der Troposphäre und damit zu einem zu großen AMF.

Eine ausführliche grafische Darstellung findet sich in Anhang 5.2.

### 5.3.2 Einfluss der Albedo auf das AMF-Profil

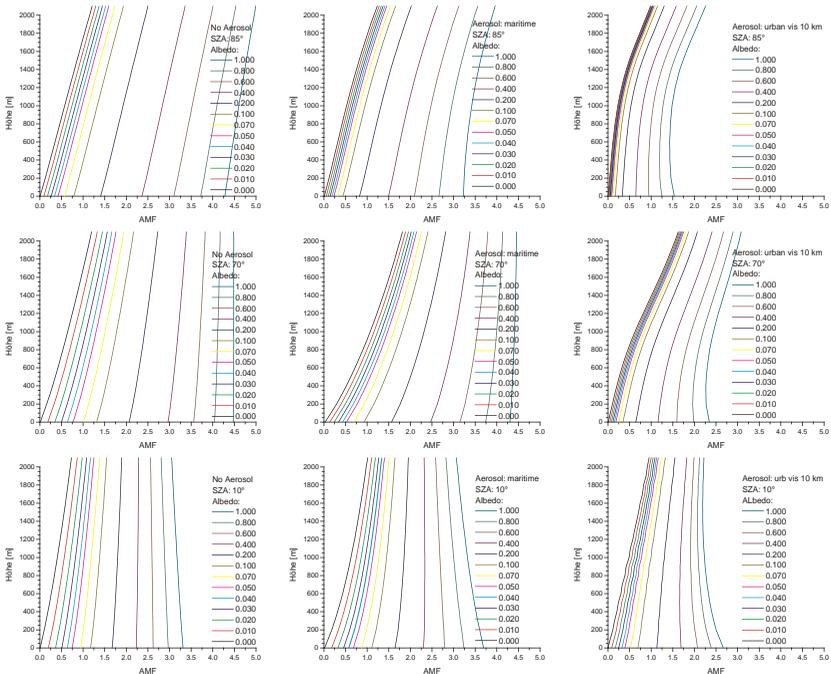


Abb.5.9 Höhenabhängigkeit des AMF für verschiedene Albeden. Nach oben nimmt der SZA zu. Nach rechts nimmt die Sichtweite aufgrund des Aerosols ab.

Der Einfluss der Albedo auf den AMF in den bodennahen Schichten nimmt mit zunehmenden SZA ab. Parallel dazu steigt die Höhenabhängigkeit des AMF mit dem SZA an.

Ursache für diese Verhalten ist die Abnahme des Anteils des mittleren gewichteten Lichtwegs durch die unteren Schichten der Atmosphäre, wodurch auch die Intensität des reflektierten Lichts abnimmt.

Der Einfluss der Albedo auf den AMF wächst mit abnehmender Höhe an, da das reflektierte Licht in den bodennahen Schichten einen großen Anteil an der Gesamtintensität hat. Die rasche Abnahme des Albedoeffekts mit der Höhe beruht auf der geringen Lichtintensität in bodennahen Schichten und auf der Extinktion des Lichtes auf seinem Weg nach oben, durch welche die Intensität des reflektierten Lichts stetig abnimmt. Extinktionsprozesse sind in den untersten Schichten der Atmosphäre besonders begünstigt, da dort die Dichte der Streuzentren am höchsten ist. Siehe auch Anhang 5.1.

Tabelle 5.1 Typische Albeden bei 440 nm

Oberflächentyp	Albedo
Eis	~ 0.85
Kontinente	0.03-0.05
Meer	0.05-0.08
Wüste	0.08-0.15

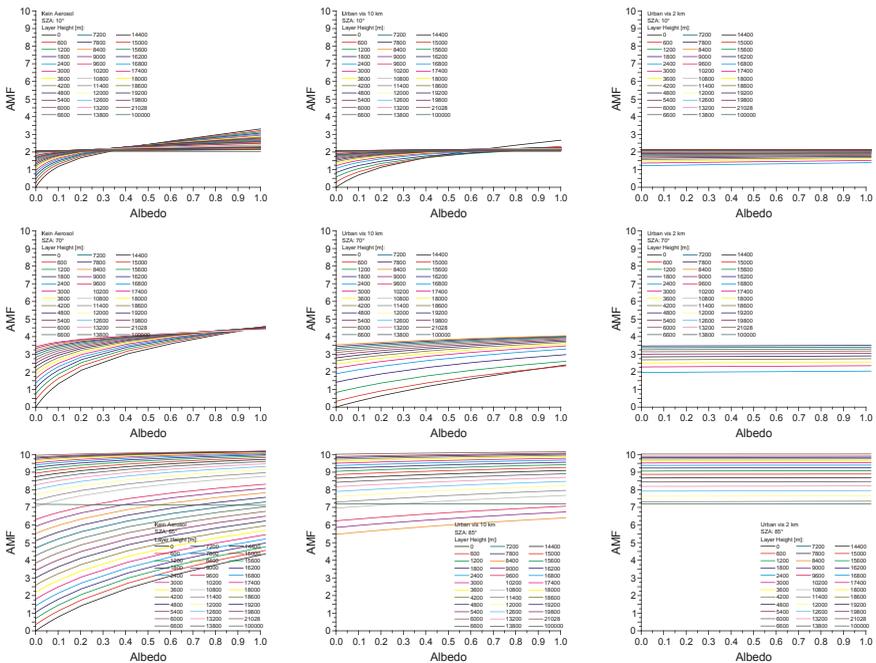


Abb. 5.10 Der AMF als Funktion der Albedo. Von links nach rechts nimmt die optische Dichte des Aerosol zu. Von oben nach unten nimmt der SAZ zu. Durch die Grafen wird die Abhängigkeit des AMF von der Albedo für atmosphärische Schichten im Abstand von 400 m, beginnend bei 0 m, beschrieben.

Abb. 5.10 zeigt den AMF als Funktion der Albedo für verschiedene Bodenhöhen. Der Einfluss der Albedo auf den AMF nimmt mit zunehmender Bodenhöhe ab. Mit zunehmenden SZA steigt, wie aufgrund der Geometrie nicht anders zu erwarten, die Empfindlichkeit für höhere Bodenhöhen an. Die Zunahme der optischen Dichte des Aerosols wirkt ähnlich wie eine Abnahme der Albedo. Entsprechend nimmt ihr Einfluss ab.

Die Abhängigkeit des AMF von der Albedo bei unterschiedlichen Bodenhöhen ist in Anhang 5.5  $AMF_{(Albedo, Bodenhöhe)}$  in Ergänzung zu Abb. 5.10 ausführlicher dargestellt. Auf eine Darstellung der Kurven für die Aerosoltypen Maritim und Ländlich wurde verzichtet, da ihr Verlauf von denen ohne Aerosol kaum zu unterscheiden ist. Die Kurven für den Aerosoltyp Urban vis 5 km liegen zwischen denen für die Aerosoltypen Urban vis 10 km und Urban vis 2 km.

Die Abnahme der Sichtweite durch Aerosole schwächt den Albedoeffekt ab, da durch die zusätzliche Extinktion ebenfalls die Intensität des reflektierten Lichts kleiner wird.

Typische Albeden für 440 nm sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Eine ausführliche grafische Darstellung findet sich in Anhang 5.4.

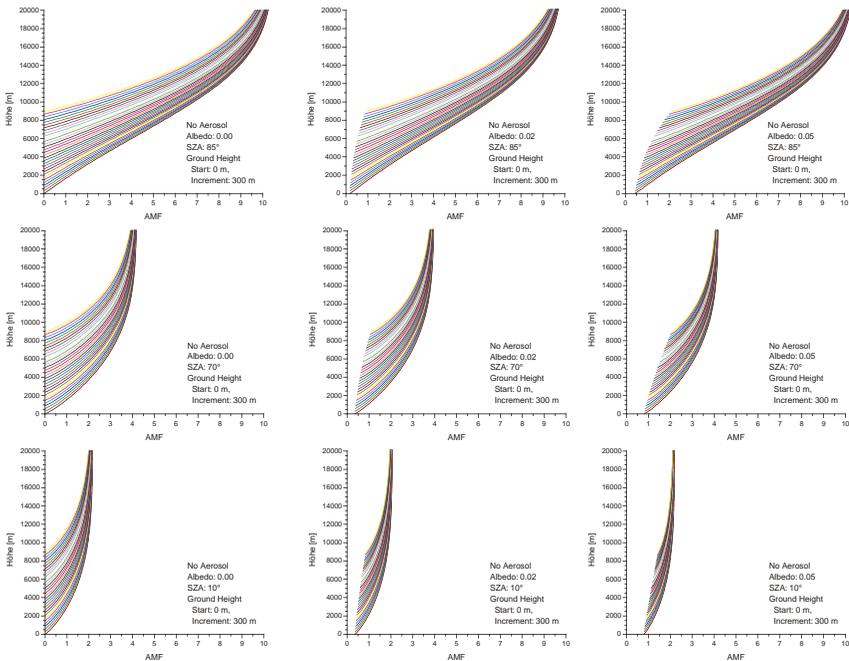


Abb. 5.11 Höhenabhängigkeit des AMF für verschiedene Bodenhöhen. Nach oben nimmt der SZA zu. Von links nach rechts steigt die Albedo. Für alle Rechnungen wurde kein Aerosol angenommen.

## 5.3.3 Einfluss der Orografie

Der Einfluss der Bodenhöhe wird in Abb. 5.11 gezeigt. Mit steigendem SZA nimmt auch hier die Empfindlichkeit in den höheren Schichten zu, da der relative Anteil des Lichtwegs durch diese Schichten anwächst.

Die Lichtintensität und damit auch die Messempfindlichkeit in einer Schicht steigen mit der Albedo der Atmosphäre unter dieser Schicht. Die Albedo der Atmosphäre unter dieser Schicht wiederum nimmt mit ihrer Mächtigkeit zu. Deswegen steigt der AMF bei gleicher absoluter Höhe üNN mit abnehmender Bodenhöhe an.

Die Albedo der Atmosphäre beruht auf Streuprozessen nach Mie und Rayleigh sowie auf der geometrischen Reflexion von Licht durch Aerosolteilchen. Der Unterschied der AMF gleicher Höhe verkleinert sich folgerichtig mit zunehmender Bodenalbedo, und verschwindet für kleine und mittlere SZA ab einer Albedo von 0.80 fast vollständig.

Der Anstieg des AMF mit der Höhe über der jeweiligen Bodenhöhe wächst mit der absoluten Bodenhöhe an, da die Lichtintensität ebenfalls mit der absoluten Höhe zunimmt. Der Einfluss der Albedo auf bodennahe Schichten nimmt auch mit der absoluten Bodenhöhe zu, da die Intensität des reflektierten Lichts bei gleicher Albedo mit der Intensität des einfallenden Lichts zunimmt.

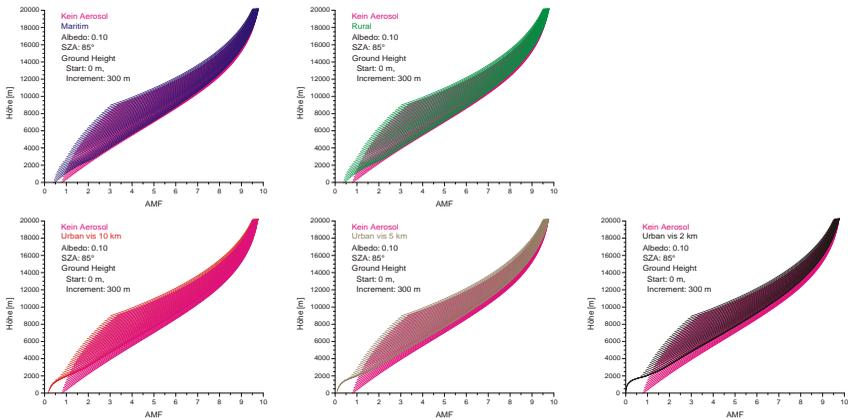


Abb. 5.12 Einfluss der Aerosolannahmen **kein Aerosol**, **Maritim**, **Ländlich**, **Urban vis 10 km**, **Urban vis 5 km** und **Urban vis 2 km** auf die Höhenabhängigkeit des AMF. Besonders stark wirken sich die stärker lichtabsorbierenden urbanen Aerosole auf die AMF in den unteren Schichten aus.

Abb. 5.12 zeigt, dass sich trotz der Implementierung von Aerosolen die AMF oberhalb von ungefähr 2 km üNN kaum ändern. Auch unterhalb dieser Höhe ist der Einfluss von ländlichen und maritimen Aerosol vergleichsweise gering.

Die urbanen Aerosole absorbieren mehr Licht als das ländliche und das maritime Aerosol. Deshalb ist auch ihr Einfluss auf die AMF besonders in den Schichten nahe der

Meereshöhe stark ausgeprägt. Es lässt sich erkennen, dass die Empfindlichkeit in diesem Bereich sehr stark von der Sichtweite abhängt.

Wie Abb. 5.13 zeigt, vergrößert sich der negative Einfluss der Aerosole auf die Messempfindlichkeit in bodennahen Schichten mit zunehmenden SZA und mit abnehmender Albedo.

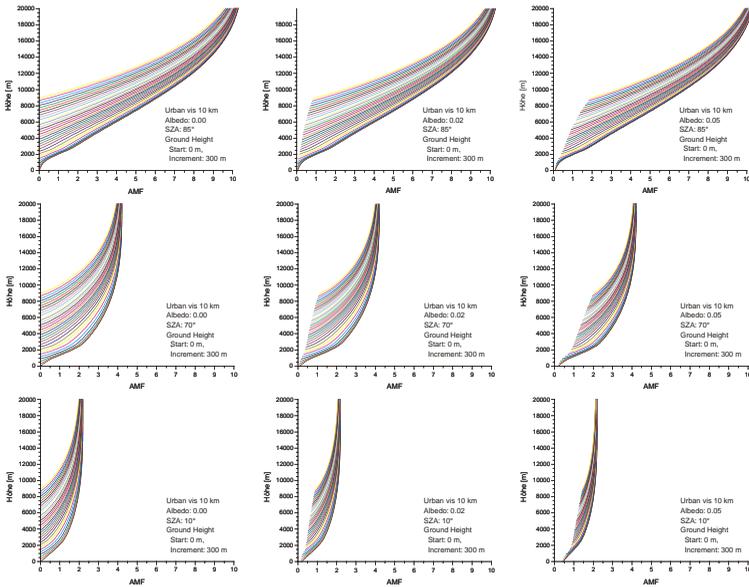


Abb. 5.13 Höhenabhängigkeit des AMF für verschiedene Bodenhöhen. Nach oben nimmt der SZA zu. Von links nach rechts steigt die Albedo. Für alle Rechnungen wurde ein urbanes Aerosol mit einer Sichtweite von 10 km angenommen.

Insgesamt wirken die Aerosole auf die AMF höherer Schichten wie eine Verminderung der Albeden. Die Vernachlässigung der Höhenabhängigkeit führt zu einer systematischen Unterschätzung des  $\text{NO}_2$  im Retrieval über hoch liegenden Gebieten, da stets ein zu großer AMF verwendet, und damit eine zu große Sensitivität angenommen wird. Eine ausführliche grafische Darstellung der Zusammenhänge findet sich in Anhang 5.4.

5.3.4 Einfluss des SZA auf das AMF-Profil

Abb. 5.14 und 5.16 zeigen die Höhenabhängigkeit des AMF für verschiedene SZA. Sie wird für verschiedene Albeden und für drei Aerosolszenarien mit unterschiedlichen Sichtweiten dargestellt. Dabei ist die Sichtweite  $R_s$  definiert als

$$R_s = \frac{3.9}{K_e} \quad (5.4)$$

wobei  $K_e$  der Extinktionskoeffizient ist [Koschmieder, 1924].

Die Aerosole werden für die Strahlungstransportrechnung als Block in den untersten 2 km der Atmosphäre implementiert.

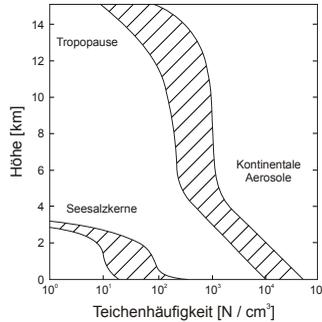


Abb. 5.15 Teilchenhäufigkeit als Funktion der Höhe. Links: Maritimes Aerosol. Rechts: Kontinentales Aerosol. Nach [Roedel, 2000].

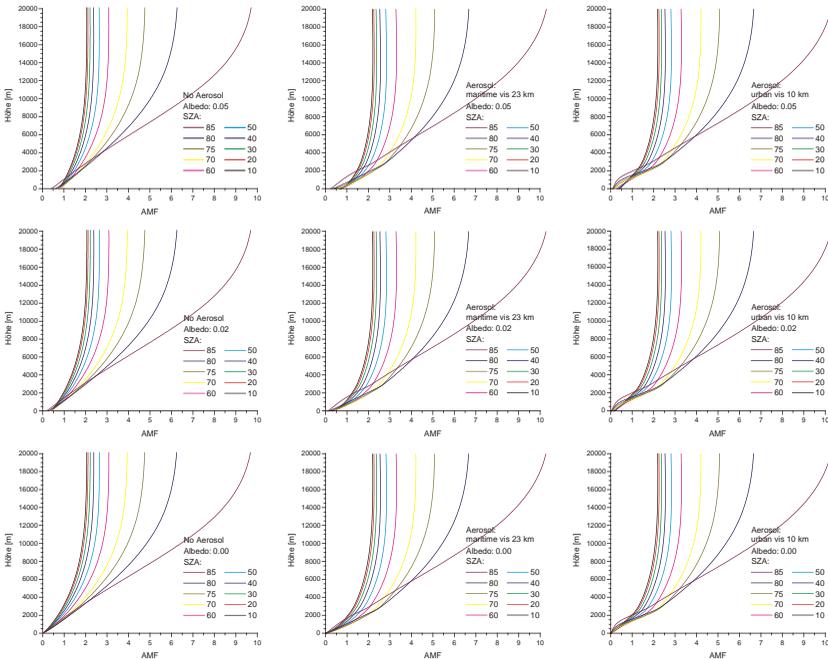


Abb. 5.14 Höhenabhängigkeit des AMF für verschiedene SZA. Nach oben nimmt die Albedo zu. Nach rechts nimmt die Sichtweite innerhalb der untersten 2 km ab (Aerosoltyp).

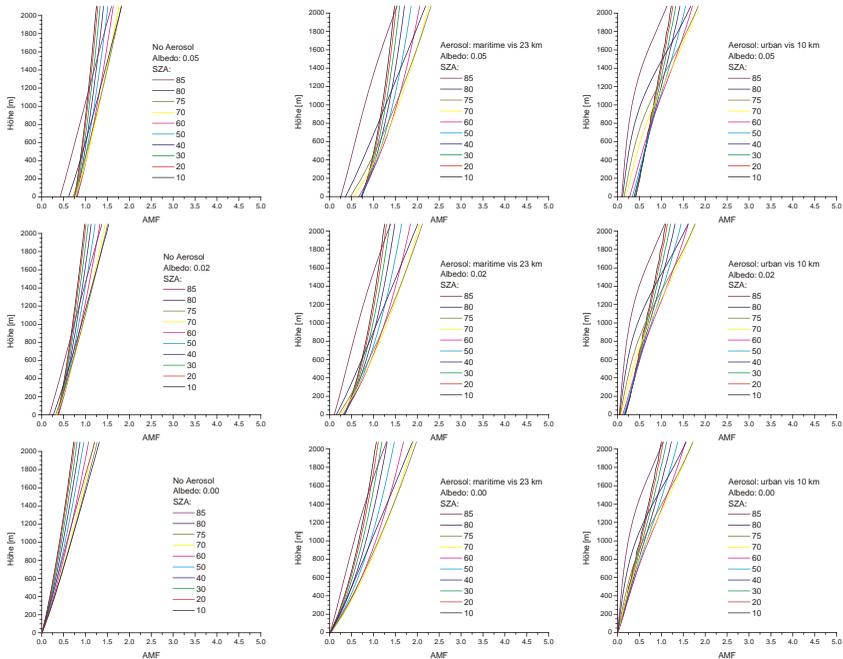


Abb. 5.16 Höhenabhängigkeit des AMF für verschiedene SZAs. Detaillierte Darstellung der untersten 2 km der Atmosphäre aus Abb. 5.14.

Deshalb ist ihr Einfluss auf höhere Schichten in diesen Modellrechnungen besonders bei kleinen und mittleren SZAs und kleinen Albeden gering. Die Implementierung der Aerosole ist für das maritime Aerosol zutreffend (Abb. 5.15), da die Dichte der Seesalzkerne oberhalb einiger hundert Meter schnell abnimmt und ab 3 km praktisch Null ist. Für kontinentale Aerosole wird bei dieser Behandlung ein Fehler gemacht, da ihre Teilchendichten erst ab einer Höhe von 5 km um ungefähr zwei Größenordnungen abnehmen und dann bis zur Tropopause annähernd konstant bleiben [Roedel, 2000].

Der AMF, und damit auch die Messempfindlichkeit, nehmen mit der Höhe zu. Für höhere Schichten nimmt der AMF ebenfalls mit dem SZAs zu. Diese Abhängigkeit beruht auf der Geometrie des Lichtwegs: Bei großen SZAs steigt der relative Anteil des Lichtwegs durch höhere Schichten der Atmosphäre an. Dadurch enthalten die Photonen auch mehr Informationen aus höheren Schichten als bei kleinerem SZAs.

Für die bodennahen Schichten ergibt sich ein ganz anderes Bild. Hier nimmt der AMF mit dem SZAs ab, weil die Extinktion entlang des Lichtwegs in Richtung Erdoberfläche mit der Teilchendichte zunimmt.

Mit der Albedo nimmt die Messempfindlichkeit, und damit die Abhängigkeit vom SZAs besonders in den unteren Schichten zu, da sie einen entscheidenden Einfluss auf die

Menge der rückgestreuten Photonen hat. Steigt sie an, nimmt auch der Anteil des Messsignals aus diesem Abschnitt der Atmosphäre am Gesamtsignal zu. Mit zunehmender optischer Dichte des Aerosols sinkt folgerichtig die Empfindlichkeit in diesen Schichten. Eine ausführliche grafische Darstellung findet sich in Anhang 5.3.



*Eine Intelligenz, die alle Kräfte wüsste, durch welche die Natur bewegt wird und die mit den verschiedenen Stellungen aller ihrer Teile in irgendeinem gegebenen Moment vertraut wäre – vorausgesetzt, sie wäre umfassend genug, um diese Daten der Analyse zu unterwerfen –, würde in ein und der selben Formel die Bewegung der größten Körper wie des leichtesten Atoms zusammenfassen. Nichts wäre für sie ungewiss; die Zukunft wie die Vergangenheit wären gegenwärtig vor ihren Augen.*

Pierre Simon Laplace, 1814

## 6 Verwendete Chemie- und Transportmodelle

Wie in Abschnitt 5 gezeigt wurde, ist die Messempfindlichkeit eine Funktion der Höhe und das Spurengas  $\text{NO}_2$  vertikal und zeitlich nicht homogen verteilt (Abb. 5.6). Deswegen ist ein Retrieval nur mit Kenntnis der jeweiligen relativen vertikalen Verteilung des Absorbers möglich. Sie ist aus der Messung nicht zugänglich, kann aber mit Hilfe von atmosphärischen Chemie- und Transportmodellen (CTM) abgeschätzt werden.

Dieser Abschnitt behandelt zunächst kurz die prinzipiellen Typen der CTM. In Abschnitt 6.1 wird die Funktionsweise des European Centre for Medium Range Weather Forecast (ECMWF) Klimamodell erläutert, dessen meteorologische Daten in den nachfolgend beschriebenen CTM verwendet werden.

In den Abschnitten 6.2 - 6.5 werden die Eckdaten der CTM MOZART2, IMAGES, TOMCAT und SLIMCAT aufgeführt. Aus den CTM MOZART2, IMAGES und TOMCAT werden Information über die relative vertikale Verteilung des  $\text{NO}_2$  in der Troposphäre entnommen. Sie bilden die Grundlage für die Berechnung der Block-AMF (Abschnitt 5.2). Das CTM SLIMCAT wird bei dieser Anwendung ausschließlich zur Modellierung der Verteilung des  $\text{NO}_2$  in der Stratosphäre verwendet. Auf diesen Daten basiert die Abschätzung des stratosphärischen Anteils der  $\text{NO}_2$ -Säule, die in Abschnitt 4.4.2 beschrieben ist.

Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Typen dieser Modelle. Zum einem die Eulerschen Modelle, bei denen die Atmosphäre für die Simulation mit einem dreidimensionalen Gitter in Voxel zerlegt wird. Für jedes Voxel werden zu Beginn der Simulation die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Parameter Druck, Temperatur und aktinischer Fluss als Zustandsgrößen festgelegt. Sie werden innerhalb der Zeitintervalle des Modells als konstant angesehen. Unter Berücksichtigung der Startbedingungen, der Emissionen, des atmosphärischen Transports durch Advektion und Diffusion und der chemischen Prozesse wird die Zusammensetzung und der Zustand aller Voxel nach Ablauf des Zeitintervalls berechnet. Die Ergebnisse dieser Bilanzierung werden als Parameter für den nächsten Simulationsschritt verwendet.

Bei den Lagrange-Modellen werden die Trajektorien einzelner Luftpakete und die damit verbundenen Änderungen der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Zustände ebenfalls für bestimmte Zeitintervalle bestimmt. Sie erfordern weniger Rechenaufwand als die Euler-Modelle.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich CT-Modelle verwendet, die auf der Lagrange-Methode basieren. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der räumlichen und

zeitlichen Auflösung, den Emissionskatastern sowie in der Anzahl der berücksichtigten chemischen Verbindungen und der Parametrisierung der chemischen Reaktionen.

Die Emissionskataster basieren auf Abschätzungen und Feldmessungen. Sie beschreiben die Emissionen in Abhängigkeit von Ort, Zeit und ggf. der Höhe.

Für die Simulation der berücksichtigten chemischen Reaktionen werden ihre Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der Temperatur aus Tabellen entnommen. Die kinetischen Daten sind aus Laborexperimenten zugänglich.

Die verwendeten CT-Modelle werden offline betrieben d. h. die Windfelder, die für die Simulation des atmosphärischen Transports verwendet werden sowie die meteorologischen Parameter wie Druck, Temperatur, Luftfeuchte und aktinischer Fluss werden aus einem Allgemeinen Zirkulationsmodell (GCM) entnommen um Rechenzeit zu sparen. Allgemeine Zirkulationsmodelle stellen den Charakter der Klimakomponenten Ozean und Atmosphäre vollständig dreidimensional dar. Für die Simulationen im Rahmen dieser Arbeit wurde als GCM für alle CTM das ECMWF (European Centre for Medium Range Weather Forecast) -Modell verwendet.

## 6.1 ECMWF

Das ECMWF Vorhersagesystem besteht aus drei Teilen: Einem Allgemeinen Zirkulationsmodell, das mit einem Meereswellenmodell gekoppelt ist, einem Datenassimilierungssystem und einem Vorhersagesystem. Es wird mit der horizontalen Auflösung T511 (ca. 40 km), einer vertikalen Auflösung von 60 Schichten, von denen 10 die planetare Grenzschicht (PBL) beschreiben, und einer zeitlichen Auflösung von 6 h betrieben.

Der Zustand des Modells wird kontrolliert durch das allgemeine Gasgesetz, mit dem der Zusammenhang von Druck, Dichte und Temperatur beschrieben wird, und der hydrostatischen Gleichung, die den Zusammenhang zwischen der Dichte der Luft und der Abnahme des Drucks mit der Höhe beschreibt.

Der Massenerhalt bestimmt die vertikale Geschwindigkeit und die Änderung des Oberflächendrucks.

Die Bewegungsgleichung beschreibt wie sich der Impuls eines Luftpakets auf Grund von Druckgradienten und Coriolis-Kraft ändert. Sie umfasst auch die Auswirkungen von Turbulenzen sowie die Brechung von Gravitationswellen.

Die thermodynamische Gleichung beschreibt die Temperaturänderungen eines Luftpakets infolge adiabatischen Auf- und Abstiegs. Dabei werden auch Phasenumwandlungsenthalpien, Strahlungsbilanz und turbulenter Transport berücksichtigt.

Für die Erhaltungsgleichung der Feuchtigkeit wird angenommen, dass nur Prozesse wie Niederschlag, Kondensation und Verdampfen von Regen oder Wolken die absolute Luftfeuchtigkeit eines Luftpakets ändert. Dabei werden Phasenumwandlungsenthalpien, Strahlungs- und Reibungsprozesse sowie Turbulenzen wegen ihrer kleinen Skale statistisch behandelt.

Die Fehler, mit denen die Vorhersagen eines Modells behaftet sind, lassen sich stets

auf Fehler in der Beschreibung des Anfangszustands und auf Fehler im Modell zurück führen. Durch die Technik der Datenassimilation wird verhindert, dass diese Fehler durch Fortpflanzung anwachsen, da das Modell ständig mit Messdaten gekoppelt wird: Die Analyse des Zustandes der Atmosphäre zu einem bestimmten Zeitpunkt wird als Startzustand für die zeitliche Extrapolation des Modells verwendet. Diese Prognose stellt eine erste Näherung, eine Abschätzung des Zustandes der Atmosphäre dar, die auf Messdaten und den Eigenschaften des Modells beruht. Diese Abschätzung wird nun mit den aktuellen Daten des Prognosezeitpunkts verglichen. Für Punkte, für die Messdaten zur Verfügung stehen, werden die Modelldaten durch eine Mittelung aus Messdaten und Modelldaten (Analyseschritt) ersetzt. Für alle anderen Punkte gehen die Modelldaten in die gültige Analyse ein, die als Startzustand für das nächste Zeitintervall des Modells verwendet wird.

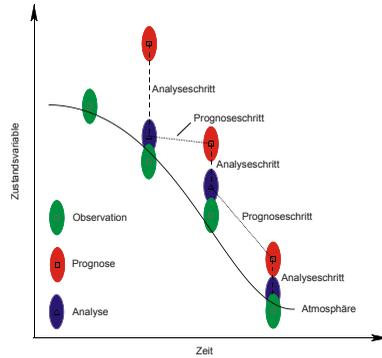


Abb.6.1 Schema der Datenassimilation. Aus der Prognose und der Observation wird im Analyseschritt die Analyse erstellt, die die Grundlage für die nächste Prognose ist.

Durch die Assimilation findet das quantitative Wissen über den Zusammenhang zwischen zeitlichen und räumlichen Strukturen atmosphärischer Prozesse, das dem Gleichungssystem des Modells zugrunde liegt, Eingang in die Analyse.

## 6.2 MOZART2

Das globale Chemie-Transportmodell MOZART2 (Model for OZone And Related chemical Tracers) ist am National Center of Atmospheric Research in Boulder, Colorado, General Fluid Dynamics Laboratory, Princeton, New Jersey und am Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg entwickelt worden [Brasseur *et al.*, 1998; Hauglustaine *et al.*, 1998; Horowitz *et al.*, 2003]. In der hier verwendeten Version simuliert es die globale Verteilung von 56 chemische Verbindungen mit der spektralen Auflösung T42, was einer Gitterweite von ungefähr  $2.8125^\circ \times 2.8125^\circ$ , also  $128 \times 64$  Punkten (Länge  $\times$  Breite) entspricht. Die Atmosphäre wird in 32 vertikale Schichten unterteilt. Sie reichen vom Boden bis zu einer Höhe, die einem Druck von 3 hPa entspricht.

Die Troposphäre wird, je nach Tropopausenhöhe, in zehn bis 16 Schichten simuliert. Auf die PBL entfallen dabei ungefähr vier Schichten.

Der Zeitschritt für die Konzentrationsberechnung und die chemischen Reaktionen beträgt 20 min, der für die offline-Kopplung mit dem meteorologischen Modell ECMWF 3 h.

Für die Simulation der Chemie werden 107 Gasphasenreaktionen, fünf heterogene und 28 photolytische Reaktionen zwischen 56 Verbindungen berücksichtigt. Das Chemie-Modell ist auf die Beschreibung von Photoxidantien und Ozonvorläufersubstanzen ausgerichtet.

Für die Bestimmung der Form der troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Profile wurden gesonderte Rechnungen vorgenommen, bei denen der Modellzustand immer für 10:30 Uhr lokale Zeit, der äquatorialen Überflugszeit von ERS-2, bestimmt wurde. Da die Handhabung eines regelmäßigen Gitters einfacher ist, wurden die Modelldaten mit dem Programm *regridMozart* (Anhang 1.13) mit der Spline-Methode auf die Mittelpunkte eines äquidistantes Gitter mit einer Maschenweite von  $2.8125^\circ \times 2.8125^\circ$  zweidimensional interpoliert.

### 6.3 IMAGES

IMAGES (Intermediate Model for the Annual and Global Evolution of Chemical Species) war das Vorläufermodell von MOZART2 [Müller und Brasseur, 1995; Pham *et al.*, 1995; Granier *et al.*, 1996, 1999, 2000a, 2000b]. Es ist ihm in vielerlei Hinsicht ähnlich. Es hat eine geringere räumliche Auflösung mit einem Gitter von  $5^\circ \times 5^\circ$  ( $72 \times 35$  Punkte, Länge  $\times$  Breite) auf 25 Ebenen. Auch die zeitliche Auflösung ist mit einem Intervall von 6 h über eine Größenordnung geringer.

Für die Simulation der Chemie werden 125 verschiedene Reaktionen zwischen 41 Verbindungen berücksichtigt.

Im Rahmen der Arbeit wurden nur Monatsmittelwerte verwendet.

Die Modelldaten werden von dem Programm *imagesToNCDF* (Anhang 1.8) zur Bestimmung von Block-AMF für das Programm *readModel* (Anhang 1.12) aufbereitet.

Die Definition der Tropopausenhöhe bei IMAGES ist speziell zwischen  $-40^\circ$  und  $40^\circ$  geografischer Breite problematisch. Wie Abb. 25.4 in Anhang 12 zeigt, umfasst die troposphärische  $\text{NO}_2$ -Säule auch stratosphärisches  $\text{NO}_2$ .

### 6.4 TOMCAT

TOMCAT ist ein globales troposphärisches 3D-Chemie- und Transportmodell, das off-line mit einem GCM gekoppelt wird. Es wurde zunächst bei Meteo-France in Toulouse etabliert. Mittlerweile wird es in Zusammenarbeit der University of Leeds, UK und der Cambridge University, UK weiterentwickelt. Es diente ursprünglich der Simulation der Stratosphäre, ist aber mittlerweile für die Simulation der Troposphäre parametrisiert worden. Die räumliche Auflösung von  $2.815^\circ \times 2.815^\circ$  mit 31 Schichten entspricht der von MOZART2, die zeitliche Auflösung von 15 Minuten mit entsprechender Ankopplung des GCM ist höher.

Der Umfang der berücksichtigten reaktiven Verbindungen liegt mit 51 zahlenmäßig im Bereich von MOZART2 und IMAGES, was auch für die Anzahl der modellierten Reaktionen gilt. Auch werden in TOMCAT heterogene Reaktionen auf festen und flüssigen

Aerosolen simuliert. Allerdings wird in TOMCAT im Gegensatz zu MOZART und IMAGES die Chemie der Isoprene vollständig vernachlässigt.

Die Modelldaten werden von dem Programm tomcatToNCDF (Anhang 1.14) zur Bestimmung von Block-AMF für das Programm readModel (Anhang 1.12) aufbereitet.

## 6.5 SLIMCAT

Die Daten des SLIMCAT-Modells werden zur Abschätzung des stratosphärischen Anteils der Gesamtsäule verwendet (Abb. 4.8). Sie haben keinen Einfluss auf die AMF.

Das SLIMCAT-Modell [Chipperfield, 1999] ist in großen Teilen identisch mit dem TOMCAT-Modell, zu dem es parallel entwickelt wurde. Es dient, in Ergänzung zu Tomcat, der Simulation der chemischen Zusammensetzung der Stratosphäre. Es handelt sich um ein globales stratosphärisches 3D-Chemie- und Transportmodell, das off-line mit ECMWF-Daten gekoppelt wird. Seine Auflösung beträgt in der hier verwendeten Version  $5^\circ \times 7.5^\circ$ , also  $72 \times 24$  Punkte in 18 Schichten.

Der chemische Modellanteil ist fast vollständig so parametrisiert wie der von TOMCAT.



*Begreiflich ist jedes Besondere, das sich auf irgendeine Weise anwenden lässt.  
Auf diese Weise kann das Unbegreifliche nützlich werden.  
Johann Wolfgang von Goethe, 1749-1832*

## 7 Implementierung des Block-AMF

Der Retrieval-Prozess von  $\text{NO}_2$  ist schematisch in Abb. 4.8 dargestellt. Wie schon in Abschnitt 5 gesagt, führt die Verwendung eines einheitlichen AMF teilweise zu großen Fehlern im Retrieval. Besonders betroffen ist das Retrieval für Messungen, die bei großem Sonnenzenitwinkel (SZA) für Gebiete durchgeführt wurden, da deren  $\text{NO}_2$ -Profile ein Maximum in bodennahen Schichten aufweisen (Abschnitt 5.2). Das Retrieval lässt sich deswegen durch die Verwendung von für jeden Ort und Zeitpunkt individuell bestimmter AMF substanziell verbessern. Die Bestimmung individueller AMF kann durch die Modellierung des Strahlungstransports (RT) mit dem RT-Modell SCIATRAN [Rozanov *et al.*, 1999] unter Berücksichtigung von Randbedingungen wie Aerosoltyp, Albedo, Orografie und SZA erfolgen. In der Praxis ist diese Methode jedoch zu rechenzeitintensiv. Sie wird deshalb durch das Näherungsverfahren der Block-AMF ersetzt. Dieses Näherungsverfahren basiert auf der Annahme einer bezüglich des Absorbers optisch dünnen Atmosphäre, die es rechtfertigt den RT innerhalb einer Schicht unabhängig vom RT in der restlichen Atmosphäre zu betrachten.

Die Bestimmung des Block-AMF beruht auf der Verwendung tabellierter Level-AMF ( $\text{AMF}_i$ ) für jede einzelne Schicht  $i$ , die im Voraus mit dem RT-Modell SCIATRAN unter Berücksichtigung bestimmter Randbedingungen erfolgt. Für die Bestimmung des Block-AMF nach Gl. (5.2) muss neben den  $\text{AMF}_i$  auch die relative Höhenverteilung des  $\text{NO}_2$ , also die Form seines Höhenprofils bekannt sein. Diese Information, die aus der Messung des GOME Instruments selbst nicht zugänglich ist, kann aus geeigneten Chemie- und Transportmodellen (Abschnitt 6) abgeleitet werden.

Die  $\text{AMF}_i$  werden nach den Randbedingungen des jeweiligen Szenarios ausgewählt, für das der Block-AMF bestimmt werden soll.

Die Implementierung der Block-AMF-Methode erfolgte unter Berücksichtigung des am IUP Bremen verwendeten Retrievalverfahrens. Sie ersetzt den bisher verwendeten Einheits-AMF. Datentechnisch zerfällt die Implementierung in mehrere Schritte:

Für die Erstellung der Datenbank des Schicht-AMF, die in Abschnitt 7.1 beschrieben wird, waren für alle Kombinationen der diskreten Werte der berücksichtigten Einflussgrößen 1161800 Simulationen des RT notwendig. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind die Schicht-AMF. Sie sind auf 11680 Dateien im ASCII-Format verteilt. Das Format dieser Dateien ist in Anhang 3.2 dargestellt. Die Schicht-AMF werden aus diesen Dateien von dem Programm levelAMFToNetCDF zu einer Datei im netCDF-Format [Ballard, 2001] (Anhang 1.11) zusammengefasst. Der in das ASCII-Format konvertierte Kopf der Datei findet sich in Anhang 3.3. In ihm ist die Definition der Dimension und Variablen dargelegt, durch die diese Datenbank strukturiert ist.

Der nächste Schritt ist die Berechnung der Block-AMF-Karten für jeden einzelnen Messtag und für alle diskreten Werte des SZA. Sie werden von dem Programm readMo-

del (Anhang 1.12) im Betriebsmodus 'blockAMF' erzeugt (Abschnitt 7.3). In readModel werden dafür Informationen über die relative vertikale Verteilung des  $\text{NO}_2$  aus den Daten des zugrunde gelegten CTM (Abschnitt 6), und die Werte der Einflussgrößen Aerosoltyp, Albedo und Bodenhöhe verwendet, die den Datenbanken dieser Einflussgrößen (Abschnitt 7.2) entnommen werden.

Die Messung der Absorption durch das atmosphärische  $\text{NO}_2$  wird nach dem DOAS-Prinzip (Abschnitt 4.2) ausgewertet. Das Ergebnis ist die Anzahl aller  $\text{NO}_2$ -Moleküle entlang des gewichteten mittleren Lichtwegs, die schräge Säule. Subtraktion des stratosphärischen Anteils nach einer der in Abschnitt 4.4 aufgeführten Methoden führt zur schrägen troposphärischen Säule. Sie lässt sich unter Verwendung eines Luftmassenfaktors (AMF) (Abschnitt 4.5) in eine vertikale Säule (VC) konvertieren. Die VC ist die auf die Fläche  $1 \text{ cm}^2$  normierte Anzahl an  $\text{NO}_2$ -Molekülen innerhalb der vertikalen Luftsäule am Ort der Messung.

Die Konvertierung unter Verwendung der Block-AMF-Karten, deren Format in Anhang 3.1 erläutert wird, sowie die Interpolation des Block-AMF gemäß des SZA der jeweiligen Messung wird durch das Programm PGlobal vorgenommen. PGlobal wird im Rahmen der Arbeit zum Einlesen schräger  $\text{NO}_2$ -Säulen, zur Subtraktion des stratosphärischen Anteils nach der Referenzsektor-Methode mit und ohne CTM und zur Konvertierung der  $\text{SC}_{\text{Trop}}$  in die  $\text{VC}_{\text{Trop}}$  eingesetzt. Darüber hinaus wurde es zur Erzeugung aller Abbildungen dieser Arbeit verwendet, die Projektionen von Daten auf die Weltkarte zum Inhalt haben.

In Abschnitt 7.1 wird die Architektur und die Berechnung der  $\text{AMF}_i$ -Datenbank erläutert. Ihr Datenraum wird durch die Dimensionen Aerosol, Albedo, Orografie und SZA aufgespannt. Die diskreten Werte dieser Größen sind in den Abschnitten 7.1.1 - 7.1.4 aufgeführt.

In den Abschnitten 7.1.5 und 7.1.6 wird erläutert, warum die Größen Volumenmischungsverhältnis und Wolkenbedeckung nicht als Dimensionen der  $\text{AMF}_i$ -Datenbank berücksichtigt wurden.

Der Block-AMF wird entsprechend den Randbedingungen für den jeweiligen Ort und Zeitpunkt auf Basis der Daten der  $\text{AMF}_i$ -Datenbank bestimmt. Die Größen der Dimensionen, die diesen Randbedingungen entsprechen, werden den Datenbanken für den Aerosol-Typ, der Albedo und der Orografie (Abschnitt 7.2.1 - 7.2.3) entnommen.

In Abschnitt 7.3 wird die Erzeugung des Block-AMF auf Basis der Einflussgrößen erläutert, Abschnitt 7.4 liefert eine Übersicht der bisherigen Implementierungen zur Bestimmung des AMF.

## 7.1 Datenbank der Level-AMF

Um die  $\text{AMF}_i$  mit SCIATRAN zu berechnen, werden mit dem Programm levelAMF atmosphärische Profile des Spurengases erzeugt, in denen jeweils nur die Schicht das Spurengas enthält, für die der  $\text{AMF}_i$  berechnet wird. In diesen Profilen ist die Atmosphäre bis zu einer Höhe von 20000 m in Schichten von 100 m Dicke eingeteilt, zwischen 20000 m

und der Atmosphärenoberkante bei 100000 m nimmt die Schichtdicke in zehn Schritten exponentiell zu. Diese Einteilung führt zu einer ausreichenden Höhen-Auflösung innerhalb der Troposphäre und hält den Rechenaufwand für die darüber liegenden Schichten klein. Auf Änderungen der Schichtdicke im Profil reagiert SCIATRAN mit Sprüngen im Profil der  $AMF_i$ . Sie werden durch die exponentielle Zunahme der Schichtdicke im Bereich der Stratosphäre sehr klein gehalten.

Da die Lichtintensität in einer Schicht, und damit auch die Messempfindlichkeit, nicht nur von der Höhe in der Atmosphäre abhängt, sondern auch von der Albedo der darunter liegenden Schichten, wird für jede Bodenhöhe ein eigener Satz von Profilen erzeugt.

Die RT-Rechnungen wird für alle möglichen Kombinationen der Einflussgrößen Aerosoltyp, Albedo, atmosphärische Schicht, Bodenhöhe und SZA durchgeführt.

Neben den Profilen erzeugt das Programm levelAMF auch die Batch-Dateien, die zur Steuerung der RT-Rechnungen mit SCIATRAN unter Verwendung der Level-AMF-Profile nötig sind. Diese Steuerungsdateien legen auch die jeweiligen Rahmenbedingungen, also Aerosoltyp und Albedo fest. Die jeweilige Bodenhöhe wird durch die Profile festgelegt. Die Berechnung wird für alle Werte des SZA gesondert ausgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Steuerung des Programms findet sich in Anhang 1.9, eine Darstellung des Datenflusses in Anhang 2.

Die Berechnung der Level-AMF wurde für die Kombination aller in den Abschnitten 7.1.1 -7.1.4 aufgeführten Größen ausgeführt. Dies entspricht einer Anzahl von 11618100 RT-Rechnungen.

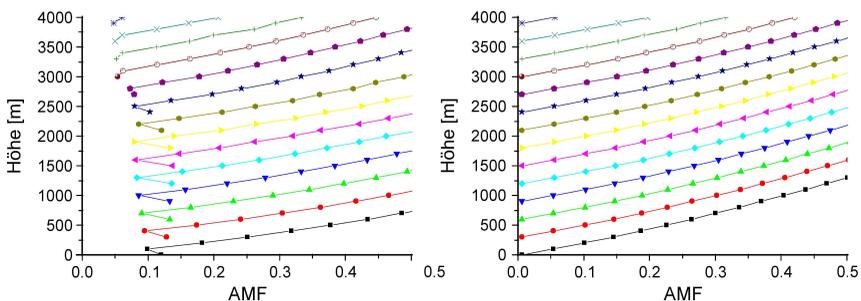


Abb. 7.1 Luftmassenfaktoren der Schichten in Abhängigkeit von der Höhe und der Bodenhöhe. Links: Werte der SCIATRAN-Rechnungen. Rechts: Die Werte der untersten Schicht sind durch lineare Extrapolation aus den Werten der beiden folgenden Schichten korrigiert.

Die Ergebnisse der RT-Rechnungen werden von dem Programm levelAmfToNCDF in einer Datenbank zusammengefasst. Die level-AMF der jeweils untersten Schicht wird aus den level-AMF der beiden darüber liegenden Schichten linear extrapoliert, da die Ergebnisse von SCIATRAN für diese Schichten offensichtlich nicht in den Verlauf der Daten für die übrigen Schichten passt (Abb. 7.1). Eine Übersicht über die Funktion des Programms findet sich in Anhang 1.9.

### 7.1.1 Aerosol

Die  $AMF_i$  wurden für sechs verschiedene lowtran-Aerosolszenarien berechnet:

- no\_aer                      kein Aerosol
- low\_aer\_win\_mar        maritimes Aerosol, Winter/Herbst, Sichtweite: 23 km
- low\_aer\_win\_rur        ländliches Aerosol, Winter/Herbst, Sichtweite: 23 km
- low\_aer\_win\_urb\_2     urbanes Aerosol, Winter/Herbst, Sichtweite: 2 km
- low\_aer\_win\_urb\_5     urbanes Aerosol, Winter/Herbst, Sichtweite: 5 km
- low\_aer\_win\_urb\_10    urbanes Aerosol, Winter/Herbst, Sichtweite: 10 km

Die Strahlungstransportrechnung ohne Aerosol wurde zur Kontrolle durchgeführt. Für die Berechnungen der  $AMF$  über den Ozeanen und abgelegenen kontinentalen Gebieten wurden das maritime bzw. das ländliche Aerosol verwendet. Das urbane Aerosol mit der eher zu großen Sichtweite von 10 km wurde universell für anthropogene Quellgebiete verwendet, um einer Überschätzung der Konzentrationen der Säulen durch unangemessen kleine  $AMF$  vorzubeugen. Die urbanen Aerosole mit den Sichtweiten 2 km und 5 km wurden zu Studienzwecken in die Strahlungstransportrechnungen eingesetzt.

### 7.1.2 Albedo

Wie Abb. 5.9 zeigt, hat die Albedo in bodennahen Schichten einen großen Einfluss auf den  $AMF_i$ . Daher wurden die  $AMF_i$  für jeweils 13 Albeden berechnet: 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 und 1.00.

### 7.1.3 Orografie

Die Albedo der Atmosphäre unterhalb einer Schicht hängt auch von ihrer Mächtigkeit ab. Da diese Albedo einen Beitrag zur Lichtintensität leistet, wurden die  $AMF_i$  für 91 Bodenhöhen im Bereich von 0 - 9000 m üNN in 100 m Intervallen bestimmt. Dabei sind alle Schichten der Atmosphäre gesondert zu berechnen. Ihre Anzahl beträgt im Mittel 165.5.

### 7.1.4 SZA

Der Strahlungstransport ist stark vom Sonnenzenitwinkel abhängig. Deswegen wurden die  $AMF_i$  für jeweils 10 SZA mit den Werten 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 75°, 80° und 85° berechnet. PGlobal bestimmt durch lineare Interpolation den  $AMF_i$ , der dem SZA der jeweiligen GOME-Messung entspricht. Eine Übersicht der globalen Verteilung von Monatsmittelwerten findet sich in Abb. 8.4.

### 7.1.5 Volumenmischungsverhältnis

Die  $AMF_i$  können für alle Spurengas-Konzentrationen eingesetzt werden, da bei einer bezüglich des Absorbers optisch dünnen Atmosphäre der AMF nicht von der Konzentration abhängt. In Abschnitt 5.2.1 wird gezeigt, dass die Variation des  $VMR_{NO_2}$  in einem Bereich von  $10^{-4}$ - $10^{-10}$  zu  $AMF_i$  führt, die bis auf Abweichungen in der letzten Dezimale gleich sind.

### 7.1.6 Wolkenbedeckung

Wolken beeinflussen den Strahlungstransport auf zweifache Weise (Abb. 4.5): Zum einen trägt das Spurengas unterhalb der Wolke nichts zum Signal bei, und zum anderen steigt die Messempfindlichkeit in den Schichten über der Wolke aufgrund der Wolkenalbedo an.

Für die Bestimmung des Einflusses der Bewölkung auf die Messung müssen Albedo der Wolke, die Höhe der Wolkenoberkante sowie der Wolkenbedeckungsgrad bekannt sein. Mit dem Fast Retrieval Scheme for Clouds from the Oxygen A band (FRESCO) [Koelemeijer *et al.*, 2001] lassen sich Wolkenbedeckungsgrad und der Druck an der Wolkenoberkante aus spektralen Messungen mit dem GOME Instrument bestimmen. FRESCO nutzt dazu drei 1 nm breite Abschnitte der Sauerstoff-A-Bande (758-775 nm), bei 758 nm (keine Absorption), 761 nm (starke Absorption) und 765 nm (mittlere Absorption) sowie die Reflektivität außerhalb der A-Bande.

Die Reflektivität außerhalb der A-Bande hängt fast ausschließlich vom Wolkenbedeckungsgrad, der Albedo der Wolken sowie von der Oberflächenalbedo ab. Aus der Näherung eines synthetischen Spektrums an das gemessene Spektrum wird nach der Methode der kleinsten Quadrate der Wolkenbedeckungsgrad ermittelt. Für die Albedo der Wolken wird ein fester Wert von 0.8 angenommen.

Da die Intensitäten in der A-Bande im Gegensatz zu denen außerhalb der A-Bande vor allen Dingen von der Höhe der Wolkenoberkante abhängen, lassen sich aus ihnen der Druck an der Wolkenoberkante bestimmen. Dabei sind die gefundenen Werte recht unabhängig von der Albedo der Wolken.

Weil das  $NO_2$  unter den Wolken keinen Beitrag zum Messsignal liefert, muss sein Anteil aus der  $NO_2$ -Konzentration über der Wolke unter Verwendung des Modell-Profiles bestimmt werden. Da sich fast das gesamte  $NO_2$  in der atmosphärischen Grenzschicht befindet (Abb. 5.6), wird mit zunehmender Wolkenbedeckung die Messung durch das Modell ersetzt. Darüber hinaus führen kleine Fehler in der Bestimmung der Höhe der Wolkenoberkante, der Albedo der Wolke sowie des Wolkenbedeckungsgrad selbst bei der Annahme des richtigen Profils zu erheblichen Fehlern bei der Gesamt-Säule. Zu diesem Fehler liefert auch die erhöhte Messempfindlichkeit über der Wolke einen Beitrag, da die Genauigkeit mit der sie bestimmt werden kann, von der Genauigkeit abhängt, mit der die Albedo der Wolke bestimmt werden kann.

Deshalb wurde der Einfluss der Wolken auf den AMF bisher nicht implementiert. Vielmehr werden Pixel mit einem Wolkenbedeckungsgrad von über 30% vom Retrieval

ausgeschlossen. Der Wolkenbedeckungsgrad wird wahlweise mit FRESCO oder mit dem Initial Cloud Fitting Algorithm (ICFA) [Kuze und Chance, 1994] bestimmt.

ICFA nutzt die ISCCP-Datenbank [Rossow und Garder, 1993] der Monatsmittelwerte der Höhe der Wolkenoberkante. In diese Klimatologie fließen die Wolkenmessungen der Satelliten MeteoSat, GMS, GOES und NOAA zwischen Juli 1983 und Juni 1991 ein. Auch wenn der Monatsmittelwert mit guter Genauigkeit bestimmt wurde, ist es doch wahrscheinlich, dass erhebliche Abweichungen zu der Bewölkungssituation während der aktuellen Messung auftreten [Tuinder *et al.*, 2004].

## 7.2 Datenbanken der Einflussgrößen

Die Größen, welche die Bestimmung des Block-AMF beeinflussen, werden bezüglich Zeit und Ort aus entsprechenden Datenbanken extrahiert. Nach ihnen erfolgt die Auswahl der entsprechenden  $AMF_i$  bei der Berechnung der Block-AMF in dem Programm readModel (Anhang 1.12).

### 7.2.1 Aerosol

Aus der Orografie-Karte zur Auswahl der Bodenhöhe erzeugt das Programm createAerosolMap eine See-Landmaske. Höhen von Null und kleiner werden als See interpretiert.

Mit dem Programm gridMath (Anhang 1.7) wird ein  $CO_2$ -Emissionskataster aus der Datenbank EDGAR 3.2 des RIVM [Olivier und Berndowski, 2001] auf die Modellauflösung durch Rebinning interpoliert. Ab einem Schwellwert von 1 Tg  $CO_2/a$  (1995) wird ein urbanes Aerosol angenommen, und der jeweilige Gitterpunkt entsprechend markiert.

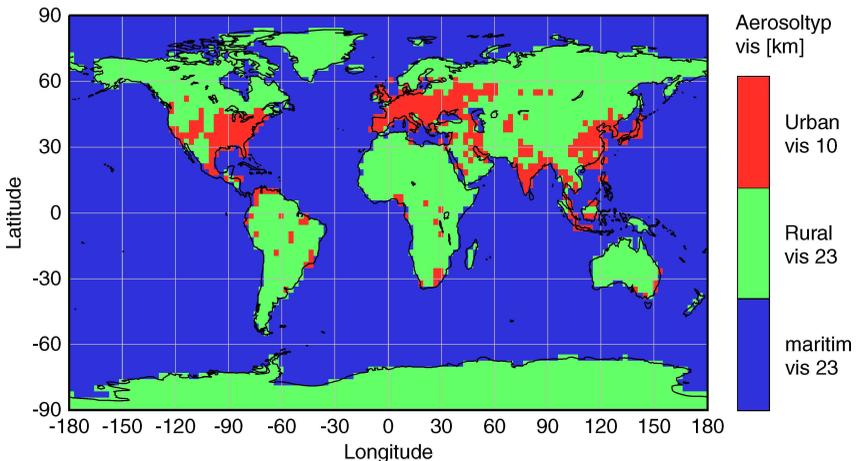


Abb.7.2 Karte der zugrunde gelegten Aerosolszenarien.

Beide Karten werden mit gridMath zu einer Aerosol-Karte vereinigt, welche die räumliche Auflösung des jeweils verwendeten Modells hat.

Zu Testzwecken wurden Karten mit global einheitlichem Aerosol-Typ sowie Karten mit regional unterschiedlich dichten urbanen Aerosolen erzeugt.

Die Aerosol-Karten sind im ASCII-Format gespeichert.

### 7.2.2 Albedo

Die Albedo an den Orten der Modellgitterpunkte wird mit der auf Modellauflösung reduzierten Albedo-Datenbank des KNMI bestimmt [Koelemeijer *et al.*, 2003]. Die Datenbank des KNMI enthält die Minimalwerte Lambert-äquivalenten Reflektivität (MLER) für elf 1 nm breite Wellenlängen-Intervalle mit einem Zentrum bei 335.0, 380.0, 416.0, 440.0, 463.0, 494.5, 555.0, 610.0, 670.0, 758.0 und 772.0 nm.

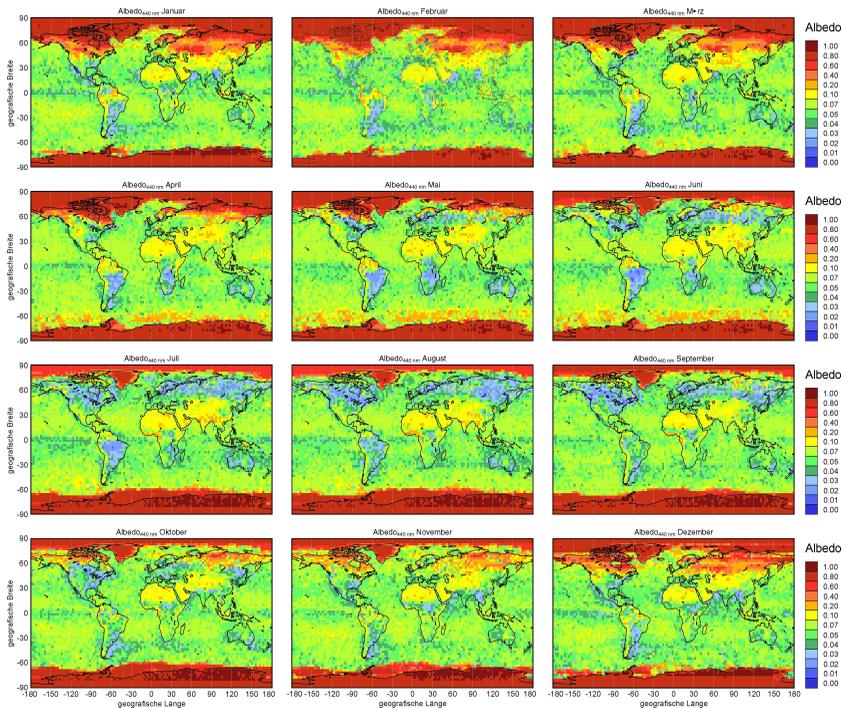


Abb. 7.3 Monatsmittelwerte der Albedo aus GOME-Daten im Zeitraum 27. 06. 1995 - 13. 12. 2000 reduziert auf die Auflösung von MOZART2. Die Abbildungen basieren auf der Albedo-Datenbank des KNMI [Koelemeijer *et al.*, 2003].

Die Lambert-äquivalenten Reflektivitäten (LER) sind aus GOME-Daten unter Verwendung des Strahlungstransportmodells Doubling-Adding (KNMI) abgeleitet. Das RT-Modell berücksichtigt in einer Atmosphäre, die nach unten durch eine Lambertsche Oberfläche begrenzt wird, die Rayleigh-Streuung und Ozonabsorption.

Für jedes GOME-Pixel und jede Wellenlänge wird die Albedo durch das RT-Modell Doubling-Adding aus der Reflektivität der Oberseite der Atmosphäre bestimmt. Dabei wurden die entsprechenden GOME-Daten aus dem Zeitraum von 27. 06. 1995 - 13. 12. 2000 berücksichtigt.

Die LER-Daten sind monatlich in Gitterzellen von  $1^\circ \times 1^\circ$  zusammengefasst. Die MLER wurde dann aus der minimalen LER jeder Gitterzelle für jeden Monat festgelegt. Dabei wurde eine Korrektur für fehlende Daten oder Wolken im Messpixel vorgenommen. Die Bestimmung des Minimums für alle Wellenlängen erfolgt bei 670 nm, damit die MLER-Werte verschiedener Wellenlängen aus den selben GOME-Spektren stammen.

Aus dieser Datenbank werden mit dem Programm albedoToNCDF (Anhang 1.1) monatliche Albedo-Karten für die Wellenlänge 440 nm extrahiert und mit zweidimensionaler Akima-Interpolation der räumlichen Auflösung des jeweiligen Modells angepasst.

Die resultierende Albedo-Datenbank ist im netCDF-Format gespeichert.

### 7.2.3 Orografie

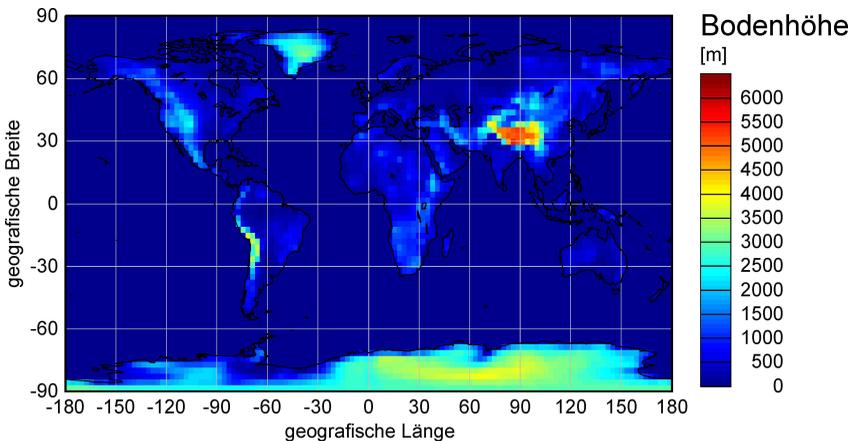


Abb. 7.4 Die Bodenhöhe abgeleitet aus der TerrainBase Global DTM Version 1.0 [Row *et al.*, 1994] abgeleitet und auf Modellauflösung reduziert.

Für die Bestimmung der Bodenhöhe bei der Berechnung der Block-AMF wurde die TerrainBase Global DTM Version 1.0 [Row *et al.*, 1994] durch gewichtete Mittelung der größeren räumlichen Auflösung des jeweiligen Modells angepasst.

Die Karte der Bodenhöhe ist im ASCII-Format gespeichert.

## 7.3 Erzeugung der Block-AMF

Der Datenfluss bei der Berechnung der Block-AMF im Verlauf des Retrievals ist im Anhang 2, Abb. 13.1 dargestellt. Das Retrieval unter Verwendung der Block-AMF folgt ab readModel dem **violetten** Weg. Der **rote** Weg des Retrievals ab readModel befasst sich mit der expliziten Berechnung der AMF und kann in diesem Zusammenhang ignoriert werden.

Das Programm readModel erzeugt zweidimensionale Block-AMF-Dateien auf täglicher Basis. Die räumliche Auflösung hängt dabei von dem jeweiligen CT-Modell ab, aus dem die NO<sub>2</sub>-Profile entnommen wurden. Die Berechnung der Block-AMF aus den AMF<sub>i</sub> erfolgt, nach einigen Interpolationsschritten, nach Gl. 5.2. Die Steuerung des Programms readModel sowie die Erläuterung seiner Betriebsmoden findet sich in Anhang 1.12.

Die AMF<sub>i</sub> werden nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- Der Aerosol-Typ des jeweiligen Modellgitterpunkts wird anhand der Aerosol-Karte zugeordnet.
- Die Albedo des Gitterpunkts am Tage der Messung wird aus der Albedo-Datenbank eingelesen. Die entsprechenden AMF<sub>i</sub> werden linear aus den AMF<sub>i</sub> der nächst höheren und der nächst niedrigeren Albedo der levelAMF-Datenbank interpoliert.
- Die jeweilige Bodenhöhe wird aus der Orografie-Karte eingelesen. Die entsprechenden AMF<sub>i</sub> werden linear aus den AMF<sub>i</sub> der benachbarten Bodenhöhen der levelAMF-Datenbank interpoliert.
- Das NO<sub>2</sub>-Profil wird aus den Modell-Daten für den jeweiligen Messtag und -ort entnommen. Es wird zur weiteren Berechnung nach der Akima-Methode [Akima, 1978] auf das Höhengitter der levelAMF-Datenbank interpoliert.
- Für jeden SZA der Level-AMF-Datenbank werden die Block-AMF gesondert berechnet und in der 2D-Block-AMF-Datei mit ausgegeben. Daraus wird im weiteren Verlauf des Retrievals entsprechend dem SZA des jeweiligen GOME Messpixels der Block-AMF interpoliert.

Dieses Vorgehen ist notwendig, da die räumliche Auflösung des Modells sehr viel gröber ist als die der GOME-Messpixel. Weil der SZA einen großen Einfluss auf den AMF hat, würde ein über die Größe eines Modell-Pixels gemittelter SZA einen erheblichen Fehler bei der Interpretation der einzelnen Messung verursachen.

## 7.4 Vergleich mit bisherigen Implementierungen

### 7.4.1 Form der vertikalen Absorberprofile

[Leue *et al.*, 2001; Velders *et al.*, 2001; Richter und Burrows, 2002] wenden für die Berechnung des AMF ein global einheitliches vertikales  $\text{NO}_2$ -Profil an. Wie schon in Abschnitt 5.3.1 gezeigt, hängt die Form des Profils von der Art der Quelle ab. Die Simulation mit CT-Modellen zeigt darüber hinaus eine starke Abhängigkeit der Konzentrationsprofile von den ablaufenden chemischen Reaktionen (Abschnitt 2) und damit von den physikalischen Parametern wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit und aktinischen Fluss sowie vom Transport der Luftmassen durch die Atmosphäre. Insgesamt ist die Form der  $\text{NO}_2$ -Profile in Raum und Zeit sehr variabel.

Die Berücksichtigung der Profilformen bei der Bestimmung der AMF mit einem RT-Modell führt über den Kontinenten im allgemeinen und über anthropogenen Quellgebieten im besonderen zu einer Verminderung des AMF bis zum Faktor 2 [Martin *et al.*, 2002]. Die Verwendung eines Blockprofils, in dem das gesamte  $\text{NO}_2$  als homogen in den unteren Schichten verteilt angenommen wird, führt bei einer mächtigen planetaren Grenzschicht zu einer Überschätzung und, bei einer niedrigen planetaren Grenzschicht, zu einer Unterschätzung der vertikalen  $\text{NO}_2$ -Säule.

### 7.4.2 Aerosoltyp

Der Aerosoltyp wurde bisher im Retrieval vollständig vernachlässigt. Sein Einfluss ist bei Konzentrationsverteilungen mit großen bodennahen Anteilen, geringen Albeden, großen SZA und großer optischer Dichte des Aerosols besonders groß (Abschnitt 5.2.2).

Die Kombination der oben genannten Faktoren beschreibt die Situation für anthropogene Quellgebiete Europas im Winter. Dort wurde durch das bisherige Retrieval die vertikale  $\text{NO}_2$ -Säule systematisch bis um Faktor 4 unterschätzt.

### 7.4.3 Albedo

Die von [Leue *et al.*, 2001] verwendeten Albeden wurden im Bereich 295-745 nm bestimmt. Über den Kontinenten wird für die Albedo ein Wertebereich von 0.05 bis 0.15 angegeben. Da das Fit-Fenster für  $\text{NO}_2$  im Bereich von 425-450 nm (Abschnitt 4.2 und 4.3) und die Albedo stark von der Wellenlänge abhängt, ist wegen des großen Wellenlängenfensters bei der Bestimmung der Albeden mit einem erheblichen Fehler zu rechnen. Besonders der untere Wert von 0.05 liegt deutlich über den langjährigen Monatsmittelwerten für 440 nm nach [Koelemeijer *et al.*, 2003] (Abb. 7.3).

Sowohl [Velders *et al.*, 2001] als auch [Richter und Burrows, 2002] gehen von einer einheitlichen Albedo von 0.05 aus. Dieser Wert passt gut über den Ozeanen, führt aber über den Wüsten, die eine Albedo zwischen 0.10 -0.15 aufweisen, oder über Eis mit einer Albedo von ca. 0.85 zu einer deutlichen Überschätzung der vertikalen Säule. Über Gebieten mit einer geringeren Albedo, wie zum Beispiel über dichter Vegetation (Albedo ca.

0.02) zu einer deutlichen Unterschätzung. [Martin *et al.*, 2002] ermitteln bei einem Fehler von 50% bei der Abschätzung der Albedo ( $0.04 \pm 0.02$ ) einen Fehler von ca. 30% im AMF.

Der Fehler im AMF, der durch eine falsch bestimmte Albedo verursacht wird, ist besonders hoch bei Absorberprofilen mit großen Anteilen in bodennahen Schichten, da dort die Messempfindlichkeit besonders stark von der zusätzlichen Lichtintensität durch Reflexion abhängt (Abschnitt 5.2.2).

#### 7.4.4 Orografie

Auch die Orografie wurde bisher beim Retrieval nicht berücksichtigt. Dabei wirkt sich der Zuwachs an Bodenhöhe auf die Messempfindlichkeit bodennaher Schichten wie eine Abnahme der Bodenalbedo aus, da die Reflexion der unteren Luftschichten fehlt (Abschnitt 5.3.1). Als Folge wird bisher bodennahes  $\text{NO}_2$  bei großer Bodenhöhe unterschätzt.



*Das Bild stimmt mit der Wirklichkeit überein oder nicht, es ist wahr oder falsch. Um zu erkennen, ob ein Bild wahr oder falsch ist, müssen wir es mit der Wirklichkeit vergleichen.*

*Ludwig Wittgenstein, 1922*

## 8 Validierung des Block-AMF

Die Block-AMF-Methode (Abschnitt 5.2) ist ein Näherungsverfahren, das mit den Werten einer Datenbank der AMF einzelner atmosphärischer Schichten arbeitet. Es geht von einer optisch dünnen Atmosphäre bezüglich des Absorbers, und damit von der Unabhängigkeit des Strahlungstransports durch eine atmosphärische Schicht von allen anderen Schichten aus. Die Block-AMF-Methode ersetzt langwierige Strahlungstransport-Rechnungen. Das Ergebnis einer Approximation zeigt stets Abweichungen zu dem Resultat einer expliziten Behandlung des Problems, da es in der Natur der Approximation liegt die Dinge zu vereinfachen. Deshalb ist es notwendig die Qualität der reduzierten Lösung einer quantitativen Prüfung zu unterziehen.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass, im Gegensatz zu den suggestiven einleitenden Worten von Wittgenstein, auch das Strahlungstransportmodell eben nur ein Abbild der Wirklichkeit und nicht die Wirklichkeit selbst ist. Gleichwohl wird die Block-AMF-Methode im Zuge der Validation an den Ergebnissen des Strahlungstransport-Modells gemessen, da sie und nicht die Wirklichkeit imitiert werden soll.

Um die Verfahren vergleichen zu können, wurden unter systematischer Variation der Parameter Aerosoltyp, Albedo und SZA mit beiden Methoden die AMF für das globale Szenario eines Tages bestimmt. Das Szenario umfasst dabei die vertikale NO<sub>2</sub>-Verteilung und die Bodenhöhe am jeweiligen Ort.

Der Vergleich der AMF, die mit den beiden Methoden bestimmt wurden, zeigt systematische Abweichungen der Block-AMF von den explizit gerechneten AMF, die eine Funktion des Aerosoltyps, der Albedo, der Bodenhöhe sowie des SZA ist. Diese Abweichungen lassen sich durch die Einführung linearer Korrekturfaktoren stark verkleinern.

### 8.1 Bestimmung der AMF

Für die Validierung der Block-AMF-Methode müssen Lösungen des Strahlungstransportmodells für bestimmte Bedingungen mit Block-AMF verglichen werden, die unter der Annahme der selben Rahmenbedingungen bestimmt wurden.

Um die Gültigkeit der Methode für den gesamten durch die Dimensionen der level-AMF-Datenbank (Abschnitt 7.2) aufgespannten Raums zu bestätigen, wurden die Parameter systematisch permutiert und jeweils ein globales Szenario mit einer Auflösung von 128 x 64 (Länge x Breite) angewendet. Die vertikalen Verteilungen des Stickoxids wurden aus den MOZART2- NO<sub>2</sub>-Profilen für den 21. 09. 1997 entnommen.

Die Parameter können folgende Werte annehmen:

- Aerosol-Typ:  
low\_aer\_win\_mar, low\_aer\_win\_rur\_23\_70, low\_aer\_win\_urb\_10\_70.

- Albedo:  
0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00.
- Sonnenzenitwinkel:  
10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 75°, 80°, 85°.

Daraus ergeben sich 39 Szenarien mit jeweils 10 SZA. Die Bodenhöhe wird durch die Orografie variiert.

## 8.2 Vergleich der AMF

Um die jeweilige relative Abweichung des Block-AMF vom explizit gerechneten AMF erfassen zu können, wird der Block-AMF auf den explizit gerechneten AMF normiert. Exakte Übereinstimmung der beiden Methoden liegt also bei einem Wert von 1 für den normierten Block-AMF vor. Abweichungen von 1 dagegen zeigen die Fehler auf, die durch die Anwendung der Block-AMF-Methode entstehen.

Dabei sind statistische und systematische Fehler zu erwarten. Die systematischen Fehler führen zu einer Verschiebung des Mittelwerts, während die statistischen Fehler zu einer symmetrischen Streuung der Werte um diesen Mittelwert führen. Um beide Fehler und ihre Auswirkungen auf die mit der Block-AMF-Methode bestimmten AMF zu erfassen, wird im Folgenden sowohl die Häufigkeitsverteilung als auch die geografische Verteilung der normierten AMF analysiert.

### 8.2.1 Häufigkeitsverteilung des normierten Block-AMF

In Abb. 8.1 und Anhang 8.1 sind Histogramme des normierten Block-AMF für verschiedene Aerosole, Albeden und SZA dargestellt. Für alle Histogramme beträgt die Klassenbreite 0.002, wobei jeweils 8192 Werte zugrunde liegen. Es lässt sich erkennen, dass die Werte nahezu statistisch um einen jeweiligen Mittelwert gestreut sind. Dieser Mittelwert ist bis zu einer Albedo von 0.40 größer als 1, für größere Albeden liegt der Mittelwert für kleinere SZA (bis ca. 50°) auch unter 1. Die Verschiebung des Mittelwerts zu höheren Werten nimmt mit dem SZA zu. Mit dem SZA nimmt auch die Streuung der Werte zu, was an einer Verbreiterung der Kurven erkennbar ist.

Sowohl die Verschiebung des Mittelwerts als auch die Streuung der Werte nimmt mit zunehmender Albedo besonders für kleine SZA ab. Der Effekt fällt für optisch dichtere Aerosole geringer aus, bei denen die Werte für kleine Albeden im Vergleich zu den anderen Aerosolen eine kleinere Streuung aufweisen.

Um die relativen Abweichungen der Block-AMF von den explizit gerechneten AMF zu analysieren, wird der normierte Block-AMF für das jeweilige Szenario und den jeweiligen Gitterpunkt berechnet. Diese Quotienten werden bezüglich der Bodenhöhe der Git-

terpunkte sortiert. Lineare Regression liefert zwei Regressionskoeffizienten, mit denen sich der größte Teil der systematischen Fehler korrigieren lässt.

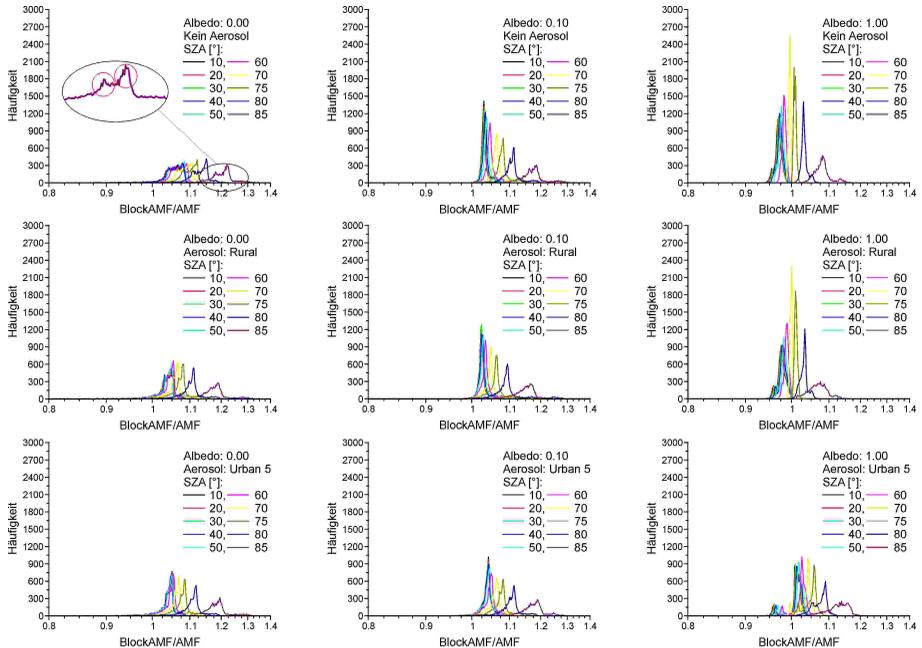


Abb. 8.1 Histogramme des normierten Block-AMF. Die Klassenbreite ist 0.002, die Anzahl der Werte ist jeweils 8192 (Auflösung des CTM MOZART2  $64 \times 128$ ). Von links nach rechts nimmt die Albedo zu. Von oben nach unten nimmt die optische Dichte des Aerosols zu. Geringe Albedo und große SZA begünstigen eine breite Streuung der Werte und eine Verschiebung des Median zu größeren Zahlen. Bei Aerosolen mit geringer optischer Dichte nimmt die Breite der Streuung erheblich stärker mit der Albedo ab. Die Häufigkeitsverteilung für kein Aerosol, Albedo 0, und SZA  $85^\circ$  zeigt ein Nebenmaximum (oben links).

### 8.2.2 Geografische Verteilung des normierten Block-AMF

In Abb. 8.2 (und ausführlich in Anhang 8.2) ist die geografische Verteilung normierter Block-AMF unter der Annahme jeweils fester Werte für Albedo, Aerosoltyp und SZA dargestellt.

Bei den geografischen Verteilungen fallen drei Dinge auf: Zum einen gibt es einen klar erkennbaren Unterschied der Werte über den Kontinenten und den Ozeanen. Zum anderen lassen sich anthropogene Emissionsgebiete mit ihren hohen bodennahen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen klar erkennen. Darüber hinaus ist bei einigen Karten der Mittelwert aller normierten Block-AMF von 1 verschieden.

Die abweichenden Werte über den anthropogenen Quellgebieten sind für die Nebenmaxima bei kleinen Werten in den Häufigkeitsverteilungen verantwortlich, die bei kleinen Albeden und großen SZA auftreten (Abb. 8.1, oben links).

Die statistischen Abweichungen vom erwarteten Mittelwert 1 für die Karten lässt sich durch die Einführung von Korrekturfaktoren berichtigen. Allerdings werden durch diese

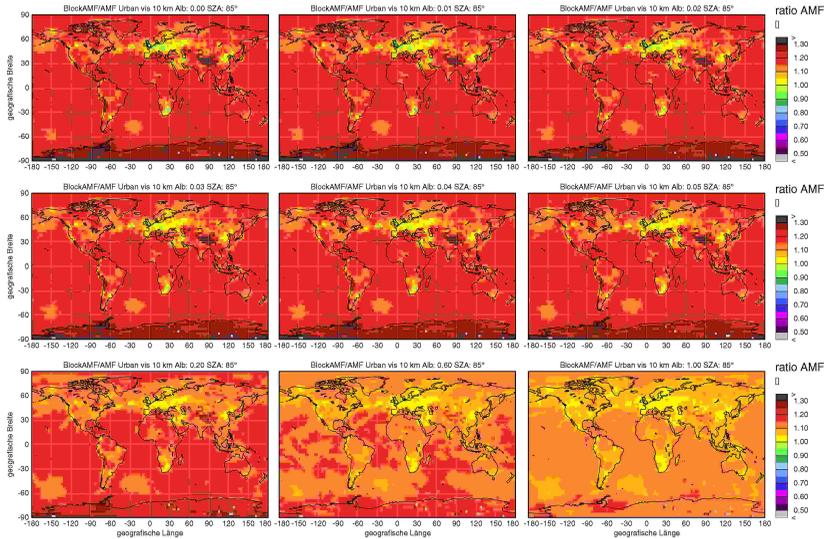


Abb. 8.2 Normierte AMF. Urbanes Aerosol vis 10 km, SZA 85°. Albedo (von links nach rechts): 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.20, 0.60, 1.00.

Korrektur die BlockAMF über Gebieten mit hohen relativen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen in Bodennähe systematisch abgesenkt.

### 8.3 Erzeugung der Korrekturfaktoren

Um die in Abschnitt 8.2 beschriebenen systematischen Abweichungen der Block-AMF von den explizit gerechneten AMF zu kompensieren, werden Korrekturfaktoren eingeführt, die für jede Kombination der im Abschnitt 8.1 beschriebenen Parameter gesondert bestimmt werden. Hierzu werden die normierten Block-AMF eines Szenarios entsprechend der mittleren Bodenhöhe des jeweiligen Modellgitterpunkts sortiert. Mit der Methode der linearen Regression wird eine Ausgleichsgerade für alle Punkte der Anordnung ermittelt. Die Regressionskoeffizienten  $a$  und  $b$  sind die Steigung bzw. der Achsenabschnitt der Ausgleichsgerade. Ihre Werte, sowie der Korrelationskoeffizient und die Standardabweichung der Regression finden sich in Anhang 7.

Der Block-AMF wird vom Programm readModel (Anhang 1.12) entsprechend (Gl. 8.1) angewendet.

$$\text{BlockAMF}_{\text{korr}} = \frac{\text{BlockAMF}}{a + b \cdot h_{\text{Boden}}} \quad (\text{Gl. 8.1})$$

Die Korrekturfaktoren werden mit dem Programm corFactors (Anhang 1.4) bestimmt. Der Datenfluss bei der Erzeugung der Korrektur-Faktoren ist im Anhang 2, Abb. 15.1 in grün dargestellt.

Die Regressionskoeffizienten, die Korrelationskoeffizienten sowie die Standardabweichung für jeweils ein Aerosol-Szenario und eine Albedo wird in einer Datei im ASCII-Format mit der Endung .cor abgelegt. Der Satz von .cor-Dateien wird von dem Programm corFacToNCDF zu einer Datei im netcdf-Format zusammengefasst (Anhang 1.4), die vom Programm readModel verwendet wird.

### 8.3 Korrigierte normierte Block-AMF

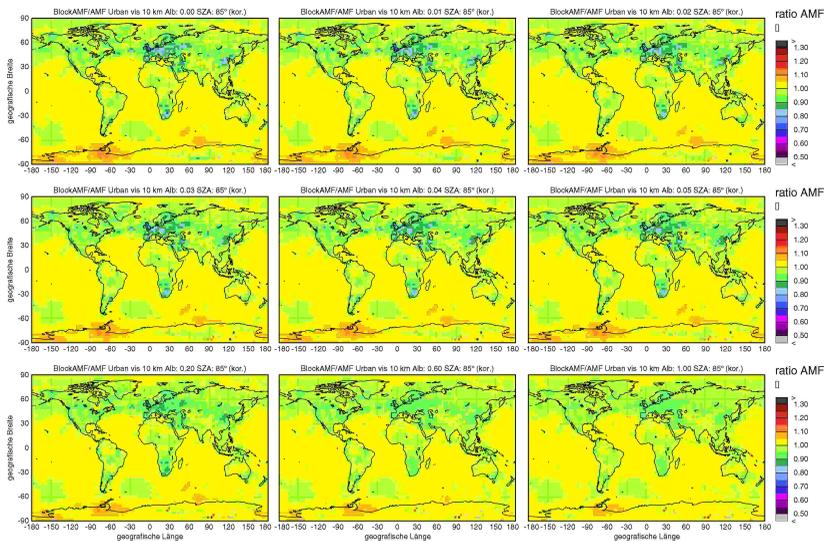


Abb. 8.3 Korrigierte normierte AMF. Urbanes Aerosol vis 10 km, SZA 85°. Albedo (von links nach rechts): 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.20, 0.60, 1.00.

Die korrigierten normierten AMF werden deutlich kleiner als 1 bei geringer Albedo, großen SZA und optisch dichten Aerosolen, also unter Bedingungen, die zu einer geringen Lichtintensität in Bodennähe führen. Es besteht dabei offensichtlich ein Zusammenhang

zwischen der Größe der Abweichungen und der Größe der relativen NO<sub>2</sub>-Konzentrationen, da die Abweichungen über anthropogenen Quellgebieten besonders groß sind. Die Ursache für diesen Zusammenhang ist bisher unklar. Die Extrapolation der level-AMF (Abschnitt 7.1) für die unterste Schicht hat jedoch nur einen sehr geringen Einfluss auf die Abweichung des gesamten Block-AMF.

### 8.4 Vergleich Block-AMF gegen expliziten AMF

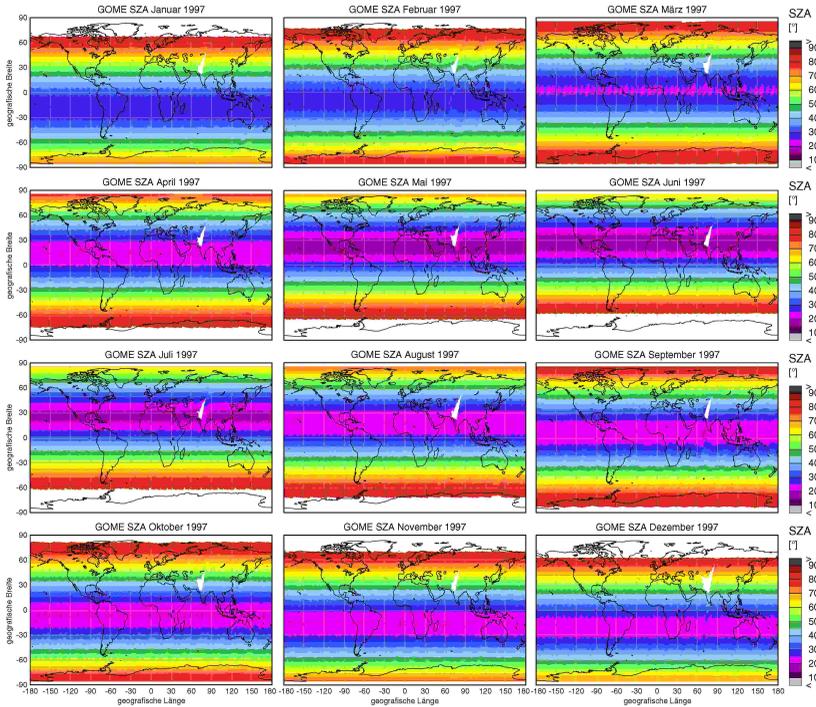


Abb. 8.4 Monatliche Mittelwerte des Sonnenzenitwinkels bei den Messungen mit dem GOME-Instument.

Der in Abschnitt 8.3 gemachte Vergleich des Block-AMF mit dem explizit gerechneten AMF zeigt zum Teil beträchtliche Abweichungen. Um nun die Qualität der Block-AMF-Methode für das Retrieval beurteilen zu können, muss ein Vergleich der AMF für reale Szenarien durchgeführt werden.

Eine Darstellung der Werte, welche die Einflussgrößen an den verschiedenen Modellgitterpunkten annehmen, findet sich für den Aerosoltyp in Abb. 7.2, für die Albedo in Abb. 7.3, für die Bodenhöhe in Abb. 7.4 und für den Sonnenzenitwinkel in Abb. 8.4.

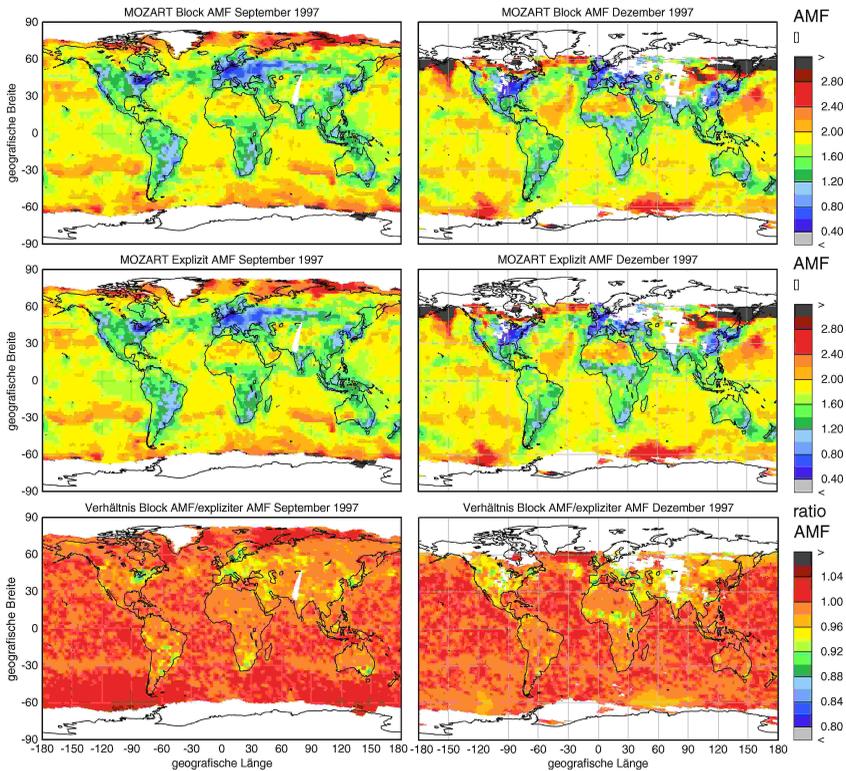


Abb.8.5 Vergleich der Monatsmittelwerte des AMF. Linke Spalte: September 1997. Rechte Spalte Dezember 1997. Erste Spalte: Block-AMF. Zweite Spalte: Explizit berechnete AMF. Dritte Spalte: Quotient aus Block-AMF und explizit gerechneten AMF. Alle AMF basieren auf den vertikalen Profilen des CTM MOZART2.

Aus der Kombination dieser Bilder zusammen mit den Abbildungen des korrigierten normierten Block-AMF lässt sich der Fehler der Block-AMF-Methode grob abschätzen. Für eine genauere Analyse werden Block-AMF und explizit gerechnete AMF für einzelne Tage und für die Mittelwerte der Monate September 1997 und Dezember 1997 verglichen. Der September wurde für diesen Vergleich gewählt, da in diesem Zeitraum der SZA der Beobachtungen nahezu symmetrisch zum Äquator angeordnet ist. Der Dezember ist von großem Interesse weil in diesem Monat die größten Änderungen im AMF und damit im Retrieval auftreten (Abschnitt 9). Auch sind hier die SZA der Messungen über den anthropogenen Quellgebieten Europas am größten, so das für diesen Zeitraum für die Block-AMF die größten Abweichungen von den expliziten AMF zu erwarten sind.

Abb. 8.5 zeigt, dass der normierte Block-AMF sowohl für September als auch für Dezember in einem Bereich von 0.8 bis 1.05 variiert. Dabei ist ein eindeutiges geografisches

Muster zu erkennen, dass Gebiete mit im Verhältnis zur Gesamtsäule hohen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen in Bodennähe besonders hervor hebt. Es handelt sich dabei vor allem um anthropogene Quellgebiete.

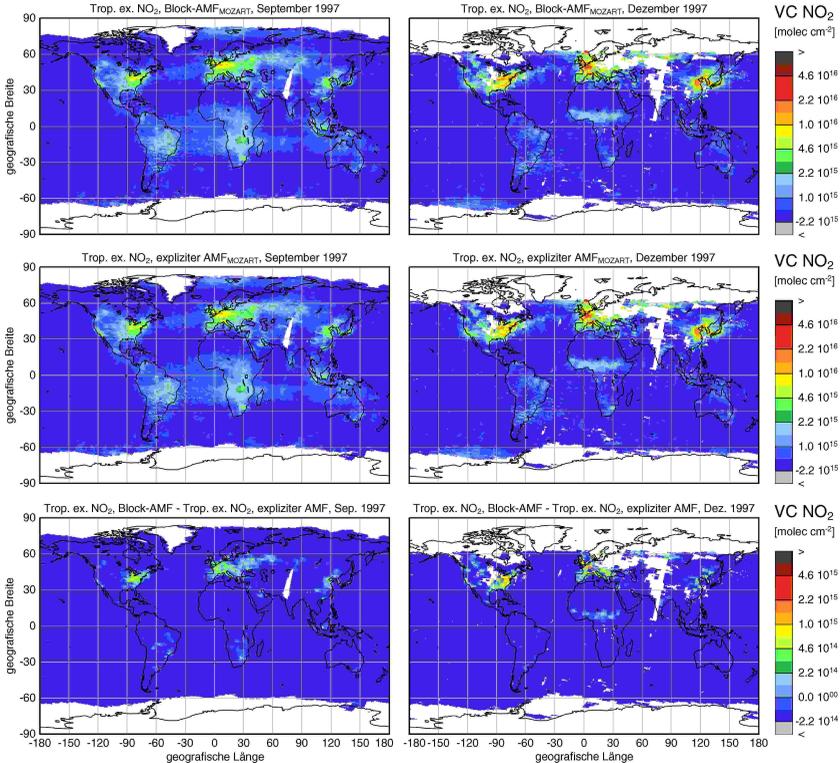


Abb.8.6 Differenzen der Monatsmittelwerte des troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Exzesses. Links für September 1997, rechts für Dezember 1997. Den Karten in der ersten Zeile liegen Block-AMF<sub>MOZART2</sub>, den Karten der zweiten Zeile die entsprechenden explizit berechneten AMF zugrunde. Die dritte Zeile zeigt die Differenz der Mittelwerte der Retrieval. Ihre Skalen sind eine Größenordnung kleiner. Alle Skalen sind logarithmisch.

Wie schon der Vergleich der Block-AMF mit den explizit gerechneten AMF am Anfang dieses Abschnitts zeigt, sind die Abweichungen besonders groß, wenn die Lichtintensitäten (und damit die Messempfindlichkeit) klein sind in den Schichten mit dem größten  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen.

Deshalb tritt der Effekt besonders stark über anthropogenen Quellen auf. Über ihnen treten sehr hohe bodennahe Konzentrationen auf und es kommt ein urbanes Aerosol bei der Bestimmung des AMF zum Einsatz.

Die Ursache für die systematischen Abweichungen ist bisher ungeklärt.

In Anhang 9 findet sich ein Vergleich der Mittelwerte von Block-AMF, expliziten AMF und normierten AMF für jeweils drei Tage. Diese Zeitspanne entspricht der globalen äquatorialen Bedeckung durch das GOME Instrument. Erst in höheren Breiten führt die Überlappung der Messpixel zu einer Mittelung der Werte, so dass aus den Karten in weiten Bereichen die Tageswerte abgelesen werden können. Die täglichen Werte zeigen keinen signifikanten Unterschied zu den monatlichen Mittelwerten in Abb. 8.5.

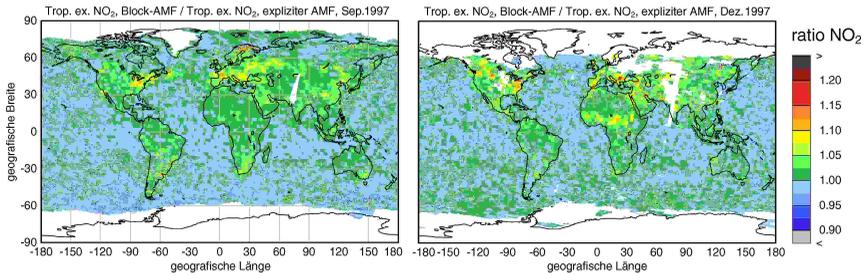


Abb. 8.7 Relative Abweichung der Monatsmittelwerte des troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Exzesses. Links für September 1997, rechts für Dezember 1997. Den Karten liegen die Quotienten aus dem Retrieval unter Verwendung des Block-AMF<sub>MOZART2</sub> und das Retrieval unter Verwendung des explizit berechneten AMF (Abb. 8.6) zugrunde.

Die Differenzen zwischen den explizit berechneten AMF und den Block-AMF führen zu unterschiedlichen Ergebnissen im Retrieval. Dabei hängt die Größe der Abweichung nach Gl. (4.10) sowohl von der relativen Differenz der AMF als auch von der Größe der schrägen Säule ab. Abb. 8.6 zeigt das  $\text{NO}_2$ -Retrieval unter Verwendung der in Abb. 8.5 gezeigten AMF. Die unteren Karten zeigen die Auswirkungen der beiden Methoden zur Bestimmung individueller AMF auf das Retrieval als absolute Differenz. In Abb. 8.7 werden die relativen Unterschiede gezeigt. In Übereinstimmung mit den Abweichungen bei den AMF ergeben sich mit der Block-AMF-Methode im Allgemeinen Abweichungen von -5% bis 10%, in Einzelfällen von -10% bis 20%.



## 9 Block-AMF und Standard-AMF

In diesem Abschnitt werden die Änderungen des Retrievals untersucht, die auf der Einführung der individuellen AMF basieren, welche unter Berücksichtigung der in Abschnitt 5 genannten Einflussgrößen bestimmt wurden.

In Abschnitt 8 wird gezeigt, dass die Block-AMF gegenüber den explizit berechneten AMF eine maximale Abweichung von -20% bis 10% haben. Der Fehler im Retrieval, der durch die Verwendung der Block-AMF-Methode statt der expliziten Berechnung entsteht, bewegt sich in dem selben Bereich. Dieser Fehler ist klein im Gegensatz zu den Änderungen im Retrieval durch die Verwendung individueller AMF, die, je nach Chemie- und Transportmodell (CTM), Zeitpunkt und Ort maximal 300% bis 600% betragen können. Deshalb können die Änderungen der AMF, die durch die Verwendung individueller AMF statt des Standard-AMF [Richter und Burrows, 2002] entstehen, auch an den jeweiligen Block-AMF statt der explizit gerechneten AMF untersucht werden.

Die Abweichungen zwischen den explizit gerechneten  $AMF_{MOZART2}$  und den Block- $AMF_{MOZART2}$  sind besonders groß, wenn das CTM MOZART2 hohe bodennahe Konzentrationen und eine große Dynamik im Vertikal-Profil annimmt. Da die CTM IMAGES und TOMCAT zumeist Profile geringerer Dynamik annehmen, sind vermutlich auch die Unterschiede zwischen den explizit gerechneten AMF und den Block-AMF, die sich auf die  $NO_2$ -Profile dieser CTM gründen, nicht größer als die zwischen den explizit gerechneten  $AMF_{MOZART2}$  und den Block- $AMF_{MOZART2}$ . Wegen des großen Rechenaufwandes wurde auf eine Bestätigung dieser Annahme verzichtet.

Durch die Berücksichtigung der relativen vertikalen Verteilung des  $NO_2$  und durch sehr kleine Schicht-AMF für bodennahe Schichten bei Bedingungen, die zu geringen Lichtintensitäten führen, nehmen die Block-AMF über anthropogenen Quellen in hohen Breiten gegenüber dem Standard-AMF besonders stark ab. Umgekehrt nehmen die Block-AMF über Gebieten mit geringem  $NO_2$ -Anteil in den unteren Schichten besonders stark zu. Diese vertikale Verteilung findet sich hauptsächlich über maritimen Gebieten. Für ländliche Gebiete scheint die Annahme des Block-Profiles von 1.5 km Höhe mit homogener Verteilung des  $NO_2$ , wie sie für die Bestimmung des Standard-AMF gemacht wird, am besten zu passen da in diesen Gebieten die relativen Änderungen des AMF klein sind.

Da große SZAs ebenfalls geringe Lichtintensitäten, besonders in den unteren Schichten der Atmosphäre, zur Folge haben, nehmen die Block-AMF bei gleich großen modellierten vertikalen Säulen in höheren Breiten im Winter stärker zu.

Für das Retrieval von vertikalen troposphärischen  $NO_2$ -Säulen wurde bisher ein Standard-AMF verwendet. In Abschnitt 9.1 werden die Randbedingungen für seine Berechnung genannt, seine Abhängigkeit vom SZA gezeigt und seine globale Verteilung anhand von Karten über Monatsmittelwerte dargestellt.

In Abschnitt 9.2 wird der Einfluß der Profilform auf den Block-AMF erläutert. In den Unterpunkten 9.2.1 - 9.2.3 wird die typische relative vertikale Verteilung aus Daten der CTM MOZART2, TOMCAT und IMAGES für urbane, ländliche und maritime Gebiete erläutert.

In Abschnitt 9.3 werden die Block-AMF miteinander verglichen, die sich aus den Profilinformationen der CTM MOZART2, TOMCAT und Images ableiten.

Abschnitt 9.4 liefert einen Vergleich der verschiedenen Block-AMF mit dem Standard-AMF.

Abschnitt 9.5 untersucht den Einfluß der vertikalen troposphärischen NO<sub>2</sub>-Säule aus den Modelldaten und dem jeweiligen Block-AMF.

### 9.1 Standard-Luftmassenfaktor

Der Standard-AMF nach [Richter und Burrows, 2002] basiert auf tabellierten Ergebnissen von Strahlungstransportrechnungen des Strahlungstransport-Modells SCIATRAN.

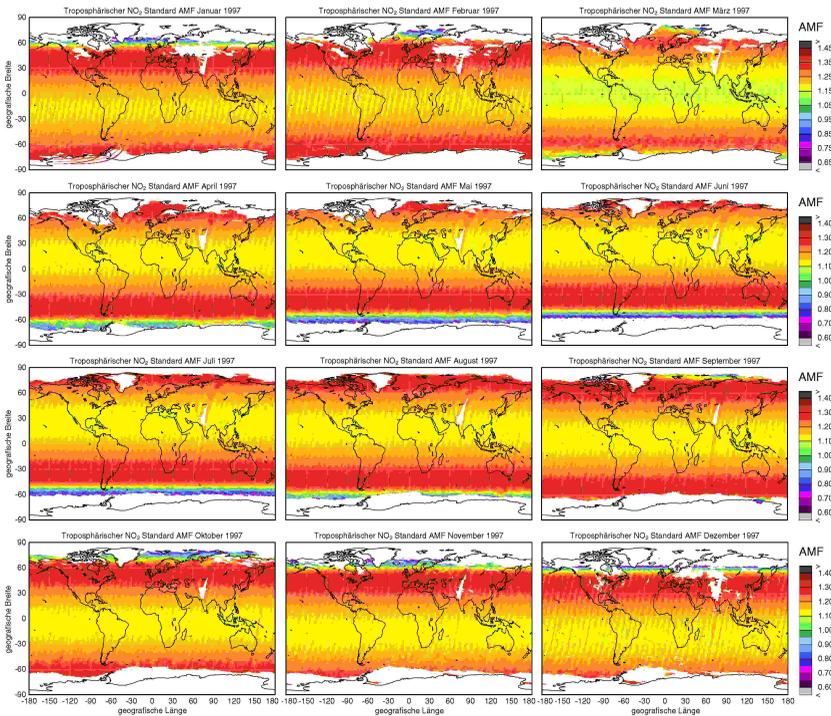


Abb. 9.2 Monatliche Mittelwerte des Standard-AMF für das Jahr 1997. Die Werte ergeben sich aus der SZA-Abhängigkeit des AMF (Abb. 9.1) und dem SZA zum Zeitpunkt des GOME-Überflugs (Abb. 8.4).

Für die Rechnungen wird ein  $\text{NO}_2$ -Blockprofil angenommen, bei dem das gesamte troposphärische  $\text{NO}_2$  homogen in den untersten 1.5 km der Atmosphäre verteilt ist. Die Bodenhöhe wird für die Rechnungen auf Meereshöhe festgelegt. Die Oberflächenalbedo wird global mit 0.05 angenommen. Als Aerosoltyp wird einheitlich ein maritimes Aerosol angewendet.

Unter Variation des SZA ergibt sich ein AMF, der von  $0^\circ$  -  $65^\circ$  auf einen Maximalwert von 1.25 ansteigt. Erst über  $80^\circ$  wird der AMF kleiner als 1. Er fällt dann bis  $90^\circ$  schnell auf 0.4 ab (Abb. 9.1). Aus dieser Abhängigkeit des AMF vom SZA und der jahreszeitlichen Abhängigkeit des SZA zum Zeitpunkt des Überflugs von GOME (Abb. 8.4) ergibt sich der tropische Standard  $\text{NO}_2$ -AMF, der zonal zu einem Zeitpunkt praktisch einheitlich ist. Seine Monatsmittelwerte sind in Abb. 9.2 dargestellt.

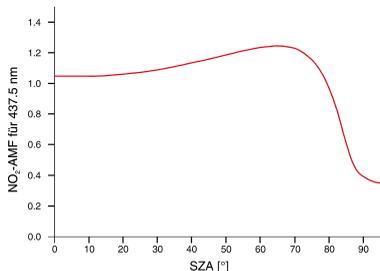


Abb. 9.1 SZA-Abhängigkeit des Standard AMF (Höhe: NN, Albedo: 0.05, maritimes Aerosol;  $\text{NO}_2$ : homogen verteilt in einem Blockprofil zwischen 0 - 1.5 km üNN. Nach [Richter und Burrows, 2002].

## 9.2 Einfluß der Profilform auf den Block-AMF

Die Block-AMF werden unter der Annahme zeitlich und räumlich variabler Größen bestimmt: Dem Aerosoltyp, der Albedo, der Bodenhöhe, dem SZA und dem  $\text{NO}_2$ -Profil (Abschnitt 5). Durch die Verwendung von  $\text{NO}_2$ -Profilen, die von den unterschiedlichen CTM erzeugt werden, können sich bei ansonsten gleichen Randbedingungen für den selben Ort zum selben Zeitpunkt unterschiedliche AMF ergeben. Die Ursache hierfür ist nach (Gl.5.2) die relative Verteilung des  $\text{NO}_2$ , nicht seine absolute Konzentration. Dieser Zusammenhang lässt sich an Fallstudien gut belegen. Als Beispiele dienen die Vergleiche der unterschiedlichen Profile der CTM für gleiche Orte und Zeiten sowie der sich aus diesen Profilen ergebenden Block-AMF. Die Profile unterscheiden sich in den Absolutwerten der Mischungsverhältnisse z. T. um einige Größenordnungen. Da es bei dem Vergleich nur auf die relative Verteilung des  $\text{NO}_2$  ankommt, werden nur relative VMR dargestellt. Um den Umfang der Änderungen des VMR angemessen darzustellen, wird für das VMR eine logarithmische Skala gewählt. Durch diese Form der Darstellung entfällt der Nullpunkt. Für eine gemeinsame Darstellung werden deshalb die Grafen auf einen gemeinsamen Punkt für die Konzentration in der untersten Schicht verschoben, welche in fast allen Fällen auch das größte VMR aufweist. Durch diese Form der Darstellung sind die Profile mit großer Dynamik systematisch zu kleinen Werten hin verschoben.

### 9.2.1 Anthropogene Quellgebiete

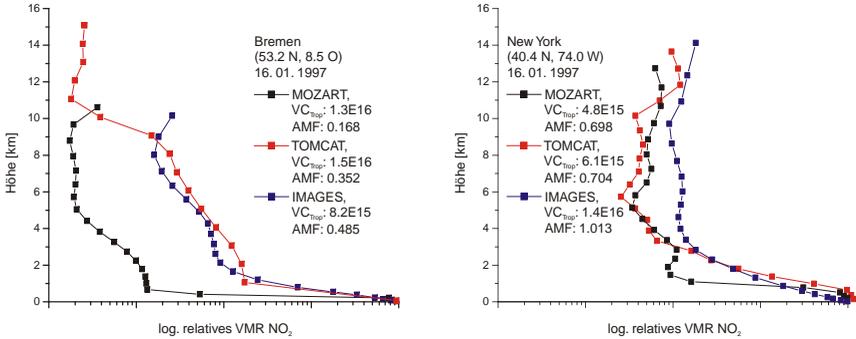


Abb. 9.3 Typische relative Modell-Profile der  $\text{VMR}_{\text{NO}_2}$  über anthropogenen Quellgebieten, abgeleitet aus den CT-Modellen MOZART2, TOMCAT und IMAGES. Die Profile sind zu einem gemeinsamen Wert des VMR in der untersten Schicht verschoben. Neben der  $\text{VC}_{\text{Trop}} \text{NO}_2$  [molec/cm<sup>2</sup>] ist auch der jeweilige Block-AMF angegeben.

Abb. 9.3 zeigt vertikale  $\text{NO}_2$ -Profile, die für anthropogene Quellgebiete typisch sind: Innerhalb der untersten 2 km steigt das VMR schnell um 2 bis 3 Größenordnungen an.

An den Profilen über Bremen am 18. 01. 1997 lässt sich gut der Zusammenhang von Profilform und Block-AMF zeigen: Die Konzentrationszunahme in den unteren Schichten ist bei dem MOZART2-Profil um ungefähr 1 Größenordnung stärker als bei dem TOMCAT-Profil und dem IMAGES-Profil. Als Folge ist der  $\text{Block-AMF}_{\text{MOZART2}}$  deutlich kleiner als die anderen Block-AMF. Wie ein Vergleich der Werte der vertikalen troposphärischen Säulen ( $\text{VC}_{\text{Trop}}$ ) der Modelle und der Block-AMF zeigt, besteht keine Korrelation zwischen dem Auftreten großer Werte der Modell- $\text{NO}_2$ -Säulen und kleinen AMF-Werten.

Auch die Profile über New York am 20. 07. 1997 zeigen den Zusammenhang zwischen Profilform und Block-AMF: Das MOZART2-Profil zeichnet sich durch die höchste Dynamik in den untersten Schichten aus und führt entsprechend zum kleinsten Block-AMF. Das IMAGES-Profil weist die geringste Dynamik und die kleinsten relativen VMR auf. Dieses Profil führt folgerichtig zum größten Block-AMF.

Die höhere Dynamik der Profile in den untersten Schichten verglichen mit dem Block-Profil des Standard-AMF führt insgesamt bei den Block-AMF zu kleineren Werten als beim Standard-AMF.

### 9.2.2 Ländliche Gebiete

In Abb. 9.4 zeigen die Profile bei ähnlichen Werten für die  $\text{VC}_{\text{Trop}}$  der Modell charakteristische Unterschiede. Während die Profile über Caracas den für anthropogene Quellgebiete typischen Verlauf zeigen, bei dem das VMR in den unteren Schichten schnell stark zunimmt, zeigt sich über Kigoma ein langsamerer Anstieg des VMR zum Boden hin und

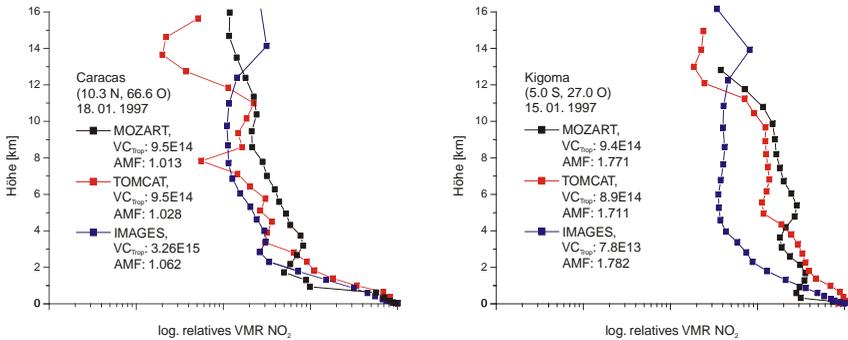


Abb.9.4 Vergleich relativer Modell-Profile der  $\text{VMR}_{\text{NO}_2}$  über einem anthropogenen Quellgebiet und einem ruralen Gebiet mit vergleichbare Modell- $\text{VC}_{\text{Trop}}$ . Die Profile sind abgeleitet aus den Chemie- und Transportmodellen MOZART2, TOMCAT und IMAGES. Sie sind zu einem gemeinsamen Wert des VMR in der untersten Schicht verschoben. Neben der  $\text{VC}_{\text{Trop}}\text{-NO}_2$ -Säule [ $\text{molec}/\text{cm}^2$ ] ist auch der jeweilige Block-AMF angegeben.

eine gleichmäßigere Verteilung des  $\text{NO}_2$  über das gesamte Profil. Dies schlägt sich auch in den Werten der Block-AMF nieder, die über dem ruralen Gebiet sehr viel höher sind.

### 9.2.3 Maritime Gebiete

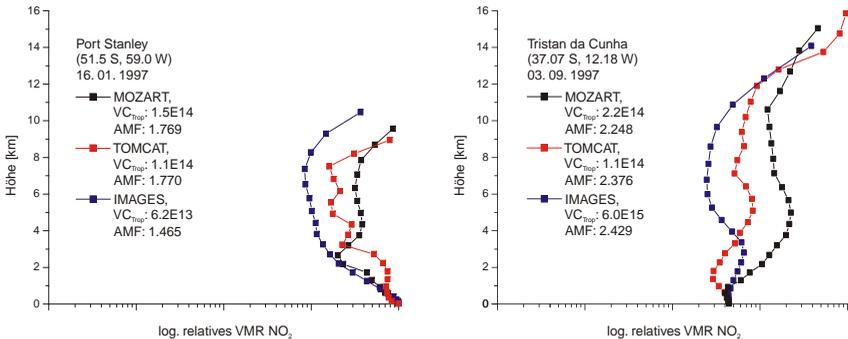


Abb.9.5 Vergleich relativer Modell-Profile der  $\text{VMR}_{\text{NO}_2}$  über Gebieten mit maritimen Aerosol mit und ohne Einfluss durch kontinentale Luftmassen. Die Profile sind abgeleitet aus den Chemie- und Transportmodellen MOZART2, TOMCAT und IMAGES. Sie sind zu einem gemeinsamen Wert des VMR in der untersten Schicht verschoben. Neben der troposphärischen vertikalen  $\text{NO}_2$ -Säule [ $\text{molec}/\text{cm}^2$ ] ist auch der jeweilige Block-AMF angegeben.

Die Profile in Abb. 9.5 zeigen den Einfluss kontinentaler Luftmassen auf die vertikale Verteilung des  $\text{NO}_2$  über maritimen Gebieten. Über Port Stanley nimmt das VMR des

$\text{NO}_2$  in höheren Schichten erwartungsgemäß zu. Die Zunahme des VMR in bodennahen Schichten jedoch weist auf einen Import hin, da sich auf den Falkland-Inseln keine nennenswerten  $\text{NO}_2$ -Quellen finden.

Auch über Tristan da Cuñha nimmt das VMR bei den Profilen aller Modelle mit der Höhe zu. Gleichwohl finden sich keine erhöhten VMR in bodennahen Schichten. Dies steht im Einklang mit den Erwartungen: Zum einen finden sich keine biogenen oder anthropogenen Quellen auf Tristan da Cuñha. Zum anderen findet zu diesem Ort im März kein Transport von Reservoir-Verbindungen über weite Strecken statt.

Die troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Profile der Modelle für die Gebiete über den Ozeanen unterscheiden sich deutlich vom Block-Profil, das dem Standard-Retrieval zugrunde liegt. Sie weisen im Verhältnis zur gesamten Säule erhebliche Konzentrationen in der freien Troposphäre auf. Da dort die Messempfindlichkeit aufgrund des Strahlungstransports hoch ist, führt das nach Gl.(5.2) bei den Block-AMF allgemein zu größeren Werten als beim Standard-AMF.

### 9.2.4 Biogene Quellgebiete

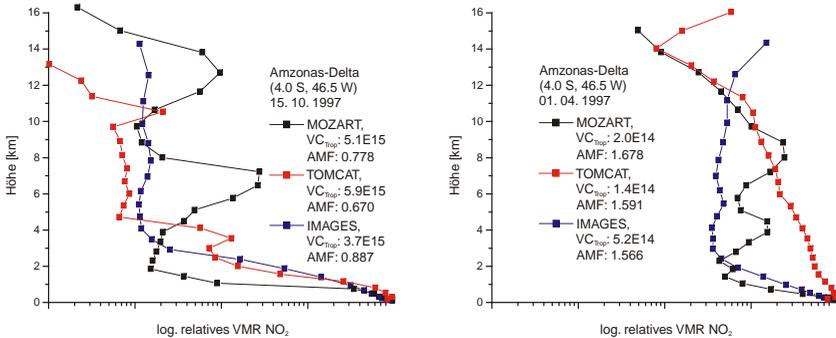


Abb. 9.6 Vergleich relativer Modell-Profile der  $\text{VMR}_{\text{NO}_2}$  über dem Amazonas-Delta mit (rechts) und ohne (links) den Einfluss durch Vegetationsbrand. Die Profile sind abgeleitet aus den Chemie- und Transportmodellen MOZART, TOMCAT und IMAGES. Sie sind zu einem gemeinsamen Wert des VMR in der untersten Schicht verschoben. Neben der troposphärischen vertikalen  $\text{NO}_2$ -Säule [ $\text{molec}/\text{cm}^2$ ] ist auch der jeweilige Block-AMF angegeben.

Die räumliche Anordnung der meisten biogenen Quellgebiete ändert sich in Abhängigkeit von der Jahreszeit. Daneben treten jedoch auch z. T. massive Vegetationsbrände auf, die auf den Einfluss des Menschen zurück zu führen sind. Durch die Verbrennung von Biomasse in einem ländlichen Gebiet steigt die troposphärische  $\text{NO}_2$ -Konzentration stark an. Wie ein Vergleich der vertikalen  $\text{NO}_2$ -Profile aus den verschiedenen CTM zeigt (Abb. 9.6), nimmt die Konzentration besonders in den bodennahen Schichten zu. Inse-

samt nimmt die Konzentration mit der Höhe langsamer ab als bei anthropogenen Quellen.

Die Veränderung der Profilform durch den Vegetationsbrand schlägt sich auch in den Werten des AMF nieder, die für den Zeitraum der Vegetationsbrände deutlich kleiner sind.

Allerdings steigt die optische Dichte des Aerosols bei Biomasseverbrennungen stark an, wodurch die Messempfindlichkeit für die bodennahen Schichten abnimmt. Da für biogene Quellgebiete bisher ein ländliches Aerosol mit geringer Dichte angenommen wird, dürften die Werte der AMF für diese Gebiete eher zu groß sein.

### 9.3 Vergleich der Block-AMF

Die Monatsmittelwerte der Block-AMF zeigen, unabhängig vom zugrunde liegendem CT-Modell, einen ausgeprägten Jahresgang. Besonders kleine Werte für den AMF treten dabei über anthropogenen Quellgebieten im Winter auf. Generell sind die AMF-Werte über maritimen Gebieten größer als die über kontinentalen Gebieten.

Bei den Block-AMF<sub>MOZART2</sub> und den Block-AMF<sub>TOMCAT</sub> ist die Verteilung der relativen AMF-Werte sehr ähnlich. Dies ist nicht verwunderlich, da beiden Modellrechnungen die selben Emissionskataster (Edgar 3.0, Abschnitt 2) und Windfelder (ECMWF, Abschnitt 6.1) zugrunde liegen. Die Unterschiede sind auf eine unterschiedliche Behandlung der Chemie und eine unterschiedliche Feinheit der Abstufung der bodennahen Schichten zurückzuführen (Abschnitt 6.2 und 6.4).

Die Werte der Block-AMF<sub>TOMCAT</sub> und Block-AMF<sub>IMAGES</sub> sind sich im Mittel ähnlich und beide, besonders über anthropogenen Quellgebieten, größer als die der Block-AMF<sub>MOZART2</sub>.

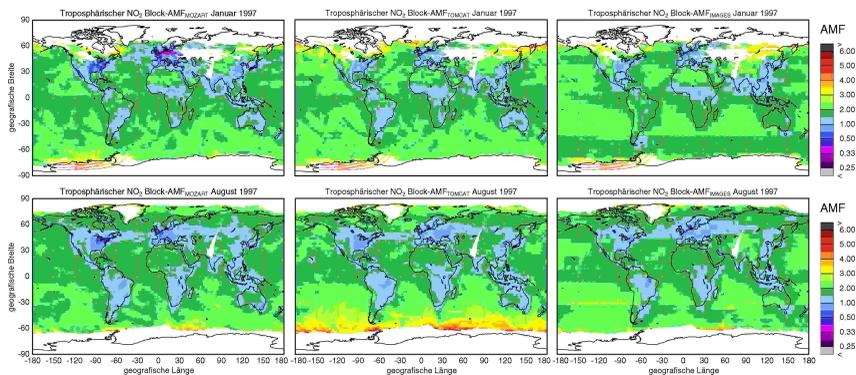


Abb. 9.7 Übersicht der trop. NO<sub>2</sub>-Block-AMF abgeleitet aus Chemie- und Transportmodellen MOZART2, TOMCAT und IMAGES (von links nach rechts). Für Januar (oben) sind die Abweichungen maximal, im August (unten) sind sie am kleinsten.

Die Differenzen in Größe und Verteilung der AMF-Werte sind im Winter der nördlichen Hemisphäre besonders ausgeprägt. Im Sommer hingegen gleichen sich Verteilung und Absolutwerte zum August hin einander an, da große Unterschiede nur über anthropogenen Quellgebieten im Winter auftreten und sich nur wenige, schwache anthropogene Quellen auf der Südhalbkugel befinden.

Die Jahresgänge der Block-AMF auf der Basis monatlicher Mittelwerte finden sich im Anhang 10.

## 9.4 Vergleich der Block-AMF mit dem Standard-AMF

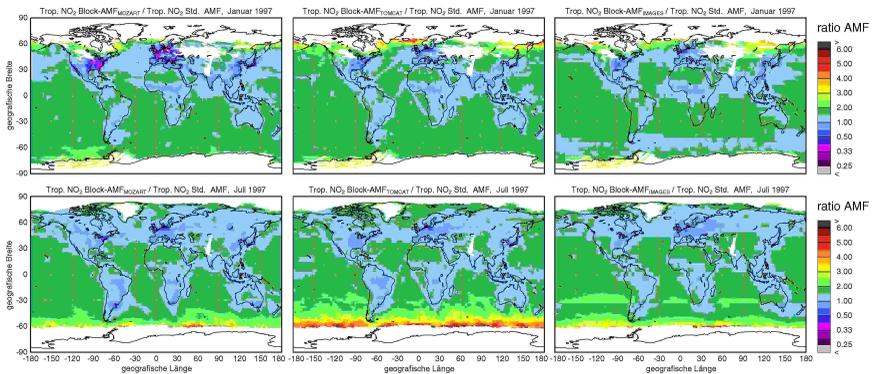


Abb. 9.8 Übersicht der normierten trop.  $\text{NO}_2$ -Block-AMF abgeleitet aus Chemie- und Transportmodellen MOZART2, TOMCAT und IMAGES (von links nach rechts). Für Januar (oben) sind die relativen Änderungen maximal, im Juli (unten) sind sie am kleinsten.

Die relative Änderung des AMF durch die Verwendung von Block-AMF lässt sich am Quotienten des jeweiligen Block-AMF und dem Standard-AMF erkennen (Abb. 9.8). Die räumliche Verteilung der Werte der normierten Block-AMF verhält sich zueinander wie die räumlichen Verteilungen der Block-AMF selbst: Während einerseits die räumliche Verteilung der normierten Block-AMF<sub>MOZART2</sub> und der normierten Block-AMF<sub>TOMCAT</sub> gut übereinstimmen, sind sich andererseits die normierten Block-AMF<sub>TOMCAT</sub> und die normierten Block-AMF<sub>IMAGES</sub> im Bereich ihrer Werte ähnlicher.

Die Änderung des AMF durch die Verwendung des Block-AMF<sub>MOZART2</sub> anstatt des Standard-AMF sind am größten für die anthropogenen Quellgebiete von Nord-Amerika und Europa im Winterhalbjahr (Oktober - März). Der AMF wird maximal um den Faktor 4 kleiner und größer.

Bei der Verwendung der Block-AMF<sub>TOMCAT</sub> oder der Block-AMF<sub>IMAGES</sub> statt der Standard-AMF werden die AMF maximal um den Faktor 2.3 kleiner und um den Faktor 4 größer. Auch bei ihnen treten die stärksten Verkleinerungen der AMF im Winterhalbjahr der nördlichen Hemisphäre auf.

Die Jahresgänge der normierten Block-AMF auf der Basis monatlicher Mittelwerte findet sich im Anhang 11.

## 9.5 Block-AMF und Modell-Säulen

Das CTM MOZART2 liefert die größten Werte für die vertikalen troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Säulen ( $VC_{\text{Trop}}$ ). Sie sind bis zu einem Faktor von 2 größer als die  $VC_{\text{Trop}}$  des Modells TOMCAT, wobei die räumlichen Verteilungen sehr ähnlich sind. Dies ist nicht verwunderlich, da beiden CTM, wie schon gesagt, die gleichen Emissionskataster und Windfelder zugrunde liegen.

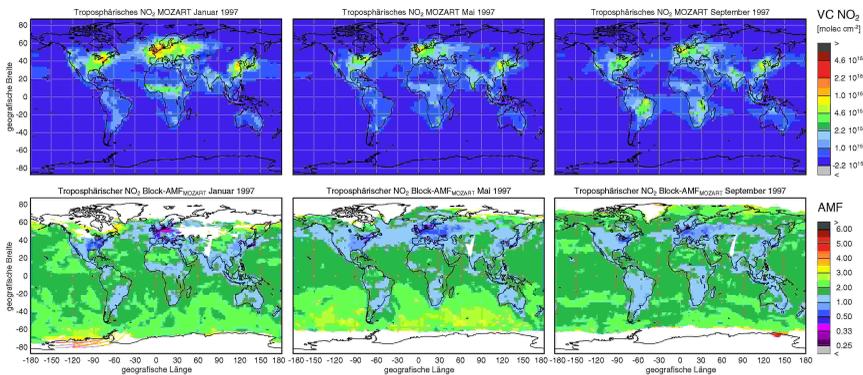


Abb. 9.9 Übersicht der Monatsmittelwerte der vertikalen troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Säulen des CTM MOZART2 (oben) und der dazugehörigen  $\text{Block-AMF}_{\text{MOZART2}}$  (unten) für die Monate Januar, Mai und September 1997 (von links nach rechts).

Die  $VC_{\text{Trop}}$  des CTM IMAGES sind nicht direkt vergleichbar, da sie unter Anwendung der Referenzsektor-Methode (Abschnitt 4.4.1) aus den Gesamtsäulen des Modells gewonnen wurden. Dieses Vorgehen ist notwendig, da die Angabe der Tropopausenhöhe von IMAGES fehlerhaft sind. Die Anwendung der Tropopausenhöhe führt zu troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Säulen, die offensichtlich durch stratosphärisches  $\text{NO}_2$  beeinflusst sind. Entsprechend ist eine Beeinflussung der  $\text{Block-AMF}_{\text{IMAGES}}$  zu erwarten, die in einem Bereich zwischen  $40^\circ$  und  $-40^\circ$  geografischer Breite besonders groß ist (Abb. 25.4, Anhang 12). Allerdings ist der Beitrag des Schicht-AMF hoher atmosphärischer Schichten auf den  $\text{Block-AMF}$  gering im Vergleich mit dem Schicht-AMF bodennaher Schichten.

Für anthropogene Quellgebiete zeigt sich eine klare Korrelation zwischen großen  $VC_{\text{Modell}}$  und kleinen  $\text{Block-AMF}$  (Abb. 9.9). Dieser Zusammenhang wird durch die Form der vertikalen Verteilung des  $\text{NO}_2$  über diesen Quellen verursacht: Bei einer Zunahme der  $VC_{\text{Modell}}$  wächst der Gehalt an  $\text{NO}_2$  besonders in den bodennahen Schichten an. Wie in Abschnitt 5.2 gezeigt, haben die relativen Konzentrationen in gerade diesen Schichten

besonders bei großen SZA und optisch dichten Aerosolen einen entscheidenden Einfluss auf den AMF. Deshalb nimmt der AMF bei gleicher  $VC_{\text{Modell}}$  im Winter in höheren Breiten stärker ab.

Für biogene Quellgebiete ist der Zusammenhang von großer  $VC_{\text{Modell}}$  und kleinem AMF wesentlich weniger stark ausgeprägt, da dort ein Zuwachs der VC zu einem geringeren relativen Zuwachs der  $\text{NO}_2$ -Konzentration in bodennahen Schichten führt. Gleichwohl lässt sich in Abb. 9.9 eine entsprechende Korrelation erkennen.

Die Monatsmittelwerte der  $VC_{\text{Trop}}$  der Modelle findet sich in Anhang 12.

## 10 Vergleich der Retrieval

Wie in Abschnitt 9 gezeigt wurde, ändert sich der AMF an bestimmten Orten erheblich wenn statt des Standard-AMF ein individueller AMF verwendet wird, bei dessen Bestimmung Aerosoltyp, Alben, Bodenhöhe und SZA berücksichtigt werden (Abschnitt 5).

Um die Auswirkungen der Änderungen des AMF auf das Retrieval (Abschnitt 4.6) bewerten zu können, müssen die absoluten und relativen Änderungen der vertikalen troposphärischen Säulen untersucht werden.

Die relativen Änderungen im Retrieval wurden implizit bereits in Abschnitt 9.4 diskutiert: Nach Gl. (4.10) ist die vertikale Säule der Quotient aus schräger Säule und AMF. Folglich ergibt sich die relative Änderung des Retrievals aus dem reziproken Werten der normierten Block-AMF (Anhang 11).

Die absolute Änderung, also die Differenz aus dem Retrieval dem der jeweilige Block-AMF zugrunde liegt und dem Standard-Retrieval, ist dort besonders groß wo große Änderungen des AMF mit großen schrägen Säulen zusammen treffen. Der räumliche und zeitliche Verlauf lässt sich in entsprechenden Karten erfassen. In ihnen zeigt sich ein deutlicher Unterschied für biogene und anthropogene Quellgebiete.

Die Block-AMF, die auf den CTM MOZART2, TOMCAT und IMAGES basieren, unterscheiden sich in ihrer Größe. In Abschnitt 10.1 werden die Auswirkung der Verwendung dieser Block-AMF auf das Retrieval über anthropogenen Quellgebieten im Verlauf des Jahres für die beiden Hemisphären verglichen.

In Abschnitt 10.2 wird dieser Vergleich für biogene Quellen durchgeführt. Während sich für anthropogene Quellen vor allen Dingen eine Schwankung in der Quellstärke zeigt, die von der Jahreszeit abhängt, folgt bei biogenen Emissionen der Ort der Quellen einem zeitlichen Muster über das Jahr.

In Abschnitt 10.3 wird der Fehler im Retrieval der troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Säule quantitativ und qualitativ abgeschätzt.

### 10.1 Anthropogene Quellgebiete

Die Retrieval, die auf der Verwendung von Block-AMF beruhen, zeigen, ebenso wie das Standard-Retrieval, einen ausgeprägten Jahresgang, wobei die Muster der Änderungen für die verschiedenen Regionen sehr ähnlich sind. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Dynamik der Änderungen (Abb. 10.1).

Für die anthropogenen Quellgebiete der nördlichen Hemisphäre, also USA, Europa, China (Nordosten), Korea und Japan ergibt sich ein einheitliches Bild: In den Wintermonaten sind die troposphärischen vertikalen  $\text{NO}_2$ -Säulen hoch. Die höchste Konzentration wird dabei im Januar erreicht, wobei die Werte für Dezember systematisch zu klein sein dürften, da GOME-Messwerte nur bis zum 12. des Monats vorliegen. Die troposphäri-

schen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen nehmen zum Sommer hin ab, und erreichen ihren niedrigsten Stand im August.

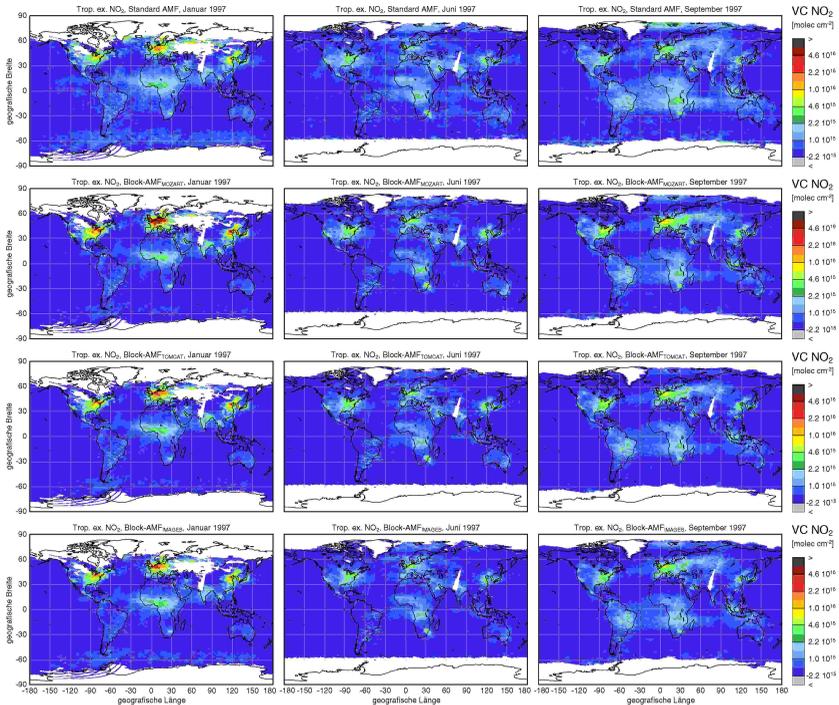


Abb. 10.1 Vergleich des Standard-Retrievals (oben) mit dem Block-AMF<sub>MOZART2</sub>-Retrieval (2. Zeile), dem Block-AMF<sub>TOMCAT</sub>-Retrieval (3. Zeile) und dem Block-AMF<sub>IMAGES</sub>-Retrieval (unten) für Januar, Juni und September 1997 (von links nach rechts). Die relativen Abstände der logarithmischen Skala sind 1, 1.5, 2.2, 2.5, 4.6, 6.8, 10.

Im Block-AMF<sub>MOZART2</sub>-Retrieval lässt sich für das Industriegebiet um Pretoria (Südafrika) sowie für Sydney und Melbourne (Australien) ein entsprechender antizyklischer Jahresgang der troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen erkennen: Die größten Werte für die vertikalen Säulen werden dabei im Juni, die kleinsten im Januar und Dezember beobachtet.

Um die absoluten Änderungen im Retrieval quantitativ zu erfassen, wird die Differenz (Anhang 14.1) zwischen dem jeweiligen Block-AMF-Retrieval und dem Standard-Retrieval (Anhang 13) gebildet. Die absolute Änderung fällt beim Block-AMF<sub>MOZART2</sub>-Retrieval am höchsten aus. (Abb. 10.2). Dies verwundert nicht, da die Block-AMF<sub>MOZART2</sub> zumeist die kleinsten Werte aufweisen, die insgesamt zu den größten Werten bei den vertikalen troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Säulen führt.

Das Retrieval ändert sich durch die Verwendung der unterschiedlichen Block-AMF, je nach zugrunde gelegtem CT-Model, um den Faktor 3-6. Die Größe der Änderungen liegt im erwarteten Bereich, da die relativen Änderungen der AMF von ähnlicher Größe sind (Abschnitt 9). Um die Dynamik der Änderungen besser erfassen zu können, wird für die Darstellung ihrer geografischen Verteilung eine logarithmische Skala gewählt.

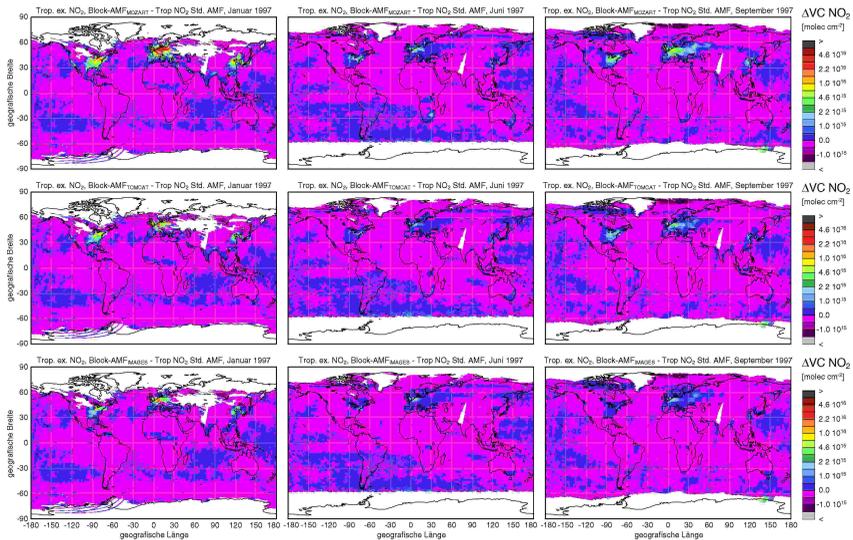


Abb. 10.2 Absolute Änderung des Retrievals durch die Verwendung der Block-AMF<sub>MOZART2</sub> (oben), der Block-AMF<sub>TOMCAT</sub> (mitte) und der Block-AMF<sub>IMAGES</sub> (unten) statt der Standard-AMF. Die relativen Abstände der logarithmischen Skala sind 1, 1.5, 2.2, 2.5, 4.6, 6.8, 10.

Bei einer Skalierung, welche die Maximalwerte umfasst, sind differenziert nur Änderungen über folgenden Gebieten zu erkennen (Abb. 10.2):

- USA (Chicago, New York, Los Angeles),
- Europa (Großbritannien, Benelux, Frankreich, Deutschland) und
- Asien (China: Anhui, Hebei, Heilongjiang, Henan, Jiangzu, Jilin, Liaoning, Shanxi, Shandong, Taiwan; Korea, Japan).

Die Änderungen unterliegen für diese anthropogenen Quellen dem selben jahrezeitlichen Zyklus wie das Retrieval selbst: Sie sind besonders groß in den Winterhalbjahr (Oktober - März) mit einem Maximum im Januar und klein für das Sommerhalbjahr (April-September) mit einem Minimum im Juni.

Bei einer um mehr als eine Größenordnung reduzierten Skala (Abb. 10.3) bei der Darstellung der Änderung des Retrievals lässt sich für Indien eine deutliche Steigerung der  $VC_{\text{trop}}$  in den Monaten Dezember und Januar bis März erkennen. Die Zunahmen der

$\text{NO}_2$ -Konzentrationen über Israel und dem arabischen Golf sind dem für die nördliche Halbkugel typischen zeitlichen Muster unterworfen.

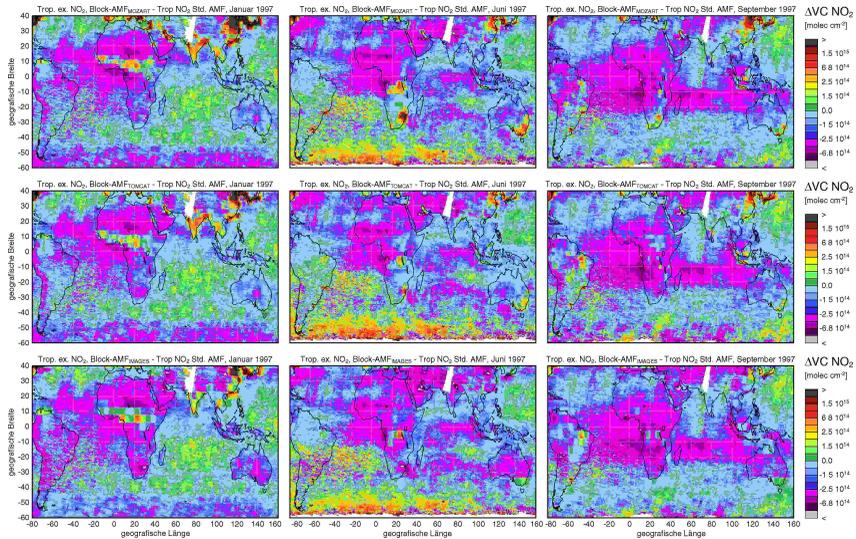


Abb. 10.3 Absolute Änderung des Retrievals durch die Verwendung der Block-AMF<sub>MOZART2</sub> (oben), der Block-AMF<sub>TOMCAT</sub> (mitte) und der Block-AMF<sub>IMAGES</sub> (unten) statt der Standard-AMF. Detaillierte Darstellung der Tropen und der südlichen Halbkugel. Der Maximalwert der Skala ist mehr als eine Größenordnung kleiner als in Abb. 10.2. Die relativen Abstände der logarithmischen Skala sind 1, 1.5, 2.2, 2.5, 4.6, 6.8, 10.

Das einzige Gebiet mit einer Veränderung über  $2.2 \cdot 10^{15} \text{ molec/cm}^2$  außerhalb der Industriegebiete der nördlichen Halbkugel ist, bei der Verwendung des Block-AMF<sub>MOZART2</sub>, der Großraum Pretoria. Bei der Darstellung mit der reduzierten Skala treten die Änderungen im Retrieval für dieses Gebiet deutlich hervor (Abb. 10.3). Daneben werden auch die Änderungen im Retrieval für andere anthropogene Quellgebiete offensichtlich: In der südlichen Hemisphäre sind das, neben Pretoria, Rio de Janeiro, Melbourne und Sydney. Ihr Zuwachs im Retrieval ist im Jahresgang erwartungsgemäß antizyklisch zu dem über den anthropogenen Quellgebieten der nördlichen Hemisphäre.

Der Jahresgang der Retrieval-Änderungen in der Darstellung mit reduzierter Skala auf der Basis der Monatsmittelwerte findet sich in Anhang 14.2.

## 10.2 Biogene Quellgebiete

Neben den anthropogenen Quellgebieten fallen in Abb. 10.3 über Süd-Amerika und Afrika biogene Quellgebiete mit einer deutlichen Zunahme der Werte im  $\text{NO}_2$ -Retrieval auf. Ein Vergleich mit der geografischen Verteilung von Biomasseverbrennungen (Abb. 10.4),

die aus den Daten des Along Track Scanning Radiometer (ATSR) gewonnen werden, zeigt für die jeweiligen Monatsmittelwerte eine gute Korrelation.

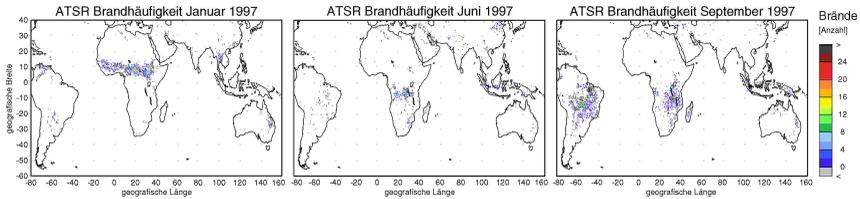


Abb. 10.4 Brandhäufigkeit aus ATSR-2-Daten (Algorithmus 2) für die Monate Januar, Juni und September 1997 [IONIA Fire Atlas].

Das ATSR erzeugt IR-Bilder mit einer räumlichen Auflösung von  $1 \times 1 \text{ km}^2$ . Das Instrument befindet sich, wie auch das GOME-Instrument, an Bord des Satelliten ERS-2. Eine detaillierte Darstellung der Funktionsweise des Instruments sowie des Retrieval-Algorithmus findet sich unter [Arino *et al.*].

Die Steigerung des  $\text{NO}_2$ -Retrievals durch die Verwendung von Block-AMF über Gebieten mit Vegetationsbränden ist auf das vom jeweiligen Modell angenommene vertikale  $\text{NO}_2$ -Profil (Abschnitt 5.2.2 und Abschnitt 9.2) zurückzuführen: Im Gegensatz zum Block-Profil mit seinem homogenen  $\text{VMR}_{\text{NO}_2}$ , das für das Standard-Retrieval postuliert wird, nehmen die Modelle die Hauptmenge des  $\text{NO}_2$  in bodennahen Schichten an. Die schlechtere Messempfindlichkeit in diesen Schichten wird durch einen entsprechend kleineren AMF ausgeglichen.

Allerdings wird bisher auch für Gebiete mit Vegetationsbränden ein ländliches Aerosol angenommen, dessen geringe optische Dichte die Bedingungen des Strahlungstransports für diese Fälle nicht angemessen beschreibt. Trotz der Steigerung des Retrievals durch die Verwendung von Block-AMF muss deshalb weiterhin von einer Unterschätzung der vertikalen Säule ausgegangen werden.

Eine Verbesserung ließe sich durch die Implementierung eines entsprechenden, optisch dichteren Aerosols erzielen. Die Orte und Zeitpunkte, für die ein solches Vegetationsbrand-Aerosol angewendet werden müsste, ließen sich beispielsweise aus ATSR-2-Daten ableiten [Schultz, 2002].

Über den Ozeanen ist durchgängig mit einer Abnahme der Werte der vertikalen troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Säulen zu rechnen. Im Einklang mit den Auswirkungen des für maritime Gebiete typischen  $\text{NO}_2$ -Profils (Abschnitt 9.2.3) auf den Block-AMF ist der normierte Block-AMF (Abschnitt 9.4 und Anhang 11) über den Ozeanen nahezu überall zu allen Zeiten größer 1.

Gleichwohl zeigen sich in Abb. 10.3 in den absoluten Änderung der Block-AMF-Retrieval auch über den Meeren fluktuierende Gebiete, in denen sich eine Zunahme der Werte um bis zu  $8 \cdot 10^{14} \text{ molec/cm}^2$  zeigt.

Dieser Anstieg, wie auch teilweise der über ländlichen Gebieten mit normierten AMF kleiner 1, ist auf die Methode zur Abschätzung des stratosphärischen Hintergrunds zurückzuführen (Abschnitt 4.4). Fehler in dieser Abschätzung können in Gebieten mit geringer absoluter troposphärischer  $\text{NO}_2$ -Konzentration erhebliche Fehler verursachen. Sie führen zum Teil sogar zu negativen schrägen troposphärischen Säulen. Für die Berechnung der Änderung des Retrievals wird jedoch die Differenz der mit beiden Methoden ermittelten Werte für die  $\text{VC}_{\text{Trop}}$  berechnet. In den Fällen, in denen der Standard-AMF kleiner als der Block-AMF ist und die  $\text{SC}_{\text{Trop}}$  negativ wird, gilt:

$$\frac{-\text{SC}_{\text{Trop}}}{\text{Block-AMF}} - \frac{-\text{SC}_{\text{Trop}}}{\text{Standard-AMF}} > 0 \quad (10.1)$$

### 10.3 Fehlerabschätzung

Jede Form der Beobachtung eines Systems setzt Annahmen über den Zusammenhang des Zustandes des Systems und der beobachteten Größe voraus. Auf diesen Annahmen basieren die Messmethode und die Interpretation der Messwerte. Hieraus erwachsen drei mögliche Fehlerquellen bei der Beschreibung des Zustandes des Systems aufgrund der beobachteten Größe: Fehler in der Grundannahme, Messfehler und Fehler bei der Interpretation der Messungen.

Der Prozess des Retrievals setzt sich aus einer Vielzahl von Messungen und Interpretationsschritten zusammen. Er lässt sich formal in drei Schritte gliedern, die wiederum komplexer Natur sind (Abb. 4.8) :

- Messen der Spektren und DOAS-Fit,
- Abschätzen des stratosphärischen Anteils,
- Umwandlung der  $\text{SC}_{\text{Trop-NO}_2}$  in die  $\text{VC}_{\text{Trop-NO}_2}$ .

Die statistische Streuung im Fit der Spektren (Abschnitt 4.2) führt zu einem Fehler von  $2 - 4 \cdot 10^{14}$  molec/cm<sup>2</sup>. Der systematische Fehler durch Interferenz mit anderen Absorbern, Instrumentenfehler und Drift des Sonnenspektrums liegt im Bereich von  $1 \cdot 10^{15}$  molec/cm<sup>2</sup> [Richter und Burrows, 2002].

Der stratosphärische Anteil der schrägen  $\text{NO}_2$ -Säule wird nach der in Abschnitt 4.4.3 beschriebenen Methode vorgenommen. Wie in Abschnitt 10.2 gezeigt, liegt der maximale Fehler dabei stets unter  $1 \cdot 10^{15}$  molec/cm<sup>2</sup>, wobei die größten Fehler in hohen Breiten auftreten.

Um die Umwandlung der  $\text{SC}_{\text{Trop-NO}_2}$  in die  $\text{VC}_{\text{Trop-NO}_2}$  vornehmen zu können, muss der Strahlungstransport unter den jeweiligen Bedingungen bestimmt werden. Durch die Berücksichtigung der Einflussgrößen Aerosoltyp, Albedo, Orografie, SZA und vertikalem Profil fließen die Fehler, die bei der Bestimmung der Größe dieser Parameter gemacht werden, in die Modellierung des Strahlungstransports und damit in das Retrieval ein.

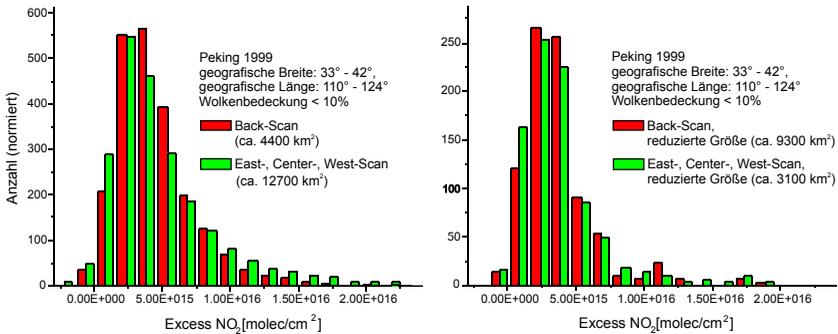


Abb. 10.5 Histogramme der Häufigkeit von Messwerten von Messzellen unterschiedlicher Größe. Für größere Messzellen verschieben sich die Häufigkeiten der Messwerte zu mittleren Werten. Ursache ist eine Mittelung der hochvariablen Messwerte über eine größere Fläche.

Die Ermittlung der Albedo (Abb. 7.3), Bodenhöhe (Abb. 7.4) und des SZA (Abb. 8.4) sind dabei vergleichsweise mit geringen Fehlern behaftet.

Die Auswahl der Aerosoltypen nach dem Jahresmittelwert der CO<sub>2</sub>-Emissionen führt bei einer falschen Zuordnung ländlich/urban zu erheblichen Fehlern. Die Verwendung eines ländlichen Aerosols für anthropogene Quellgebiete wie z. B. Pretoria (Abb. 7.2) führt zu einer großen Unterschätzung der VC<sub>Trop</sub>-NO<sub>2</sub>, da von einer zu großen Messempfindlichkeit in bodennahen Schichten ausgegangen wird. Allerdings führt die Verwendung eines urbanen Aerosols für ein ländliches Gebiet mit hohen CO<sub>2</sub>-Emissionen, wie z. B. das Amazonas-Delta, nur zu einem geringen Fehler, da ein urbanes Aerosol mit seiner hohen optischen Dichte für Gebiete mit ausgedehnten Vegetationsbränden die Beobachtungssituation angemessener beschreibt als ein ländliches Aerosol.

Die wichtigste Fehlerquelle bei der Bestimmung des Strahlungstransports ist die Abweichung der Form des vertikalen Modell-NO<sub>2</sub>-Profils vom realen Profil. Da diese Abweichung durch eine nicht vollständig angemessene Behandlung des Transports und der Chemie zustande kommen, handelt es sich um einen systematischen Fehler. Wie in Abschnitt 9.4 gezeigt, unterscheiden sich die Block-AMF für den gleich Ort und Zeitpunkt, je nach zugrunde gelegten Modellprofilen, um bis zu Faktor 2. Das Gleiche gilt auch für das Retrieval, das auf diesen AMF beruht (Abschnitt 10.1).

Durch die Verwendung der Block-AMF statt der explizit gerechneten AMF können Abweichungen des individuellen AMF um maximal -20% bis 10% auftreten (Abschnitt 8.4). Dieser systematische Fehler ist, wie auch die übrigen Fehler, klein gemessen an dem Einfluss der NO<sub>2</sub>-Profile und klein im Vergleich mit der Änderung des Retrievals durch die Einführung individueller AMF.

Die Variationsbreite der Retrieval-Werte aufgrund statistischer und systematischer Fehler umfasst bei der Verwendung der Block-AMF einen Bereich von ca. 1:2.4.

Eine andere Klasse von Fehlern bei der Bestimmung des troposphärischen  $\text{NO}_2$  soll hier nur qualitativ betrachtet werden. Es handelt sich um Fehler, die auf prinzipiellen Eigenschaften des Messinstruments, des Messzeitpunkts, der dynamischen Prozesse in der Troposphäre sowie der chemischen Natur des Spurengases  $\text{NO}_2$  beruhen:

Die räumliche Auflösung des GOME-Instruments ist mit  $40 \times 320 \text{ km}^2$  (Abb. 3.3) erheblich größer als die räumliche Größe lokaler Quellen. Folglich ist jede Messung eine Mittelung von Emissionen unterschiedlichster Stärke. Dies führt zu einer systematischen Absenkung der Anzahl extremer Messwerte zugunsten der Anzahl mittleren Messwerte. Dieser Effekt nimmt mit der Größe der Messzelle zu, was sich an einem Vergleich der Häufigkeitsverteilungen der Messwerte für Zellen unterschiedlicher Größen zeigen lässt (Abb. 10.5). In beiden Histogrammen zeigt sich jeweils eine Verschiebung in der Häufigkeitsverteilung der Messwerte der Vorwärtsscan-Messzellen zu besonders großen und kleinen Messwerten gegenüber den Messwerten der drei mal so großen Rückwärts-scan-Messzellen.

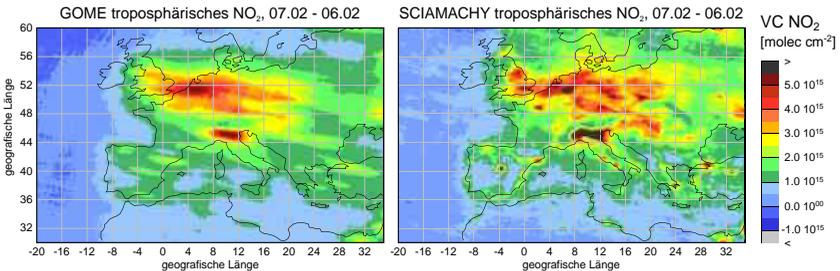


Abb. 10.6 Vergleich des Retrievals des troposphärischen  $\text{NO}_2$  aus Daten der Instrumente GOME und SCIAMACHY. Die geringere räumliche Auflösung des GOME-Instruments führt zu einer stärkeren Mittelung der Messwerte. [Abb.: A. Richter, 2003]

Der Einfluss der Messzellengröße zeigt sich auch bei einem Vergleich des Retrievals troposphärischen  $\text{NO}_2$  aus Daten des GOME-Instruments und des SCIAMACHY-Instruments für das selbe Gebiet im selben Zeitraum. Die höhere räumliche Auflösung des SCIAMACHY-Instruments führt zu einer höheren Variabilität der Messwerte (Abb. 10.6).

Dieser Mittelungseffekt greift natürlich auch bei den Einflussgrößen, welche die Wahl des Block-AMF bestimmen und die innerhalb der Messzelle eine hohe Variabilität aufweisen. Dazu zählen die Albedo, die Bodenhöhe sowie die relative vertikale Verteilung des  $\text{NO}_2$ . Während die Fehler in der Bodenhöhe vergleichsweise von untergeordneter Bedeutung sind, kann eine Änderung in der Albedo um wenige Prozent großen Einfluss auf den AMF haben (Anhang 5.1).

Aufgrund von dynamischen Transportprozessen und seiner hohen chemischen Reaktivität ist die räumliche und zeitliche Verteilung des  $\text{NO}_2$  in der Troposphäre hochvariabel. Durch die Verwendung der  $\text{NO}_2$ -Profilinformationen aus dem jeweiligen CTM wird also ein Fehler in das Retrieval eingeführt, da die Daten einen Mittelwert über einen Zeit-

intervall von 20 Minuten und eine Modellgitterzelle gelten, deren Größe die der Messzelle um ein Vielfaches übertrifft.

Die Chemie des  $\text{NO}_2$  in der Atmosphäre hängt unter anderem stark vom aktinischen Fluss ab. Sie zeigt deswegen eine starke Abhängigkeit von der Tages- und der Jahreszeit. Die Interpretation der GOME-Daten liefern jedoch nur Informationen über die  $\text{NO}_2$ -Konzentration zum Zeitpunkt des Überfluges. Diese Fehler lassen sich nur durch die Erhöhung der räumlichen und zeitlichen Auflösung der CTM sowie des Messinstruments verkleinern.

Wolken haben einen starken Einfluss auf den Strahlungstransport (Abschnitt 4.1 und Abschnitt 7.1.6). Da die Struktur und Höhe der Wolken nur ungenau erfasst werden kann, lassen sich ihre optischen Eigenschaften nicht angemessen im Strahlungstransport repräsentieren. Um den Einfluss von Wolken zu minimieren, werden nur Messungen mit einem Wolkenbedeckungsgrad unter 30% berücksichtigt. Mit diesem Kriterium sind zwei Probleme assoziiert: zum einen können schon bei kleinen Bedeckungsgraden erhebliche Fehler im Retrieval auftreten. Zum anderen werden so nur Messungen für unbewölkte Situationen berücksichtigt.

Durch Schnee- und Eisbedeckung ändert sich die Albedo von ca. 0.05 auf ca. 0.80. Diese enorme Zuwachs führt besonders in den unteren Schichten der Atmosphäre zu einer extremen Änderung der Messempfindlichkeit (Abschnitt 5.3.2 und Anhang 5.1). An Orten, an denen die Eisbedeckung nicht durch einen entsprechend hohen Wert aus der Albedo-Datenbank korrigiert wird, wird die troposphärische  $\text{NO}_2$ -Säule durch die Anwendung eines unangemessen kleinen AMF überschätzt.

Insgesamt hat der Fehler jedoch einen geringen Einfluss auf das globale Retrieval von  $\text{NO}_2$ . Zum einen werden Gebiete mit ständiger oder saisonaler Schnee- und Eisbedeckung bereits in der Albedo-Datenbank berücksichtigt. Zum anderen liegen viele Gebiete in Bereichen, in denen keine Messungen ausgewertet werden, da der SZA  $> 85^\circ$  ist.



## 11 Anwendungen des Block-AMF

In diesem Abschnitt werden drei Arbeiten vorgestellt, die auf dem Retrieval der troposphärischen vertikalen  $\text{NO}_2$ -Säulen aus GOME- oder SCIAMACHY-Daten basieren. Zur Bestimmung der senkrechten Säulen wurde die Implementierung des Block-AMF verwendet, die in Abschnitt 7 ausführlich beschreiben ist.

In Abschnitt 11.1 wird eine Langzeitstudie der globalen  $\text{NO}_2$ -Emissionen vorgestellt, die einen Rückgang der Emissionen über Europa und Teilen der USA erkennbar werden lässt, während sie über China einen starken, systematischen Zuwachs ausmacht.

Abschnitt 11.2 befasst sich mit einer Arbeit, in der ein Vergleich der senkrechten troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Säulen aus GOME-Daten und Säulen aus dem Chemie- und Transportmodell (CTM) CHIMERE durchgeführt wird. Der Vergleich umfasst die Größe der Säulen sowie die Variabilität innerhalb des Modellgebiets, das Europa, den mittleren Osten und Nord-Afrika umschließt.

Abschnitt 11.3 zeigt einen Vergleich von troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Säulen aus GOME-Daten mit  $\text{NO}_2$ -Daten aus dem CTM TOMCAT (Abschnitt 6.4). Die Studie umfasst die Analyse saisonaler Schwankungen der Monatsmittelwerte für die Gebiete Europa, Asien und Nordamerika sowie der Vegetationsbrandgebiete Afrikas.

### 11.1 Trend der troposphärischen $\text{NO}_2$ -Säulen über China

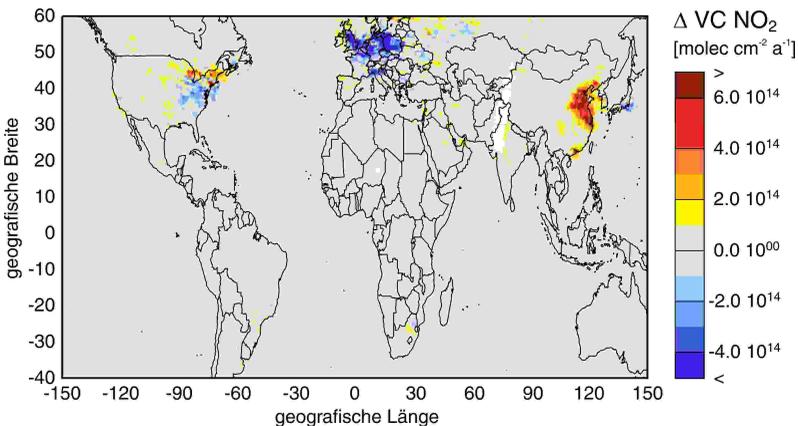


Abb. 11.1 Steigung der linearen Regression der Jahresmittelwerte der troposphärischen GOME  $\text{NO}_2$ -Säulen von 1996 - 2002. Eine Abnahme der  $\text{NO}_2$ -Emissionen lässt sich über Europa und dem Südosten der USA erkennen, während über China eine starke Zunahme zu verzeichnen ist [Richter *et al.*, 2005].

Diese Studie von [Richter *et al.*, 2005] befasst sich mit den zeitlichen und räumlichen Veränderungen der  $\text{NO}_2$ -Emissionen in verschiedenen Regionen der Welt für den Zeitraum 1996 - 2004. Die Größe der Emissionen wird dabei mit dem Retrieval der troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Konzentration aus den Daten der Instrumente GOME (Abschnitt 3) bzw. SCIAMACHY [Bovensmann *et al.*, 1999] abgeleitet.

Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, da, außer in den Wintermonaten, die Lebensdauer des  $\text{NO}_2$  in der Troposphäre zu kurz (R16, R18, R19) für einen horizontalen Transport über weite Strecken ist, so dass die räumliche Verteilung des  $\text{NO}_2$  praktisch ausschließlich von der Emission abhängt. Bis auf die Emissionen aus der Luftfahrt und die Bildung von  $\text{NO}_2$  durch elektrische Entladung in der Atmosphäre befinden sich fast alle Quellen in Bodennähe (Abschnitt 2.1.1). Ihre Emissionen dominieren entsprechend das Signal der satellitengestützten Instrumente.

Im Winter jedoch unterliegt  $\text{NO}_2$  z.T. einem Transport über weitere Strecken. Der Einfluss dieser Verdriftung auf den interkontinentalen Transport von Luftschadstoffen auf der Grundlage von Beobachtungen des GOME-Instrumentes wird in Studien von [Stohl *et al.*, 2003] und [Kunhikrishan *et al.*, 2004] untersucht.

Für die Untersuchung wurde die Atmosphäre in ein globales Raster mit einer Auflösung von  $0.5^\circ \times 0.5^\circ$  eingeteilt. Für den Zeitraum von 1996-2002 wurde für jede dieser Zellen der jeweilige jährliche Mittelwert der troposphärischen vertikalen  $\text{NO}_2$ -Säule aus GOME-Daten bestimmt. Eine lineare Regressionsrechnung über die Jahresmittelwerte jeder einzelnen Zelle ergibt den globalen Trend der  $\text{NO}_2$ -Emissionen, der in Abb. 11.1 dargestellt ist.

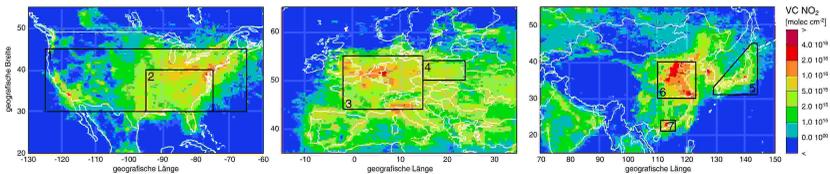


Abb. 11.2 Troposphärische vertikale  $\text{NO}_2$ -Säulen aus SCIAMACHY-Daten, gemittelt für den Zeitraum Dezember 2003 und November 2004. Die verwendete Farbskala ist nicht linear. Die nummerierten Rechtecke entsprechen den in Abb. 11.3 aufgeführten Gebieten. Die Legende umfasst den Bereich  $0-6 \cdot 10^{16}$  [Richter *et al.*, 2005].

Für einige Gebiete, die in Abb. 11.2 dargestellt sind, wurde der zeitliche Verlauf der auf den Wert von 1996 normierten  $\text{NO}_2$ -Emissionen analysiert. Die Zeitreihe in Abb. 11.3 zeigt für alle Gebiete einen eindeutigen Trend, der kaum durch jährliche Schwankungen beeinflusst wird. Dabei ist für die Regionen China/Hong Kong einerseits und West-Europa/Polen andererseits dieser Trend besonders stark ausgeprägt.

Die starke Abnahme in West-Europa und Polen ist auf die Einführung von Katalysatoren in Kraftfahrzeugen, Rauchgasentstickung in Kraftwerken, Verwendung saubererer Treibstoffe usw. zurückzuführen.

Die starke Zunahme der Emissionen über China und Hong Kong stehen im Einklang mit Vorhersagen [Aadenne *et al.*, 1999, Streets und Waldhoff, 2000, Streets *et al.*, 2003, Akimoto, 2003 ], die von einem starken Wirtschaftswachstum und dem damit steigenden Verbrauch fossiler Brennstoffe ausgehen. Hauptursache für den Zuwachs sind vermutlich die Emissionen von Kraftfahrzeugen, deren Anzahl sich mit einem Zuwachs von 10.4 Millionen auf 20.5 Millionen im Zeitraum 1995-2002 nahezu verdoppelt hat. Der Anteil der NO<sub>x</sub>-Emissionen durch Kraftfahrzeuge liegt für chinesische Städte typischerweise zwischen 45%-78% [Zhao, 2003].

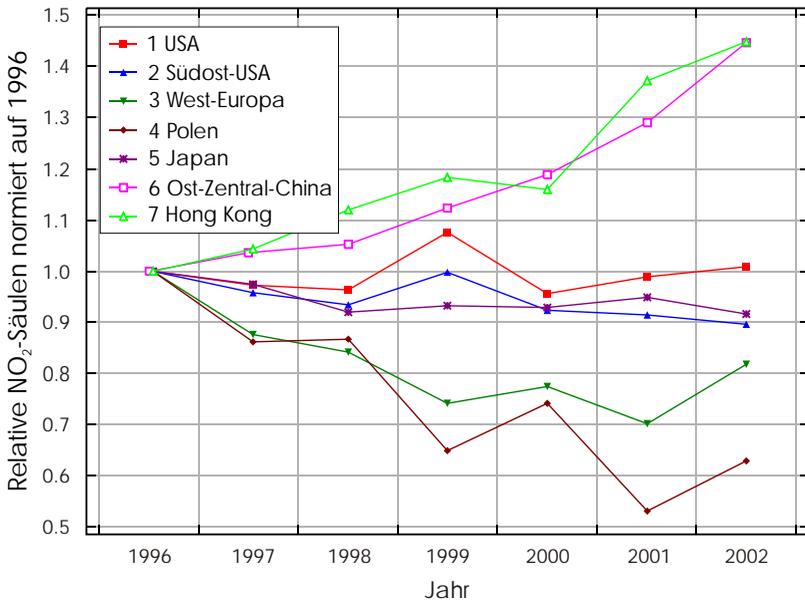


Abb. 11.3 Zeitliche Entwicklung der troposphärischen NO<sub>2</sub>-Säule aus GOME-Daten für verschiedene anthropogene Quellgebiete. Alle Werte sind auf das Jahr 1996 normiert [Richter *et al.*, 2005].

Abb. 11.4 zeigt die Monatsmittelwerte der troposphärischen NO<sub>2</sub>-Säulen über Zentral-Ost-China (Gebiet 6 in Abb. 11.2) aus GOME-Daten für den Zeitraum 01. 1996-2. 2003 und aus SCIAMACHY-Daten für den Zeitraum 01. 2003-11. 2004. Neben einem ausgeprägten Jahresgang lässt sich ein kontinuierlicher Anstieg der NO<sub>2</sub>-Konzentration erkennen, der für die Maximalwerte im Winter besonders ausgeprägt ist.

Dieser Anstieg ist weder auf die Verschiebung des NO/NO<sub>2</sub>-Gleichgewichts (kein Anstieg der Ozon-Konzentration) noch auf eine Verlängerung der Lebensdauer (kein Änderung der Methan-Konzentration) zurückzuführen, sondern basiert mit großer Wahrscheinlichkeit auf einer Zunahme der Emissionen.

Beachtenswert ist die Kontinuität der Datenreihe, durch die sich die Daten des SCIAMACHY-Instruments nahtlos an die des GOME-Instruments anschließen (Abb. 11.4).

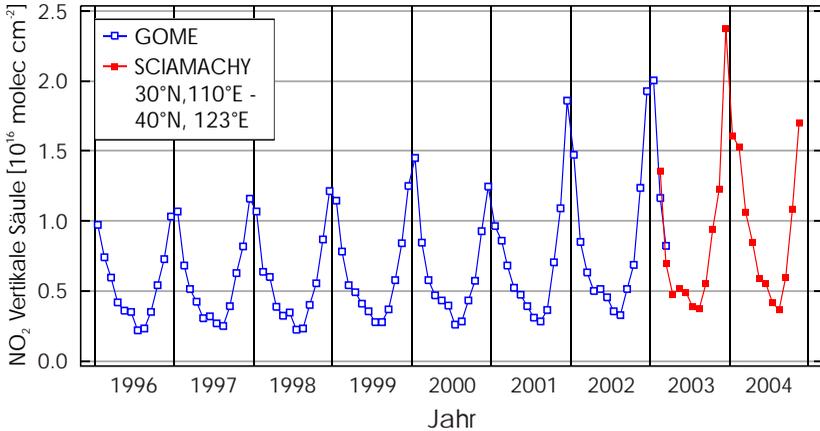


Abb. 11.4 Monatsmittelwerte der troposphärischen vertikalen  $\text{NO}_2$ -Säulen aus Messungen der Instrumente **GOME** und **SCIAMACHY** über Zentral-Ost-China ( $30^\circ\text{N}$ ,  $110^\circ\text{O}$  bis  $40^\circ\text{N}$ ,  $123^\circ\text{O}$ ). Neben einem starken Jahresgang ist, besonders im Winter, eine stetige Zunahme der  $\text{NO}_2$ -Konzentration erkennbar [Richter *et al.*, 2005].

Die Analyse der  $\text{NO}_2$ -Daten folgte der in den Abschnitten 4 und 5 beschriebenen Methode. Sie lässt sich in vier einzelne Schritte unterteilen (Abb. 4.8):

Zunächst wird das Signal der über alle Lichtwege gemittelten Absorption des  $\text{NO}_2$  nach der DOAS-Methode (Abschnitt 4.2) für den Wellenlängenbereich 425-450 nm bestimmt. Im zweiten Schritt wird der stratosphärische Anteil des Signals abgezogen, nach der in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen Referenzsektor-Methode mit Daten des stratosphärischen 3D-CTM SLIMCAT. Im dritten Schritt werden die Messungen aus der Analyse herausgenommen, deren Wolkenbedeckungsgrad größer als 20% ist. Zur Bestimmung des Wolkenbedeckungsgrades wird der FRESCO-Algorithmus eingesetzt (Abschnitt 7.1.6). Im letzten Schritt wird die schräge troposphärische Säule durch die Anwendung eines Luftmassenfaktors in eine vertikale troposphärische Säule konvertiert. Der AMF ist das Ergebnis der Simulation des Strahlungstransports mit dem Strahlungstransportmodell SCIATRAN (Abschnitt 4.5). Bei dieser Simulation wird die Abhängigkeit der Messempfindlichkeit von der Aerosoldichte, der Bodenhöhe, der Oberflächenalbedo sowie der relativen vertikalen Verteilung des  $\text{NO}_2$  berücksichtigt. Die relativen vertikalen Verteilungen wurden für diese Studie einer Simulation des 3D-CTM MOZART2 (Abschnitt 6.2) für 1997 entnommen. Die verwendeten AMF haben eine zeitliche Auflösung von einem Monat und eine räumliche Auflösung von  $2.5^\circ \times 2.5^\circ$ . Die a priori Annahmen haben einen großen Einfluss auf den AMF und damit auf das Retrieval. Da aber für alle Jahre die sel-

ben AMF verwendet wurden, ist es sehr unwahrscheinlich, dass der Trend der NO<sub>2</sub>-Konzentration durch die AMF beeinflusst wird.

## 11.2 Troposphärisches NO<sub>2</sub> - Modell und Messung

Ein Artikel von [Konovalov *et al.*, 2004] vergleicht die räumliche Variabilität der Werte der troposphärischen NO<sub>2</sub>-Säulen, die aus Messungen des GOME-Instruments (Retrieval-Version 2) und aus Simulationen des CTM CHIMERE [Schmidt *et al.*, 2001] abgeleitet sind. Zeitlich umfasst die Studie die Monate Juni, Juli und August der Jahre 1997 und 2001, räumlich umfasst sie Europa, den mittleren Osten sowie Nord-Afrika (Abb 11.6).

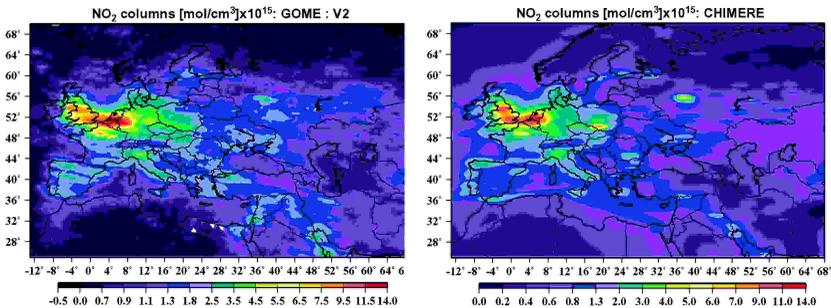


Abb. 11.5 Vergleich der Verteilung der Mittelwerte troposphärischer NO<sub>2</sub>-Säulen aus GOME-Messungen mit Mittelwerten der Säulen, die vom CTM CHIMERE simuliert wurden für den Zeitraum 06. 1997 - 08. 1997 [Konovalov *et al.*, 2004].

Bei dem CTM CHIMERE handelt es sich um ein Eulersches Multiskalen Modell (Abschnitt 6). Es dient zur Analyse des Verhaltens von Gasen und Aerosolen sowie der Vorhersage der Luftqualität. Neben der für diese Analyse maßgeblichen kontinentalen Auflösung von 0.5° x 0.5° kann es auch mit einer wesentlich feineren lokalen Auflösung betrieben werden. Vertikal ist es in 8 -Level bis zu einer äquivalenten Höhe von 500 hPa unterteilt. Die Randbedingungen an den Gebietsgrenzen werden monatlichen Mittelwerten des CTM MOZART2 [Horowitz, 2003] entnommen. Für die Simulation der oberen Troposphäre oberhalb 500 hPa wurde ebenfalls MOZART2 verwendet. Die zeitliche Auflösung beträgt 6 h.

Zur Beschreibung der Transportphänomene ist CHIMERE an das mesoskalige Klima-Modell MM5 (<http://www.mmm.ucar.edu/mm5/>) gekoppelt, das eine räumliche Auflösung von 100 x 100 km<sup>2</sup> hat. Bei der Simulation der chemischen Prozesse werden 120 Reaktionen zwischen 40 Verbindungen berücksichtigt. Die Annahme der Emissionen folgt den EMEP-Daten [Vestreng, 2003]. Für den asiatischen Teil werden jedoch die Daten der EDGAR V.3.2 Datenbank [Olivier und Berdowski, 2001] verwendet.

Die Evaluation des Modells kann nicht anhand eines Vergleichs mit punktuellen  $\text{NO}_2$ -Messungen erfolgen, da die Modellauflösung zu grob ist um die hohe Variabilität der  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen in Zeit und Raum angemessen zu repräsentieren. Die Ozonkonzentration hingegen ist viel geringeren Schwankungen ausgesetzt. Deshalb erfolgte die Evaluation durch den Vergleich von Ozonkonzentrationen, die vom Modell simuliert wurden, mit Sondendaten für den selben Zeitpunkt und Ort.

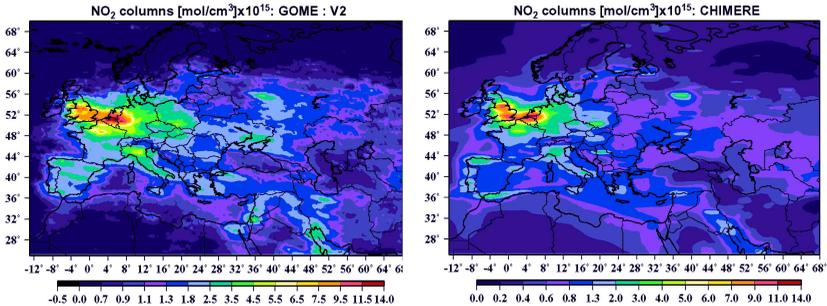


Abb. 11.6 Vergleich der Verteilung der Mittelwerte troposphärischer  $\text{NO}_2$ -Säulen aus GOME-Messungen mit Mittelwerten der Säulen, die vom CTM CHIMERE simuliert wurden für den Zeitraum 06. 2001 - 08. 2001 [Konovalov *et al.*, 2004].

Abbildung 11.5 zeigt die Mittelwerte der troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Säulen aus GOME-Messungen für den Zeitraum 06. 1997-08. 1997 und die Mittelwerte der vom CTM CHIMERE simulierten Säulen für den gleichen Zeitraum. Die Bildung des zeitlichen Mittelwerts reduziert statistische Fehler. Auch werden die Quellen stärker hervorgehoben, da Transportphänomene zeitlich variabel sind. Beide Bilder zeigen stark erhöhte  $\text{NO}_2$ -Werte über Großbritannien, Belgien, den Niederlanden und Westdeutschland, über der Po-Ebene und dem Großraum Moskau. Sowohl CHIMERE als auch GOME zeigen über Osteuropa eine deutlich geringere Verschmutzung als über Westeuropa. Hingegen zeigen die GOME-Messungen deutlich höhere  $\text{NO}_2$ -Werte über dem Ural und dem Persischen Golf. Umgekehrt nimmt das Modell CHIMERE deutlich höhere Werte über dem Süden von Polen und der Region Moskau an.

Abb. 11.6 zeigt die selbe Synopse wie Abb. 11.5, jedoch für den Zeitraum 06. 2001 bis 08. 2001. Ein Vergleich zeigt, dass die Variabilität der Mittelwerte über drei Monate von Jahr zu Jahr zwar nicht sehr groß ist, jedoch auch nicht vernachlässigt werden kann. Die starke Abnahme (11%) des Mittelwerts über das gesamte Gebiet von 1997 bis 2001, die für die CHIMERE-Daten zu beobachten ist, kann in den GOME-Daten nicht nachvollzogen werden. Sie ist vermutlich auf Änderungen im Emissionskataster zurückzuführen. Diese Aussage steht scheinbar im Widerspruch zu Abb. 11.3, die für Westeuropa und Polen für diesen Zeitraum eine entsprechende Abnahme ausweist. Die Ursache dieser Disparität liegt in der Auswahl der Gebiete, für welche die Änderungen ermittelt werden:

Während Konavalov das gesamte in Abb. 11.6 gezeigte Gebiet zugrunde legt, konzentriert sich Richter auf die Quellgebiete (Abb. 11.2).

Die räumliche Korrelation zwischen den gemessenen und den simulierten Daten zeigt insgesamt eine gute Übereinstimmung, die für West-Europa höher ist als für Ost-Europa.

### 11.3 Troposphärisches NO<sub>2</sub> aus TOMCAT- und GOME-Daten

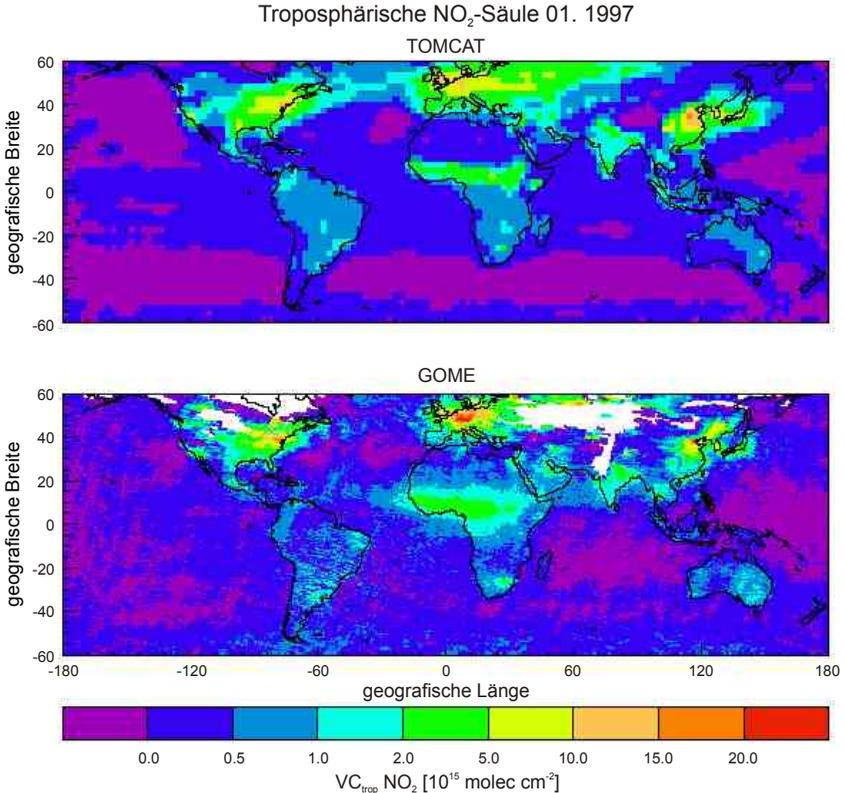


Abb. 11.7 Monatsmittelwerte der troposphärischen NO<sub>2</sub>-Säulen für Januar 1997 simuliert vom CTM TOMCAT (oben) und aus dem GOME-Retrieval (unten). Die simulierten und gemessenen Daten stimmen im Allgemeinen gut überein. Die größten Säulen finden sich an gleichen Orten und weisen die gleichen Größenordnungen auf [Savage *et al.*, 2004].

In diesem Abschnitt wird ein Vergleich von troposphärischen NO<sub>2</sub>-Säulen aus GOME-Daten mit NO<sub>2</sub>-Daten aus dem CTM TOMCAT (Abschnitt 6.4) vorgestellt. Die Studie von [Savage *et al.*, 2004] umfasst die Analyse saisonaler Schwankungen der Monatsmittelwerte für Europa, Asien und Nordamerika sowie der Vegetationsbrandgebiete Afrikas.

Für das Retrieval (Version 2) der troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Säulen aus den Daten des GOME-Instruments wurden Block-AMF verwendet (Abschnitt 7), die auf der von TOMCAT simulierten Form der vertikalen  $\text{NO}_2$ -Profile basieren. Dadurch wird die Konsistenz des Vergleichs erhöht.

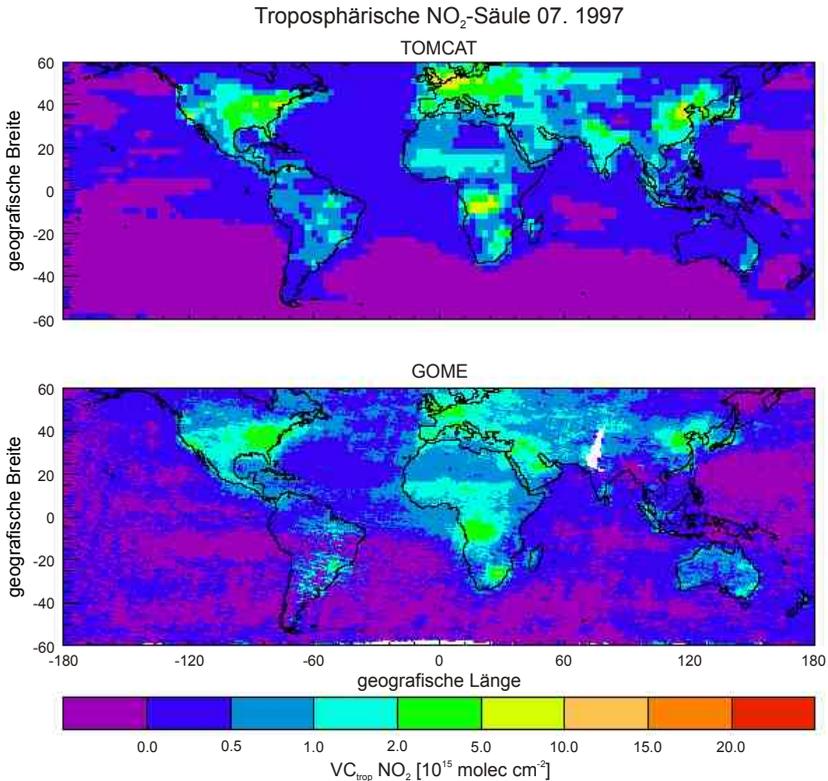


Abb. 11.8 Monatsmittelwerte der troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Säulen für Juli 1997 simuliert vom CTM TOMCAT (oben) und aus dem GOME-Retrieval (unten). Die TOMCAT-Daten sind mit einer Auflösung von  $2.8^\circ \times 2.8^\circ$  dargestellt, die von GOME mit  $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ . Eine Überschätzung der  $\text{NO}_2$ -Säulen im Modell über Europa tritt, wie auch über Zentral-Afrika, deutlich zu Tage [Savage *et al.*, 2004].

Die Abb 11.7, 11.8 und 11.9 zeigen die Monatsmittelwerte des troposphärischen  $\text{NO}_2$  der GOME-Messungen und der Simulationen mit TOMCAT für die Monate Januar, Juli und September 1997. Die Verteilung der  $\text{NO}_2$ -Säulen aus Messung und Modell stimmen ganz gut überein. Ein Vergleich mit dem Edgar 3.2-Emissionskataster (Abb. 2.2) zeigt, dass große  $\text{NO}_2$ -Säulen mit großen Emissionen korreliert sind. Die Größe der Säulen stimmt für Januar gut überein; jedoch sind für Juli, besonders für Europa, die simulierten

Säulen deutlich größer als die gemessenen. Die größten Werte ergeben sich im Januar für die europäischen Quellgebiete Süd-England, Benelux-Länder und Deutschland. Die hohen NO<sub>2</sub>-Konzentrationen über der Po-Ebene werden in den GOME-Daten gut erfasst, bleiben jedoch aufgrund zu geringer räumlicher Auflösung unsichtbar in den TOM-

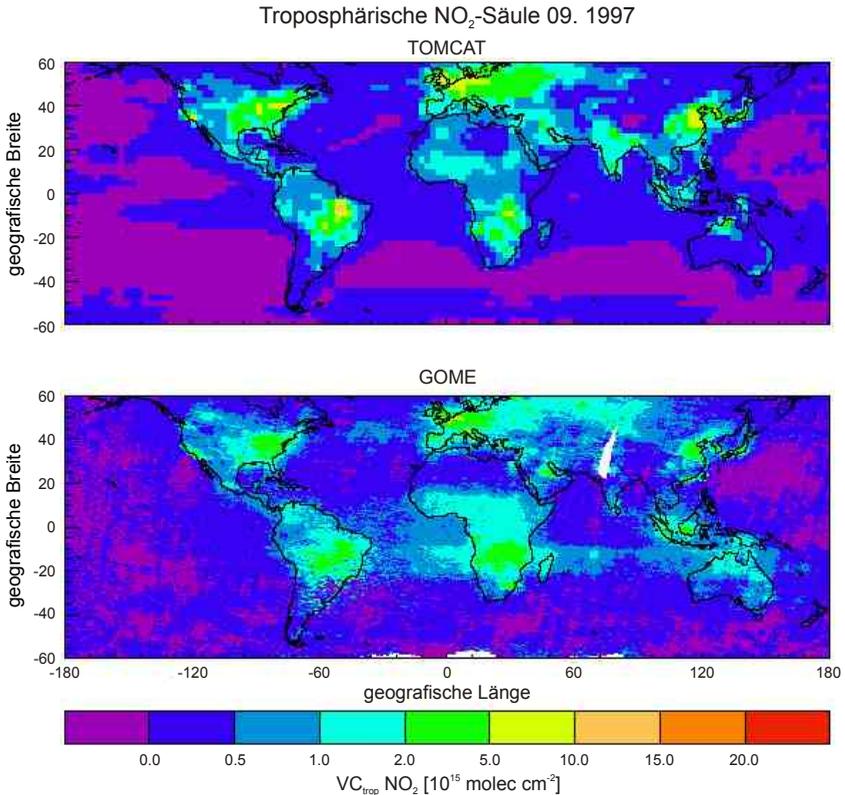


Abb. 11.9 Monatsmittelwerte der troposphärischen NO<sub>2</sub>-Säulen für September 1997 simuliert vom CTM TOMCAT (oben) und aus dem GOME-Retrieval (unten). Die hohen Werte an der Westküste Afrikas in den GOME-Daten sind wahrscheinlich aus Transportprozesse zurückzuführen. Sie finden sich nicht in den TOMCAT-Daten. [Savage *et al.*, 2004].

CAT-Daten. Für Asien zeigen TOMCAT und GOME die höchsten Säulen über Japan und dem Großraum Peking (China). Erhöhte Werte zeigen sich auch über dem Indischen Subkontinent. Die höchsten NO<sub>2</sub>-Konzentrationen über Nord-Amerika finden sich an der Ostküste, etwas kleinere Werte an der Westküste im Großraum Seattle. Das Hauptgebiet der Vegetationsbrände über West-Afrika während des Januar (Abb 11.7) zeigt sich deutlich in den GOME-Messungen und in den Modelldaten. Die jahreszeitliche Abhän-

gigkeit der Emissionen aus Vegetationsbränden folgt im Modell eng den Beobachtungen des Satelliteninstruments. Für Juli sind die stärksten Emissionen in Zentral-Afrika zu verzeichnen. In Abwindrichtung von Nord-Amerika und Süd-Ost-Asien zeigen sich höhere Hintergrund-Konzentrationen, die für Juli (Abb. 11.8) besonders deutlich zu Tage treten.

Eine Korrelationsanalyse für ausgewählte Gebiete (Abb. 11.10) zeigt über anthropogenen Quellgebieten eine deutlich höhere Übereinstimmung als für Gebiete mit Vegetationsbränden. Dies mag an der Qualität der Emissionskataster liegen, die für anthropogene Quellgebiete die größte Genauigkeit aufweisen. Im Durchschnitt sind die TOMCAT-Säulen um den Faktor 1.1 bis 2.7 größer als die GOME-Säulen. Der Unterschied ist im späten Frühjahr und im frühen Sommer am größten. Die jahreszeitlichen Schwankungen in den GOME-Daten werden mit einem Minimum im Sommer qualitativ richtig wieder gegeben. Für den Sommer ist jedoch die Standardabweichung der Modelldaten sehr viel größer als die der Messdaten. In den Wintermonaten wird die Standardabweichung klein; Modell und Messung stimmen am besten überein.

Ein ähnliches, aber weniger ausgeprägtes Muster ergibt sich für Asien und Nord-Amerika. Die beste Übereinstimmung besteht für Nord-Amerika im August und für Asien im Mai.

Über Afrika ergeben sich völlig unterschiedliche Muster: Die schlechteste Übereinstimmung findet sich im April und die größte im November. Während der zwei Vegetationsbrand-Zeiträume sind die vom Modell vorhergesagten Konzentrationen deutlich größer als die gemessenen. Für eine eingehendere Analyse wurde das Gebiet, das als Zentral-Afrika bezeichnet wird, ausgewählt, weil sich dort die größten jahreszeitlichen Schwankungen zeigen. Für die Mehrzahl der Monate stimmen Modell und GOME für dieses Gebiet gut überein und im Allgemeinen passen auch die Amplituden der Schwankungen gut zueinander. Jedoch tritt der maximale Wert in den Modelldaten früher, im Juni, und stärker als für die GOME-Daten ein, die das Maximum erst im August erreichen. Die erhöhten Werte bleiben bei GOME bis Oktober bestehen, während die Größe der Modell-Säulen schneller abfällt.

Insgesamt beruht die hohe Übereinstimmung zwischen GOME und TOMCAT hauptsächlich auf der hohen Übereinstimmung für Gebiete mit großen  $\text{NO}_2$ -Säulen, wobei das Modell in diesen Regionen zur Simulation von Werten neigt, die über den gemessenen liegen. Über den Ozeanen ist Korrelation zwischen Modell und Messung schlecht. GOME zeigt hier deutlich höhere Werte als TOMCAT.

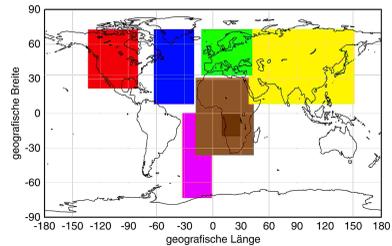


Abb.11.10 Gebiete, für die Korrelationsanalysen durchgeführt wurden:

**Afrika, Zentral-Afrika, Asien, Europa, Nord-Amerika, Nord-Atlantik, Süd-Atlantik.** Nach [Savage *et al.*, 2004].

# 12 Zusammenfassung

## Einleitung

Das Retrieval von troposphärischen Spurengasen aus den Daten der satellitengestützten Instrumente GOME und SCIAMACHY erfolgt prinzipiell in drei Schritten (Abb. 4.8): Bestimmung der schrägen Säule der gesamten Atmosphäre nach dem DOAS-Prinzip (Abschnitt 4.2), Separation des stratosphärischen Anteils (Abschnitt 4.4) und Konvertierung der schrägen troposphärischen Säule in die senkrechte troposphärische Säule durch die Anwendung eines Luftmassenfaktors (AMF) (Abschnitt 4.5), der das Ergebnis einer Simulation des Strahlungstransfers (RT) mit einem RT-Modell ist.

## Konzept

Kern der Arbeit ist die Implementierung eines neuen Konzeptes zur Bestimmung des AMF. Es führt zu einer substanziellen Verbesserung des Retrievals durch die Bestimmung individueller, der jeweiligen Beobachtungssituation angepasster AMF. Bei der Determinierung der AMF werden die Größen Albedo, Aerosoltyp, Bodenhöhe und SZA berücksichtigt (Abschnitt 7.1), die einen großen Einfluss auf den Strahlungstransport haben, der mit dem RTM SCIATRAN simuliert wird.

Da die Messempfindlichkeit stark von der Höhe abhängt, muss für die Bestimmung des AMF die relative Verteilung des Absorbers bekannt sein (Abschnitt 5.2.2). Diese a-priori-Information wird aus den für den jeweiligen Messort und -zeitpunkt von den Chemie- und Transportmodellen IMAGES, MOZART2 bzw. TOMCAT (Abschnitt 6) simulierten Profilen (Abschnitt 9.2, Abb. 9.3-9.6) abgeleitet.

## Implementierung

Weil die explizite Simulation des RT für jede einzelne Messung zu rechenintensiv ist, wird für die Bestimmung des AMF das Näherungsverfahren der Block-AMF (Abschnitte 5.2.1 und 7) implementiert. Es basiert auf im voraus berechneten AMF für einzelne atmosphärische Schichten, die unter der Annahme einer bezüglich des Absorbers optisch dünnen Atmosphäre bestimmt wurden, in welcher der RT innerhalb einer Schicht unabhängig vom RT in den anderen Schichten ist. Die AMF der Schichten (im Mittel 165.5, je nach Bodenhöhe) wurden für alle Kombinationen der diskreten Werte der Einflussgrößen Albedo (13 Werte), Aerosol (6 Typen), Orografie (91 Höhen) und SZA (10 Werte) in insgesamt 11 618 100 RT-Simulationen bestimmt und in einer Datenbank zusammengefasst (Abschnitt 7.1). Aus den AMF der Schichten wird der Block-AMF durch Summation gebildet. Dabei werden die AMF der Schichten mit dem jeweiligen relativen Anteil des  $\text{NO}_2$  innerhalb der Schicht gewichtet. Die Auswahl der Schicht-AMF erfolgt anhand der diskreten Werte der Einflussgrößen, die entsprechenden Datenbanken entnommen werden (Abschnitt 7.2).

## Sensitivitäts-Studien

Die Annahme der optisch dünnen Atmosphäre wurde durch die Variation des VMR des  $\text{NO}_2$  über 10 Größenordnungen bei der Bestimmung des AMF bestätigt, wobei sich keine Variation der Werte des AMF ergab (Anhang 4, Abb. 17.1).

Mit 3-dimensionalen Schnitten durch die 5-dimensionale Datenbank der Schicht-AMF werden die Auswirkungen der einzelnen Einflussgrößen auf die Höhenabhängigkeit der Messsensitivität untersucht (Abschnitt 5.3). Generell nimmt die Empfindlichkeit mit der Höhe ab. Besonders in Situationen mit geringer Photonendichte in bodennahen Schichten wie sie sich bei geringer Albedo, optisch dichten Aerosolen und großem SZA ergeben, ist die Empfindlichkeit in den unteren 2 km der Atmosphäre sehr gering (Anhang 5).

Die mit der Block-AMF-Methode erzeugten AMF werden durch Vergleich mit explizit gerechneten AMF für alle Tage der Monate September und Dezember 1997 (Anhang 9) validiert. Dabei ergibt sich eine maximale Abweichung von -20% bis +10%, wobei der Block-AMF im Bereich großer Quellen systematisch zu klein ist (Abschnitt 8, Anhänge 8 und 9).

#### Vergleich der Retrieval

Die Profil-Informationen aus den CTM IMAGES, MOZART2 und TOMCAT führen zu unterschiedlichen Sätzen von Block-AMF. Die Ergebnisse der Retrieval, die auf den unterschiedlichen Block-AMF basieren, zeigen einen Jahresgang, der mit maximalen Werten im Winter über den anthropogenen Quellgebieten Nord-Europas mit dem des bisherigen Standard-Retrievals des IUP Bremen (Abschnitt 5.1.4) gut übereinstimmt (Abschnitt 9.4). Bei der Größe der Säulen treten jedoch, besonders über Quellgebieten, z. T. große Unterschiede auf. Während das TOMCAT- und das IMAGES-Retrieval zu einer Verdoppelung der Maximalwerte führen, ist für das MOZART2-Retrieval sogar eine Vervierfachung festzustellen. Diese Steigerungen, die vor allen Dingen über urbanen Quellgebieten unter Randbedingungen mit geringer Photonendichte in bodennahen Schichten der Atmosphäre auftreten, basieren auf einer angemesseneren Behandlung der geringen Messempfindlichkeit in diesem Bereich der Atmosphäre (Abschnitt 9.2). Das Retrieval konnte durch die adäquate Berücksichtigung der bodennahen Emissionen substantiell verbessert werden. Die Unterschiede in den Block-AMF-Retrieval zeigen, dass die Wahl des CTM, aus dem die relative Vertikalverteilung des NO<sub>2</sub> abgeleitet wird, einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis hat.

#### Anwendungen

Ein Vergleich des Retrievals mit simulierten Säulen des CTM, aus dem die jeweiligen Block-AMF abgeleitet sind, zeigt für TOMCAT (Abschnitt 11.3) und MOZART2 (Abschnitt 9.5) erwartungsgemäß eine gute Übereinstimmung. Auch das MOZART2-Retrieval stimmt gut mit den Säulen des CTM CHIMERE überein (Abschnitt 11.2).

#### Ausblick

Die Behandlung von Emissionen aus Vegetationsbränden kann durch die Implementierung eines entsprechenden Aerosoltyps verbessert werden. Die Zuordnung dieses Aerosoltyps kann nach ATSR-2-Daten erfolgen (Abschnitt 10.2). Eine allgemeine Verbesserung des Retrievals ließe sich durch Verwendung zeitlich aufgelöster Aerosol-Daten, höhere räumliche (Gitterweite und -Level) und zeitliche Auflösung der CTM, Behandlung der Wolken, sowie einer genaueren Abschätzung des stratosphärischen Hintergrunds durch die Kombination von Messung und Modellierung erreichen.

*What's in a name?*

*That which we call a rose, by any other name would smell as sweet.*

*William Shakespeare, 1596*

## Abkürzungsverzeichnis

AMF	Luftmassenfaktor (air mass factor)
AMF <sub>i</sub>	Luftmassenfaktor der Schicht
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
BIRA	Belgisch Instituut voor Ruimte Aëronomie
EDGAR	Emission Database for Global Atmospheric Research
CTM	Chemie- und Transport-Modell
DOAS	Differentielle Optische Absorptions-Spektroskopie
ECMWF	European Centre for Medium Range Weather Forecast
ERS	European Remote Sensing Satellite
FRESCO	Fast Retrieval Scheme for Clouds from the Oxygen A band
GCM	Allgemeines Zirkulationsmodell (general circulation model)
GEIA	Global Emission Inventory Activity
GOME	Global Ozone Measurement Experiment
ICFA	Initial Cloud Fitting Algorithm
IMAGES	Intermediate Model for the Annual and Global Evolution of Chemical Species
ISCCP	International Satellite Cloud Climatology Project
IUP	Institut für Umwelphysik
KNMI	Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut
LER	Lambert-äquivalente Reflektivität (Lambert-equivalent reflectivity)
LIDORT	Linearized Discrete Ordinate Radiative Transfer (RT-Modell)
LOS	Line of sight (Beobachtungszenitwinkel)
LT	Ortszeit (local time)
MLER	Minimum der Lambert-äquivalenten Reflektivität (minimum Lambert-equivalent reflectivities)
MOZART2	Model for OZone And Related chemical Tracers Version 2
NAT	Salpetersäuretrihydrat (nitric acid trihydrate)
netCDF	Network Common Data Form
NN	Normal Null
NO <sub>x</sub>	Stickoxide (NO, NO <sub>2</sub> )
NO <sub>y</sub>	alle reaktiven Stickstoff enthaltenden Verbindungen (NO, NO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> , PAN, HONO, NO <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , N <sub>2</sub> O etc.)
PAN	Peroxiacetylnitrat
PBL	atmosphärische Grenzschicht (planetary boundary layer)
PMD	Polarisationsmesszellen (polarization monitoring devices)
PSC	Polare Stratosphärische Wolken (polar stratospheric clouds)
RIVM	Rijksinstituut voor volksgezondheid en milieu

RT	Strahlungstransport (radiative transfer)
RTM	Strahlungstransportmodell (radiative transfer model)
SC	schräge Säule (slant column)
UK	Großbritannien (United Kingdom)
üNN	über Normal Null
UV	ultraviolett
VC	vertikale Säule (vertical column)
VC <sub>Trop</sub>	troposphärische vertikale Säule
Vis	sichtbarer Bereich (visible)
VOC	flüchtige Kohlenwasserstoffe (volatile organic compounds)
VOD	vertikale optische Dicke

*Man sollte die Dinge so nehmen, wie sie kommen. Aber man sollte dafür sorgen, dass die Dinge so kommen, wie man sie nehmen möchte.*

*Curt Goetz, 1888-1960*

## Anhang 1 - Beschreibung der Programme

Einen Übersicht des Datenaustausch zwischen den Programmen findet sich in Anhang 2.

### 1 albedoToNCDF

Dieses Programm extrahiert aus der Albedo-Datenbank des KNMI [Koelemeijer et al., 2003] Albedo-Werte für eine Wellenlänge mit der räumlichen Auflösung des verwendeten CT-Modells, die als Input für das Programm readModel (Anhang 1.12) dienen. Die zeitliche Auflösung beträgt einen Monat und wird durch die Quelldaten vorgegeben.

Zur Reduktion der räumlichen Auflösung wird in zwei Dimensionen nach Akima interpoliert.

Input: ASCII-Dateien, jeweils für eine Wellenlänge und einen Monat.

Output: netCDF-Datei mit folgendem Format:

dimensions:

time = UNLIMITED ; // (12 currently)	<i>Zeit in Monaten</i>
lat = 64 ;	<i>Anzahl der Breiten</i>
lon = 128 ;	<i>Anzahl der Längen</i>
waveLength = 1 ;	<i>Anzahl der Wellenlängen</i>

variables:

float albedo(time, lat, lon) ;	<i>Albedo als 32 bit floating point</i>
int month(time) ;	<i>Nummer des Monats als integer</i>
int lambda(waveLength) ;	
float lat(lat) ;	<i>Wert der Breite Nr. lat als 32 bit floating point</i>
float lon(lon) ;	

Das Programm wird durch eine Parameter-Datei gesteuert. Die Parameter sind:

- #01 Input path. File name without month and wavelength. [STRING]
- # E. g. D:\albedo\440\sacspectTOTL.DAT
- #02 Wavelength [CARDINAL]
- #03 Start month [CARDINAL]
- #04 End month [CARDINAL]
- #05 Number of latitudes [CARDINAL]
- #06 Number of longitudes [CARDINAL]
- #07 First latitude [FLOAT]
- #08 First longitude [FLOAT]
- \*\*\*\*OUTPUT\*\*\*\*
- #09 Number of latitudes [CARDINAL]
- #10 Number of longitudes [CARDINAL]
- #11 ncdf path. Wavelength and resolution (latxlong) will be added at the end

```
# of the filename. [STRING]
#12 Do write PGlobal map [YES] [NO]
#13 set all grid points to one value [YES] [NO]
#14 albedo value for each grid point if #13 is set to YES [FLOAT]
```

Das Programm wird gestartet mit: albedoToNCDF parameterfile.ext verbose/testread-params

Die Angabe der Extension des parameterfile ist wahlfrei, falls die Extension 'par' ist.

Der Parameter verbose ist wahlfrei. Er erzwingt die Wiedergabe der mit dem Parameterdatei gesetzten Parameter.

Der Parameter testreadparams ist wahlfrei. Er dient der Überprüfung der Zuweisung der Parameter aus der Parameterdatei falls die Anzahl der Parameter falsch oder die Zuordnung fehlerhaft ist.

Im Delphi-Verzeichnis des Programms findet sich die Datei albedoToNCDF.par, in der alle Parameter auf typische Werte gesetzt sind und die mit der letzten Version des Programms (Anzahl und Reihenfolge der Parameter) harmoniert.

## 2 average2dAMF

Das Programm liefert zeitliche Mittelwerte von 2D-AMF-Dateien (Block-AMF und explizit gerechnete AMF).

```
****INPUT****
#01 Input 2d blockAMF path and file name without date
****DATES****
#02 StartDate Format: yyyyymmdd
#03 endDate Format: yyyyymmdd
****OPERATOR****
#04 [MEAN]
****OUTPUT****
#05 write 2dAMF; map type lat, sza, long is written a 2D AMF field for PGlobal
* [YES] [NO]
#06 output path for 2d amf file
D:\mozartAMF\mean
#07 write PGlobalASC; one map (lat, long) for each SZA is written as
* ascii file for PGlobal [YES] [NO]
#08 output path for PGlobal maps (without filename)
```

Das Programm wird gestartet mit: average2dAMF parameterfile.ext verbose/testparams batch

Die Angabe der Extension des parameterfile ist wahlfrei falls die Extension 'par' ist.

Der Parameter verbose ist wahlfrei. Er erzwingt die Wiedergabe der mit dem Parameterdatei gesetzten Parameter.

Der Parameter `testreadparams` ist wahlfrei. Er dient der Überprüfung der Zuweisung der Parameter aus der Parameterdatei falls die Anzahl der Parameter falsch oder die Zuordnung fehlerhaft ist.

Der Parameter `'batch'` sollte gesetzt werden, wenn das Programm mehrfach durch eine Batch-Datei gestartet wird. Er unterdrückt die Anfrage nach der Eingabe von `<ENTER>` zur Bestätigung des Programmendes.

Im Delphi-Verzeichnis des Programms findet sich die Datei `average2dAMF.par`, in der alle Parameter auf typische Werte gesetzt sind und die mit der letzten Version des Programms (Anzahl und Reihenfolge der Parameter) harmoniert.

### 3 corFacToNCDF

Das Programm fasst die Dateien mit den Korrekturfaktoren (\*.cor), die von dem Programm `corFactors` erzeugt werden, in einer Datei im netCDF-Format als Input für `read-Model` zusammen. Diese Korrekturfaktoren werden zur Berichtigung der Block-AMF verwendet (Abschnitt 8).

\*\*\*\*INPUT\*\*\*\*

#01 Aerosol types. Format: lowtran names. Delimiter: `<SPACE>`

#02 Input pathes. Sequence like in #01. Delimiter: `'`

#03 name pattern of .cor file

#04 albedo values. Format: 3 decimals, delimiter: `'`

\*\*\*\*OUTPUT\*\*\*\*

#05 netcdf path.

Parameter #01: Hier müssen alle Aerosoltypen aufgezählt werden, für die die Korrekturfaktoren zusammengefasst werden sollen.

Parameter #04: Wie bei #01 werden nur Korrekturfaktoren zusammengefasst, deren Albedo angegeben wird.

Das Programm wird gestartet mit: `corFacToNCDF parameterfile.ext verbose/testparams`

Die Angabe der Extension des `parameterfile` ist wahlfrei falls die Extension `'par'` ist.

Der Parameter `verbose` ist wahlfrei. Er erzwingt die Wiedergabe der mit dem Parameterdatei gesetzten Parameter.

Der Parameter `testreadparams` ist wahlfrei. Er dient der Überprüfung der Zuweisung der Parameter aus der Parameterdatei falls die Anzahl der Parameter falsch oder die Zuordnung fehlerhaft ist.

Im Delphi-Verzeichnis des Programms findet sich die Datei `corFacToNCDF.par`, in der alle Parameter auf typische Werte gesetzt sind und die mit der letzten Version des Programms (Anzahl und Reihenfolge der Parameter) harmoniert.

## 4      corFactors

Das Programm berechnet den normierten Block-AMF. Dazu werden die Quotienten aus den Block-AMF und dem für die gleichen Randbedingungen unter Verwendung des Strahlungstransportmodells SCIATRAN explizit gerechneten AMF gebildet. Lineare Regression der Höhenverteilung der normierten Block-AMF liefern für jede Kombination der Einflussgrößen, die die Datenbank der levelAMF bestimmen, Korrekturfaktoren. Mit ihnen kann der größte Teil der systematischen Abweichungen des Block-AMF vom explizit gerechneten AMF ausgeglichen werden (Anhang 6 und Anhang 7). Eine genauere Darstellung der Methode findet sich in Abschnitt 8.3.

Das Programm kann auch Karten mit der geografischen Verteilung der normierten und der korrigierten normierten Block-AMF als Input für das Programm PGlobal erzeugen (Anhang 8).

Darüber hinaus lassen sich Häufigkeitsverteilungen der Werte der normierten und der normierten korrigierten Block-AMF herstellen.

Das Programm wird durch eine Parameter-Datei gesteuert. Die Parameter sind:

```

****MODEL****
#01 Model [MOZART] [TOMCAT] [OSLO] [IMAGES]
****INPUT****
#02 block airmass factor file (*.no2)
#03 sciatran airmass factor file from sciaToLeveAMF (*.no2)
#04 Orography map file name
* Name convention for the file: anyNameYouLikeLATxLONG.ext;
* LAT: Nr of lat steps; LONG: Nr of long steps; ext: tree letters.
* Name convention for path in .par file: anyNameYouLike.ext.
* LATxLONG will be added by magicFactors
#05 magic factor. Standard is 1.
****OUTPUT****
#06 prefix of output files.
#07 Do write block airmass factor [YES] [NO]
#08 Do write sciatran airmass factor [YES] [NO]
****MODE****
#09 Calculate linear regression of ratioAMF vs. height [YES] [NO]
#10 Do correction of ratioAMF. [YES] [NO]
# (Corrected data are stored separately.)
#11 Do sort amf ratios by height [YES] [NO]
#12 Do write 2d map of amf ratios as input for PGlobal [YES] [NO]
#13 Do binning of data fields [YES] [NO]
#14 Start binning at (DOUBLE)
#15 End binning at (DOUBLE)
#16 Binning interval (DOUBLE)

```

```
#17 Select data field for binning [blockAMF], [corrRatioAMF], [ratioAMF],
# [sciaAMF]
```

Das Programm wird gestartet mit: corFactors parameterfile.ext verbose/testparams batch

Die Angabe der Extension des parameterfile ist wahlfrei falls die Extension '.par' ist.

Der Parameter verbose ist wahlfrei. Er erzwingt die Wiedergabe der mit dem Parameterdatei gesetzten Parameter.

Der Parameter testreadparams ist wahlfrei. Er dient der Überprüfung der Zuweisung der Parameter aus der Parameterdatei falls die Anzahl der Parameter falsch oder die Zuordnung fehlerhaft ist.

Der Parameter 'batch' sollte gesetzt werden, wenn das Programm mehrfach durch eine Batch-Datei gestartet wird. Er unterdrückt die Anfrage nach der Eingabe von <ENTER> zur Bestätigung des Programmendes.

Im Delphi-Verzeichnis des Programms findet sich die Datei createAerosolMap.par, in der alle Parameter auf typische Werte gesetzt sind und die mit der letzten Version des Programms (Anzahl und Reihenfolge der Parameter) harmoniert.

## 5 createAerosolMap

Erzeugt Aerosol-Karten im ASCII-Format als Input für readModel. Input ist eine Orographie-Karte im ASCII-Format in Modellauflösung, die von PGlobal erzeugt wird. Den Flächen über dem Meer (Höhe < 0) wird ein maritimes und den Flächen über dem Festland (Höhe > 0) ein ländliches Aerosol zugeordnet.

Das Programm wird durch eine Parameter-Datei gesteuert. Die Parameter sind:

```
****INPUT****
```

```
#01 Orography file name
```

```
* Name convention: PATH\anyNameYouLikeLATxLONG
```

```
* LATxLONG is added by createAerosolMap. (LAT = #02, LONG = #03)
```

```
*
```

```
****RESOLUTION****
```

```
#02 max. number of latitudes
```

```
#03 max. number of longitudes
```

```
*
```

```
****OUTPUT****
```

```
#04 Aerosol file name
```

```
* Name convention: PATH\anyNameYouLikeLATxLONG
```

```
* LATxLONG is added by createAerosolMap. (LAT = #02, LONG = #03)
```

```
*
```

```
****OPTIONS****
```

```
#05 Set all map points to one value [YES] [NO]
```

**#06 Value:**

Das Programm wird gestartet mit: createAerosolMap parameterfile.ext verbose

Die Angabe der Extension des parameterfile ist wahlfrei falls die Extension '.par' ist.

Der Parameter verbose ist wahlfrei. Er erzwingt die Wiedergabe der mit dem Parameterdatei gesetzten Parameter.

Im Delphi-Verzeichnis des Programms findet sich die Datei createAerosolMap.par, in der alle Parameter auf typische Werte gesetzt sind und die mit der letzten Version des Programms (Anzahl und Reihenfolge der Parameter) harmoniert.

## 6 extractAMF

Das Programm levelAmfToNCDF (Anhang 1.9) erzeugt aus den Ergebnissen der Rechnungen des Strahlungstransportmodells SCIATRAN (Abschnitt 7.1) eine fünfdimensionale Datenbank der Schicht-AMF, die aus Gründen der Platzersparnis und Handhabung im netCDF-Format angelegt wird. Zur Analyse dieses Datenfeldes ist es notwendig Schnitte mit einer reduzierten Anzahl von Dimensionen herzustellen. Diese Schnitte werden vom Programm extractAMF erzeugt, in dem jeweils zwei oder drei Dimensionen auf einen festen Wert gesetzt werden. Die Wahl der Achsen für die variablen Dimensionen ist wahlfrei.

Das Programm wird durch eine Parameter-Datei gesteuert. Die Parameter sind:

\*\*\*\*INPUT\*\*\*\*

#01 Input path of the AMF-netCDF file.

\*

\*\*\*\*FIXED DIMENSIONS\*\*\*\*

#02 Number of fixed dimensions (at least 3)

#03 Type and value (referenced by cardinal number starting with 0) of fixed variables

# [aerosolSzenario # albedoNumber # groundLayerNumber # layerNumber # SZA #]

\*

\*\*\*\*VARIABLE DIMENSIONS\*\*\*\*

#04 abscissa (x-axis, column), optional: first value, last value

# (default: 0-max)

#05 increment of x-axis ['number'] [AUTO]. Option AUTO fits to input for  
ORIGIN: Max. 39

# equidistant columns

#06 Type, first number and last number of second abscissa (y-axis, rows),

# optional: first value, last value (default: 0-max)

\*

\*\*\*\*OUTPUT\*\*\*\*

#07 Output path

#08 output filename. 'name.ext' [AUTO]. If #07 is set to AUTO the filename

# will be generated from the variable dimensions

#09 force directories [YES, NO]

#10 Program termination [NORMAL] (waits for [RETURN]) [BATCH]

BATCH

Anmerkung zum Abschnitt VARIABLE DIMENSIONS:

- Die Anzahl der Werte in x-Richtung ist gleich der Anzahl der im Grafen dergestellten Kurven. Sie können in Anzahl und Lage durch die Parameter #04 und #05 festgelegt werden.
- Die Werte einer Spalte sind die Funktionswerte der Dimension y (#06) für den jeweiligen festen Wert der Dimension x. Sie sind die dritte Dimension in dieser Darstellung.

Allgemeine Anmerkung:

Durch Änderung zwei der festen Variablen lässt sich ein zweidimensionales Feld dreidimensionaler Grafen herstellen. Auf diese Weise ist es möglich den AMF als Funktion von vier Dimensionen darzustellen (Anhang 5).

Das Programm wird gestartet mit: `extractAMF parameterfile.ext verbose/testreadparams batch`

Die Angabe der Extention des parameterfile ist wahlfrei, falls die Extention '.par' ist.

Der Parameter `verbose` ist wahlfrei. Er erzwingt die Wiedergabe der mit dem Parameterdatei gesetzten Parameter.

Der Parameter `testreadparams` ist wahlfrei. Er dient der Überprüfung der Zuweisung der Parameter aus der Parameterdatei falls die Anzahl der Parameter falsch oder die Zuordnung fehlerhaft ist.

Der Parameter 'batch' sollte gesetzt werden, wenn das Programm mehrfach durch eine Batch-Datei gestartet wird. Er unterdrückt die Anfrage nach der Eingabe von <ENTER> zur Bestätigung des Programmendes.

Im Delphi-Verzeichnis des Programms findet sich die Datei `extractAMF.par`, in der alle Parameter auf typische Werte gesetzt sind und die mit der letzten Version des Programms (Anzahl und Reihenfolge der Parameter) harmoniert.

## 7 gridMath

Mit `gridMath` können geografische Darstellungen von Werten durch die arithmetischen Operationen miteinander verknüpft werden. Dabei sind die Auflösungen der Quell- und Ziel-Karte wahlfrei. Bei unterschiedlichen Auflösungen kann die Karte der höheren Auflösung mit der Methode nächster Nachbar oder durch Rebinning an die geringere Auflösung angepasst werden.

Da die zweite Karte auch leer sein kann, ist es möglich mit `gridMath` Karten auf unterschiedliche Auflösungen zu skalieren.

Das Programm wird durch eine Parameter-Datei gesteuert. Die Parameter sind:

- #01 path of the first array
- #02 path of the second array
- #03 path of the result array
- #04 operator [add] [subtract] [multiply] [divide] (default: subtract)
- #05 scaling factor for the first array (optional, default is 1) or [read from file5]
- #06 scaling factor for the second array (optional, default is 1) or [read from file6]
- #07 scaling factor for the result array (optional, default is 1) or [read from file7]
- #08 first grid: first latitude or [read from file8]
- #09 first grid: first longitude or [read from file9]
- #10 first grid: step latitude or [read from file10]
- #11 first grid: step longitude or [read from file11]
- #12 second grid: first latitude or [read from file12]
- #13 second grid: first longitude or [read from file13]
- #14 second grid: step latitude or [read from file14]
- #15 second grid: step longitude or [read from file15]
- #16 result grid: first latitude [first] [second] [value (ø)]
- #17 result grid: first longitude [first] [second] [value (ø)]
- #18 result grid: step latitude [first] [second] [value (ø)]
- #19 result grid: step longitude [first] [second] [value (ø)]
- #20 result grid: max Nr of latitudes [first] [second] [value (ø)]
- #21 result grid: max Nr of longitudes [first] [second] [value (ø)]
- #22 Data block delimiter (default: '\* lat =')
- #23 sample mode [nearest neighbour] [interpolate] [rebinning]
- #24 output mode [absolute] [signed] (default: signed)

Das Programm wird gestartet mit: gridMath parameterfile.ext verbose/testreadparams

Die Angabe der Extension des parameterfile ist wahlfrei, falls die Extension '.par' ist.

Der Parameter verbose ist wahlfrei. Er erzwingt die Wiedergabe der mit dem Parameterdatei gesetzten Parameter.

Der Parameter testreadparams ist wahlfrei. Er dient der Überprüfung der Zuweisung der Parameter aus der Parameterdatei falls die Anzahl der Parameter falsch oder die Zuordnung fehlerhaft ist.

Im Delphi-Verzeichnis des Programms findet sich die Datei gridMath.par, in der alle Parameter auf typische Werte gesetzt sind und die mit der letzten Version des Programms (Anzahl und Reihenfolge der Parameter) harmoniert.

## 8 imagesToNCDF

Die Monatsmittelwerte des Volumenmischungsverhältnis an NO<sub>2</sub> als Funktion der Länge, Breite und Schicht und die Tropopausenhöhe werden vom CTM IMAGES im ASCII-Format ausgegeben. Diese Informationen werden vom Programm imagesToNCDF

zu einer netCDF-Datei als Input für readModel zusammengefasst, deren Format im Anschluss beschrieben wird:

dimensions:

```
time = UNLIMITED ; // (12 currently)      Anzahl der Monate
lat = 35 ;                                Anzahl der geografischen Breiten
long = 72 ;                               Anzahl der geografischen Längen
lev = 25 ;                                Anzahl der atmosphärischen Schichten
Single_value = 1 ;
traceGasLength = 4 ;                     Länge der Spurengasnamens
```

variables:

```
float p(time, lev, lat, long) ;
float NO2(time, lev, lat, long) ;
float TROPLEV(time, lat, long) ;
float T(time, lev, lat, long) ;
float h(time, lev, lat, long) ;
float hi(time, lev, lat, long) ;
int date(time) ;
int lev(lev) ;
float lat(lat) ;
float lon(long) ;
char traceGas(Single_value, traceGasLength) ;
```

Die IMAGES-Daten enthalten Informationen über die Orografie, die dem Modell zugrunde gelegt wird. Das Programm imagesToNCDF extrahiert daraus eine Karte der Orografie mit der räumlichen Auflösung des Modells. Sie wird im ASCII-Format abgelegt und kann als Input für readModel und PGlobal verwendet werden.

Dieses Programm wird durch eine Parameter-Datei gesteuert. Die Parameter sind:

```
# NameConvention: path\#1.nc
#01 File name pattern of IMAGES
#02 Start date [yyyymm]
#03 End date [yyyymm]
#04 Number of levels
#05 Number of latitudes
#06 Number of longitudes
#07 trace gas [O3] [NO2]
#08 path
#09 netCDF filename
#10 Top of atmosphere [km]
#11 Do write orography maps from IMAGES files [YES] [NO]
#12 Orography map output path. resolution LATxLONG will be inserted before '.'
#13 TPH files input path. Convention: path := path\filename.MM.
```

# MM : month 01 - 12 generated by imagesTONetCdf

Anmerkung zu Parameter #10: Da Images von einem unendlichen Durchmesser der Atmosphäre ausgeht, muss für die Summationsprozesse in readModel ad hoc eine Obergrenze eingeführt werden. Die dafür verwendete Höhe von 100 km steht im Einklang mit dem in SCIATRAN verwendeten Wert.

Das Programm wird gestartet mit: imagesToNCDF parameterfile.ext verbose

Die Angabe der Extension des parameterfile ist wahlfrei, falls die Extension '.par' ist.

Der Parameter verbose ist wahlfrei. Er erzwingt die Wiedergabe der mit dem Parameterdatei gesetzten Parameter.

Im Delphi-Verzeichnis des Programms findet sich die Datei imagesToNCDF.par, in der alle Parameter auf typische Werte gesetzt sind und die mit der letzten Version des Programms (Anzahl und Reihenfolge der Parameter) harmoniert.

## 9      levelAMF

Dieses Programm erzeugt Profile für SICATRAN-Rechnungen, bei denen sich jeweils nur in einer Schicht Absorber-Moleküle befinden. Für jede Bodenhöhe wird ein eigenes Profil erstellt. Das Programm berechnet die Schichtdicken und erzeugt die entsprechende Netzebenenendatei sowie die Datei, in der die Eigenschaften der Netzebenenendatei beschrieben wird.

levelAMF erzeugt die Batch-Dateien, mit deren Hilfe die jeweilige Datei control.ini erzeugt wird. In jeder Zeile steht zunächst der Name der Batch-Datei, welche die Datei control.ini erzeugt. Die notwendigen Informationen hierzu werden als weitere Parameter übergeben:

- Name der Parameter-Datei von SCIATRAN,
- Pfad und Name der Profil-Datei, die von levelAMF erzeugt wurde,
- Albedo.

Jede Batch-Datei umfasst die Informationen zur Berechnung aller Schichten, die zu einer Bodenhöhe gehören. Entsprechend ist die Anzahl der Batch-Dateien gleich der Anzahl an Bodenhöhen. Ihre Namen lauten bbbbbb\_ss\_tt\_toaNAME.bat. Darin sind

- bbbbbb Bodenhöhe [10 m] (automatisch von 00000 bis #03)
- ss      Schichthöhe [10 m] (#04)
- tt      Höhe der Grenze zwischen unteren und oberen Schichten [km] (#05)
- toa     Atmosphärenoberkante [km] (#06)

Um alle Dateien automatisiert aufrufen zu können, erzeugt levelAMF eine weitere Batch-Datei, die sie der Reihe nach aufruft. Außerdem sorgt dieser Job für die Bereitstellung der erzeugten Netzebenenendatei und der Beschreibung der Netzebenenendatei sowie

für das Umkopieren der Ergebnisse der RT-Rechnungen in entsprechend strukturierte Unterverzeichnisse.

Dieses Programm wird durch eine Parameter-Datei gesteuert. Die Parameter sind:

- #01 VMR\_NO2
- #02 Increment of the height above sealevel [km]
- #03 Highest ground elevation [km]
- # (IF #03 / #02 < 0.5 only the profile for gndHeight = 0 is created)
- #04 Lower layer height [km]
- #05 Border height [km]
- #06 Top Of Atmosphere [km]
- #07 logical drive for output
- #08 Output path. Name convention:
- #07\scia\_out\data\output\_path\#3\_#4\_#5\_#6\\$VMR\_NO2\Sheigth above sealevel\
- #09 output file names whithout extension
- #10 Standard Profile used to derive the output profiles. (C:\scia\_out\us\_stand.bod)
- #11 convert\_bat file name (converts parameterFile to control.inp file). (levelAMF)
- #12 parameterFile name for scia.bat whithout extention. (levelAMFexp)

Anmerkung zu den Parametern:

- #01: Als Standard wurde 1E-5 verwendet. Allerdings ändern sich die Ergebnisse der SCIATRAN-Rechnungen auch bei Änderungen der VMR um fünf Größenordnungen nach oben und unten nicht (Abschnitt 5.2 und Anhang 3). Die Annahme einer bezüglich des Absorbers optisch dünnen Atmosphäre ist also gerechtfertigt.
- #02: gibt das Höheninkrement für Höhe der untersten Schicht an.
- #03: größtmögliche Bodenhöhe.
- #04: Schichtdicke der unteren Schichten.
- #05: Höhe der Grenze zwischen unteren und oberen Schichten

Das Programm wird gestartet mit: levelAMF parameterfile.ext verbose

Die Angabe der Extention des parameterfile ist wahlfrei, falls die Extention '.par' ist.

Der Parameter verbose ist wahlfrei. Er erzwingt die Wiedergabe der mit dem Parameterdatei gesetzten Parameter.

Im Delphi-Verzeichnis des Programms findet sich die Datei levelAMF.par, in der alle Parameter auf typische Werte gesetzt sind und die mit der letzten Version des Programms (Anzahl und Reihenfolge der Parameter) harmoniert.

## 10 levelAmfToNCDF

Das RT-Modell Sciatran erzeugt für sechs Aerosol-Szenarien, 13 Albeden, 90 Bodenhöhen und 211 Schichten 1161810 Dateien im ASCII-Format, die jeweils zehn AMF<sub>i</sub> (für die verschiedenen SZA) enthalten. levelAmfToNCDF fasst diesen output zu einer Datenbank im netCDF-Format als Input für readModel zusammen. Die ASCII-Variante des Dateikopfes beschreibt die Definition der Dimensionen und ihrer Längen sowie die Definition der Variablen bezüglich ihrer Dimensionen. Eine eingehende Einführung in das Datenformat netcdf und seiner Implementierung in verschiedene Programmiersprachen findet sich unter [Ballard, 2001] und in Anhang 1.11.

dimensions:

```
aerosolSzenario = UNLIMITED ; // (6 currently) Anzahl der Aerosol-Szenarien
albedoNumber = 13 ; Anzahl der Albeden
groundLayerNumber = 91 ; Anzahl der Bodenhöhen
layerNumber = 211 ; Anzahl der atmosphärischen Schichten
lowerLayerNumber = 202 ; Anzahl der äquidistanten Schichten
SZA = 10 ; Anzahl der Sonnenzenitwinkel
aerosolSzenarioNameLength = 21 ; max. Länge der Aerosol-Szenario-Bezeichnung
aerosolSzenarioTypeLength = 6 ; max. Länge des Aerosol-Typs (ground/cloud)
Single_value = 1 ;
traceGasLength = 3 ; max. Länge des Spurengas-Namens
```

variables:

```
float AMF_GNDLayer_LayerNr_SZA(aerosolSzenario, albedoNumber,
                               groundLayerNumber, layerNumber, SZA) ;
char aerosol_szenario_name(aerosolSzenario, aerosolSzenarioNameLength);
char aerosol_szenario_type(aerosolSzenario, aerosolSzenarioNameLength);
float albedo(albedoNumber) ;
float groundLayer_Height_m(groundLayerNumber) ;
float layerNr_Height_m(layerNumber) ;
float sza_grad(SZA) ;
float wavelength_nm(Single_value) ;
float VMR(Single_value) ;
char traceGas(Single_value, traceGasLength) ; Name des Spurengases
```

Das Programm wird durch eine Parameter-Datei gesteuert. Die Parameter sind:

\*\*\*\*INPUT\*\*\*\*

- #01 Names of aerosol szenaria used for the sciatran calculation, delimited by ‘ ’
- #02 Albedo values (max. 3 decimal places), delimited by ‘ ’
- #03 File name pattern of scia\_out-files
- #04 path to data of each aerosol szenanio. Data are expected in subdiretores
- # named with the albedo value. Must be congruent with the sequence in #01
- #05 AMF file for the treatment of [GROUND] od [CLOUD] reflection

```

*
****LEVEL PARAMETERS****
#06 First ground level height [m]
#07 Height increment of ground level [m]
#08 Border Height [m]
#09 TOA [m]
#10 Heighest ground level [m]
#11 Max. number of levels
*
****TRACE GAS****
#12 trace gas [O3] [NO2]
#13 VMR of trace gas
****OUTPUT****
#14 netcdf file path. According to the type 'GND' or 'CLD' will be added before
# the extention.
#15 Do write ASCII output for winspec [yes] [no]. The ASCII files will be
# named as follows: netcdf file path + input name.asc
*
****MODE****
#16 Extrapolate first AMF value [YES] [NO]

```

#16: Bei der Berechnung des AMF der untersten Schicht tritt offensichtlich ein Fehler auf, da SCIATRAN diese Schicht bei der Berechnung nur zum Teil berücksichtigt. Um diesen Fehler auszugleichen empfiehlt es sich die unterste Schicht schon bei der Erstellung der Datenbank zu interpolieren, da eine Behandlung in der weiteren Verarbeitung mit einem höheren Rechenaufwand verbunden ist.

Das Programm wird gestartet mit: `levelAmfToNCDF parameterfile.ext verbose/testreadparams`

Die Angabe der Extention des parameterfile ist wahlfrei, falls die Extention '.par' ist.

Der Parameter verbose ist wahlfrei. Er erzwingt die Wiedergabe der mit dem Parameterdatei gesetzten Parameter.

Der Parameter testreadparams ist wahlfrei. Er dient der Überprüfung der Zuweisung der Parameter aus der Parameterdatei falls die Anzahl der Parameter falsch oder die Zuordnung fehlerhaft ist.

Im Delphi-Verzeichnis des Programms findet sich die Datei `levelAmfToNCDF.par`, in der alle Parameter auf typische Werte gesetzt sind und die mit der letzten Version des Programms (Anzahl und Reihenfolge der Parameter) harmoniert.

## 11 netcdf-Proceduren für DELPHI

Bei netcdf handelt es sich um ein platzsparendes binäres Dateiformat, das zum Speichern großer und strukturierter Datenmengen entwickelt wurde [Rew et al, 1997]. Es benötigt gegenüber dem ASCII-Format ca. 30% des Speicherplatzes. Es bietet für die Pro-

grammiersprachen FORTRAN und C umfangreiche Bibliotheken von Funktionen an, mit denen sich Dateien im netcdf-Format leicht erzeugen, editieren, verwalten und lesen lassen. Die Implementierung von netcdf in der Version 3.5.0 in DELPHI sowie ihre Beschreibung ist von [Ballard, 2001] vorgenommen worden. Unter der Adresse [www.unidata.ucar.edu/packages/netcdf/](http://www.unidata.ucar.edu/packages/netcdf/) sind die notwendigen Bibliotheken zur Implementierung in verschiedene Programmiersprachen sowie umfangreiche Dokumentation erhältlich. Für die aktuelle Version 3.5.1 wurden keine strukturellen Änderungen vorgenommen.

Auf diesem Sockel wurden Prozeduren für die wichtigsten netcdf-Funktionen erzeugt, die einerseits die an die netcdf-Funktionen übergebenen Daten auf formale Fehler prüfen und andererseits die Verwendung der Funktionen mit Datenformaten ermöglichen, die in DELPHI üblich sind. Die Funktionen finden sich in der unit netCDF.pas

Einige Besonderheiten der Implementierung, deren Ursache in der Herkunft der Funktionen aus C liegen, lassen sich an folgenden Beispielen verdeutlichen:

```

type size_t = cardinal;
...
VAR
...
  countDIM : ARRAY[0..100] OF SIZE_T;
  gnd : CARDINAL;
  i : CARDINAL;
  layer : CARDINAL;
  netCDFArray : ARRAY OF DOUBLE;
...
BEGIN
...
  startDIM : ARRAY[0..100] OF SIZE_T; openNetCDF(cp.levelAMFFile, NC_NOWRITE, ncAMF.ncID);
  clear(netCDFArray);
  startDIM[0] := 0;
  startDIM[1] := 0;
  startDIM[2] := 0;
  startDIM[3] := 0;
  startDIM[4] := 0;
  countDIM[0] := ncAMF.aerSizeLen;
  countDIM[1] := ncAMF.albedoLen;
  countDIM[2] := ncAMF.gndLen;
  countDIM[3] := ncAMF.layerLen;
  countDIM[4] := ncAMF.szaLen;
  getVaraDouble(ncAMF.ncID, ncAMF.amfVID, startDIM[0], countDIM[0], netCDFArray);
  FOR aerSize := 0 TO ncAMF.aerSizeLen - 1 DO BEGIN
    FOR albedo := 0 TO ncAMF.albedoLen - 1 DO BEGIN
      FOR gnd := 0 TO ncAMF.gndLen - 1 DO BEGIN
        FOR layer := 0 TO ncAMF.layerLen - 1 DO BEGIN
          FOR sza := 0 TO ncAMF.szaLen - 1 DO BEGIN
            amfProfile[aerSize, albedo, gnd, layer, sza] :=
              netCDFArray[sza + (ncAMF.szaLen * layer) +
                (ncAMF.szaLen * ncAMF.layerLen * gnd) +
                (ncAMF.szaLen * ncAMF.layerLen * ncAMF.gndLen * albedo) +
                (ncAMF.szaLen * ncAMF.layerLen * ncAMF.gndLen * ncAMF.albedoLen * aerSize)];
          END;
        END;
      END;
    END;
  END;
END;

```

Für den Startvektor, den Zählvektor und das Array in das die Daten eingelesen werden, werden Pointer übergeben. (Nulltes Element oder Arrayname werden als Pointer interpretiert.)

Das Array, welches an die Schreib- und Leseprozeduren von netcdf übergeben wird, muss eindimensional sein. Strukturierte Daten werden deswegen zur Vor- und Nachbereitung aus oder in höherdimensionale Arrays kopiert.

Durch die Deklaration von size\_t als Typ cardinal werden die Bezeichnungen der C-Routinen in DELPHI verwendbar.

## 12 readModel

Dieses Programm ist das Kernstück der Block-AMF-Methode. Entsprechend vielfältig sind seine Verwendungen, die im Folgenden erläutert werden. Dabei hängen die Funktionen, der notwendige Input sowie der Output von readModel vom jeweiligen Betriebsmodus ab:

Betriebsmodus bod

Input

- Spurengas-Profil eines CT-Modells
- Spurengas-Profil einer Standard-Atmosphäre
- Orografie-Karte
- Aerosol-Typ-Karte
- Albedo-Datenbank

Output

- Spurengas-Profil als Input für eine SCIATRAN-Rechnung
- Steuerungsdatei für die SCIATRAN-Rechnung mit zusätzlichen Informationen über den Aerosol-Typ, Bodenhöhe und Albedo des jeweiligen Modellgitterpunkts

Funktion

- Die Profil-Informationen des CT-Modells werden im oberen Bereich der Atmosphäre um die des Standard-Profiles ergänzt und in ein für SCIATRAN lesbares Format konvertiert.
- Die Steuerungsdatei ruft eine weitere Steuerungsdatei auf, der die Parameter SCIATRAN-Parameterdatei, relativer Pfad der Profildateien, Name der Profildatei, Bodenhöhe [km], Aerosol-Typ (lowtran) und Albedo übergeben werden. Eine Kopie der Steuerungsdatei wird im Verzeichnis der Profile angelegt.
- Von der Parameter-Datei von readModel wird ebenfalls eine Kopie im Verzeichnis der Profile abgelegt.

Betriebsmodus blockAMF

Input

- Spurengas-Profil eines CT-Profiles

- Schicht-AMF-Datenbank
- Orografie-Karte
- Aerosol-Typ-Karte
- Albedo-Datenbank

#### Output

- 2D-AMF-Datenbank für das Spurengas-Retrieval in PGlobal
- AMF-Karten für verschiedene Sonnenzenit-Winkel im PGlobal-Format

#### Funktion

- Der AMF wird für jeden Modellgitterpunkt und verschiedene SZA nach der Gleichung  $AMF = \sum_i AMF_i VC_i / \sum_i VC_i$  aus den Schicht-AMF ( $AMF_i$ ) und den Spurengasmengen  $VC_i$  berechnet.

#### Betriebsmodus VC

##### Input

- Spurengas-Profil eines CT-Profiles

##### Output

- vertikale Säule des Spurengases
- Anzahl der Spurengasmoleküle in einzelnen Schichten bzw. Säulenabschnitten

#### Funktion

- Aufsummieren der Konzentrationen des gesamten Profils

#### Betriebsmodus TPH

##### Input

- Spurengas-Profil eines CT-Profiles

##### Output

- Karte der Tropopausenhöhe des Modells im PGlobal-Format

#### Funktion

- Bestimmung der Tropopausenhöhe nach dem Kriterium  $T/H - 2 \text{ K/km}$  oder, so vorhanden, Entnahme der Tropopausenhöhe aus Modelldaten. Hierbei werden Lücken durch Akima-Interpolation geschlossen.

Das Programm wird durch eine Parameter-Datei gesteuert. Die Parameter sind:

```
****MODEL****
```

```
#01 Input netCDF is derived from model MOZART TOMCAT OSLO IMAGES
```

```
*
```

```
****INPUT****
```

#02 Input netCDF file name      *Name der Datenbank des CTM im netCDF-Format*

#03 Orography map file name

- \* Name convention for the file: anyNameYouLikeLATxLONG.ext;
- \* LAT: Nr of lat steps; LONG: Nr of long steps; ext: tree letters.
- \* Name convention for path in .par file: anyNameYouLike.ext.
- \* LATxLONG will be added by readModel

#04 Aerosol map file name. Name convention: see above.

#05 albedo path. Name convention like in #03

#06 Fixed albedo value if set else the value from #05 are taken.

# [VALUE (0-1)] [NO]

#07 block AMF file path (input file)

\*\*\*\*DATES\*\*\*\*

- \* IMAGES data are on a monthly base.
- \* Therefore dd will be ignored if #01 is set to IMAGES.

#08 StartDate Format: yyyyymmdd

#09 endDate Format: yyyyymmdd

\*

\*\*\*\*STRATOSPHERIC NO2\*\*\*\*

#10 Delete stratospheric NO2 from Model [YES] [NO] (T-gradient/height criteria)

#11 Delete all NO2 values from Standard profile [YES] [NO]

\*

\*\*\*\*OUTPUT MODE\*\*\*\*

#12 Force output directories if they do not exist [YES] [NO]

#13

- \* [bod] profiles as input for SCIATRAN, 2D block AMF derived from moztart
- \* [blockAMF] profile and SCIATRAN calculations for each individual layer
- \* [TPH] 2D plots of the tropopause height in ASCII format as input for PGlobal
- \* [VC] 2D plots of VC and diffVC in ASCII format as input for PGlobal

\*\*\*\*BOD\*\*\*\*

#14 output file name without extension (Trace gas, model name and model date  
# will be added automatically)

#15 scia\_loop.bat name

#16 SCIATRAN parameter file (without extension)

#17 Standard Profile for .BOD output (used if no MOZART data available)

#18 Name of .bat file which controls SCIATRAN jobs

\*

\*\*\*\*blockAMF\*\*\*\*

#19 Check netcdf blockamf file on formal errors [YES] [NO]

#20 write 2dAMF; map type lat, sza, long is written a 2D AMF field for PGlobal

#21 output path for amf map or PGlobal maps

#22 write PGlobalASC; one map (lat, long) for each SZA is written as  
\* ascii file for PGlobal

```
#23 output path for amf map or PGlobal maps [PATH] [AUTO]
```

```
*
```

```
****Vertical Column****
```

```
#24 output file name without extension
```

```
#25 scaling factor for PGlobal output
```

```
#26 first layer added to column for PGlobal output. 0: without restriction
```

```
#27 last layer added to column for PGlobal output. 0: without restriction
```

```
*
```

```
****tropopause height****
```

```
#28 output file name without extension. '<DATE>TPH.asp' will be added automati-
cally
```

Das Programm wird gestartet mit: readModel parameterfile.ext verbose/testreadpa-  
rams batch

Die Angabe der Extention des parameterfile ist wahlfrei, falls die Extention '.par' ist.

Der Parameter verbose ist wahlfrei. Er erzwingt die Wiedergabe der mit dem Parame-  
terdatei gesetzten Parameter.

Der Parameter testreadparams ist wahlfrei. Er dient der Überprüfung der Zuweisung  
der Parameter aus der Parameterdatei falls die Anzahl der Parameter falsch oder die Zu-  
ordnung fehlerhaft ist.

Der Parameter 'batch' sollte gesetzt werden, wenn das Programm mehrfach durch  
eine Batch-Datei gestartet wird. Er unterdrückt die Anfrage nach der Eingabe von  
<ENTER> zur Bestätigung des Programmendes.

Im Delphi-Verzeichnis des Programms findet sich die Datei readModel.par, in der alle  
Parameter auf typische Werte gesetzt sind und die mit der letzten Version des Programms  
(Anzahl und Reihenfolge der Parameter) harmoniert.

In der Parameterdatei müssen aus formalen Gründen stets alle Parameter gesetzt sein,  
auch wenn sie keinen Einfluss auf den Programmablauf haben.

## 13 regridMozart

Das Modell MOZART2 liefert die Daten für 10:30 LT mit einer Auflösung von 128 Län-  
gen, 64 Breiten und 31 Schichten. Die Koordinaten des Netzes sind jedoch entsprechend  
der Auflösung T41 angegeben. Diese Form der Beschreibung minimiert den Rechenauf-  
wand bei der Modellierung erheblich, jedoch ist sie nicht zu einem bezüglich der Winkel  
äquidistanten Gitter kompatibel.

Um die Daten des Modells MOZART2 in eine zu PGlobal kompatible Form zu brin-  
gen, werden sie auf die jeweilige Mitte des äquidistanten Gitters nach der Spline-Methode  
zweidimensional interpoliert.

Das Programm kann zur Kontrolle der Datenbank auf formale Fehler wie e. g. Druck  
und Temperatur null, fehlende Tropopausenhöhe oder negative Spurengaskonzentratio-  
nen, eingesetzt werden. In diesem Modus wird ein Fehler-Report angefertigt.

Im Reparatur-Modus werden offensichtlich falsche Werte durch die Werte der benachbarten Pixel ersetzt. In diesem Modus wird ein Reparatur-Report angefertigt. Da die Änderungen aus Gründen des Speicherplatzes und der Geschwindigkeit an der Quelldatei vorgenommen werden, empfiehlt es sich ggf. vor der Reparatur eine Sicherheitskopie der Quelldatei anzufertigen.

Das Programm wird durch eine Parameter-Datei gesteuert. Die Parameter sind:

```
#01 Input netCDF file name
#02 output netCDF file name
# operation mode TEST: All obvious errors are reported to an errorlog file.
# operation mode REPAIR: All obvious errors are reported to an errorlog file. All
# data gaps are filled with the values of the neighbour grid boxes. The output is
#written to the input file.
# operation mode REGRID: All datas are interpolated to a grid compatible to
# PGlobal.
# The output is written to the file in #02. (mode override)
#03 operation mode [TEST] [REPAIR] [REGRID]
#04 date start
#05 date end (must be within the same year as date start)
```

Das Programm wird gestartet mit: readModel parameterfile.ext verbose/testreadparams

Die Angabe der Extention des parameterfile ist wahlfrei, falls die Extention '.par' ist.

Der Parameter verbose ist wahlfrei. Er erzwingt die Wiedergabe der mit dem Parameterdatei gesetzten Parameter.

Der Parameter testreadparams ist wahlfrei. Er dient der Überprüfung der Zuweisung der Parameter aus der Parameterdatei falls die Anzahl der Parameter falsch oder die Zuordnung fehlerhaft ist.

Im Delphi-Verzeichnis des Programms findet sich die Datei readModel.par, in der alle Parameter auf typische Werte gesetzt sind und die mit der letzten Version des Programms (Anzahl und Reihenfolge der Parameter) harmoniert.

## 14 tomToNCDF

Die Tagesmittelwerte des NO<sub>2</sub> als Funktion der Länge, Breite und Schicht werden vom CTM TOMCAT im ASCII-Format ausgegeben. Die Tropopausenhöhe wird nach dem Kriterium T / H - 2 K / km festgelegt.

Diese Informationen werden von tomToNCDF zu einer netCDF-Datei als Input für readModel zusammengefasst:

dimensions:

```
time = UNLIMITED ; // (365 currently)      Anzahl der Tage
lat = 64 ;                                Anzahl der geografischen Breiten
```

```

long = 128 ;
lev = 30 ;
Single_value = 1 ;
traceGasLength = 4 ;
variables:
float p(time, lev, lat, long) ;
float NO2(time, lev, lat, long) ;
float TROPLEV(time, lat, long) ;
float T(time, lev, lat, long) ;
float h(time, lev, lat, long) ;
float hi(time, lev, lat, long) ;
int date(time) ;
int lev(lev) ;
float lat(lat) ;
float lon(long) ;
char traceGas(Single_value, traceGasLength) ;

```

*Anzahl der geografischen Längen*  
*Anzahl der atmosphärischen Schichten*  
*Länge der Spurengasnamens*  
*Tropopausenhöhe*  
*Höhe des Mittelpunkts der Schicht*  
*Höhe der Schichtgrenzen*

Dieses Programm wird durch eine Parameter-Datei gesteuert. Die Parameter sind:

```

# NameConvention: path\#1.nc
#01 File name pattern of TOMCAT
#02 Start date [yyyymmdd]
#03 End date [yyyymmdd]
#04 Number of levels
#05 Remove first level (height = 0 for technical reasons)
#06 Number of latitudes
#07 Number of longitudes
#08 trace gas [O3] [NO2]
#09 path
#10 netCDF filename

```

Das Programm wird gestartet mit: tomcatToNCDF parameterfile.ext verbose

Die Angabe der Extension des parameterfile ist wahlfrei, falls die Extension '.par' ist.

Der Parameter verbose ist wahlfrei. Er erzwingt die Wiedergabe der mit dem Parameterdatei gesetzten Parameter.

Im Delphi-Verzeichnis des Programms findet sich die Datei tomcatToNCDF.par, in der alle Parameter auf typische Werte gesetzt sind und die mit der letzten Version des Programms (Anzahl und Reihenfolge der Parameter) harmoniert.

*Die Flüsse sind Wege, die wandern,  
und die uns dahin bringen, wohin wir wollen*  
Blaise Pascal, 1670

## Anhang 2 - Datenfluss

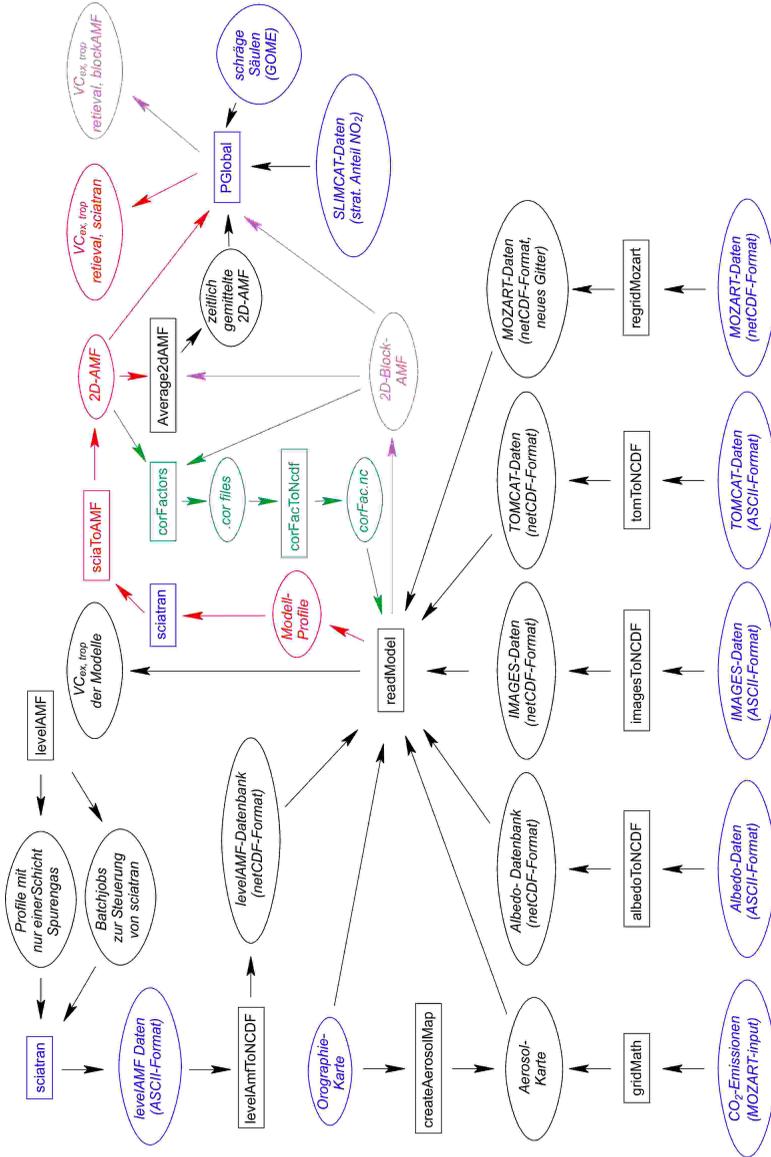


Abb. 15.1 Datenfluss des Retrievals. Ovale symbolisieren Daten, Rechtecke Programme. Rot: Retrieval mit AMF, die mit SCIATRAN explizit berechnet sind. Magenta: Retrieval mit Block-AMF. Blau: Daten und Programme Dritter. Grün: Bestimmung der Korrekturfaktoren



# Anhang 3 - Datenformate

## 1 2D-Block-AMF Dateien

Sie werden von dem Programm readModel in dem Betriebsmodus blockAMF (Anhang 1.12) erzeugt. Als Input werden das Spurengas-Profil eines CT-Profiles, die Schicht-AMF-Datenbank, die Orografie-Karte, die Aerosol-Typ-Karte und die Albedo-Datenbank benötigt.

Der Output wird von dem Programm PGlobal eingelesen (Menuepunkt Settings: File Reading, AMF VC: TRUE, AMF from 2D-File: TRUE) und zur Konvertierung der  $SC_{Trop, NO_2}$  in die  $VC_{Trop, NO_2}$  angewendet.

In der nachfolgenden Darstellung der Datei sind umgebrochene Zeilen eingerückt. Kommentare zur Erläuterung der Dateieinträge sind rot.

```
*****
*****
* File created by ReadModel V 1.04 (H. Nuess 19.07.2004) on 22.7.2004 at 12:25:08
* Parameter file: C:\richter\DELPHI\readModel\tomcatv3.par
* 2D AMF map of NO2 for pGlobal; hierachy: latitude, SZA, longitude
* Model: TOMCAT
* Input files:
* netCDFFile: D:\model\tomcat\tomcat97.nc
* orography map file: C:\richter\delphi\readModel\orography.asp
* aerosol map file: C:\richter\delphi\readModel\aerosol123Map.asp
* aerosol types: C:\richter\delphi\readModel\aerosol123Map.asp
* 1 low_aer_win_mar 2 low_aer_win_rur_23_70 3 low_aer_win_urb_10_70
* levelAMFFile: D:\blockamf\marRurUrb2Urb5Urb10noAerAMFGND.nc
* albedo values: 0.00 0.01 0.02 0.03 0.04 0.05 0.07 0.10 0.20 0.40 0.60 0.80 1.00
* delete stratospheric NO2 from model Profile: YES
* delete stratospheric NO2 from standard Profile: YES
* Trace gas VMR: 1.0E-0005
* Wavelength [nm]: 437.50
* Profile parameter:
* First layer height [m]: 0.00
* Step layer [m]: 100.00
* Border layer height [m]: 20100.00
* Last layer height [m]: 100000.00
* Ground level heights of block AMF profiles:
* 0 100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400 1500
* 1600 1700 1800 1900 2000 2100 2200 2300 2400 2500 2600 2700 2800 2900 3000
* 3100 3200 3300 3400 3500 3600 3700 3800 3900 4000 4100 4200 4300 4400 4500
* 4600 4700 4800 4900 5000 5100 5200 5300 5400 5500 5600 5700 5800 5900 6000
```

```

* 6100 6200 6300 6400 6500 6600 6700 6800 6900 7000 7100 7200 7300 7400 7500
* 7600 7700 7800 7900 8000 8100 8200 8300 8400 8500 8600 8700 8800 8900 9000
* Dates : 01.01.97
* Gridding (lat x long) = 2.8125 x 2.8125
* First latitude = -88.5938 , latitude step = 2.8125 from South to North, N_latitudes global: 64
* First longitude = 1.4063 , longitude step = 2.8125 from West to East, N_longitudes global: 128
* Number of SZA: 10
* SZA: 10.00 20.00 30.00 40.00 50.00 60.00 70.00 75.00 80.00 85.00
*****
*****
* lat: -88.59 Erste geografische Breite
* SZA: 10.00 Erster SZA
2.820 2.819 2.818 2.818 2.818 2.817 2.817 2.816 2.816 2.816 Werte für die geo-
2.816 2.816 2.815 2.815 2.815 2.815 2.816 2.816 2.815 2.815 grafischen Längen
2.815 2.815 2.815 2.815 2.815 2.815 2.815 2.847 2.847 2.848 (aufsteigend)
2.848 2.849 2.850 2.850 2.850 2.851 2.853 2.854 2.855 2.856
2.856 2.857 2.857 2.856 2.856 2.856 2.855 2.855 2.851 2.849
2.848 2.847 2.845 2.844 2.843 2.848 2.847 2.846 2.846 2.845
2.844 2.843 2.842 2.842 2.840 2.838 2.838 2.836 2.836 2.835
2.833 2.832 2.830 2.826 2.825 2.822 2.821 2.819 2.817 2.817
2.816 2.816 2.817 2.816 2.816 2.817 2.816 2.817 2.816 2.817
2.817 2.817 2.816 2.817 2.816 2.816 2.815 2.814 2.815 2.813
2.812 2.813 2.813 2.814 2.813 2.769 2.769 2.768 2.767 2.767
2.766 2.765 2.767 2.772 2.778 2.782 2.787 2.791 2.796 2.800
2.804 2.807 2.811 2.813 2.815 2.816 2.817 2.817
* SZA: 20.00 Zweiter SZA

```

...

## 2 Sicatran-Ausgabedateien Typ \*.AMF

Wie alle Ausgabe-Dateien von SCIATRAN sind auch diese Dateien im ASCII-Format. Der Eintrag '\*SZA' gibt den Sonnenzenitwinkel an, für den der Strahlungstranport modelliert wurde. Die erste Spalte bezeichnet die Wellenlänge in nm, die dritte den AMF. Einfügungen sind in **rot** gehalten, die Zeilen der SZA 20 - 85 sind gelöscht.

```

* SZA = 10
437.5000000 0.00000D+00 1.20465D-01 0.00000D+00 0.00000D+00
0.00000D+00 0.00000D+00 0.00000D+00 0.00000D+00 0.00000D+00
0.00000D+00 0.00000D+00 0.00000D+00 0.00000D+00 0.00000D+00
0.00000D+00

```

\* SZA = 20 ... \* SZA = 30 ... \* SZA = 40 ... \* SZA = 50 ... \* SZA = 60 ... \* SZA = 70 ... \*  
SZA = 75 ... \* SZA = 80 ... \* SZA = 85

### 3 Aufbau der Schicht-AMF-Datenbank

Die Datenbank der Schicht-AMF ist im netCDF-Format [Ballard, 2001] abgespeichert. Es folgt ein Auszug der Datei im ASCII-Format. Kommentare und Einfügungen sind in **rot** gehalten, umgebrochene Zeilen sind eingerückt.

```
netcdf marRurUrb2Urb5Urb10noAerAMFGND {
```

dimensions:

```
aerosolSzenario = UNLIMITED ; // (6 currently)
```

**Anzahl der Aerosol-Szenarien**

```
albedoNumber = 13 ; Anzahl der diskreten Werte der Albedo
```

```
groundLayerNumber = 91 ; Anzahl der Höhen der bodennächsten Schicht
```

```
layerNumber = 211 ; Anzahl der atmosphärischen Schichten
```

```
lowerLayerNumber = 202 ; Anzahl der unteren, äquidistanten Schichten
```

```
SZA = 10 ; Anzahl der diskreten Werte des Sonnenzenitwinkels
```

```
aerosolSzenarioNameLength = 21 ; max. Länge des Names des Aerosol-Namens
```

```
aerosolSzenarioTypeLength = 6 ; max. Länge des Aerosol-Typs
```

```
Single_value = 1 ; Länge eines Zeichens
```

```
traceGasLength = 3 ; Länge des Spurengas-Namens
```

variables: **Beschreibung: siehe dort:**

```
float AMF_GNDLayer_LayerNr_SZA(aerosolSzenario, albedoNumber,  
groundLayerNumber, layerNumber, SZA) ;
```

```
char aerosol_szenario_name(aerosolSzenario, aerosolSzenarioNameLength) ;
```

```
char aerosol_szenario_type(aerosolSzenario, aerosolSzenarioNameLength) ;
```

```
float albedo(albedoNumber) ;
```

```
float groundLayer_Height_m(groundLayerNumber) ;
```

```
float layerNr_Height_m(layerNumber) ;
```

```
float sza_grad(SZA) ;
```

```
float wavelength_nm(Single_value) ;
```

```
float VMR(Single_value) ;
```

```
char traceGas(Single_value, traceGasLength) ;
```

data:

**Werte des Schicht-AMF in Abhängigkeit von dem Aerosol-Szenario, des Albedo-Werts, der Bodenhöhe, der atmosphärischen Schicht und des SZA**

```
AMF_GNDLayer_LayerNr_SZA =
```

```
0.0149334, 0.019269, 0.022405, 0.025334, 0.028318, 0.030503, 0.028876,
```

```
0.02456, 0.01692, 0.0096544,
```

```
0.0985272, 0.105216, 0.114631, 0.127319, 0.14287, 0.158037, 0.160783,
```

```
0.147403, 0.114168, 0.0642707,
```

0.182121, 0.191163, 0.206857, 0.229304, 0.257422, 0.285571, 0.29269,  
0.270246, 0.211416, 0.118887,

...

2.06192, 2.11123, 2.20257, 2.35398, 2.60367, 3.0409, 3.92156, 4.77071,  
6.31609, 9.67196,  
2.03335, 2.08195, 2.17196, 2.32106, 2.56652, 2.99447, 3.84587, 4.64876,  
6.05125, 8.78832,  
2.01919, 2.06704, 2.15553, 2.30171, 2.541, 2.95333, 3.75011, 4.46618,  
5.62082, 7.50186,  
2.01623, 2.06385, 2.15184, 2.29701, 2.53412, 2.94073, 3.71706, 4.40064,  
5.46443, 7.05277 ;

### Namen der Aerosol-Szenarien

```
aerosol_szenario_name =
"low_aer_win_mar   ",
"low_aer_win_rur_23_70",
"low_aer_win_urb_2_70 ",
"low_aer_win_urb_5_70 ",
"low_aer_win_urb_10_70",
"noAer           " ;
```

### Typ der Aerosol-Szenarien

```
aerosol_szenario_type =
"GROUND",
"GROUND",
"GROUND",
"GROUND",
"GROUND",
"GROUND" ;
```

### Diskrete Werte der Albedo

albedo = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 ;

### Höhen der bodennächsten Schichten [m]

```
groundLayer_Height_m = 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000,
1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200,
2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100, 3200, 3300, 3400,
3500, 3600, 3700, 3800, 3900, 4000, 4100, 4200, 4300, 4400, 4500, 4600,
4700, 4800, 4900, 5000, 5100, 5200, 5300, 5400, 5500, 5600, 5700, 5800,
5900, 6000, 6100, 6200, 6300, 6400, 6500, 6600, 6700, 6800, 6900, 7000,
7100, 7200, 7300, 7400, 7500, 7600, 7700, 7800, 7900, 8000, 8100, 8200,
8300, 8400, 8500, 8600, 8700, 8800, 8900, 9000 ;
```

**Höhen der atmosphärischen Schichten [m]**

```

layerNr_Height_m = 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000,
1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200,
2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100, 3200, 3300, 3400,
3500, 3600, 3700, 3800, 3900, 4000, 4100, 4200, 4300, 4400, 4500, 4600,
4700, 4800, 4900, 5000, 5100, 5200, 5300, 5400, 5500, 5600, 5700, 5800,
5900, 6000, 6100, 6200, 6300, 6400, 6500, 6600, 6700, 6800, 6900, 7000,
7100, 7200, 7300, 7400, 7500, 7600, 7700, 7800, 7900, 8000, 8100, 8200,
8300, 8400, 8500, 8600, 8700, 8800, 8900, 9000, 9100, 9200, 9300, 9400,
9500, 9600, 9700, 9800, 9900, 10000, 10100, 10200, 10300, 10400, 10500,
10600, 10700, 10800, 10900, 11000, 11100, 11200, 11300, 11400, 11500,
11600, 11700, 11800, 11900, 12000, 12100, 12200, 12300, 12400, 12500,
12600, 12700, 12800, 12900, 13000, 13100, 13200, 13300, 13400, 13500,
13600, 13700, 13800, 13900, 14000, 14100, 14200, 14300, 14400, 14500,
14600, 14700, 14800, 14900, 15000, 15100, 15200, 15300, 15400, 15500,
15600, 15700, 15800, 15900, 16000, 16100, 16200, 16300, 16400, 16500,
16600, 16700, 16800, 16900, 17000, 17100, 17200, 17300, 17400, 17500,
17600, 17700, 17800, 17900, 18000, 18100, 18200, 18300, 18400, 18500,
18600, 18700, 18800, 18900, 19000, 19100, 19200, 19300, 19400, 19500,
19600, 19700, 19800, 19900, 20000, 20100, 20310.14, 20541.58, 21027.93,
22049.94, 24197.57, 28710.56, 38194.07, 58122.58, 100000 ;

```

**Diskrete Werte des Sonnenzenitwinkels [°]**

```

sza_grad = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 75, 80, 85 ;

```

**Wellenlänge, für die der Strahlungstransport modelliert wurde [nm]**

```

wavelength_nm = 437.5 ;

```

**Volumenmischungsverhältnis des Spurengases in der jeweiligen atmosphärischen Schicht**

```

VMR = 1e-005 ;

```

**Name des Spurengases**

```

traceGas =
"NO2" ;
}

```



# Anhang 4 - Konzentrationsabhängigkeit des AMF

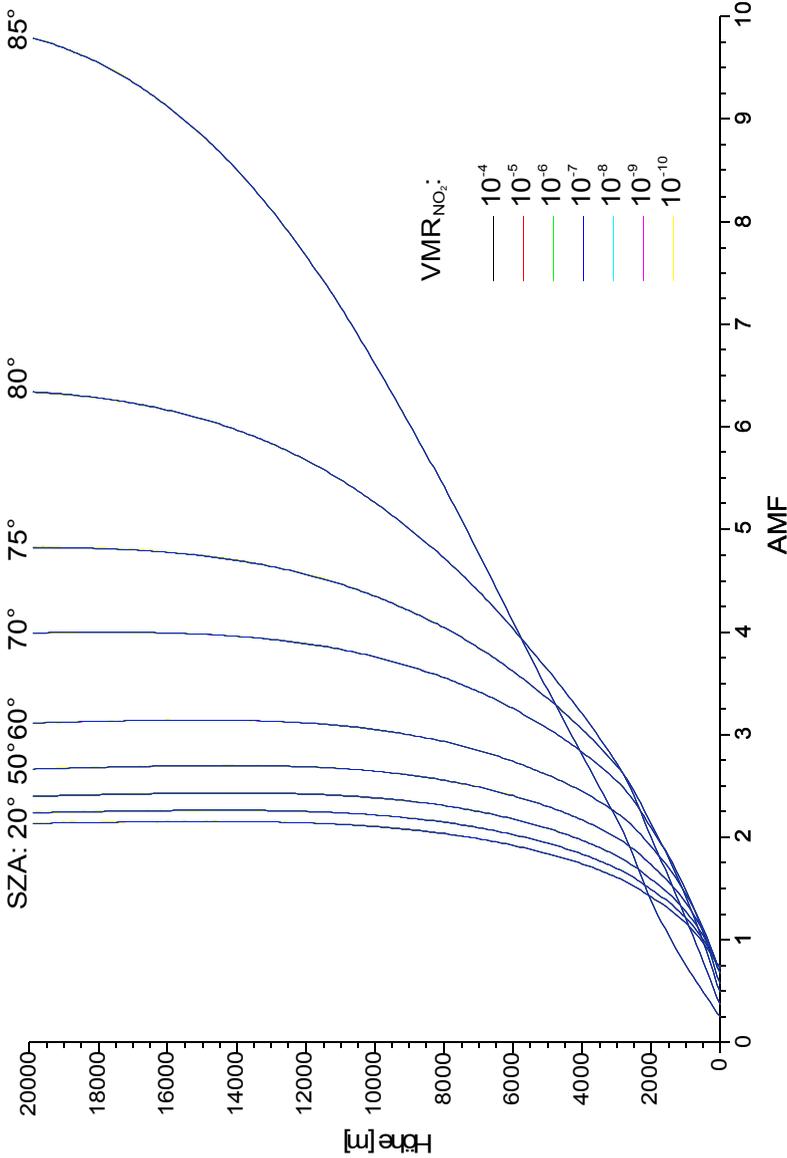


Abb. 17.1 Höhenabhängigkeit des AMF für verschiedene Sonnenzenitwinkel und Volumenmischungsverhältnisse. Die Kurven der verschiedenen VMR liegen für den selben SZA übereinander, da die Werte bis auf Abweichungen in der letzten Dezimale gleich sind (Abschnitt 5.2.1).



*Es ist demnach besser, überhaupt nicht zu studieren, als sich mit so schwierigen Gegenständen zu beschäftigen, dass man, nicht in der Lage, Wahres von Falschem zu unterscheiden, sich genötigt sieht, das Zweifelhafte für gewiss anzunehmen.*

René Descartes, 1628

## Anhang 5 - Sensitivitätsstudien des AMF

### 1 AMF (Höhe, Albedo)

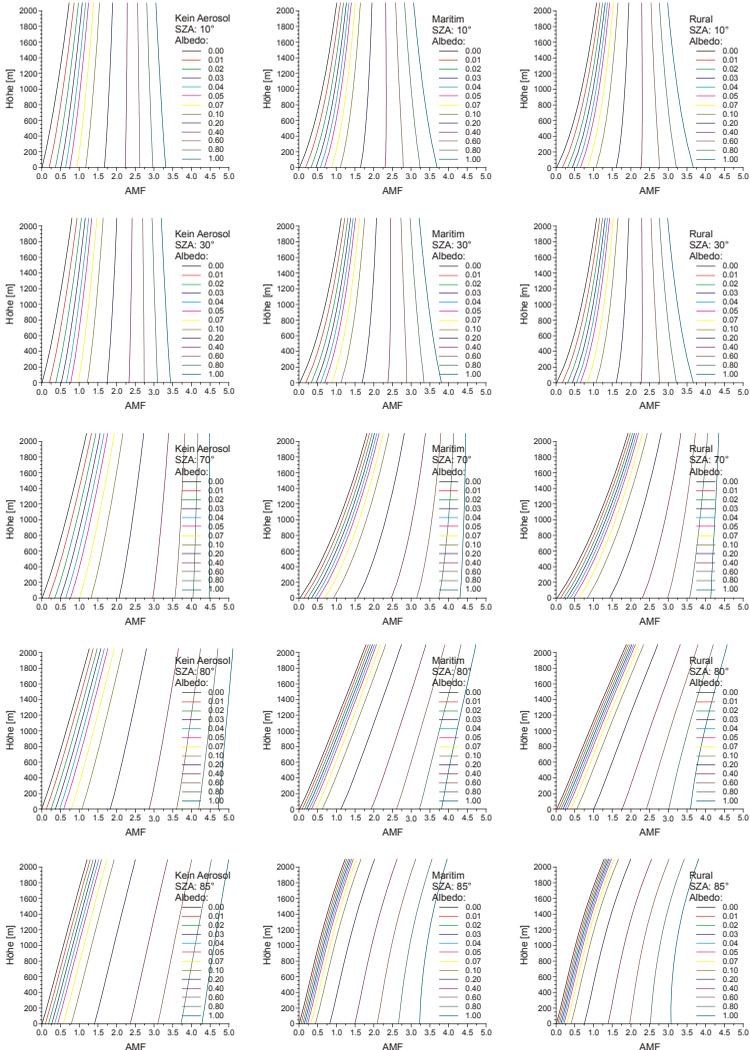


Abb. 18.1 (und Abb. 18.2) AMF als Funktion der Höhe für verschiedene Albeden. Von links nach rechts nimmt die optische Dichte des Aerosols zu, von oben nach unten der SZA.

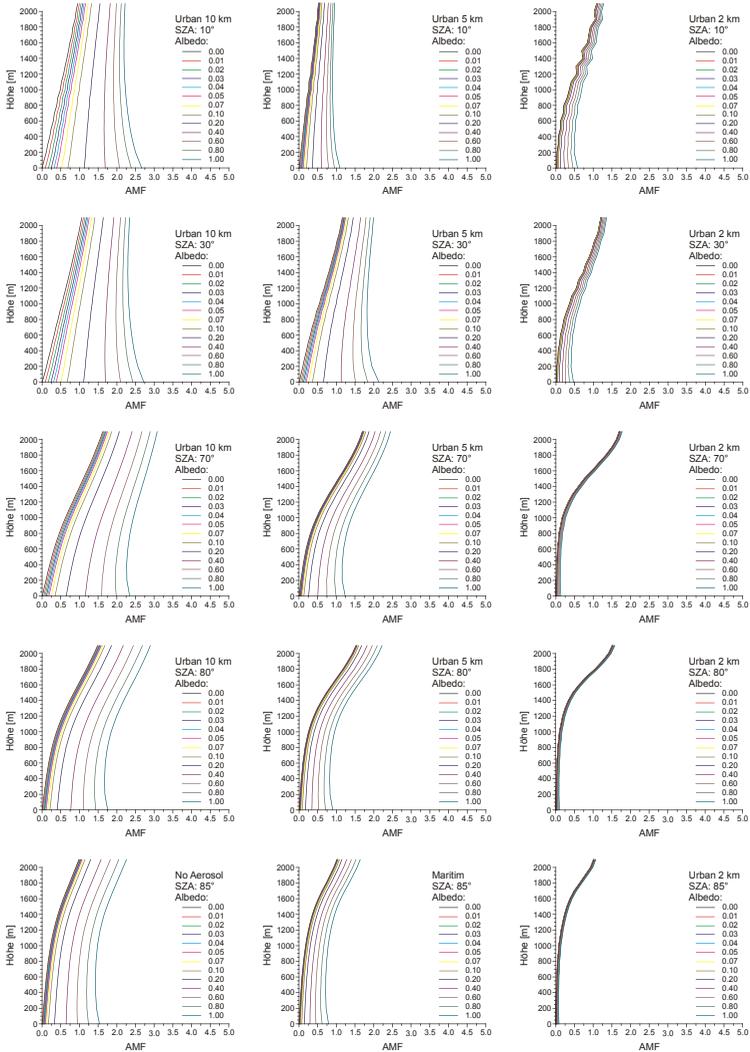


Abb. 18.2 (und Abb. 18.1) AMF als Funktion der Höhe für verschiedene Albeden. Von links nach rechts nimmt die optische Dichte des Aerosols zu, von oben nach unten der Sonnenzenitwinkel. Die Angabe in [km] im Namen des Aerosoltyp ist die jeweilige Sichtweite.

## 2 AMF(Höhe, Aerosol)



Abb. 18.3 (und Abb. 18.4) AMF als Funktion der Höhe für verschiedene Aerosole. Von links nach rechts nimmt die Albedo zu, von oben nach unten der Sonnenzenitwinkel. Die Angabe in [km] im Namen des Aerosoltyp ist die jeweilige Sichtweite.

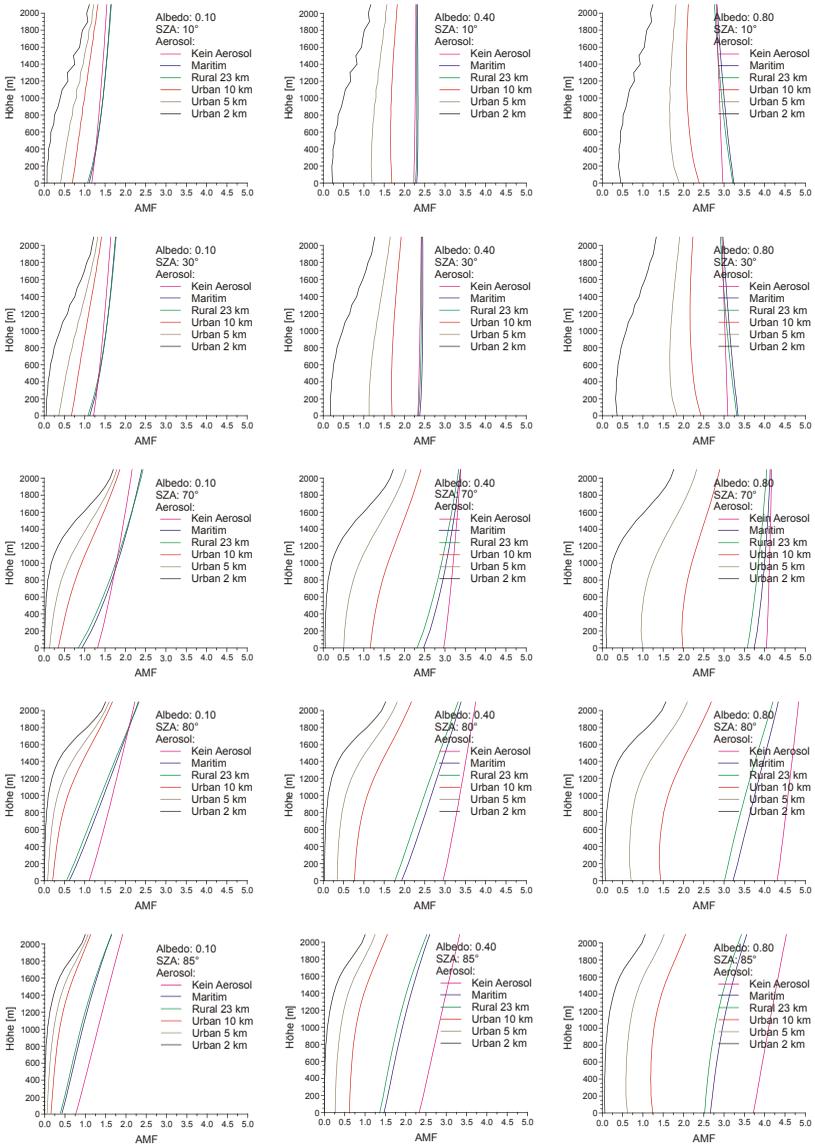


Abb. 18.4 (und Abb. 18.3) AMF als Funktion der Höhe für verschiedene Aerosole. Von links nach rechts nimmt die Albedo zu, von oben nach unten der Sonnenzenitwinkel. Die Angabe in [km] im Namen des Aerosoltyp ist die jeweilige Sichtweite.

3  $AMF(H\ddot{o}he, SZA)$

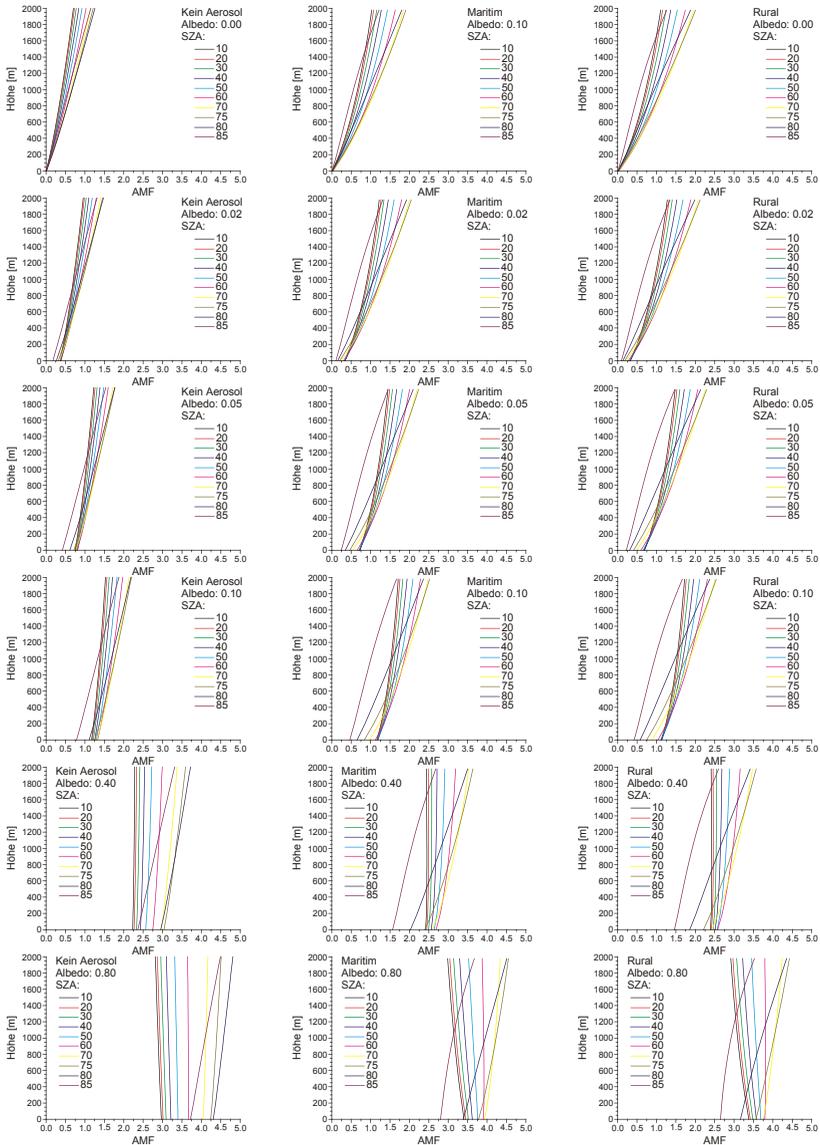


Abb. 18.5 (und Abb. 18.6) AMF als Funktion der H\ddot{o}he f\ddot{u}r verschiedene Sonnenzenitwinkel. Von links nach rechts nimmt die optische Dichte des Aerosols zu, von oben nach unten die Albedo.

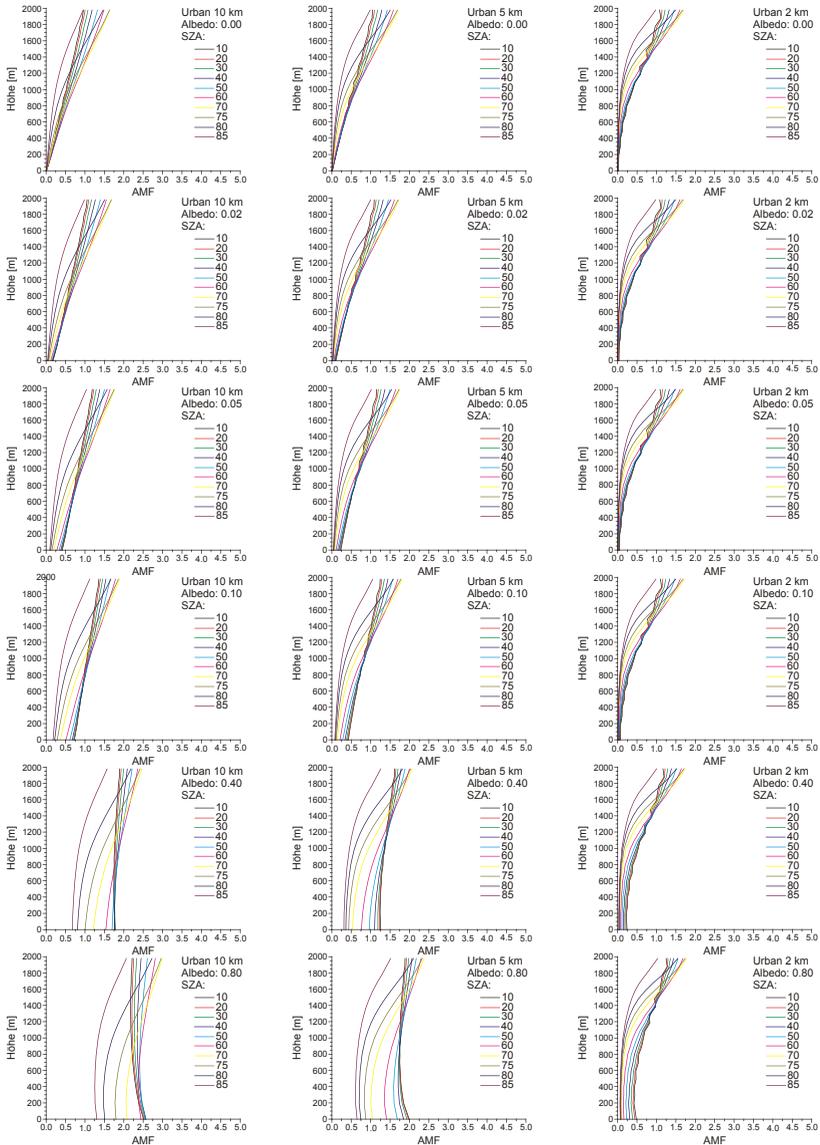


Abb. 18.6 (und Abb. 18.5) AMF als Funktion der Höhe für verschiedene Sonnenzenitwinkel. Von links nach rechts nimmt die optische Dichte des Aerosols zu, von oben nach unten die Albedo. Die Angabe in [km] im Namen des Aerosoltyp ist die jeweilige Sichtweite.

## 4 AMF(Höhe, Bodenhöhe)

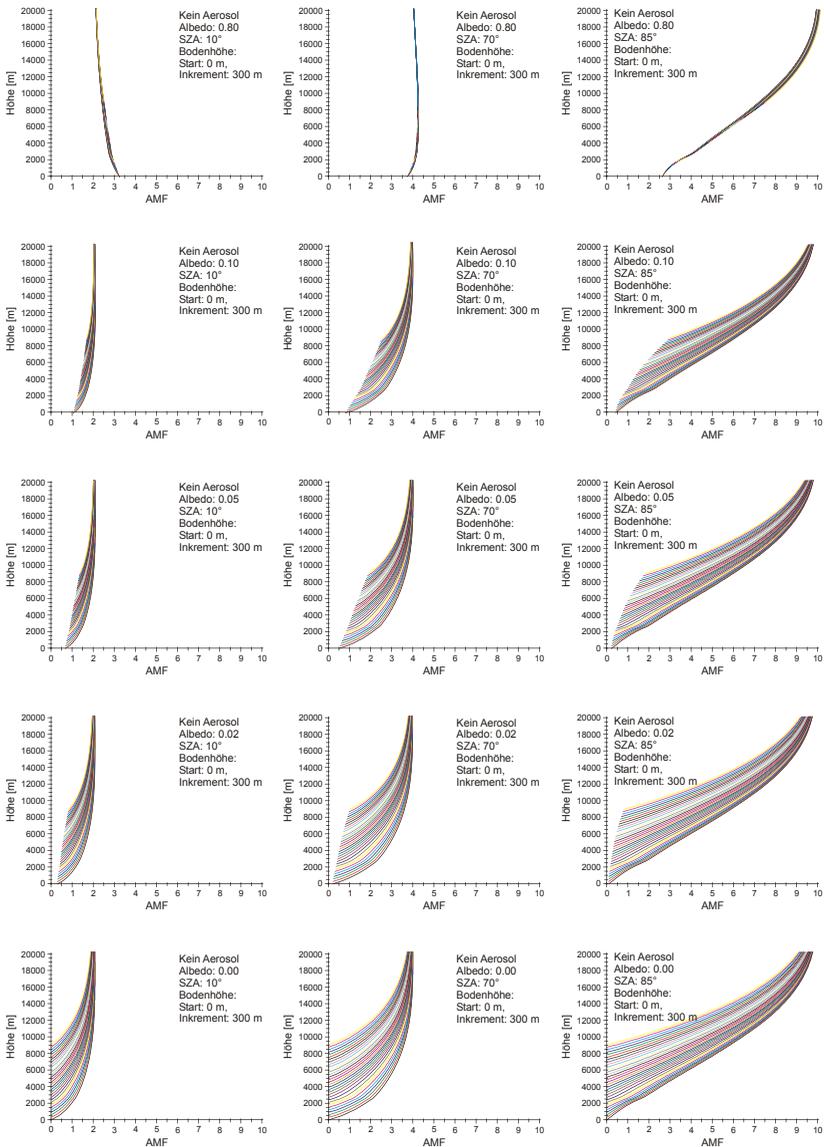


Abb. 18.7 Ohne Aerosol: AMF als Funktion der Höhe für verschiedene Bodenhöhen. Von links nach rechts nimmt der Sonnenzenitwinkel zu, von unten nach oben die Albedo.

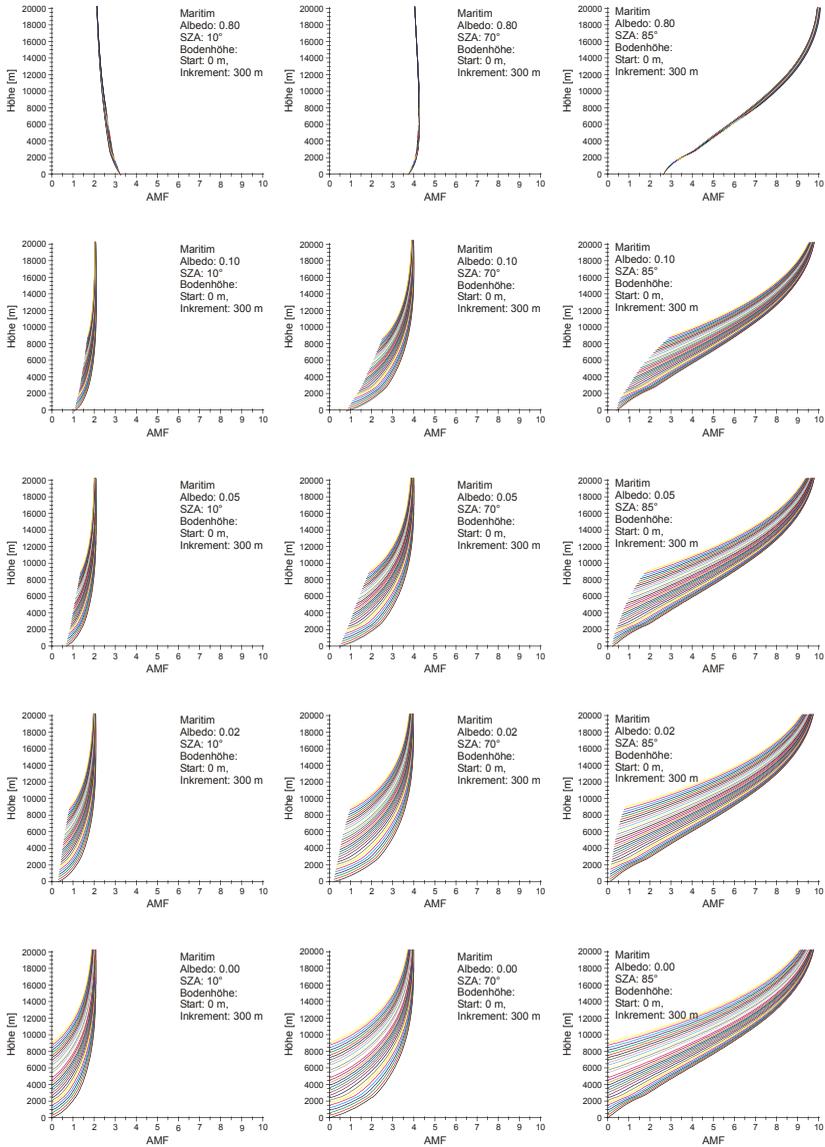


Abb. 18.8 Maritimes Aerosol, vis 23 km: AMF als Funktion der Höhe für verschiedene Bodenhöhen. Von links nach rechts nimmt der Sonnenzenitwinkel zu, von unten nach oben die Albedo.

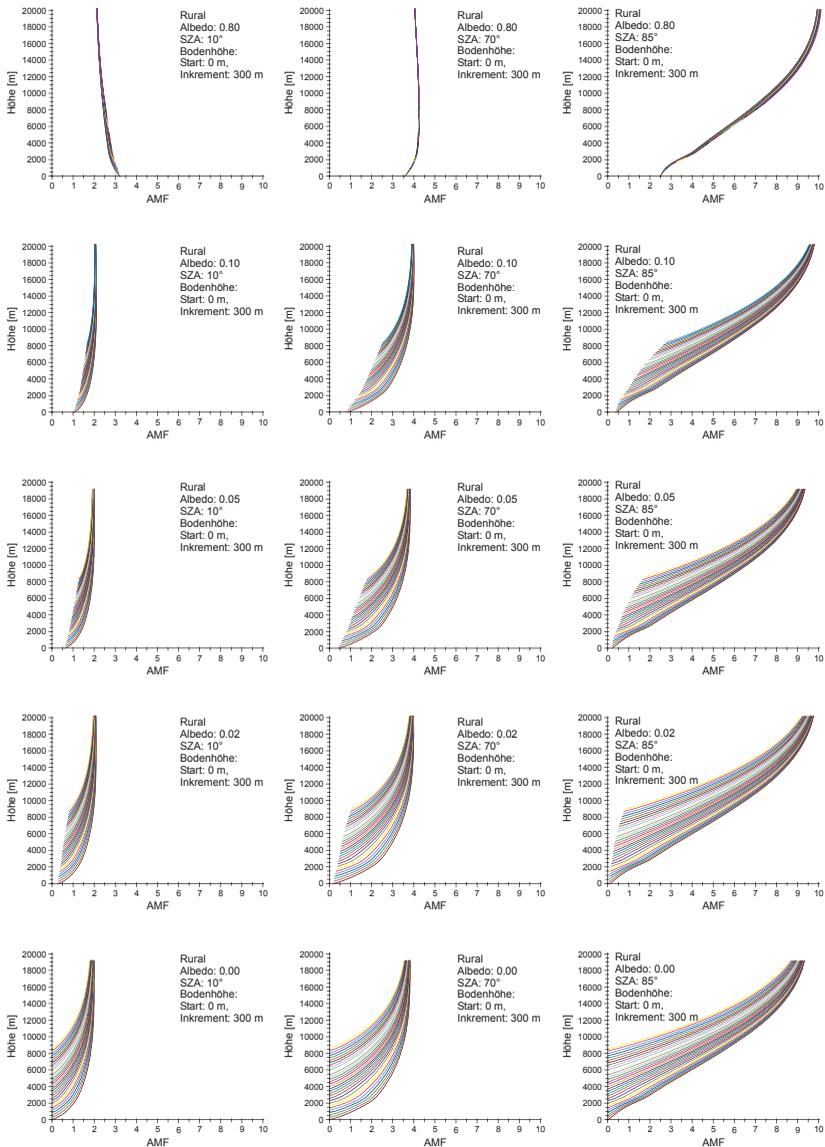


Abb. 18.9 Ländliches Aerosol, vis 23 km: AMF als Funktion der Höhe für verschiedene Bodenhöhen. Von links nach rechts nimmt der Sonnenzenitwinkel zu, von unten nach oben die Albedo.

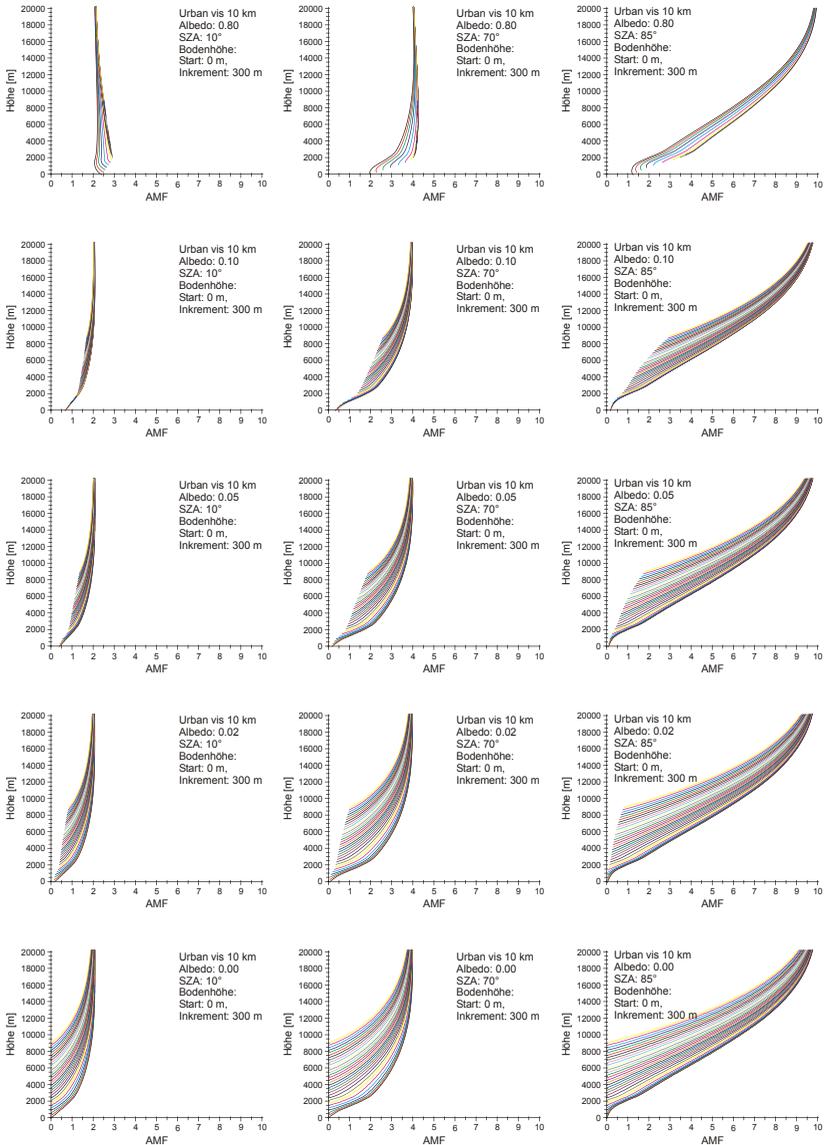


Abb. 18.10 Urbanes Aerosol, vis 10 km: AMF als Funktion der Höhe für verschiedene Bodenhöhen. Von links nach rechts nimmt der Sonnenzenitwinkel zu, von unten nach oben die Albedo.

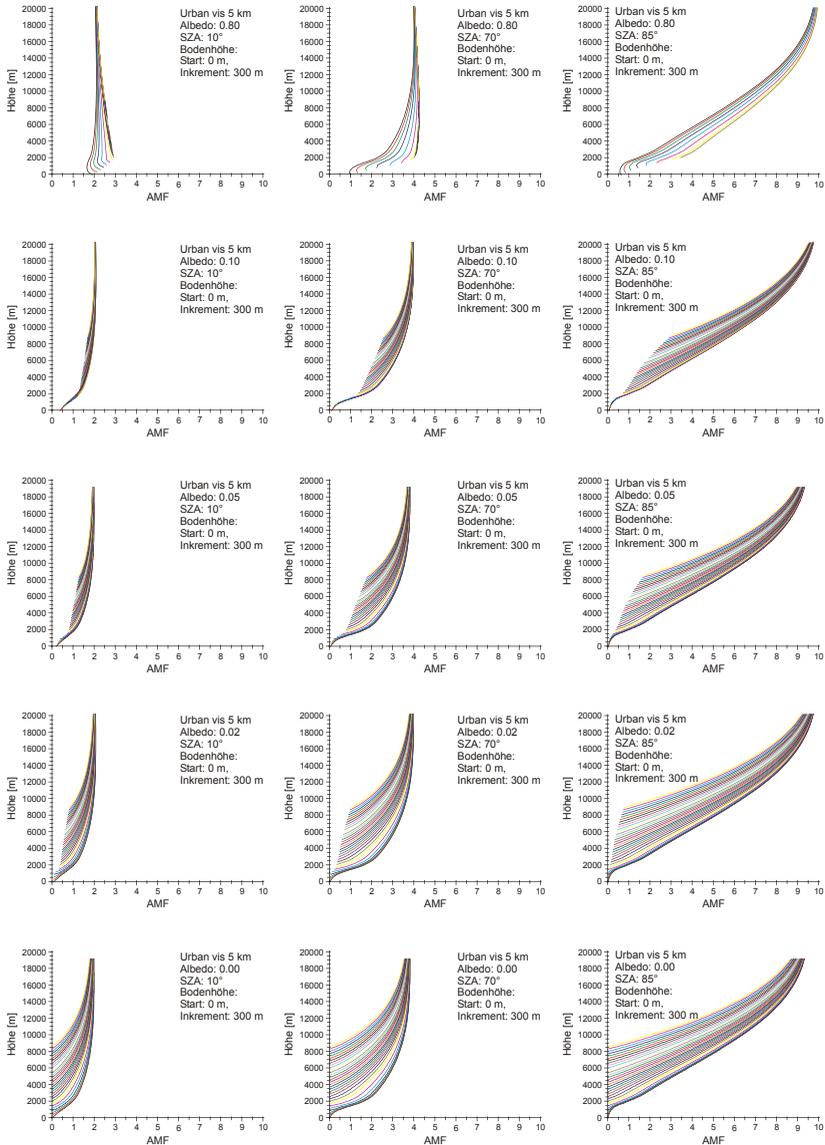


Abb. 18.11 Urbanes Aerosol, vis 5 km: AMF als Funktion der Höhe für verschiedene Bodenhöhen. Von links nach rechts nimmt der Sonnenzenitwinkel zu, von unten nach oben die Albedo.

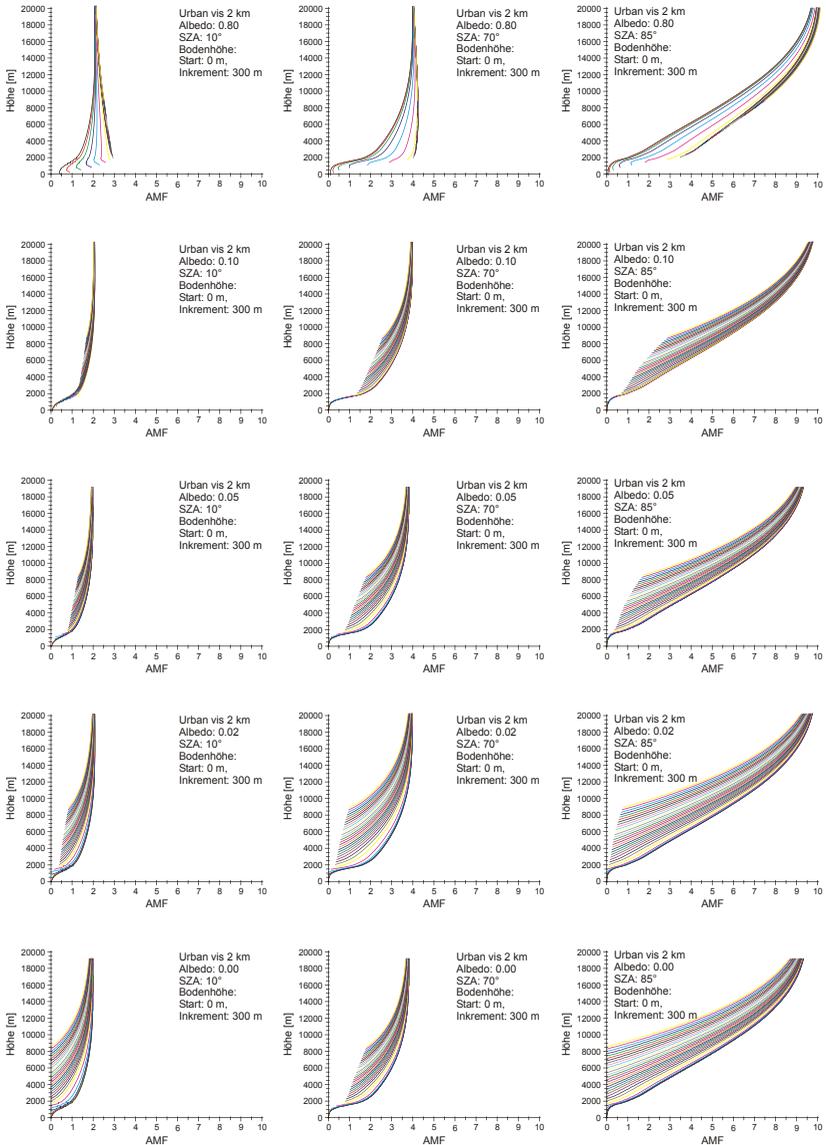


Abb. 18.12 Urbanes Aerosol, vis 2 km: AMF als Funktion der Höhe für verschiedene Bodenhöhen. Von links nach rechts nimmt der Sonnenzenitwinkel zu, von unten nach oben die Albedo.

5 AMF(Albedo, Bodenhöhe)

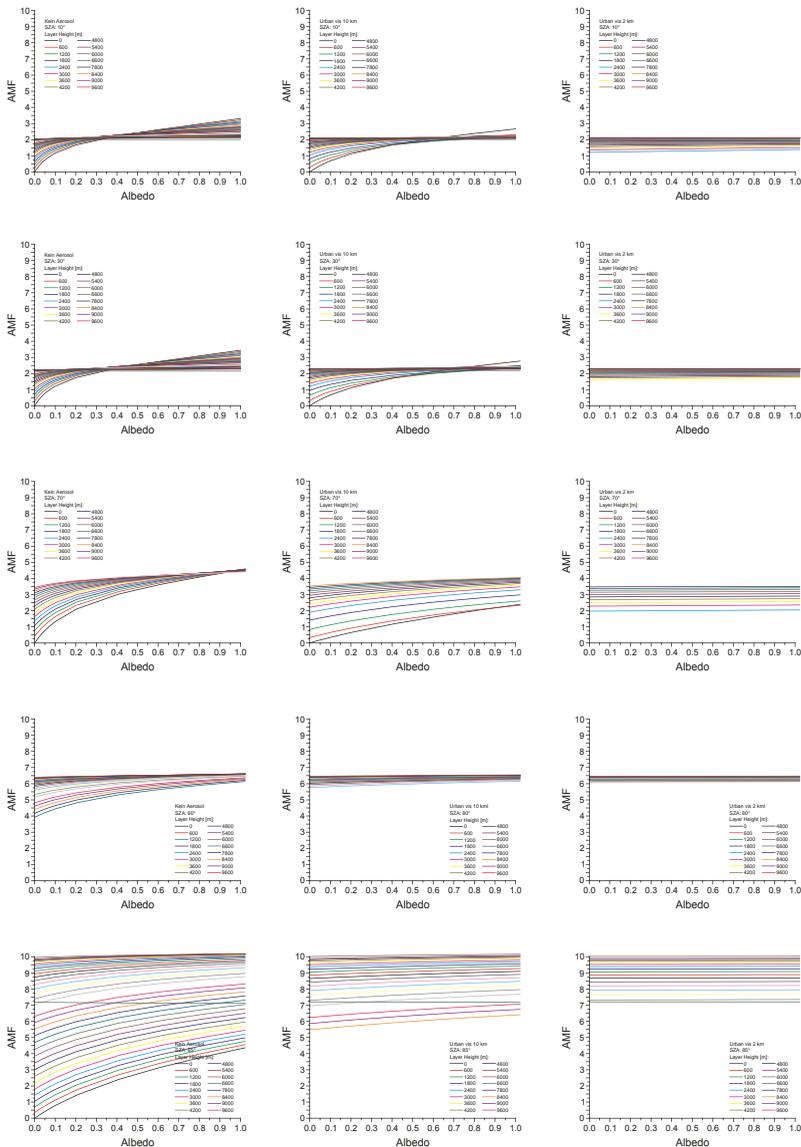


Abb. 18.13 AMF als Funktion der Albedo für verschiedene Höhen. Von links nach rechts nimmt die optische Dichte des Aerosols zu, von oben nach unten der Sonnezenitwinkel.



*Das Publikum fühlt sich am wohlsten,  
wenn eine Mittelmäßigkeit zu ihm redet.  
Oscar Wilde, 1854 - 1900*

## Anhang 6 - Ratio BlockAMF-AMF

Die auf den nächsten Seiten folgenden Histogramme zeigen die Häufigkeitsverteilungen des auf den explizit gerechneten AMF normierten Block-AMF. Die Klassenbreite ist bei allen Histogrammen 0.002. In jedem Graf sind die Häufigkeitsverteilungen für die Sonnezenitwinkel  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $80^\circ$  und  $85^\circ$  bei gleicher Albedo und gleichem Aerosol dargestellt. Die Grafen sind horizontal in Richtung aufsteigender Albedo (entsprechende den Werten der Schicht-AMF-Datenbank: 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00) sortiert. Vertikal nimmt die optische Dichte des Aerosols nach unten zu. Es wurden die Aerosolszenarien der Schicht-AMF-Datenbank berücksichtigt: Kein Aerosol; Maritim, Sichtweite: 23 km, Luftfeuchte: 70%; Ländlich, Sichtweite: 23 km, Luftfeuchte: 70%; Urban, Sichtweite: 10 km, Luftfeuchte: 70%; Urban, Sichtweite: 5 km, Luftfeuchte: 70%.

Im zweiten Teil wird die Häufigkeitsverteilung der normierten Block-AMF nach Anwendung eines entsprechenden Korrekturfaktors gezeigt. Die Bestimmung der Korrekturfaktoren wird in Abschnitt 8 beschrieben. Die Anordnung der Grafen entspricht der des ersten Teils.

## 1 Normierte Block-AMF

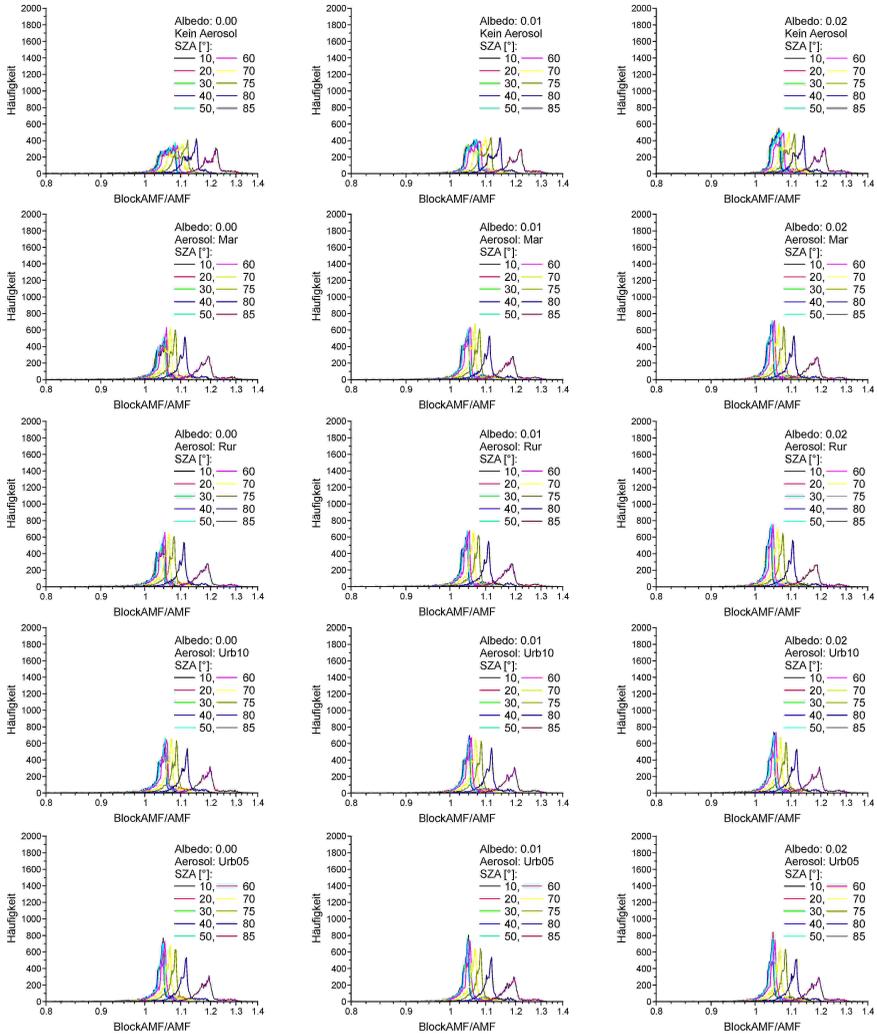


Abb. 19.1 Histogramme des auf den explizit gerechneten AMF normierten BlockAMF für die SZA 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 75°, 80° und 85°. Zeile 1 Kein Aerosol, Zeile 2: maritimes Aerosol, Zeile 3: ländliches Aerosol, Zeile 4: urbanes Aerosol, Sichtweite 10 km, Zeile 5: urbanes Aerosol, Sichtweite 5 km. Spalten: Albedo 0.00, 0.01, 0.02.

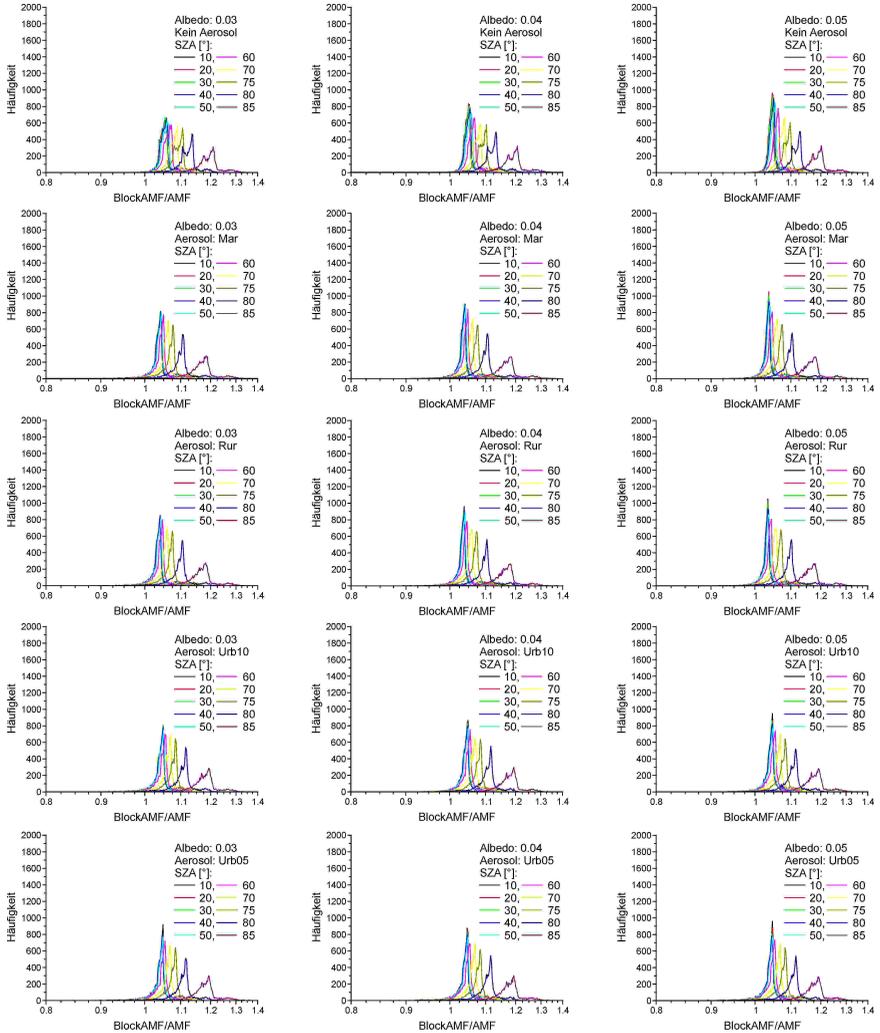


Abb. 19.2 Histogramme des auf den explizit gerechneten AMF normierten BlockAMF für die SZA 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 75°, 80° und 85°. Zeile 1 Kein Aerosol, Zeile 2: maritimes Aerosol, Zeile 3: ländliches Aerosol, Zeile 4:urbanes Aerosol, Sichtweite 10 km, Zeile 5: urbanes Aerosol, Sichtweite 5 km. Spalten: Albedo 0.03, 0.04, 0.05.

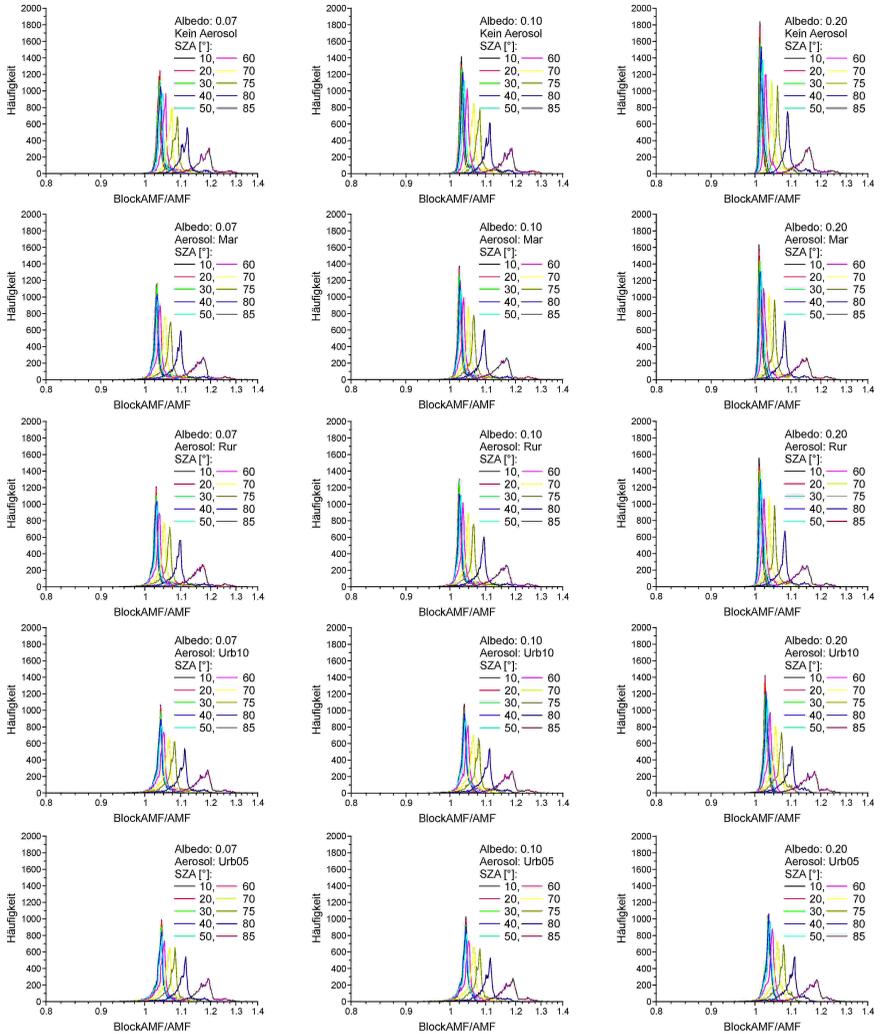


Abb. 19.3 Histogramme des auf den explizit gerechneten AMF normierten BlockAMF für die SZA 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 75°, 80° und 85°. Zeile 1: Kein Aerosol, Zeile 2: maritimes Aerosol, Zeile 3: ländliches Aerosol, Zeile 4: urbanes Aerosol, Sichtweite 10 km, Zeile 5: urbanes Aerosol, Sichtweite 5 km. Spalten: Albedo 0.07, 0.10, 0.20.

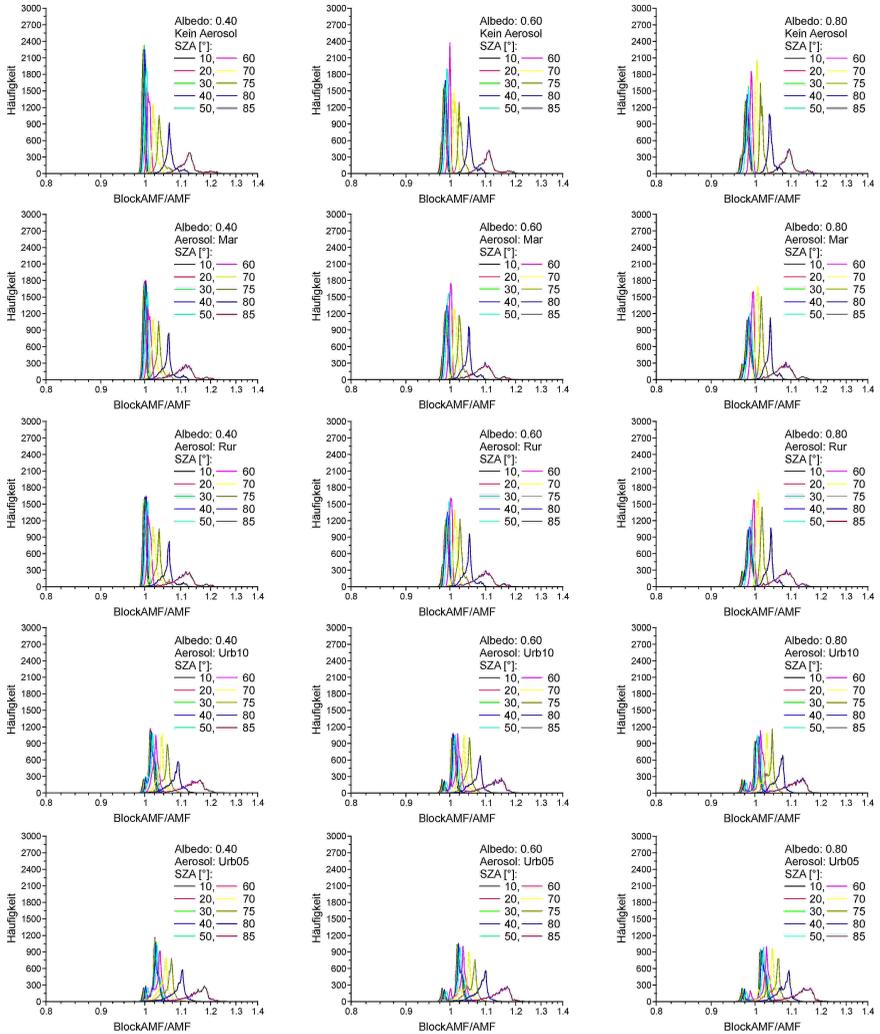


Abb. 19.4 Histogramme des auf den explizit gerechneten AMF normierten BlockAMF für die SZA 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 75°, 80° und 85°. Zeile 1: Kein Aerosol, Zeile 2: maritimes Aerosol, Zeile 3: ländliches Aerosol, Zeile 4: urbanes Aerosol, Sichtweite 10 km, Zeile 5: urbanes Aerosol, Sichtweite 5 km. Spalten: Albedo 0.40, 0.60, 0.80.

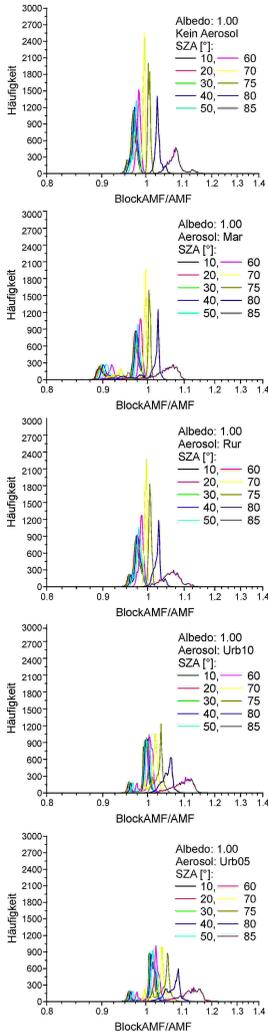


Abb. 19.5 Histogramme des auf den explizit gerechneten AMF normierten BlockAMF für die SZA 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 75°, 80° und 85°. Zeile 1: Kein Aerosol, Zeile 2: maritimes Aerosol, Zeile 3: ländliches Aerosol, Zeile 4: urbanes Aerosol, Sichtweite 10 km, Zeile 5: urbanes Aerosol, Sichtweite 5 km. Spalte: Albedo 1.00.

2 Korrigierte normierte Block-AMF

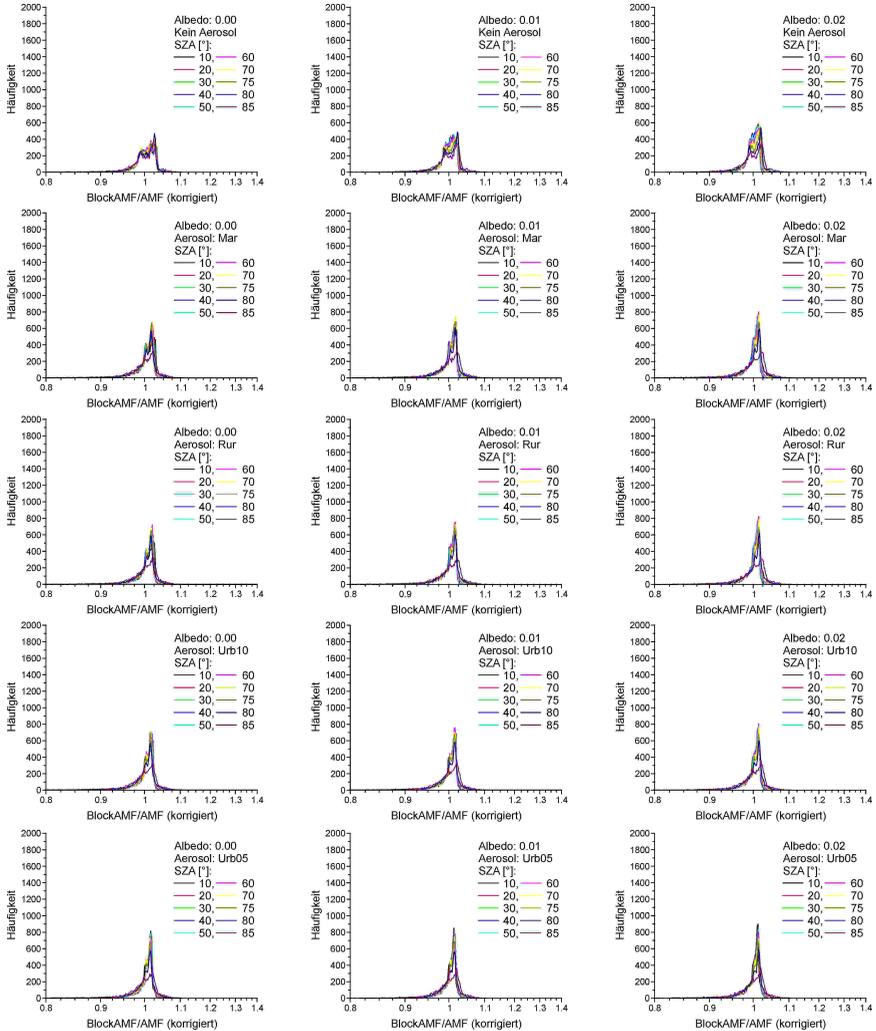


Abb. 19.6 Histogramme des korrigierten normierten BlockAMF für die SZA 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 75°, 80° und 85°. Zeile 1 Kein Aerosol, Zeile 2: maritimes Aerosol, Zeile 3: ländliches Aerosol, Zeile 4:urbanes Aerosol, Sichtweite 10 km, Zeile 5: urbanes Aerosol, Sichtweite 5 km. Spalten: Albedo 0.00, 0.01, 0.02.

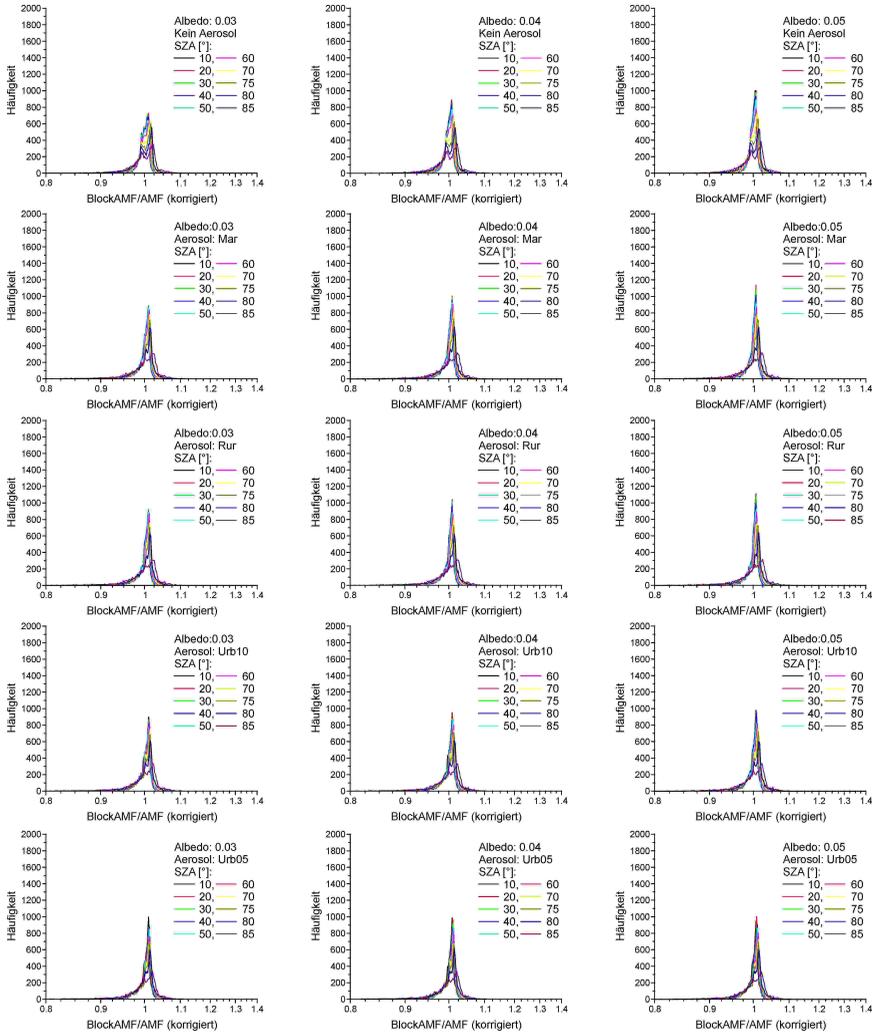


Abb. 19.7 Histogramme des korrigierten normierten BlockAMF für die SZA 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 75°, 80° und 85°. Zeile 1 Kein Aerosol, Zeile 2: maritimes Aerosol, Zeile 3: ländliches Aerosol, Zeile 4:urbanes Aerosol, Sichtweite 10 km, Zeile 5: urbanes Aerosol, Sichtweite 5 km. Spalten: Albedo 0.03, 0.04, 0.05.

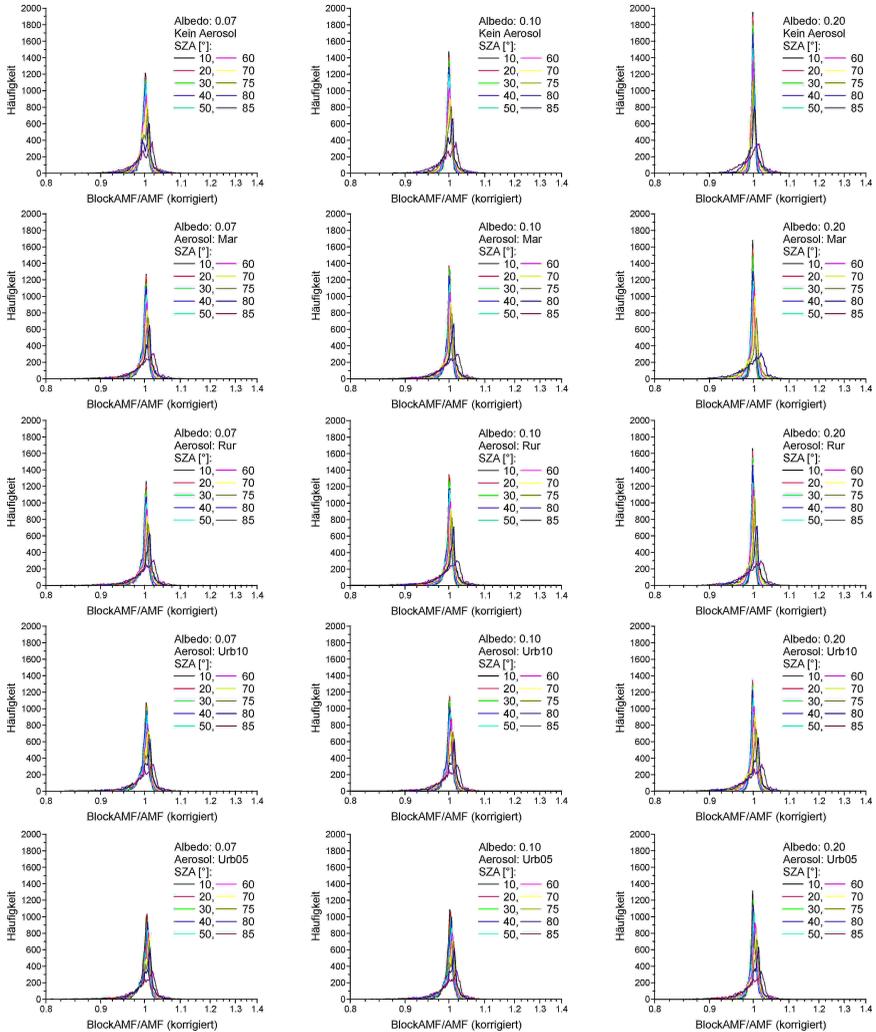


Abb. 19.8 Histogramme des korrigierten normierten BlockAMF für die SZA 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 75°, 80° und 85°. Zeile 1 Kein Aerosol, Zeile 2: maritimes Aerosol, Zeile 3: ländliches Aerosol, Zeile 4:urbanes Aerosol, Sichtweite 10 km, Zeile 5: urbanes Aerosol, Sichtweite 5 km. Spalten: Albedo 0.07, 0.10, 0.20.

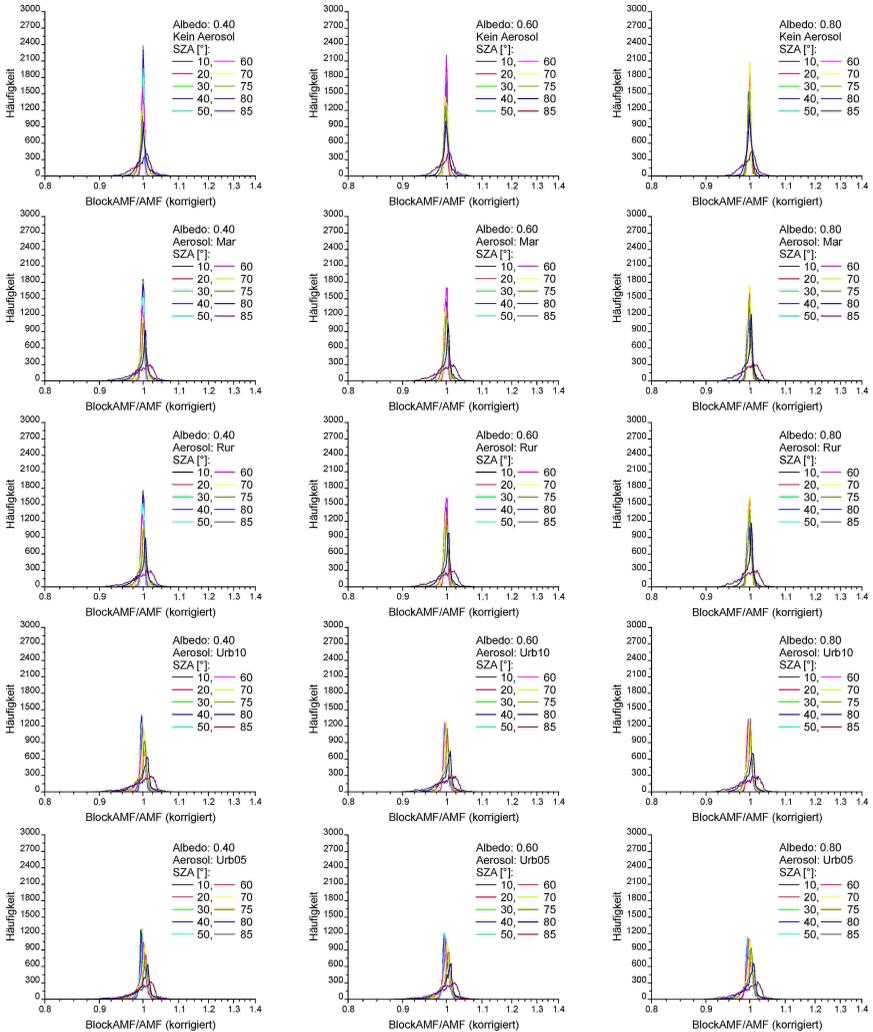


Abb. 19.9 Histogramme des korrigierten normierten BlockAMF für die SZA 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 75°, 80° und 85°. Zeile 1 Kein Aerosol, Zeile 2: maritimes Aerosol, Zeile 3: ländliches Aerosol, Zeile 4:urbanes Aerosol, Sichtweite 10 km, Zeile 5: urbanes Aerosol, Sichtweite 5 km. Spalten: Albedo 0.40, 0.60, 0.80.

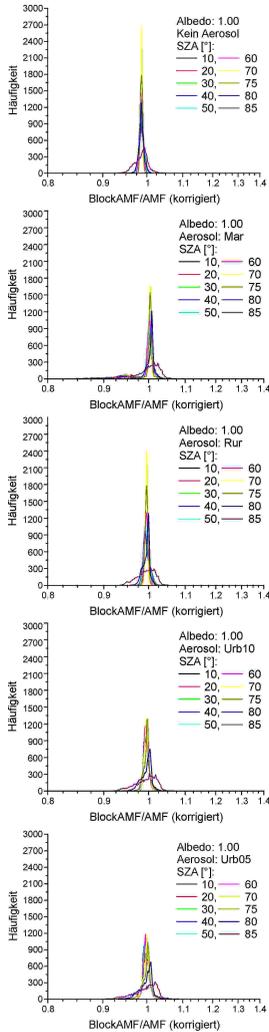


Abb. 19.10 Histogramme des korrigierten normierten BlockAMF für die SZA 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 75°, 80° und 85°. Zeile 1 Kein Aerosol, Zeile 2: maritimes Aerosol, Zeile 3: ländliches Aerosol, Zeile 4:urbanes Aerosol, Sichtweite 10 km, Zeile 5: urbanes Aerosol, Sichtweite 5 km. Spalten: Albedo 1.00.



*Die natürliche Auswahl ist das wichtigste,  
aber nicht das einzige Mittel der Veränderung*  
Charles Darwin, 1859

## Anhang 7 - Korrekturfaktoren

Die Block-AMF weichen von den explizit gerechneten AMF ab. Um den systematischen Anteil dieser Abweichung zu korrigieren, werden für jede Kombination der Parameter Aerosol, Albedo und SZA individuelle Korrekturfaktoren bestimmt. Hierzu werden die normierten Block-AMF (Quotient aus Block-AMF und explizit gerechneten AMF) bezüglich der Bodenhöhe des Ortes sortiert, für den sie bestimmt wurden. Die lineare Regression über diese Werte führt für jedes globale Szenario zu einer Regressionsgerade deren Achsenabschnitt mit a und deren Steigung mit b bezeichnet wird.

Darüber hinaus sind das Bestimmtheitsmaß r und die Standardabweichung der normierten Block-AMF von der Regressionsgerade angegeben.

Die Bestimmung der Korrekturfaktoren wird in Abschnitt 8 eingehender diskutiert.

Kein Aerosol, Albedo: 0.00				
SZA	a	b	r	
10	1.04903	2.67922E-6	0.05566	0.04004
20	1.04893	2.85180E-6	0.05945	0.03990
30	1.04914	3.15988E-6	0.06613	0.03972
40	1.05038	3.59287E-6	0.07903	0.03778
50	1.05338	4.31998E-6	0.09503	0.03765
60	1.06020	5.42435E-6	0.11871	0.03772
70	1.07571	7.42259E-6	0.15896	0.03833
75	1.09138	9.34162E-6	0.19502	0.03912
80	1.12110	1.34296E-5	0.26111	0.04127
85	1.19408	2.47928E-5	0.39753	0.04754

Kein Aerosol, Albedo: 0.01				
SZA	a	b	r	
10	1.05094	1.00149E-5	0.33365	0.02357
20	1.05089	1.00491E-5	0.33344	0.02367
30	1.05110	1.01289E-5	0.33306	0.02389
40	1.05230	1.02424E-5	0.37135	0.02135
50	1.05513	1.05885E-5	0.36877	0.02220
60	1.06154	1.17961E-5	0.34935	0.02630
70	1.07640	1.25984E-5	0.36714	0.02654
75	1.09142	1.39081E-5	0.37231	0.02887
80	1.12003	1.71337E-5	0.39264	0.03336
85	1.19058	2.66327E-5	0.45079	0.04381

Kein Aerosol, Albedo: 0.02				
SZA	a	b	r	
10	1.04944	1.18237E-5	0.46087	0.01897
20	1.04948	1.18632E-5	0.46017	0.01907
30	1.04985	1.19589E-5	0.45894	0.01929
40	1.05123	1.21229E-5	0.53600	0.01592
50	1.05423	1.25760E-5	0.52775	0.01684
60	1.06081	1.3469E-5	0.51636	0.01856
70	1.07557	1.49558E-5	0.49432	0.02187
75	1.09038	1.62613E-5	0.48610	0.02434
80	1.11840	1.93826E-5	0.47641	0.02973
85	1.18713	2.79481E-5	0.48232	0.04216

Kein Aerosol, Albedo: 0.03				
SZA	a	b	r	
10	1.04699	1.19435E-5	0.50748	0.01689
20	1.04712	1.19911E-5	0.50691	0.01699
30	1.04763	1.21518E-5	0.50727	0.01720
40	1.04919	1.23894E-5	0.61537	0.01323
50	1.05240	1.29859E-5	0.60749	0.01413
60	1.05920	1.41548E-5	0.59337	0.01595
70	1.07413	1.60049E-5	0.56425	0.01947
75	1.08889	1.74800E-5	0.55556	0.02178
80	1.11657	2.07895E-5	0.52814	0.02779
85	1.18381	2.89338E-5	0.50100	0.04152

Kein Aerosol, Albedo: 0.04				
SZA	a	b	r	
10	1.04423	1.14589E-5	0.51849	0.01574
20	1.04444	1.15326E-5	0.51870	0.01584
30	1.04507	1.17246E-5	0.52042	0.01603
40	1.04679	1.20331E-5	0.65331	0.01163
50	1.05020	1.27443E-5	0.64631	0.01252
60	1.05722	1.41563E-5	0.63162	0.01444
70	1.07238	1.63603E-5	0.60058	0.01811
75	1.08718	1.80606E-5	0.59782	0.02016
80	1.11465	2.16708E-5	0.55958	0.02668
85	1.18064	2.96817E-5	0.51081	0.04149

Kein Aerosol, Albedo: 0.05				
SZA	a	b	r	
10	1.04145	1.07510E-5	0.51254	0.01500
20	1.04171	1.08464E-5	0.51362	0.01509
30	1.04245	1.10578E-5	0.51621	0.01528
40	1.04430	1.14121E-5	0.66964	0.01055
50	1.04787	1.22217E-5	0.66421	0.01144
60	1.05510	1.38168E-5	0.64918	0.01345
70	1.07049	1.6321E-5	0.61835	0.01725
75	1.08536	1.82479E-5	0.62365	0.01904
80	1.11269	2.22045E-5	0.57778	0.02607
85	1.17763	3.02562E-5	0.51457	0.04188

Kein Aerosol, Albedo: 0.07				
SZA	a	b	r	
10	1.03614	9.22934E-6	0.47944	0.01407
20	1.03650	9.33668E-6	0.48149	0.01416
30	1.03737	9.57753E-6	0.48633	0.01434
40	1.03940	9.99466E-6	0.67466	0.00912
50	1.04323	1.0906E-5	0.67125	0.01002
60	1.05077	1.27391E-5	0.65480	0.01222
70	1.06657	1.56781E-5	0.62650	0.01622
75	1.08162	1.79882E-5	0.64836	0.01759
80	1.10882	2.26065E-5	0.59171	0.02560
85	1.17201	3.10542E-5	0.51048	0.04345

Kein Aerosol, Albedo: 0.10				
SZA	a	b	r	
10	1.02921	7.21818E-6	0.41403	0.01322
20	1.02965	7.33177E-6	0.4173	0.01330
30	1.03064	7.58387E-6	0.42483	0.01346
40	1.03283	8.01446E-6	0.65576	0.00769
50	1.03683	8.98474E-6	0.65532	0.00862
60	1.04464	1.09548E-5	0.63479	0.01108
70	1.06084	1.42259E-5	0.61240	0.01527
75	1.07612	1.69153E-5	0.65463	0.01626
80	1.10327	2.23522E-5	0.58594	0.02570
85	1.16455	3.08762E-5	0.46260	0.04920

Kein Aerosol, Albedo: 0.20					
SZA	a	b	r		
10	1.01331	3.08510E-6	0.21145	0.01188	
20	1.01383	3.18551E-6	0.21707	0.01193	
30	1.01491	3.42039E-6	0.23027	0.01204	
40	1.01717	3.79564E-6	0.54573	0.00486	
50	1.02118	4.68392E-6	0.55928	0.00578	
60	1.02891	6.58335E-6	0.52871	0.00878	
70	1.04518	9.80254E-6	0.53359	0.01292	
75	1.06061	1.28749E-5	0.61808	0.01363	
80	1.08756	2.01278E-5	0.50201	0.02885	
85	1.14517	2.80240E-5	0.54471	0.03583	

Kein Aerosol, Albedo: 0.40					
SZA	a	b	r		
10	0.99653	-4.75478E-7	-0.03479	0.01138	
20	0.99705	-3.86008E-7	-0.02823	0.01139	
30	0.99811	-1.87579E-7	-0.01370	0.01140	
40	1.00021	1.07509E-7	0.03012	0.00297	
50	1.00380	8.33104E-7	0.19941	0.00341	
60	1.01070	2.42837E-6	0.29531	0.00653	
70	1.02557	4.96137E-6	0.39295	0.00965	
75	1.04012	7.81281E-6	0.53908	0.01016	
80	1.06605	1.48072E-5	0.41681	0.02686	
85	1.11932	2.47077E-5	0.54347	0.03169	

Kein Aerosol, Albedo 0.60					
SZA	a	b	r		
10	0.98643	-2.34866E-6	-0.16522	0.01168	
20	0.98697	-2.2536E-6	-0.15896	0.01166	
30	0.98801	-2.06092E-6	-0.14622	0.01162	
40	0.99003	-1.79239E-6	-0.37304	0.00372	
50	0.99338	-1.12532E-6	-0.25636	0.00353	
60	0.99969	3.07631E-7	0.04409	0.00579	
70	1.01334	2.43583E-6	0.24937	0.00786	
75	1.02689	5.03394E-6	0.47216	0.00783	
80	1.05147	1.16585E-5	0.35442	0.02559	
85	1.10171	2.19457E-5	0.53811	0.02855	

Kein Aerosol, Albedo 0.80					
SZA	a	b	r		
10	0.97864	-3.70973E-6	-0.24476	0.01224	
20	0.97919	-3.61858E-6	-0.23995	0.01220	
30	0.98026	-3.42116E-6	-0.22911	0.01211	
40	0.98227	-3.14980E-6	-0.46141	0.00505	
50	0.98550	-2.50506E-6	-0.41400	0.00458	
60	0.99147	-1.15274E-6	-0.16214	0.00583	
70	1.00427	7.58044E-7	0.09008	0.00697	
75	1.01701	3.18644E-6	0.39460	0.00618	
80	1.04037	9.45335E-6	0.31301	0.02386	
85	1.08807	1.97360E-5	0.53426	0.02593	

Kein Aerosol, Albedo: 1.00				
SZA	a	b	r	
10	0.97180	-4.86463E-6	-0.29872	0.01295
20	0.97238	-4.76215E-6	-0.29436	0.01288
30	0.97348	-4.56150E-6	-0.28554	0.01275
40	0.97551	-4.28304E-6	-0.48517	0.00644
50	0.97871	-3.64458E-6	-0.46093	0.00584
60	0.98450	-2.33514E-6	-0.29364	0.00632
70	0.99672	-5.40938E-7	-0.06740	0.00666
75	1.00884	1.77526E-6	0.28094	0.00505
80	1.03114	7.74214E-6	0.28079	0.02201
85	1.07659	1.78929E-5	0.53203	0.02365

Maritimes Aerosol, Albedo: 0.00				
SZA	a	b	r	
10	1.02770	7.59479E-6	0.13932	0.04497
20	1.02859	7.80291E-6	0.15157	0.04239
30	1.02891	8.28224E-6	0.16560	0.04109
40	1.02960	9.00818E-6	0.18975	0.03886
50	1.03143	1.02013E-5	0.21454	0.03864
60	1.03644	1.20297E-5	0.24998	0.03874
70	1.04978	1.48293E-5	0.29949	0.03928
75	1.06468	1.70535E-5	0.33473	0.03997
80	1.09469	2.11566E-5	0.38326	0.04238
85	1.16660	3.23195E-5	0.48307	0.04866

Maritimes Aerosol, Albedo: 0.01				
SZA	a	b	r	
10	1.03094	1.39683E-5	0.36426	0.02975
20	1.03143	1.40157E-5	0.37917	0.02850
30	1.03140	1.42088E-5	0.38561	0.02832
40	1.03173	1.45350E-5	0.41546	0.02653
50	1.03309	1.52080E-5	0.41420	0.02780
60	1.03743	1.68857E-5	0.40369	0.03182
70	1.05001	1.83991E-5	0.42304	0.03276
75	1.06439	1.99758E-5	0.43154	0.03477
80	1.09363	2.32732E-5	0.44842	0.03856
85	1.16396	3.28195E-5	0.50179	0.04699

Maritimes Aerosol, Albedo: 0.02				
SZA	a	b	r	
10	1.03183	1.52984E-5	0.47653	0.02351
20	1.03216	1.53494E-5	0.48972	0.02277
30	1.03208	1.55576E-5	0.49335	0.02285
40	1.03236	1.59176E-5	0.54037	0.02066
50	1.03363	1.66324E-5	0.52763	0.02228
60	1.03783	1.79101E-5	0.51384	0.02484
70	1.04995	1.99482E-5	0.49892	0.02881
75	1.06397	2.13965E-5	0.49413	0.03134
80	1.09259	2.44807E-5	0.49173	0.03603
85	1.16148	3.30942E-5	0.50998	0.04637

Maritimes Aerosol, Albedo: 0.03				
SZA	a	b	r	
10	1.03183	1.52984E-5	0.47653	0.02351
20	1.03216	1.53494E-5	0.48972	0.02277
30	1.03208	1.55576E-5	0.49335	0.02285
40	1.03236	1.59176E-5	0.54037	0.02066
50	1.03363	1.66324E-5	0.52763	0.02228
60	1.03783	1.79101E-5	0.51384	0.02484
70	1.04995	1.99482E-5	0.49892	0.02881
75	1.06397	2.13965E-5	0.49413	0.03134
80	1.09259	2.44807E-5	0.49173	0.03603
85	1.16148	3.30942E-5	0.50998	0.04637

Maritimes Aerosol, Albedo: 0.04				
SZA	a	b	r	
10	1.03080	1.43019E-5	0.54822	0.01818
20	1.03106	1.44136E-5	0.55789	0.01786
30	1.03109	1.47136E-5	0.56136	0.01807
40	1.03155	1.52203E-5	0.64769	0.01493
50	1.03301	1.62176E-5	0.63132	0.01657
60	1.03727	1.79431E-5	0.60854	0.01944
70	1.04911	2.05875E-5	0.57665	0.02425
75	1.06267	2.22665E-5	0.56455	0.02711
80	1.09027	2.55792E-5	0.54054	0.03309
85	1.15652	3.34761E-5	0.50247	0.04785

Maritimes Aerosol, Albedo: 0.05				
SZA	a	b	r	
10	1.02971	1.33348E-5	0.55105	0.01682
20	1.02998	1.34567E-5	0.55956	0.01660
30	1.03008	1.38006E-5	0.56415	0.01683
40	1.03068	1.43635E-5	0.67019	0.01326
50	1.03229	1.54544E-5	0.65449	0.01485
60	1.03667	1.73785E-5	0.63104	0.01775
70	1.04851	2.03196E-5	0.59636	0.02274
75	1.06192	2.21811E-5	0.58518	0.02559
80	1.08912	2.57244E-5	0.55425	0.03211
85	1.15422	3.35814E-5	0.49007	0.04962

Maritimes Aerosol, Albedo: 0.07				
SZA	a	b	r	
10	1.02715	1.13475E-5	0.52970	0.01514
20	1.02745	1.15071E-5	0.53743	0.01504
30	1.02771	1.18735E-5	0.54403	0.01526
40	1.02855	1.25026E-5	0.68795	0.01100
50	1.03045	1.37279E-5	0.67531	0.01247
60	1.03514	1.58998E-5	0.65181	0.01537
70	1.04708	1.93222E-5	0.61648	0.02052
75	1.06032	2.15289E-5	0.60999	0.02329
80	1.08686	2.55918E-5	0.56928	0.03072
85	1.14996	3.24853E-5	0.50435	0.04617

## Maritimes Aerosol, Albedo: 0.10

SZA	a	b	r
10	1.02314	8.81580E-6	0.47063
20	1.02350	8.97387E-6	0.47746
30	1.02395	9.35586E-6	0.48768
40	1.02509	9.99208E-6	0.68379
50	1.02736	1.12655E-5	0.67542
60	1.03245	1.36199E-5	0.65321
70	1.04465	1.74413E-5	0.62229
75	1.05776	2.00518E-5	0.62548
80	1.08355	2.48452E-5	0.57377
85	1.14411	3.08248E-5	0.53786

## Maritimes Aerosol, Albedo: 0.20

SZA	a	b	r
10	1.01214	3.70944E-6	0.24853
20	1.01259	3.84872E-6	0.25623
30	1.01335	4.16858E-6	0.27337
40	1.01496	4.69338E-6	0.58361
50	1.01783	5.82442E-6	0.59683
60	1.02361	8.06569E-6	0.57815
70	1.03641	1.19424E-5	0.58142
75	1.04935	1.50717E-5	0.61382
80	1.07360	2.13099E-5	0.53672
85	1.12792	2.73739E-5	0.50161

## Maritimes Aerosol, Albedo: 0.40

SZA	a	b	r
10	0.99886	-5.48889E-7	-0.03951
20	0.99934	-4.39120E-7	-0.03156
30	1.00021	-1.93637E-7	-0.01391
40	1.00194	1.90450E-7	0.04479
50	1.00491	1.06058E-6	0.22100
60	1.01067	2.85864E-6	0.33881
70	1.02324	5.94980E-6	0.46462
75	1.03568	8.93221E-6	0.54652
80	1.05807	1.59305E-5	0.44578
85	1.10497	2.32137E-5	0.48853

## Maritimes Aerosol, Albedo: 0.60

SZA	a	b	r
10	0.99052	-2.72462E-6	-0.18559
20	0.99100	-2.61549E-6	-0.17867
30	0.99187	-2.38761E-6	-0.16446
40	0.99358	-2.04861E-6	-0.36339
50	0.99642	-1.27188E-6	-0.25482
60	1.00184	3.11338E-7	0.04556
70	1.01368	2.89676E-6	0.32769
75	1.02542	5.61380E-6	0.48332
80	1.04638	1.23139E-5	0.38285
85	1.08856	2.02936E-5	0.47723

## Maritimes Aerosol, Albedo: 0.80

SZA	a	b	r
10	0.98402	-4.29192E-6	-0.26972
20	0.98449	-4.18137E-6	-0.26431
30	0.98538	-3.94636E-6	-0.25278
40	0.98708	-3.61605E-6	-0.45854
50	0.98982	-2.87520E-6	-0.41983
60	0.99495	-1.38982E-6	-0.19703
70	1.00609	9.37418E-7	0.13989
75	1.01716	3.47139E-6	0.41698
80	1.03686	9.87665E-6	0.33863
85	1.07550	1.80855E-5	0.46818

## Maritimes Aerosol, Albedo: 1.00

SZA	a	b	r
10	0.96925	-3.09457E-5	-0.71939
20	0.96983	-3.05172E-5	-0.71740
30	0.97089	-2.97615E-5	-0.71324
40	0.97279	-2.87215E-5	-0.74527
50	0.97569	-2.72217E-5	-0.73313
60	0.98076	-2.50824E-5	-0.69995
70	0.99116	-2.28982E-5	-0.64449
75	1.00126	-2.14147E-5	-0.58512
80	1.01917	-1.80001E-5	-0.39617
85	1.05384	-1.56534E-5	-0.28247

## Ländliches Aerosol, Albedo: 0.00

SZA	a	b	r
10	1.02569	8.25181E-6	0.15546
20	1.02601	8.58401E-6	0.16735
30	1.02613	9.12262E-6	0.18176
40	1.02673	9.88496E-6	0.20682
50	1.02850	1.10985E-5	0.23158
60	1.03349	1.29272E-5	0.26638
70	1.04696	1.57096E-5	0.31485
75	1.06204	1.78659E-5	0.34840
80	1.09224	2.19135E-5	0.39493
85	1.16350	3.33104E-5	0.49416

## Ländliches Aerosol, Albedo: 0.01

SZA	a	b	r
10	1.02860	1.46381E-5	0.37805
20	1.02863	1.47756E-5	0.38783
30	1.02844	1.50214E-5	0.39316
40	1.02866	1.53797E-5	0.42087
50	1.02997	1.60752E-5	0.41990
60	1.03433	1.77646E-5	0.40948
70	1.04712	1.92027E-5	0.42987
75	1.06173	2.07199E-5	0.43836
80	1.09123	2.39658E-5	0.45524
85	1.16110	3.37524E-5	0.50952

Ländliches Aerosol, Albedo: 0.02					Ländliches Aerosol, Albedo: 0.07				
SZA	a	b	r		SZA	a	b	r	
10	1.02954	1.59284E-5	0.48557	0.02389	10	1.02602	1.16423E-5	0.53487	0.01532
20	1.02950	1.60654E-5	0.49333	0.02360	20	1.02608	1.18548E-5	0.54104	0.01535
30	1.02924	1.63204E-5	0.49532	0.02385	30	1.02616	1.22753E-5	0.54728	0.01564
40	1.02940	1.67028E-5	0.53629	0.02192	40	1.02681	1.29479E-5	0.67881	0.01168
50	1.03058	1.74429E-5	0.52435	0.02356	50	1.02849	1.42150E-5	0.66500	0.01328
60	1.03476	1.87250E-5	0.51195	0.02610	60	1.03295	1.64361E-5	0.64248	0.01629
70	1.04706	2.07259E-5	0.49948	0.02989	70	1.04483	1.98631E-5	0.60844	0.02154
75	1.06131	2.21022E-5	0.49573	0.03224	75	1.05822	2.19996E-5	0.60253	0.02426
80	1.09021	2.51323E-5	0.49456	0.03671	80	1.08507	2.60031E-5	0.56450	0.03161
85	1.15876	3.40312E-5	0.51308	0.04729	85	1.14843	3.20206E-5	0.53511	0.04194
Ländliches Aerosol, Albedo: 0.03					Ländliches Aerosol, Albedo: 0.10				
SZA	a	b	r		SZA	a	b	r	
10	1.02953	1.56529E-5	0.53546	0.02057	10	1.02254	8.95668E-6	0.47335	0.01389
20	1.02947	1.58054E-5	0.54188	0.02042	20	1.02269	9.16519E-6	0.48027	0.01394
30	1.02924	1.61093E-5	0.54317	0.02075	30	1.02298	9.58600E-6	0.49062	0.01418
40	1.02945	1.65761E-5	0.60130	0.01836	40	1.02392	1.02736E-5	0.67446	0.00938
50	1.03065	1.74623E-5	0.58549	0.02011	50	1.02596	1.16008E-5	0.66542	0.01083
60	1.03477	1.89699E-5	0.56665	0.02292	60	1.03078	1.40056E-5	0.64382	0.01383
70	1.04682	2.12555E-5	0.54325	0.02731	70	1.04283	1.78520E-5	0.61312	0.01912
75	1.06080	2.27107E-5	0.53415	0.02993	75	1.05601	2.04126E-5	0.61613	0.02173
80	1.08918	2.57931E-5	0.52133	0.03510	80	1.08207	2.51468E-5	0.56687	0.03038
85	1.15651	3.42230E-5	0.50647	0.04840	85	1.14295	3.10503E-5	0.53599	0.04058
Ländliches Aerosol, Albedo: 0.04					Ländliches Aerosol, Albedo: 0.20				
SZA	a	b	r		SZA	a	b	r	
10	1.02900	1.47858E-5	0.55443	0.01849	10	1.01250	3.55822E-6	0.23776	0.01211
20	1.02895	1.49688E-5	0.56039	0.01843	20	1.01283	3.72372E-6	0.24700	0.01217
30	1.02878	1.53215E-5	0.56250	0.01876	30	1.01348	4.07567E-6	0.26603	0.01230
40	1.02909	1.58695E-5	0.63888	0.01593	40	1.01494	4.63770E-6	0.56279	0.00568
50	1.03038	1.68998E-5	0.62238	0.01768	50	1.01762	5.81438E-6	0.57924	0.00681
60	1.03453	1.86416E-5	0.60096	0.02060	60	1.02314	8.10965E-6	0.56584	0.00982
70	1.04645	2.12563E-5	0.57153	0.02537	70	1.03568	1.20454E-5	0.56932	0.01446
75	1.06022	2.28657E-5	0.56094	0.02810	75	1.04857	1.51503E-5	0.60047	0.01680
80	1.08815	2.61164E-5	0.53945	0.03389	80	1.07296	2.13590E-5	0.52531	0.02876
85	1.15432	3.43887E-5	0.49061	0.05073	85	1.12777	2.72373E-5	0.49457	0.03975
Ländliches Aerosol, Albedo: 0.05					Ländliches Aerosol, Albedo: 0.40				
SZA	a	b	r		SZA	a	b	r	
10	1.02814	1.37574E-5	0.55714	0.01708	10	0.99994	-9.22862E-7	-0.06598	0.01163
20	1.02814	1.39472E-5	0.56278	0.01707	20	1.00036	-7.96611E-7	-0.05693	0.01164
30	1.02805	1.43304E-5	0.56598	0.01739	30	1.00116	-5.37700E-7	-0.03844	0.01164
40	1.02847	1.49374E-5	0.66076	0.01415	40	1.00282	-1.31132E-7	-0.02987	0.00366
50	1.02988	1.60716E-5	0.64458	0.01586	50	1.00567	7.63076E-7	0.15560	0.00403
60	1.03411	1.80106E-5	0.62209	0.01883	60	1.01127	2.58869E-6	0.30358	0.00675
70	1.04598	2.09446E-5	0.58982	0.02384	70	1.02366	5.71554E-6	0.43808	0.00975
75	1.05959	2.27313E-5	0.57977	0.02660	75	1.03602	8.68274E-6	0.52114	0.01184
80	1.08712	2.62149E-5	0.55166	0.03295	80	1.05842	1.56930E-5	0.42858	0.02752
85	1.15231	3.33915E-5	0.51024	0.04672	85	1.10586	2.27254E-5	0.47399	0.03506

## Ländliches Aerosol, Albedo: 0.60

SZA	a	b	r	
10	0.99200	-3.21900E-6	-0.21653	0.01209
20	0.99243	-3.10375E-6	-0.20964	0.01206
30	0.99325	-2.85917E-6	-0.19497	0.01198
40	0.99489	-2.50222E-6	-0.42395	0.00446
50	0.99763	-1.70752E-6	-0.32922	0.00407
60	1.00294	-1.05122E-7	-0.01522	0.00574
70	1.01465	2.50139E-6	0.27988	0.00713
75	1.02635	5.19493E-6	0.44039	0.00882
80	1.04729	1.19102E-5	0.36113	0.02558
85	1.08997	1.96397E-5	0.45766	0.03169

## Ländliches Aerosol, Albedo: 0.80

SZA	a	b	r	
10	0.98583	-4.88848E-6	-0.30199	0.01286
20	0.98627	-4.76867E-6	-0.29664	0.01279
30	0.98710	-4.52733E-6	-0.28568	0.01265
40	0.98873	-4.17640E-6	-0.50680	0.00592
50	0.99137	-3.41297E-6	-0.47815	0.00522
60	0.99639	-1.90513E-6	-0.26492	0.00576
70	1.00742	4.35317E-7	0.06459	0.00559
75	1.01846	2.94353E-6	0.34866	0.00659
80	1.03814	9.36201E-6	0.31286	0.02364
85	1.07726	1.73250E-5	0.44432	0.02901

## Ländliches Aerosol, Albedo: 1.00

SZA	a	b	r	
10	0.98038	-6.30394E-6	-0.35614	0.01378
20	0.98083	-6.17776E-6	-0.35201	0.01368
30	0.98169	-5.92240E-6	-0.34337	0.01350
40	0.98332	-5.56712E-6	-0.52742	0.00748
50	0.98590	-4.80652E-6	-0.51682	0.00662
60	0.99071	-3.34048E-6	-0.39851	0.00639
70	1.00117	-1.13065E-6	-0.18865	0.00489
75	1.01161	1.26644E-6	0.21319	0.00483
80	1.03018	7.42695E-6	0.27463	0.02163
85	1.06638	1.54435E-5	0.43262	0.02673

## Urbanes Aerosol vis 10 km, Albedo: 0.00

SZA	a	b	r	
110	1.03424	4.70963E-6	0.09902	0.03943
20	1.03322	5.58376E-6	0.11620	0.03976
30	1.03290	6.36445E-6	0.13453	0.03906
40	1.03339	7.23506E-6	0.16208	0.03672
50	1.03527	8.43114E-6	0.18964	0.03631
60	1.04076	1.01016E-5	0.22717	0.03600
70	1.05548	1.24531E-5	0.27843	0.03571
75	1.07152	1.43157E-5	0.31594	0.03579
80	1.10247	1.81743E-5	0.37187	0.03771
85	1.17407	2.94217E-5	0.48352	0.04424

## Urbanes Aerosol vis 10 km, Albedo: 0.01

SZA	a	b	r	
10	1.03598	1.11026E-5	0.29282	0.03020
20	1.03540	1.17492E-5	0.31404	0.02959
30	1.03487	1.22244E-5	0.32487	0.02965
40	1.03499	1.26595E-5	0.35309	0.02797
50	1.03641	1.33282E-5	0.35662	0.02905
60	1.04128	1.48477E-5	0.35433	0.03258
70	1.05543	1.58536E-5	0.37809	0.03227
75	1.07114	1.70424E-5	0.39207	0.03329
80	1.10170	2.00251E-5	0.41956	0.03601
85	1.17265	2.94677E-5	0.48638	0.04397

## Urbanes Aerosol vis 10 km, Albedo: 0.02

SZA	a	b	r	
10	1.03732	1.23203E-5	0.38045	0.02495
20	1.03671	1.28904E-5	0.39941	0.02465
30	1.03607	1.33638E-5	0.40698	0.02499
40	1.03605	1.38274E-5	0.44538	0.02317
50	1.03724	1.45677E-5	0.43979	0.02475
60	1.04183	1.56865E-5	0.43453	0.02701
70	1.05543	1.72428E-5	0.43138	0.02998
75	1.07084	1.82766E-5	0.43464	0.03153
80	1.10101	2.09941E-5	0.44687	0.03494
85	1.17128	2.93583E-5	0.47945	0.04464

## Urbanes Aerosol vis 10 km, Albedo: 0.03

SZA	a	b	r	
10	1.03800	1.18721E-5	0.41256	0.02184
20	1.03738	1.24275E-5	0.43077	0.02169
30	1.03676	1.29312E-5	0.43822	0.02210
40	1.03670	1.35091E-5	0.49085	0.01999
50	1.03779	1.44102E-5	0.48223	0.02178
60	1.04218	1.57823E-5	0.47259	0.02445
70	1.05542	1.76418E-5	0.46098	0.02824
75	1.07056	1.87420E-5	0.45994	0.03013
80	1.10035	2.14503E-5	0.46262	0.03417
85	1.16994	2.91841E-5	0.46410	0.04627

## Urbanes Aerosol vis 10 km, Albedo: 0.04

SZA	a	b	r	
10	1.03824	1.08197E-5	0.41428	0.01980
20	1.03765	1.13627E-5	0.43264	0.01973
30	1.03707	1.19131E-5	0.44165	0.02016
40	1.03704	1.25759E-5	0.50965	0.01770
50	1.03811	1.36449E-5	0.50184	0.01956
60	1.04238	1.52867E-5	0.49151	0.02250
70	1.05536	1.74931E-5	0.47653	0.02683
75	1.07027	1.87363E-5	0.47457	0.02893
80	1.09972	2.15720E-5	0.47087	0.03360
85	1.16864	2.89925E-5	0.44220	0.04885

## Urbanes Aerosol vis 10 km, Albedo: 0.05

SZA	a	b	r	
10	1.03817	9.57982E-6	0.39820	0.01839
20	1.03763	1.01145E-5	0.41713	0.01836
30	1.03711	1.06873E-5	0.42845	0.01878
40	1.03700	1.14901E-5	0.43796	0.01966
50	1.03810	1.26825E-5	0.44542	0.02121
60	1.04234	1.45532E-5	0.45166	0.02388
70	1.05511	1.71061E-5	0.45054	0.02818
75	1.06983	1.85198E-5	0.45349	0.03031
80	1.09894	2.15577E-5	0.45261	0.03530
85	1.16729	2.77816E-5	0.43893	0.04721

## Urbanes Aerosol vis 10 km, Albedo: 0.07

SZA	a	b	r	
10	1.03746	7.08242E-6	0.33520	0.01658
20	1.03704	7.58008E-6	0.35537	0.01661
30	1.03668	8.18848E-6	0.37293	0.01697
40	1.03690	8.99510E-6	0.48420	0.01355
50	1.03815	1.03588E-5	0.48995	0.01533
60	1.04244	1.25456E-5	0.49021	0.01853
70	1.05496	1.56463E-5	0.48040	0.02375
75	1.06935	1.74225E-5	0.48473	0.02618
80	1.09788	2.09184E-5	0.47172	0.03250
85	1.16503	2.68070E-5	0.41923	0.04819

## Urbanes Aerosol vis 10 km, Albedo: 0.10

SZA	a	b	r	
10	1.03569	3.88669E-6	0.20912	0.01514
20	1.03542	4.33878E-6	0.23161	0.01518
30	1.03531	4.92556E-6	0.25633	0.01547
40	1.03584	5.73879E-6	0.38957	0.01131
50	1.03742	7.18067E-6	0.41967	0.01292
60	1.04190	9.60180E-6	0.44339	0.01613
70	1.05429	1.31914E-5	0.45320	0.02157
75	1.06834	1.54068E-5	0.46932	0.02414
80	1.09612	1.95735E-5	0.45435	0.03190
85	1.16172	2.40186E-5	0.43799	0.04090

## Urbanes Aerosol vis 10 km, Albedo: 0.20

SZA	a	b	r	
10	1.02863	-2.41988E-6	-0.14913	0.01337
20	1.02874	-2.12258E-6	-0.13067	0.01342
30	1.02921	-1.70014E-6	-0.10366	0.01359
40	1.03052	-1.09129E-6	-0.11242	0.00804
50	1.03303	9.86173E-8	0.00890	0.00921
60	1.03840	2.35927E-6	0.15889	0.01218
70	1.05107	6.09819E-6	0.28430	0.01710
75	1.06453	8.91455E-6	0.35098	0.01980
80	1.09058	1.44703E-5	0.36141	0.03103
85	1.15173	1.82226E-5	0.34202	0.04158

## Urbanes Aerosol vis 10 km, Albedo: 0.40

SZA	a	b	r	
10	1.01775	-7.39918E-6	-0.44217	0.01250
20	1.01813	-7.23722E-6	-0.43349	0.01253
30	1.01900	-6.99671E-6	-0.41961	0.01261
40	1.02087	-6.68824E-6	-0.68239	0.00597
50	1.02414	-5.98308E-6	-0.59776	0.00668
60	1.03044	-4.47814E-6	-0.37290	0.00926
70	1.04381	-1.82381E-6	-0.11843	0.01271
75	1.05684	8.12588E-7	0.04404	0.01535
80	1.08088	7.10299E-6	0.19282	0.03007
85	1.13579	1.14441E-5	0.23968	0.03850

## Urbanes Aerosol vis 10 km, Albedo: 0.60

SZA	a	b	r	
10	1.01078	-9.96667E-6	-0.55168	0.01255
20	1.01121	-9.83836E-6	-0.54689	0.01255
30	1.01213	-9.63664E-6	-0.53914	0.01254
40	1.01405	-9.39734E-6	-0.81071	0.00566
50	1.01739	-8.86679E-6	-0.78192	0.00588
60	1.02382	-7.74387E-6	-0.63097	0.00791
70	1.03730	-5.89069E-6	-0.42898	0.01031
75	1.05005	-3.65379E-6	-0.23254	0.01272
80	1.07284	2.26292E-6	0.06654	0.02823
85	1.12342	7.06340E-6	0.16095	0.03597

## Urbanes Aerosol vis 10 km, Albedo: 0.80

SZA	a	b	r	
10	1.00592	-1.20369E-5	-0.61130	0.01298
20	1.00634	-1.19040E-5	-0.60821	0.01294
30	1.00724	-1.16884E-5	-0.60342	0.01287
40	1.00909	-1.14419E-5	-0.83840	0.00620
50	1.01228	-1.09248E-5	-0.83529	0.00598
60	1.01852	-9.93929E-6	-0.75133	0.00725
70	1.03177	-8.52226E-6	-0.63088	0.00871
75	1.04421	-6.59173E-6	-0.45317	0.01080
80	1.06602	-1.07218E-6	-0.03387	0.02632
85	1.11332	3.82210E-6	0.09358	0.03377

## Urbanes Aerosol vis 10 km, Albedo: 1.00

SZA	a	b	r	
10	1.00225	-1.40153E-5	-0.65083	0.01362
20	1.00265	-1.38655E-5	-0.64875	0.01355
30	1.00350	-1.36190E-5	-0.64572	0.01342
40	1.00524	-1.33294E-5	-0.84110	0.00715
50	1.00825	-1.27692E-5	-0.84888	0.00661
60	1.01420	-1.17983E-5	-0.80937	0.00711
70	1.02705	-1.05842E-5	-0.75627	0.00761
75	1.03916	-8.86063E-6	-0.62316	0.00926
80	1.06012	-3.69267E-6	-0.12521	0.02434
85	1.10480	1.13325E-6	0.02958	0.03180

## Urbanes Aerosol vis 5 km, Albedo: 0.00

SZA	a	b	r
10	1.03400	4.12539E-6	0.08352 0.04101
20	1.03149	5.22217E-6	0.10123 0.04276
30	1.03027	6.20191E-6	0.11920 0.04304
40	1.03045	7.19416E-6	0.14551 0.04078
50	1.03247	8.41618E-6	0.17455 0.03949
60	1.03847	1.00131E-5	0.21455 0.03790
70	1.05403	1.22263E-5	0.26988 0.03627
75	1.07037	1.40942E-5	0.31058 0.03592
80	1.10115	1.80979E-5	0.36905 0.03789
85	1.17183	2.95402E-5	0.48187 0.04462

## Urbanes Aerosol vis 5 km, Albedo: 0.01

SZA	a	b	r
10	1.03578	1.02847E-5	0.27993 0.02938
20	1.03362	1.14999E-5	0.30297 0.03014
30	1.03233	1.22679E-5	0.31258 0.03106
40	1.03222	1.28106E-5	0.33871 0.02967
50	1.03378	1.34654E-5	0.34554 0.03042
60	1.03924	1.48557E-5	0.34928 0.03313
70	1.05439	1.56486E-5	0.37930 0.03174
75	1.07054	1.67937E-5	0.39690 0.03234
80	1.10115	1.98651E-5	0.42644 0.03503
85	1.17167	2.94107E-5	0.49406 0.04299

## Urbanes Aerosol vis 5 km, Albedo: 0.02

SZA	a	b	r
10	1.03678	1.15847E-5	0.35278 0.02560
20	1.03467	1.26800E-5	0.37107 0.02644
30	1.03333	1.34076E-5	0.37624 0.02751
40	1.03305	1.39733E-5	0.40618 0.02621
50	1.03438	1.46823E-5	0.40571 0.02752
60	1.03959	1.56406E-5	0.40928 0.02897
70	1.05436	1.69447E-5	0.41830 0.03059
75	1.07035	1.79090E-5	0.42837 0.03145
80	1.10079	2.06711E-5	0.44596 0.03449
85	1.17104	2.90644E-5	0.48193 0.04389

## Urbanes Aerosol vis 5 km, Albedo: 0.03

SZA	a	b	r
10	1.03756	1.11408E-5	0.37386 0.02303
20	1.03553	1.21755E-5	0.39158 0.02384
30	1.03415	1.29394E-5	0.39658 0.02495
40	1.03377	1.36222E-5	0.43410 0.02357
50	1.03494	1.44879E-5	0.43115 0.02522
60	1.03992	1.56855E-5	0.43199 0.02721
70	1.05439	1.72569E-5	0.43627 0.02959
75	1.07023	1.8253E-5	0.44389 0.03068
80	1.10048	2.09722E-5	0.45478 0.03414
85	1.17043	2.86537E-5	0.46203 0.04569

## Urbanes Aerosol vis 5 km, Albedo: 0.04

SZA	a	b	r
10	1.03813	1.00307E-5	0.36720 0.02117
20	1.03618	1.10395E-5	0.38692 0.02192
30	1.03482	1.18461E-5	0.39431 0.02300
40	1.03439	1.26208E-5	0.44047 0.02145
50	1.03543	1.36656E-5	0.43832 0.02331
60	1.04022	1.51329E-5	0.43924 0.02572
70	1.05445	1.70291E-5	0.44232 0.02871
75	1.07014	1.81378E-5	0.45020 0.02995
80	1.10020	2.09448E-5	0.45724 0.03386
85	1.16984	2.82286E-5	0.43590 0.04841

## Urbanes Aerosol vis 5 km, Albedo: 0.05

SZA	a	b	r
10	1.03854	8.69285E-6	0.34394 0.01977
20	1.03668	9.67250E-6	0.36650 0.02046
30	1.03533	1.05080E-5	0.37735 0.02148
40	1.03488	1.13781E-5	0.43370 0.01971
50	1.03585	1.25679E-5	0.43387 0.02171
60	1.04049	1.42724E-5	0.43691 0.02441
70	1.05450	1.64893E-5	0.44099 0.02790
75	1.07006	1.77510E-5	0.45043 0.02930
80	1.09994	2.07167E-5	0.45523 0.03368
85	1.16935	2.67185E-5	0.44173 0.04505

## Urbanes Aerosol vis 5 km, Albedo: 0.07

SZA	a	b	r
10	1.03900	5.91240E-6	0.26572 0.01787
20	1.03729	6.84517E-6	0.29614 0.01839
30	1.03603	7.73007E-6	0.31661 0.01929
40	1.03558	8.71333E-6	0.39201 0.01705
50	1.03648	1.01287E-5	0.40249 0.01916
60	1.04093	1.21918E-5	0.41448 0.02224
70	1.05459	1.49458E-5	0.42533 0.02644
75	1.06990	1.65195E-5	0.43999 0.02807
80	1.09944	1.98678E-5	0.44320 0.03340
85	1.16825	2.53805E-5	0.40181 0.04802

## Urbanes Aerosol vis 5 km, Albedo: 0.10

SZA	a	b	r
10	1.03903	2.23136E-6	0.11369 0.01624
20	1.03755	3.09387E-6	0.15359 0.01658
30	1.03646	3.98189E-6	0.18860 0.01727
40	1.03613	5.03650E-6	0.28133 0.01432
50	1.03703	6.61813E-6	0.31786 0.01642
60	1.04134	8.99779E-6	0.35327 0.01980
70	1.05464	1.22583E-5	0.38282 0.02459
75	1.06965	1.42229E-5	0.40799 0.02650
80	1.09874	1.81295E-5	0.41388 0.03315
85	1.16677	2.19735E-5	0.40713 0.04090

## Urbanes Aerosol vis 5 km, Albedo: 0.20

SZA	a	b	r	
10	1.03681	-5.55084E-6	-0.30520	0.01443
20	1.03592	-4.91125E-6	-0.27234	0.01446
30	1.03541	-4.16926E-6	-0.22958	0.01473
40	1.03564	-3.22871E-6	-0.25639	0.01015
50	1.03698	-1.71225E-6	-0.12019	0.01177
60	1.04137	7.69570E-7	0.04207	0.01518
70	1.05412	4.35883E-6	0.17610	0.02026
75	1.06849	6.86331E-6	0.24384	0.02273
80	1.09639	1.18971E-5	0.28891	0.03277
85	1.16193	1.43930E-5	0.27313	0.04210

## Urbanes Aerosol vis 5 km, Albedo: 1.00

SZA	a	b	r	
10	1.01809	-1.94637E-5	-0.73731	0.01486
20	1.01838	-1.92865E-5	-0.73776	0.01470
30	1.01922	-1.90702E-5	-0.73785	0.01453
40	1.02106	-1.88694E-5	-0.87200	0.00883
50	1.02424	-1.84546E-5	-0.87539	0.00848
60	1.03025	-1.76165E-5	-0.84662	0.00920
70	1.04300	-1.64783E-5	-0.79072	0.01061
75	1.05568	-1.50208E-5	-0.69811	0.01283
80	1.07926	-1.08485E-5	-0.32035	0.02669
85	1.13241	-9.01395E-6	-0.21059	0.03475

## Urbanes Aerosol vis 5 km, Albedo: 0.40

SZA	a	b	r	
10	1.03051	-1.20411E-5	-0.58751	0.01382
20	1.03030	-1.16725E-5	-0.57809	0.01373
30	1.03057	-1.12377E-5	-0.56232	0.01377
40	1.03171	-1.06965E-5	-0.74227	0.00805
50	1.03398	-9.69488E-6	-0.67218	0.00888
60	1.03904	-7.84028E-6	-0.48852	0.01163
70	1.05165	-5.05167E-6	-0.25842	0.01570
75	1.06535	-2.6974E-6	-0.12039	0.01852
80	1.09168	2.8112E-6	0.07274	0.03207
85	1.15313	5.04773E-6	0.10453	0.03988

## Urbanes Aerosol vis 5 km, Albedo: 0.60

SZA	a	b	r	
10	1.02525	-1.51348E-5	-0.67279	0.01387
20	1.02533	-1.48905E-5	-0.66977	0.01375
30	1.02597	-1.46105E-5	-0.66375	0.01372
40	1.02757	-1.42889E-5	-0.83795	0.00776
50	1.03039	-1.36354E-5	-0.81337	0.00811
60	1.03599	-1.22986E-5	-0.70825	0.01019
70	1.04870	-1.02828E-5	-0.54170	0.01327
75	1.06198	-8.29301E-6	-0.39558	0.01603
80	1.08723	-3.27067E-6	-0.08921	0.03038
85	1.14541	-1.04293E-6	-0.02277	0.03803

## Urbanes Aerosol vis 5 km, Albedo: 0.80

SZA	a	b	r	
10	1.02120	-1.73959E-5	-0.71335	0.01424
20	1.02143	-1.72048E-5	-0.71277	0.01410
30	1.02223	-1.69825E-5	-0.71077	0.01400
40	1.02401	-1.67574E-5	-0.86521	0.00810
50	1.02710	-1.62759E-5	-0.85890	0.00807
60	1.03300	-1.52623E-5	-0.80121	0.00947
70	1.04577	-1.37791E-5	-0.69976	0.01170
75	1.05873	-1.20931E-5	-0.57736	0.01424
80	1.08308	-7.52665E-6	-0.21400	0.02858
85	1.13856	-5.47352E-6	-0.12408	0.03635



## Anhang 8 - Karten der normierten AMF

Auf den folgenden Seiten ist die geografische Verteilung der normierten AMF, also dem Quotienten aus Block-AMF und explizit berechneten AMF des 21. 09. 1997 für ausgesuchte Albeden, Aerosoltypen und Sonnenzenitwinkel dargestellt. Die Auswahl spiegelt die typischen Verhältnisse wider:

- Die Abweichungen in den Karten der korrigierten normierten AMF für Albeden größer 5% sind gering.
- Die Anwendung des maritimen und des Ländlichen Aerosols führt bei gleichen Bedingungen sowohl bei den normierten als auch bei den normierten und korregierten AMF zu Karten, die praktisch nicht unterscheidbar sind.
- Die Karten für kleine SZAs zeigen nur kleine Unterschiede.

Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit den Darstellungen der Häufigkeitsverteilungen in Anhang 6.

Die korrigierten normierten AMF werden deutlich kleiner als 1 bei geringer Albedo, großen SZAs und optisch dichten Aerosolen, also unter Bedingungen, die zu einer geringen Lichtintensität in Bodennähe führen. Ein Vergleich mit den Monatsmittelwerten der Albeden (Abb. 7.3) zeigt jedoch das die Block-AMF mit großen Abweichung praktisch nie verwendet werden.

Eine eingehendere Diskussion findet sich in Abschnitt 8.

# 1 Korrigierte normierte AMF

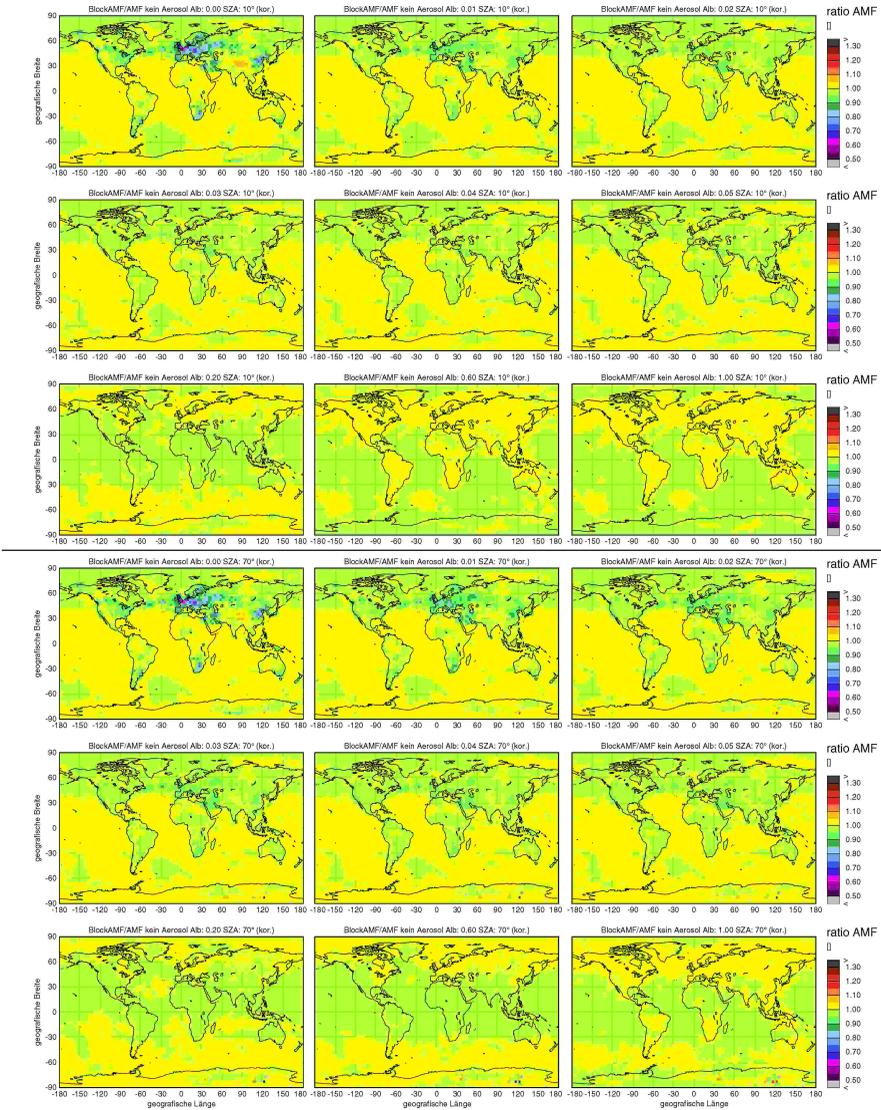


Abb.21.1 Korrigierte normierte AMF. Obere Hälfte: Kein Aerosol, SZA 10°; untere Hälfte: Kein Aerosol, SZA 70°. Albedo (von links nach rechts): 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.20, 0.60, 1.00.

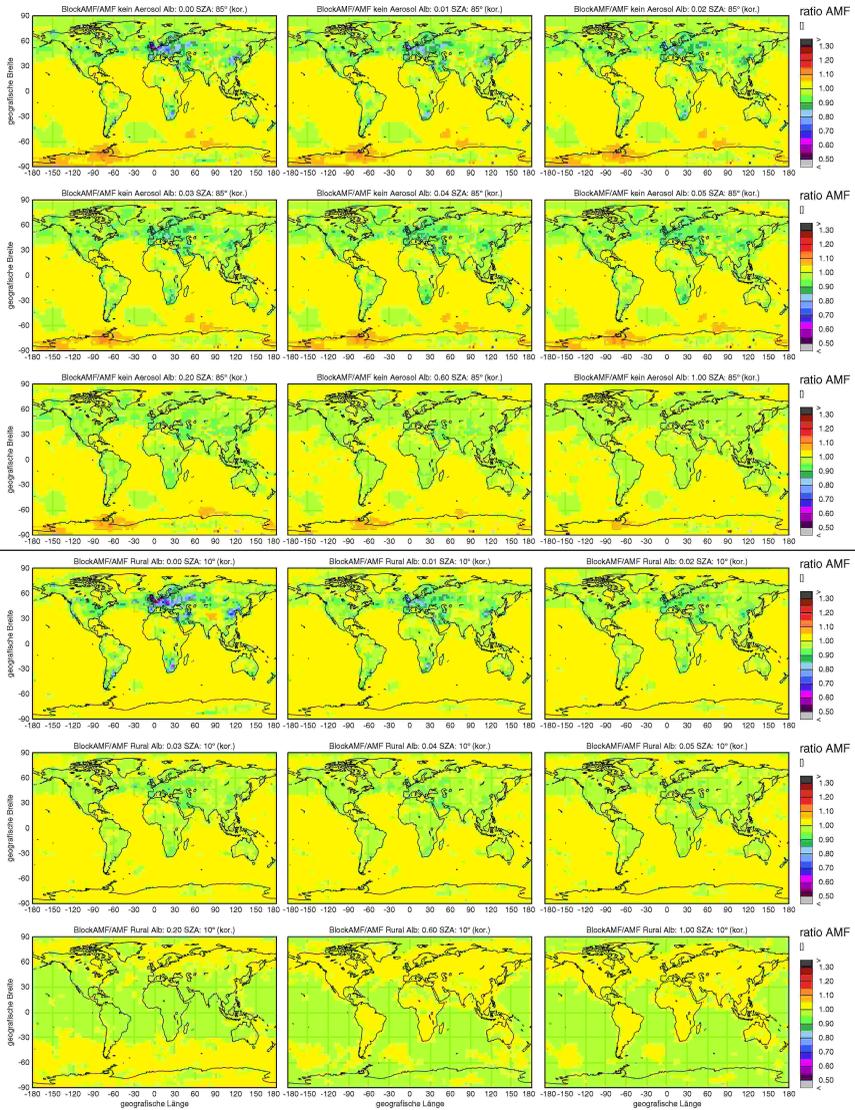


Abb.21.2 Korrigierte normierte AMF. Obere Hälfte: Kein Aerosol, SZA 85°; untere Hälfte: Ländliches Aerosol, SZA 10°. Albedo (von links nach rechts): 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.20, 0.60, 1.00.

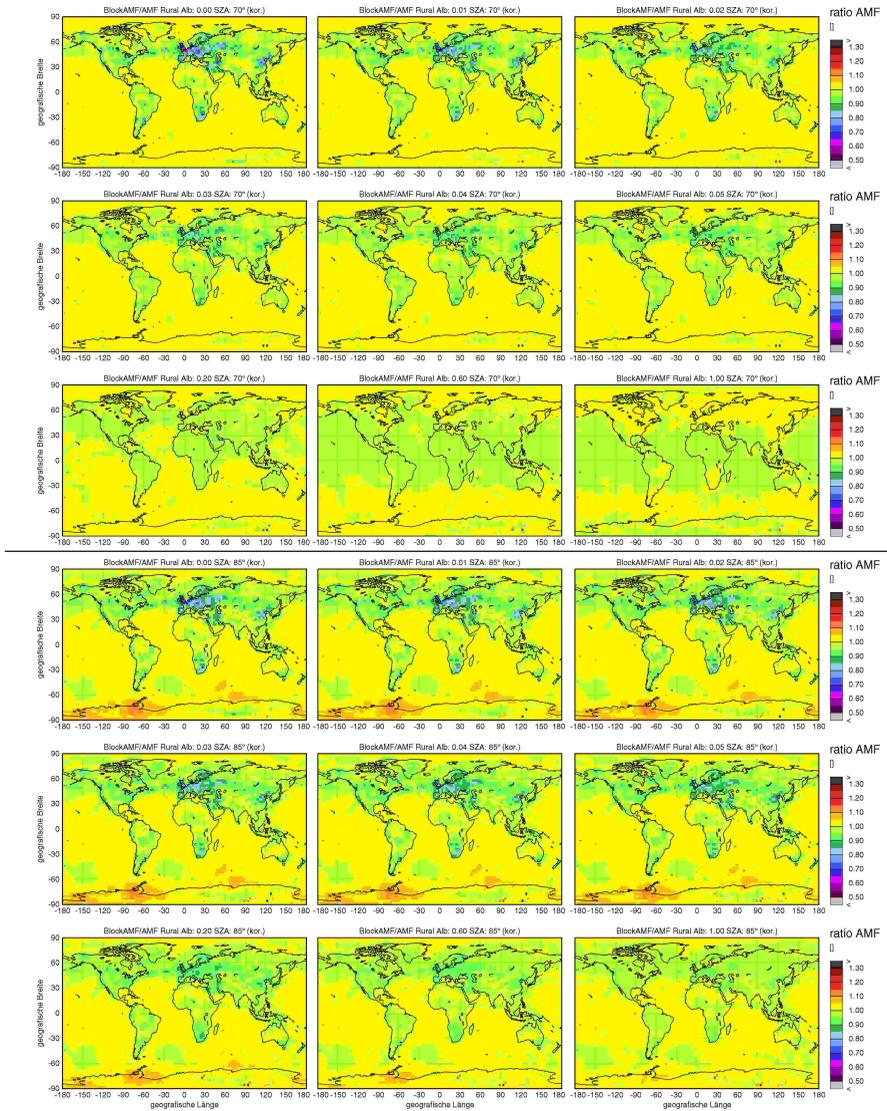


Abb.21.3 Korrigierte normierte AMF. Obere Hälfte: Ländliches Aerosol, SZA 70°; untere Hälfte: Ländliches Aerosol, SZA 85°. Albedo (von links nach rechts): 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.20, 0.60, 1.00.

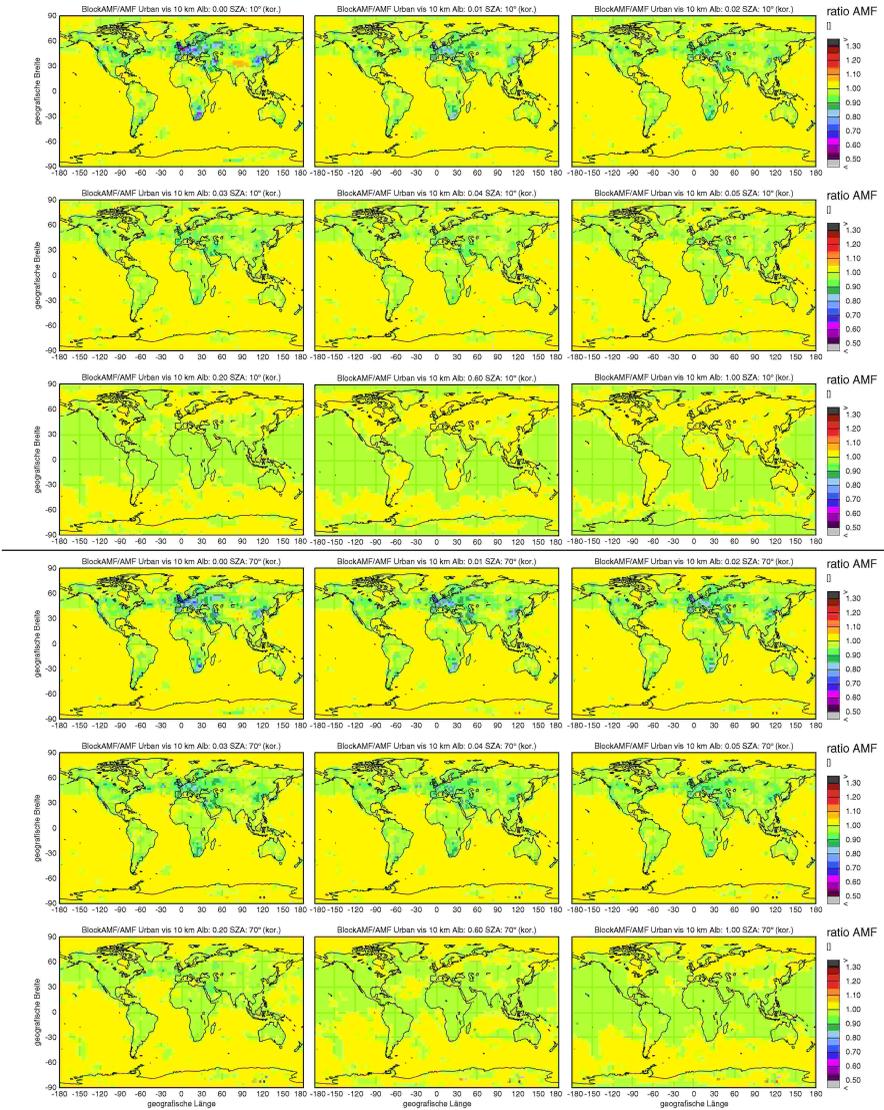


Abb.21.4 Korrigierte normierte AMF. Obere Hälfte: Urbanes Aerosol vis 10 km, SZA 10°; untere Hälfte: Urbanes Aerosol vis 10 km, SZA 70°. Albedo (von links nach rechts): 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.20, 0.60, 1.00.

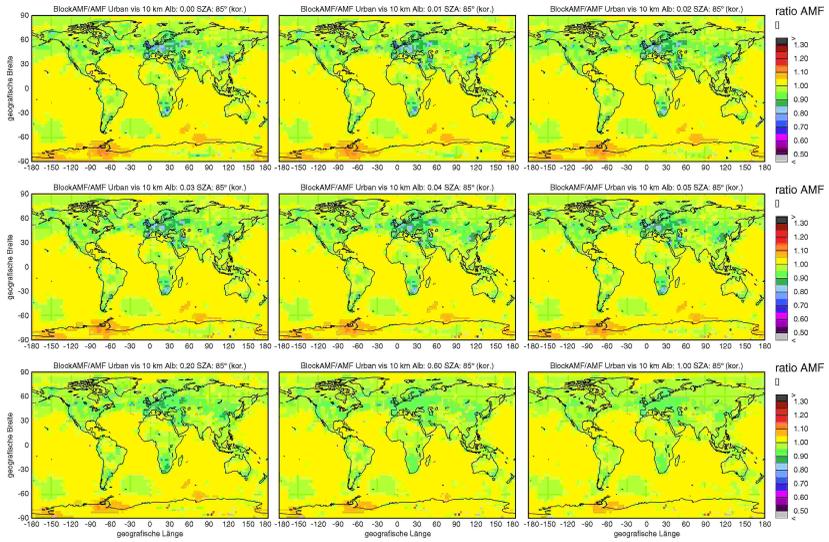


Abb.21.5 Korrigierte normierte AMF. Urbanes Aerosol vis 10 km, SZA 85°. Albedo (von links nach rechts): 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.20, 0.60, 1.00.

2 Normierte AMF

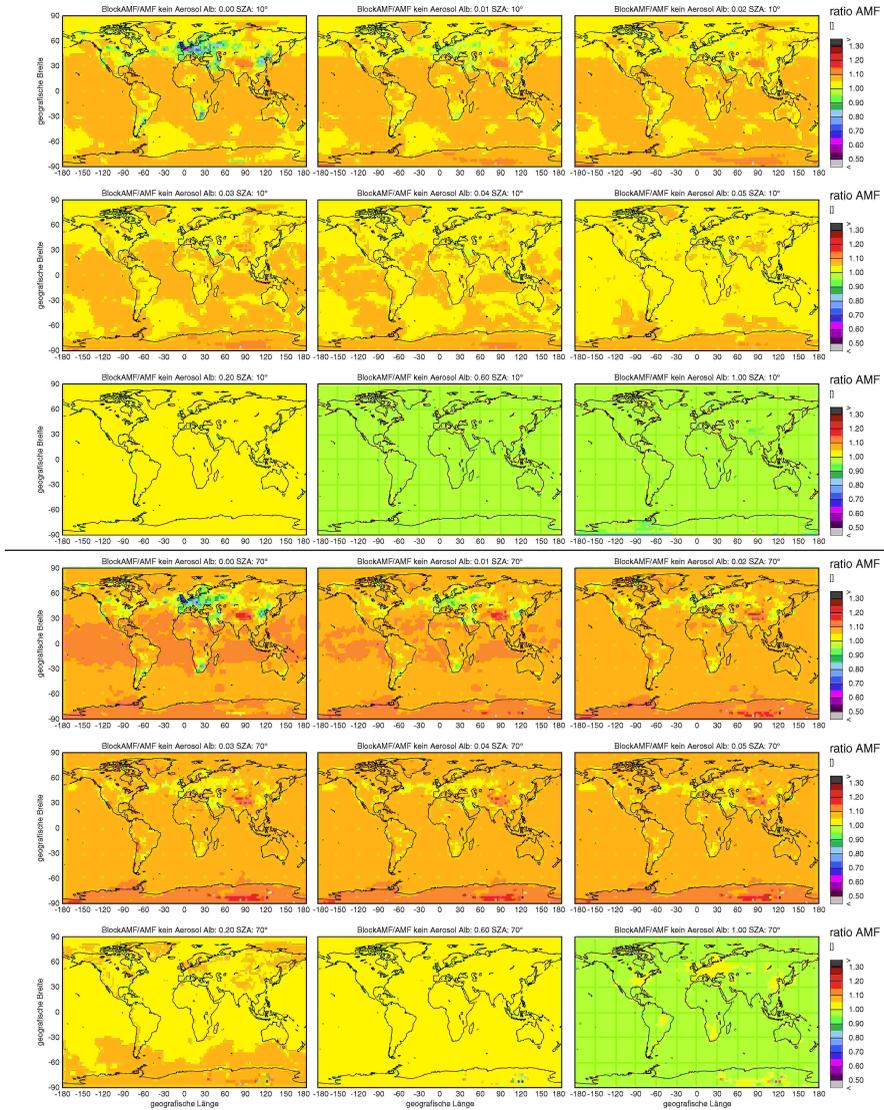


Abb.21.6 Normierte AMF. Obere Hälfte: Kein Aerosol, SZA 10°; untere Hälfte: Kein Aerosol, SZA 70°. Albedo (von links nach rechts): 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.20, 0.60, 1.00.

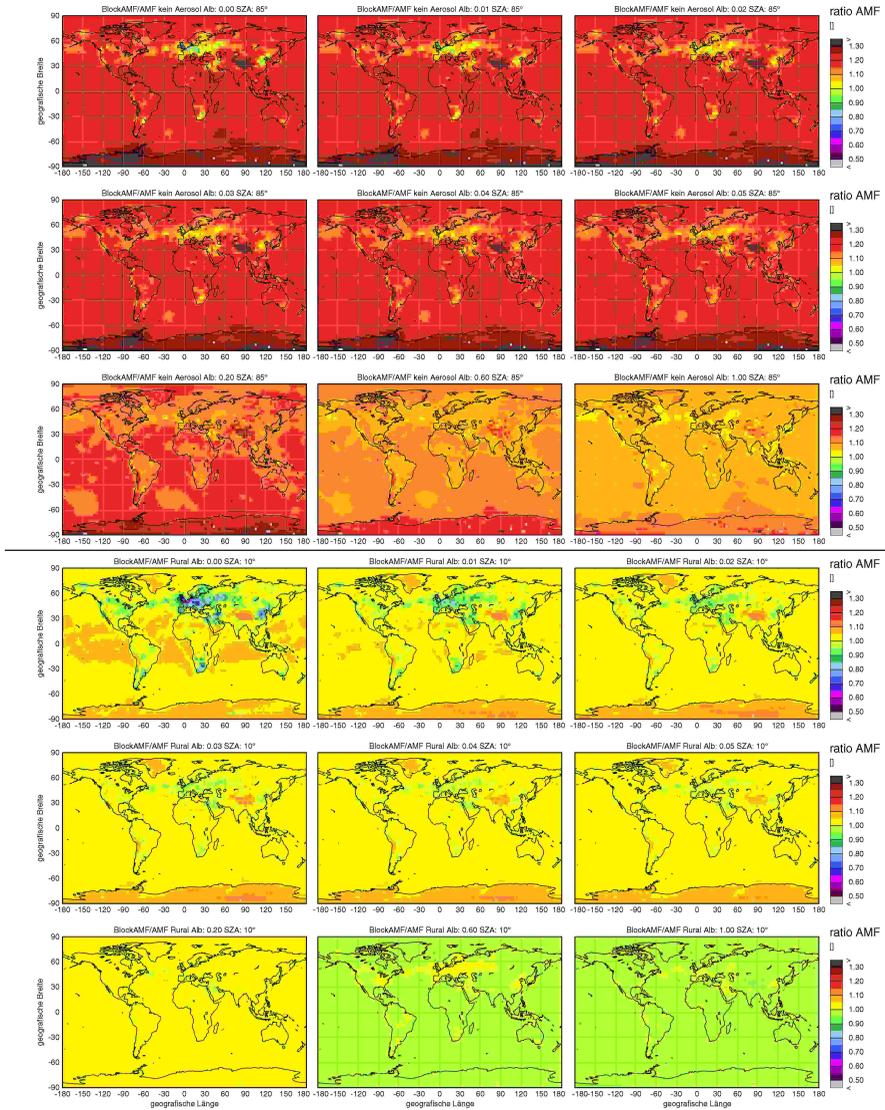


Abb.21.7 Normierte AMF. Obere Hälfte: Kein Aerosol, SZAs 85°; untere Hälfte: Ländliches Aerosol, SZAs 10°. Albedo (von links nach rechts): 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.20, 0.60, 1.00.

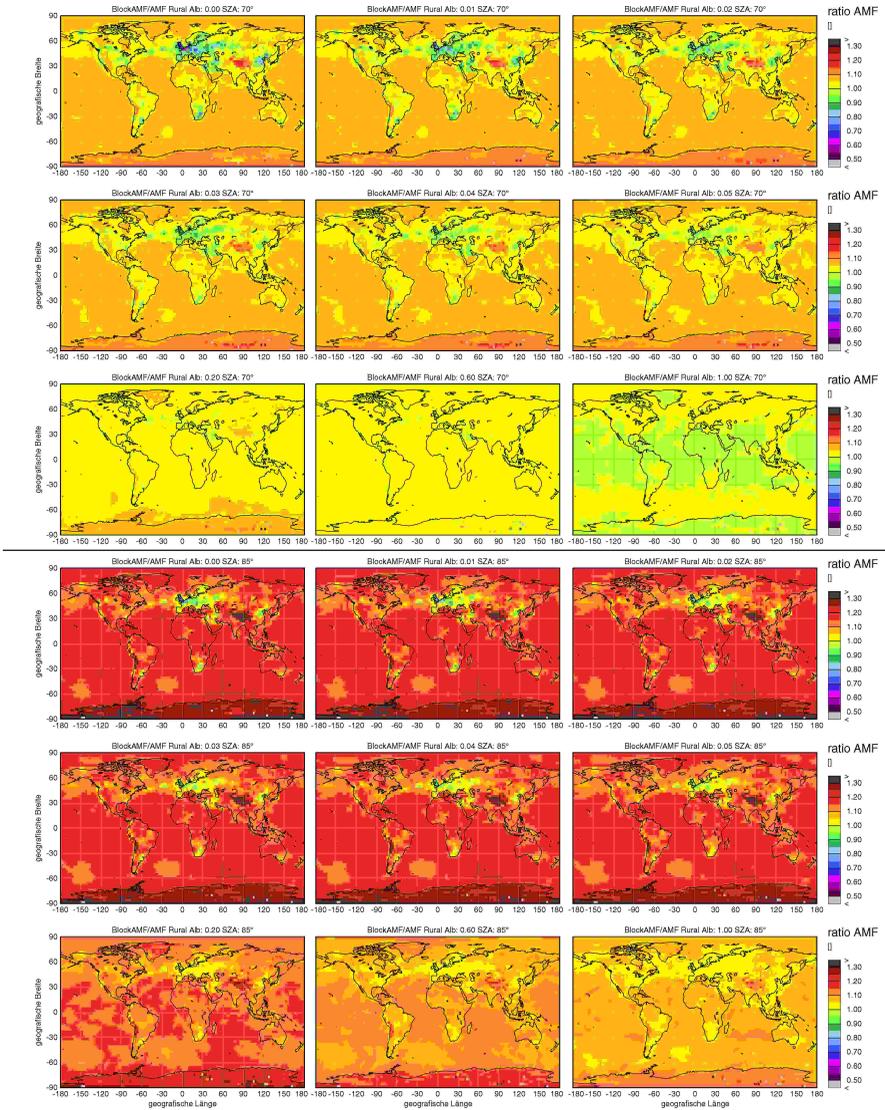


Abb.21.8 Normierte AMF. Obere Hälfte: Ländliches Aerosol, SZA 70°; untere Hälfte: Ländliches Aerosol, SZA 85°. Albedo (von links nach rechts): 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.20, 0.60, 1.00.

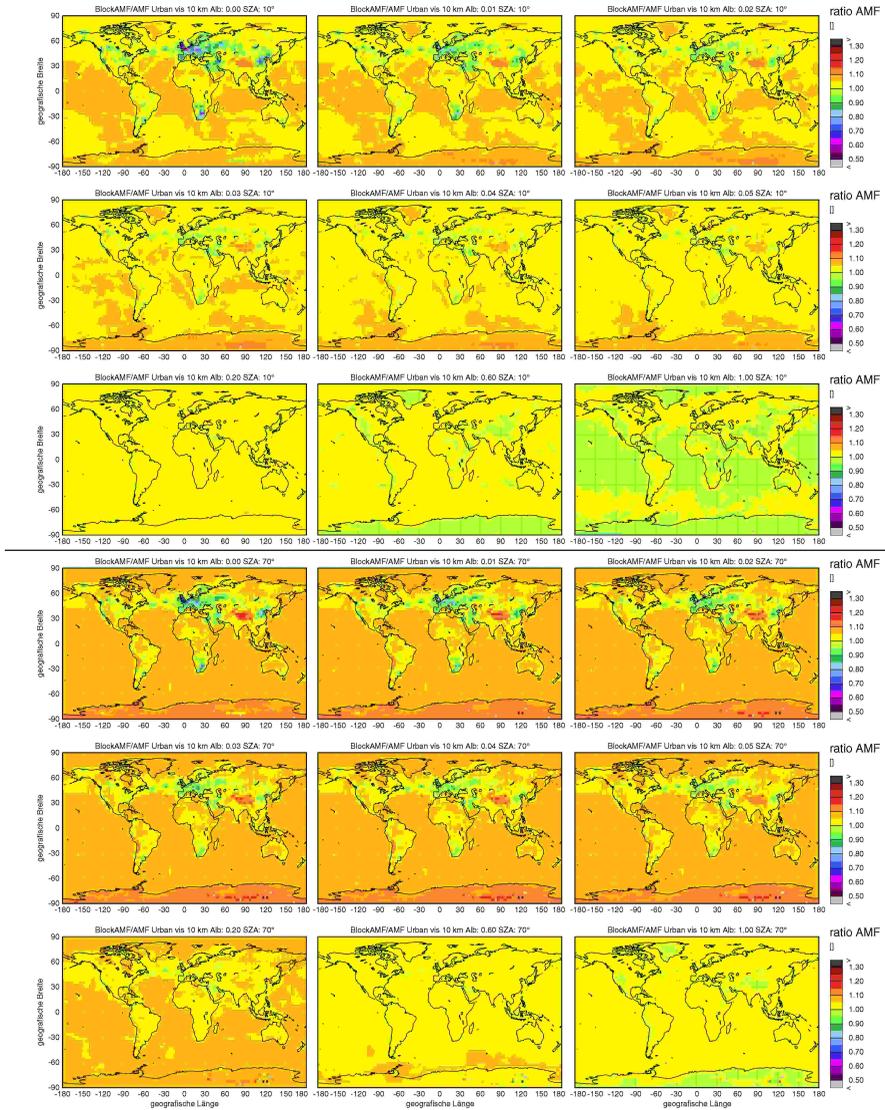


Abb. 21.9 Normierte AMF. Obere Hälfte: Urbanes Aerosol vis 10 km, SZA 10°; untere Hälfte: Urbanes Aerosol vis 10 km, SZA 70°. Albedo (von links nach rechts): 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.20, 0.60, 1.00.

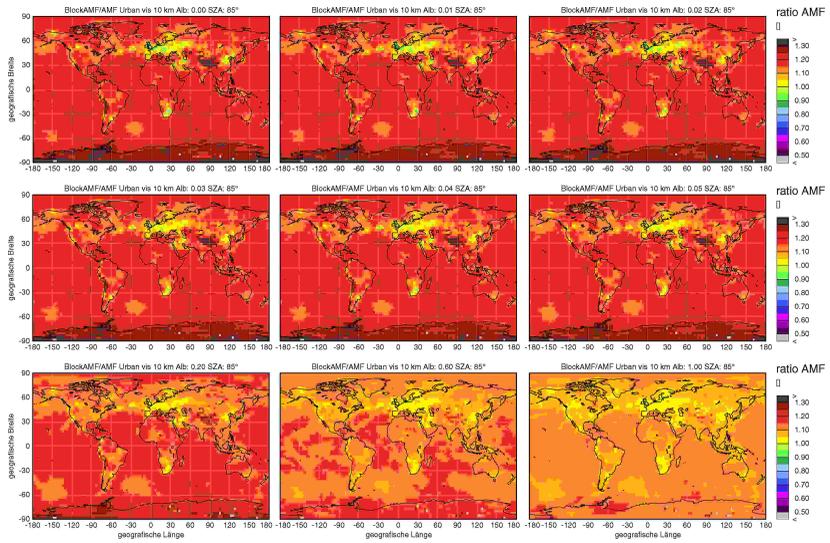


Abb. 21.2 Normierte AMF. Urbanes Aerosol vis 10 km, SZA 85°. Albedo (von links nach rechts): 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.20, 0.60, 1.00.



## Anhang 9 - Tageswerte der AMF

In den Karten sind jeweils die Werte für drei Tage dargestellt, da dies der Zeitraum ist, in dem das GOME Instrument auch für äquatoriale Breiten globale Bedeckung erzielt.

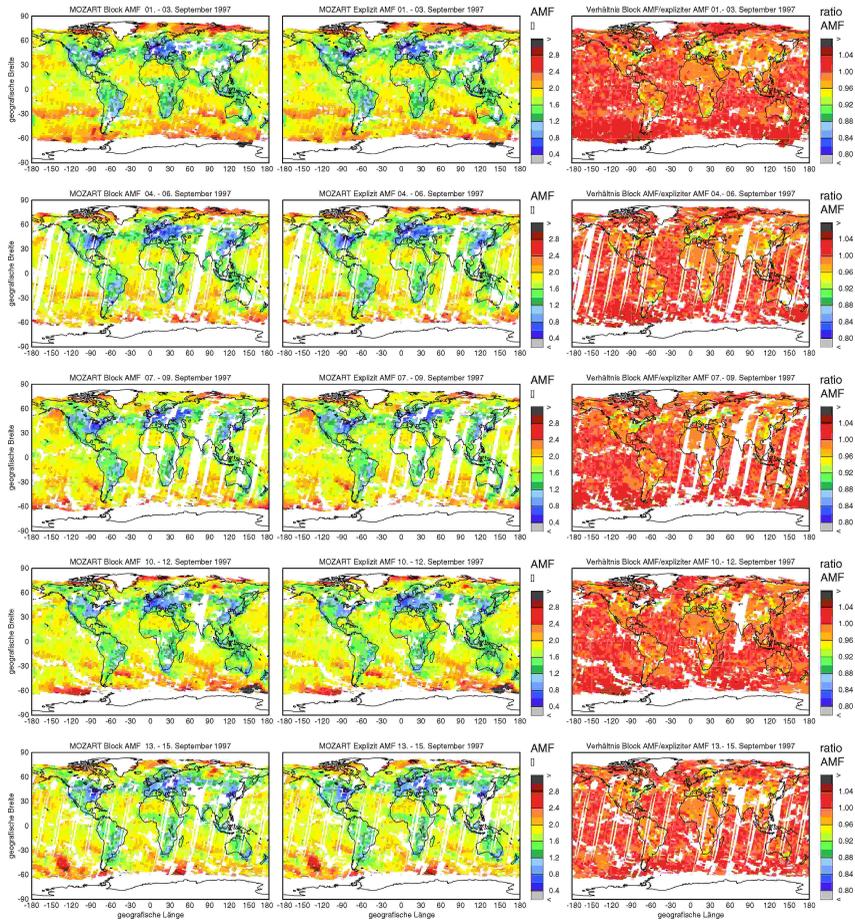


Abb. 22.1 3 Tageswerte des Block AMF, des expliziten AMF und dem Quotienten aus beiden für den Zeitraum 01. 09. 1997 - 15. 09. 1997. Der jeweilige SZA wurde aus den Daten der entsprechenden GOME-Messung entnommen. Es wurden nur Pixel mit einem Wolkenbedeckungsgrad von weniger als 10% berücksichtigt.

höheren Breiten überlappen sich die Pixel zum Teil. In diesen Bereichen ist der Mittelwert dargestellt. Die Monatsmittelwerte sind in Abb. 8.5 gezeigt.

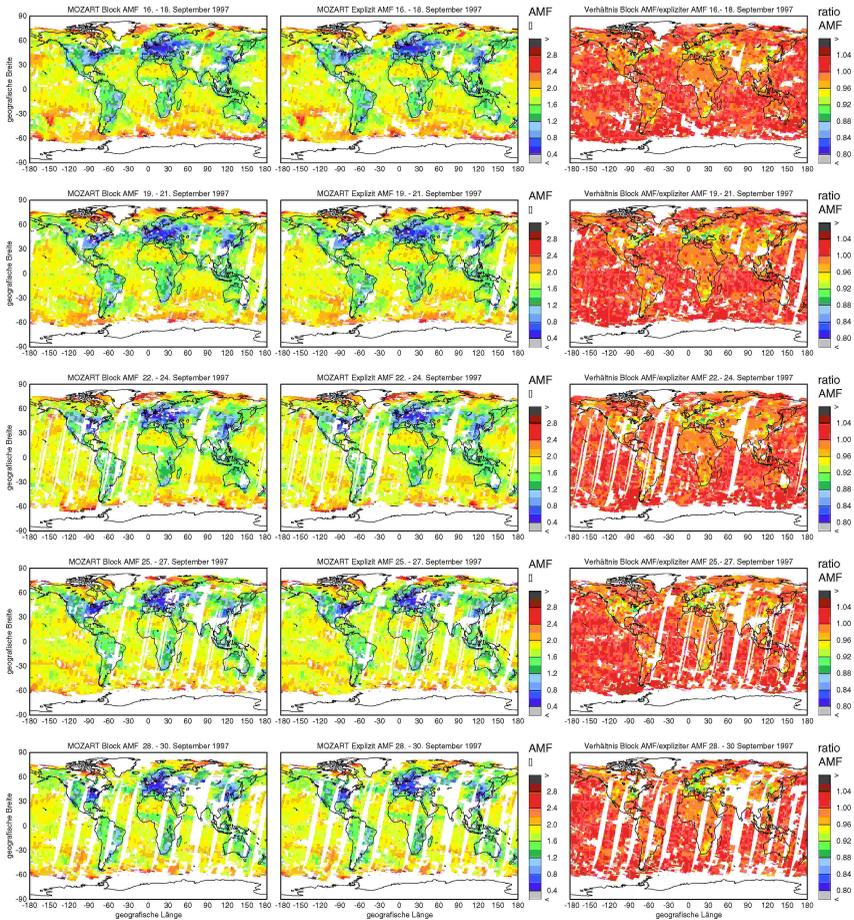


Abb. 22.2 3 Tageswerte des Block AMF, des expliziten AMF und dem Quotienten aus beiden für den Zeitraum 16. 09. 1997 - 30. 09. 1997. Der jeweilige SZA wurde aus den Daten der entsprechenden GOME-Messung entnommen. Es wurden nur Pixel mit einem Wolkenbedeckungsgrad von weniger als 10% berücksichtigt.

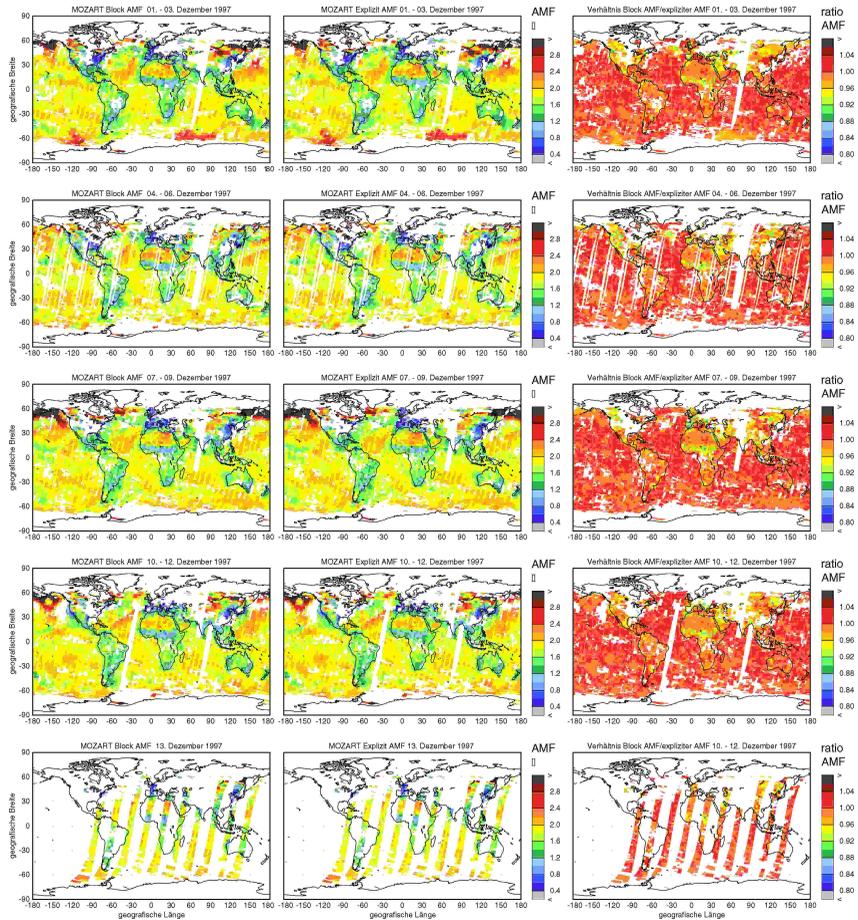


Abb. 22.3 3 Tageswerte des Block AMF, des expliziten AMF und dem Quotienten aus beiden für den Zeitraum 01.12. 1997 - 13. 12. 1997. Der jeweilige SZA wurde aus den Daten der entsprechenden GOME-Messung entnommen. Es wurden nur Pixel mit einem Wolkenbedeckungsgrad von weniger als 10% berücksichtigt.



Der Tag gehört dem Irrtum und dem Fehler,  
die Zeitreihe dem Erfolg und dem Gelingen.

Johann Wolfgang von Goethe, 1906

## Anhang 10 - Jahrgänge der Block-AMF

Die Block-AMF<sub>MOZART2</sub> weisen im Mittel die kleinsten Werte auf. Die Block-AMF<sub>TOMCAT</sub> und die Block-AMF<sub>IMAGES</sub> sind sich in ihren Werten ähnlich. Die räumliche Verteilung der relativen Werte ist bei den Block-AMF<sub>MOZART2</sub> und den Block-AMF<sub>TOMCAT</sub> sehr ähnlich, die Verteilung der Block-AMF<sub>IMAGES</sub> ist besonders für Afrika und Süd-Amerika deutlich verschieden. Eine Erläuterung findet sich in Abschnitt 9.3.

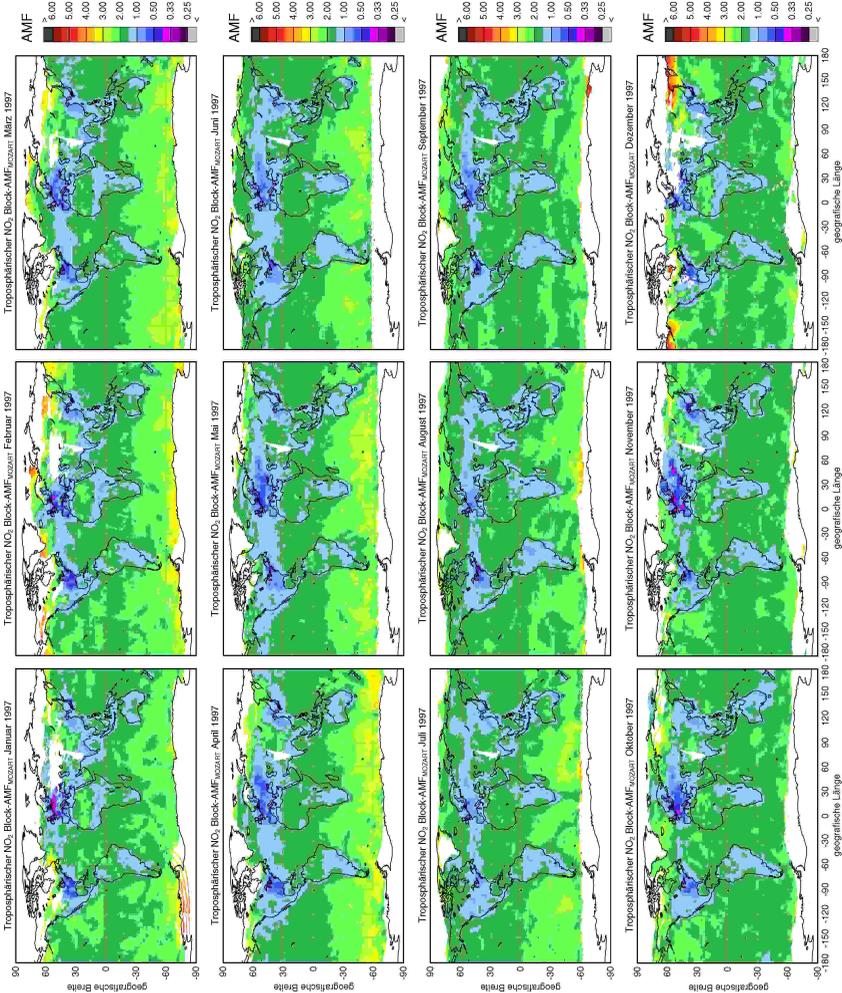


Abb. 23.1 Jahrgang der Monatsmittelwerte des Block-AMF<sub>MOZART2</sub> für das Jahr 1997.

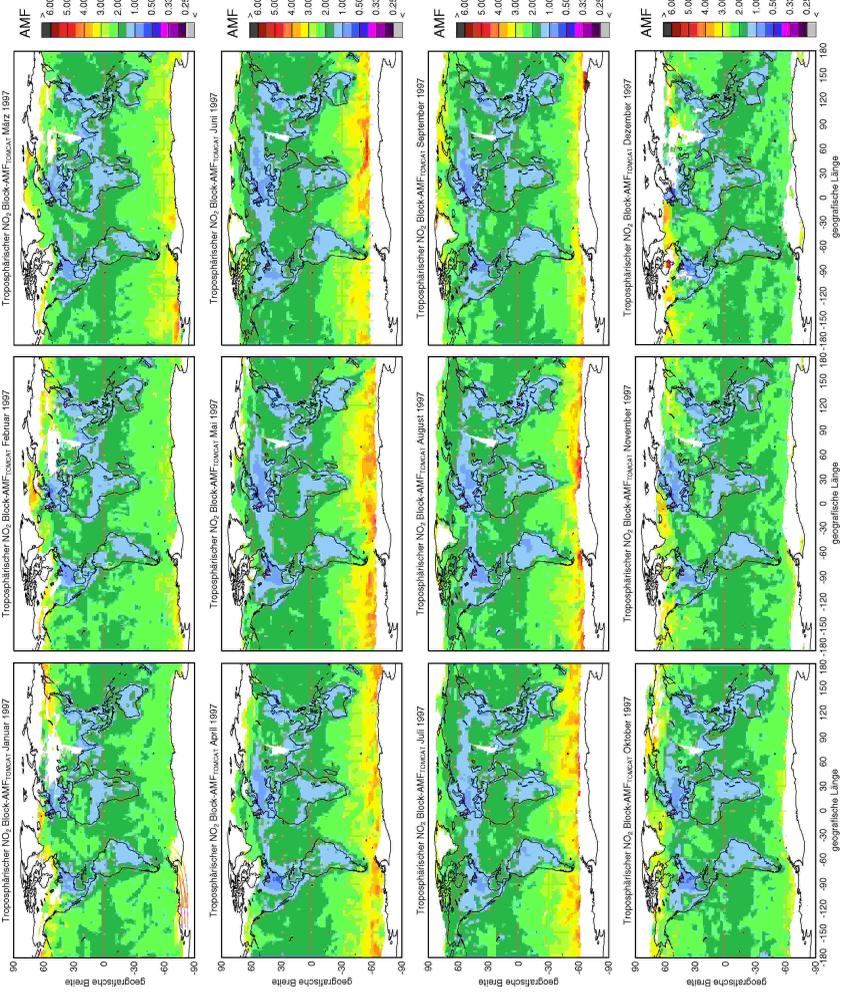


Abb. 23.2 Jahrgang der Monatsmittelwerte des Block-AMF<sub>TOMCAT</sub> für das Jahr 1997.

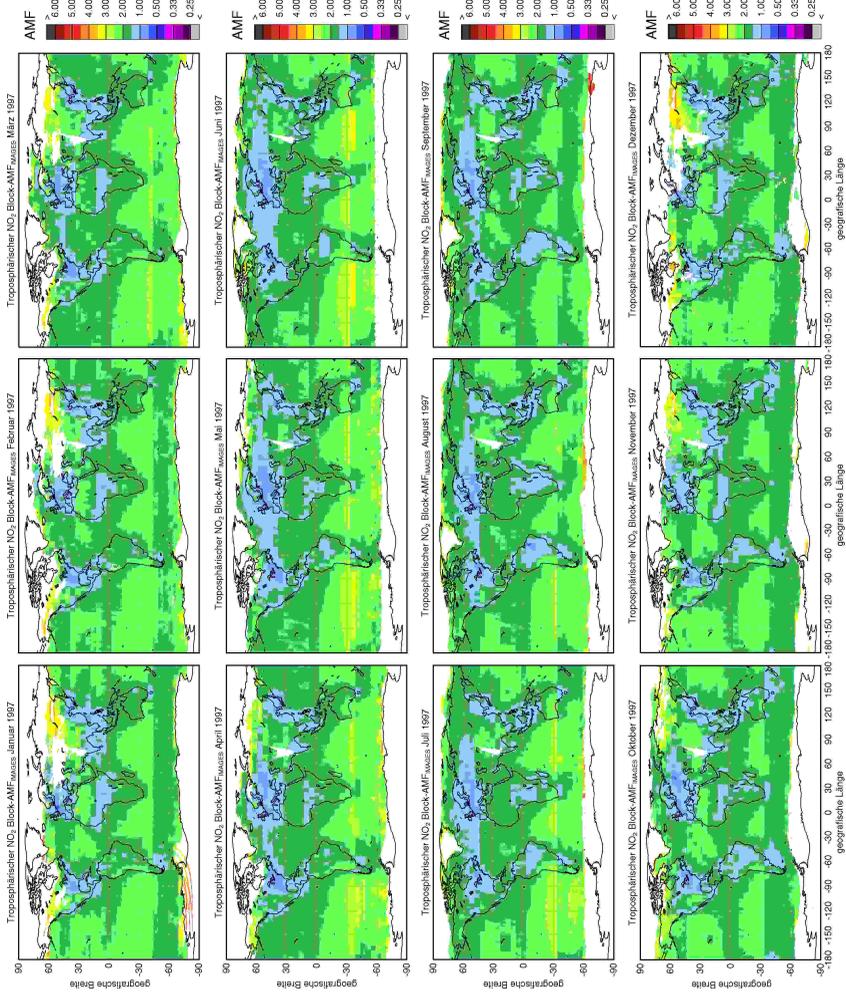


Abb. 23.3 Jahrgang der Monatsmittelwerte des Block-AMF<sub>IMAGES</sub> für das Jahr 1997.



# Anhang 11 - Jahrgänge der normierten Block-AMF

Die normierten Block-AMF zeigen die relativen Veränderungen des AMF bei Verwendung der jeweiligen Block-AMF statt der Standard-AMF. Die stärksten Verkleinerungen treten über anthropogenen Quellgebieten im Winter auf. Die Änderungen durch die Verwendung der Block-AMF<sub>MOZART2</sub> ist größer als die bei der Verwendung der Block-AMF<sub>MOZART2</sub> oder der Block-AMF<sub>IMAGES</sub>. Eine eingehendere Behandlung findet sich in Abschnitt 9.4.

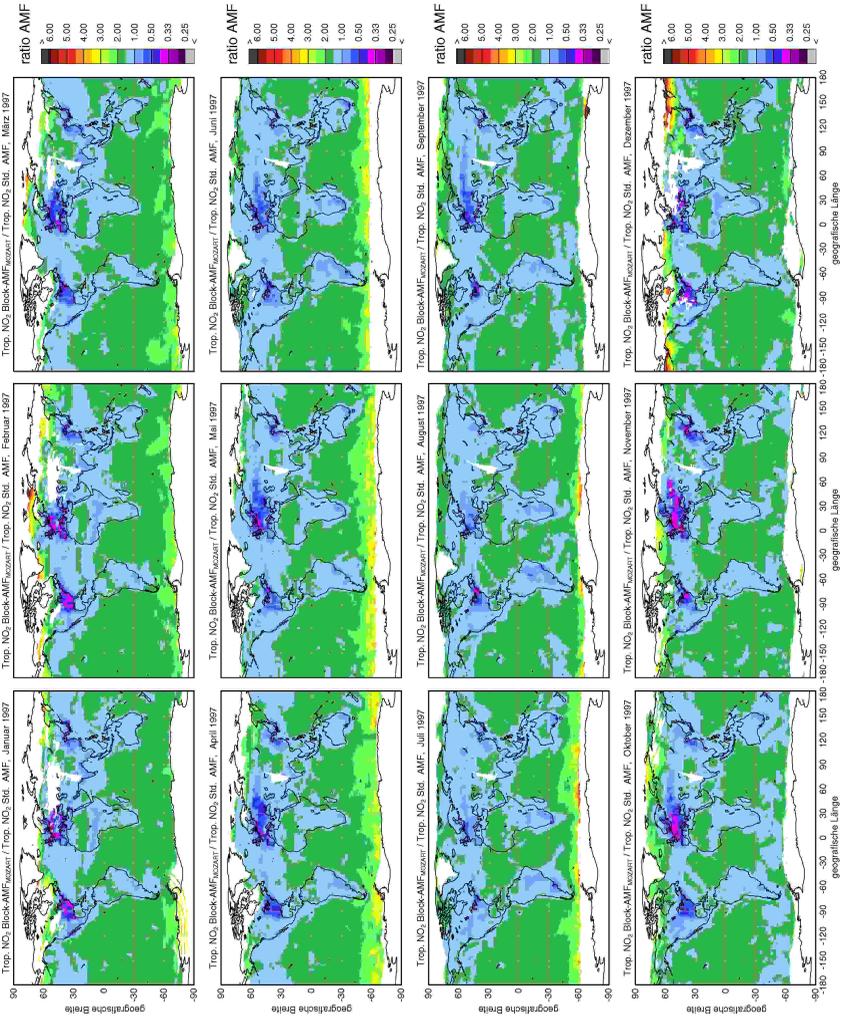


Abb. 24.1 Jahrgang der Monatsmittelwerte des normierten Block-AMF<sub>MOZART2</sub> für das Jahr 1997.

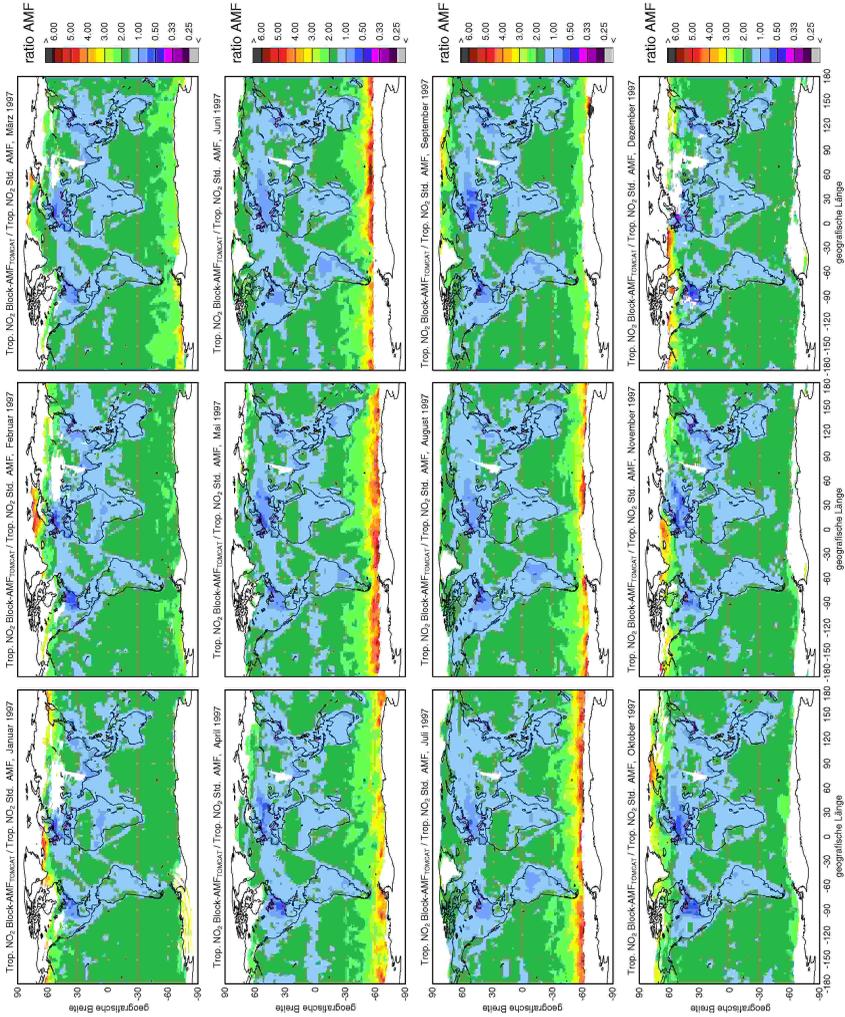


Abb. 24.2 Jahrgang der Monatsmittelwerte des normierten Block-AMF<sub>TOMCAT</sub> für das Jahr 1997.

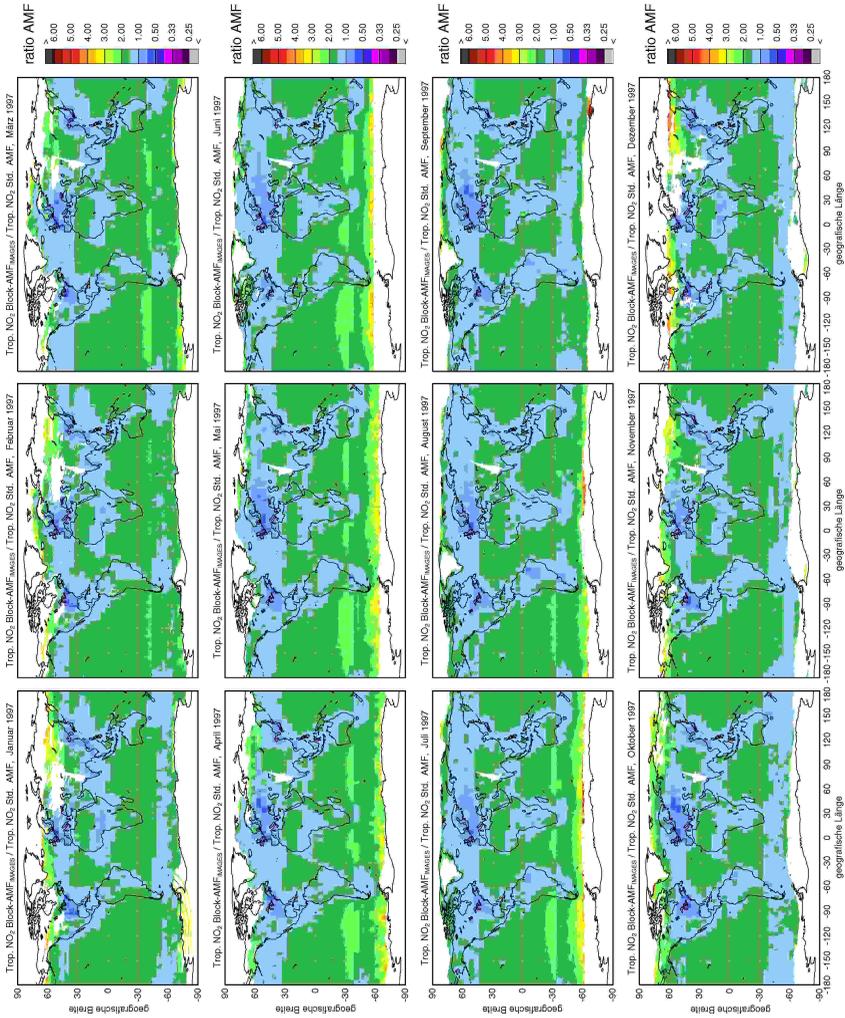


Abb. 24.3 Jahresgang der Monatsmittelwerte des normierten Block-AMF<sub>IMAGES</sub> für das Jahr 1997.



## Anhang 12 - VC<sub>Trop</sub> der Modelle

Für die CTM MOZART2 und TOMCAT zeigen die monatlichen Karten der vertikalen troposphärischen NO<sub>2</sub>-Säulen die Mittelwerte der Tageswerte der Modelle. Die Tageswerte werden durch Addition der Anzahl der NO<sub>2</sub>-Moleküle der jeweiligen Modellschicht berechnet.

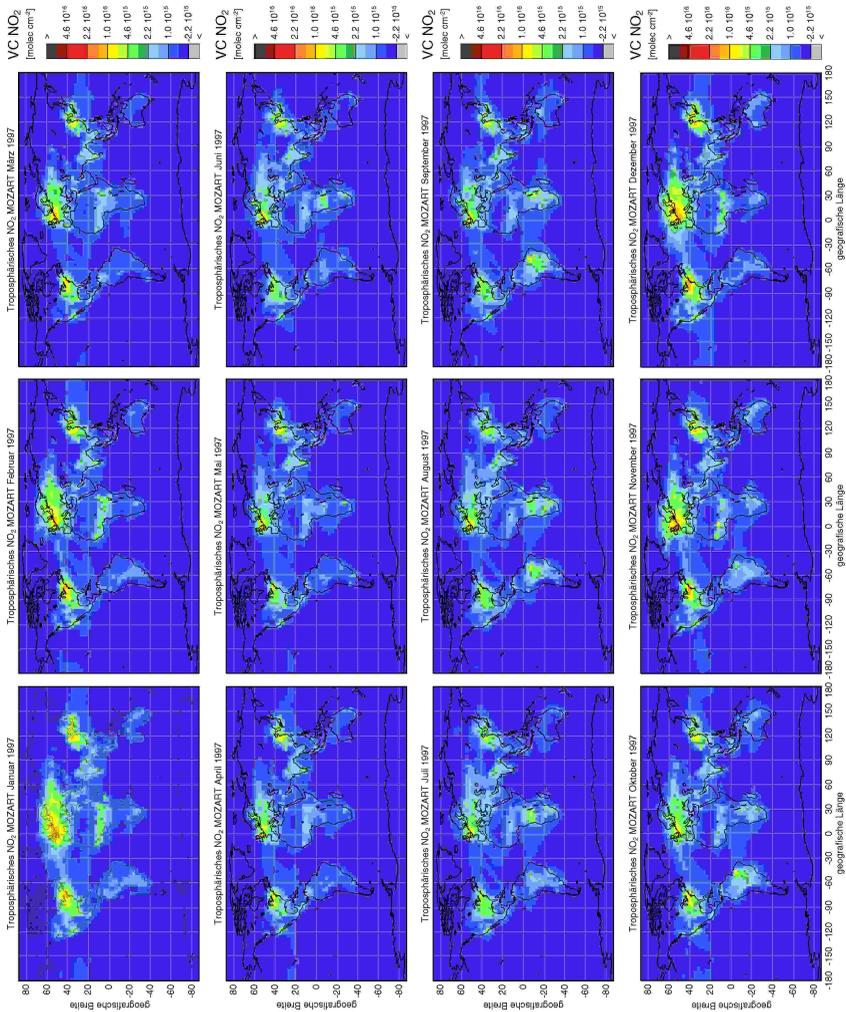


Abb. 25.1 Monatsmittelwerte der VC<sub>Trop, NO2</sub> des CTM MOZART2 für das Jahr 1997.

Die Anzahl der Moleküle der Modellschicht wird unter der Annahme homogener Verteilung innerhalb der Schichten aus dem VMR und dem mittleren Druck (Modell) der Schicht berechnet.

Die Schichtdicke ergibt sich aus der Differenz der Höhen der Schichtgrenzen. Sie werden nach der barometrischen Höhenformel aus den Druckangaben des Modells berechnet.

Für die Bestimmung der Tropopausenhöhe wurden Modelldaten verwendet.

Das CTM IMAGES liefert nur Monatswerte, so dass keine Mittelwertbildung vorgenommen werden musste.

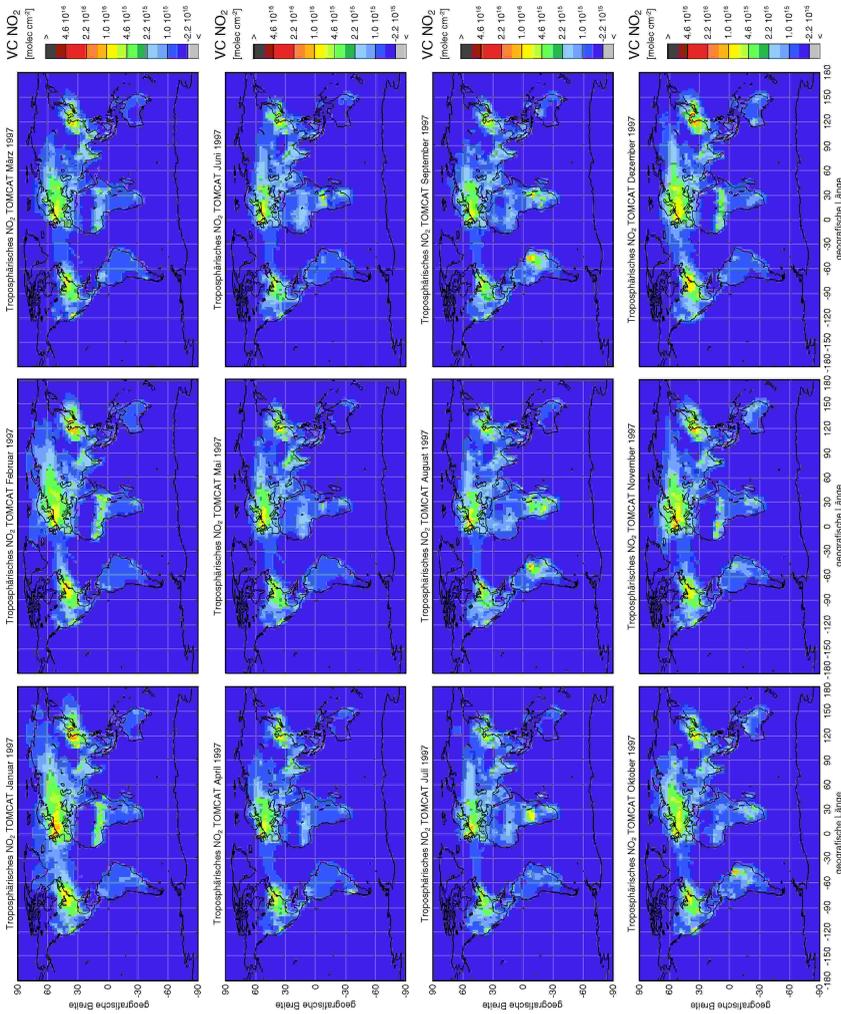


Abb. 25.2 Monatsmittelwerte der  $VC_{Trop, NO2}$  des CTM TOMCAT für das Jahr 1997.

Da das Modell keine Tropopausenhöhe liefert und die Temperaturgradienten-Methode zu Ergebnissen mit starkem stratosphärischem Einfluss führt, muss für die Bestimmung der troposphärischen Säule die Differenzsektor-Methode (Abschnitt 4.4.1) angewendet werden. Die Daten der Modelle MOZART2 und TOMCAT einerseits und die des Modells IMAGES andererseits sind deswegen nicht direkt vergleichbar.

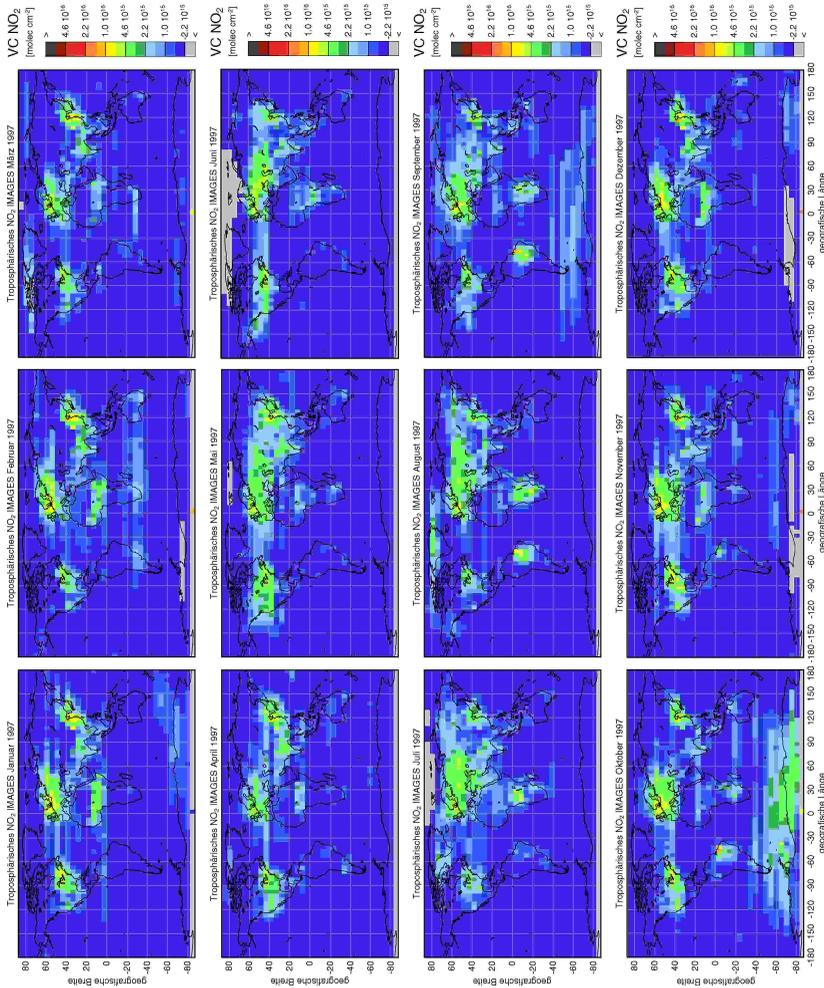


Abb.25.3 Monatsmittelwerte der  $\text{VC}_{\text{trop, NO}_2}$  des CTM IMAGES für das Jahr 1997. Der stratosphärische Anteil der  $\text{VC}_{\text{NO}_2}$  wurde nach der Referenzsektor-Methode abgezogen

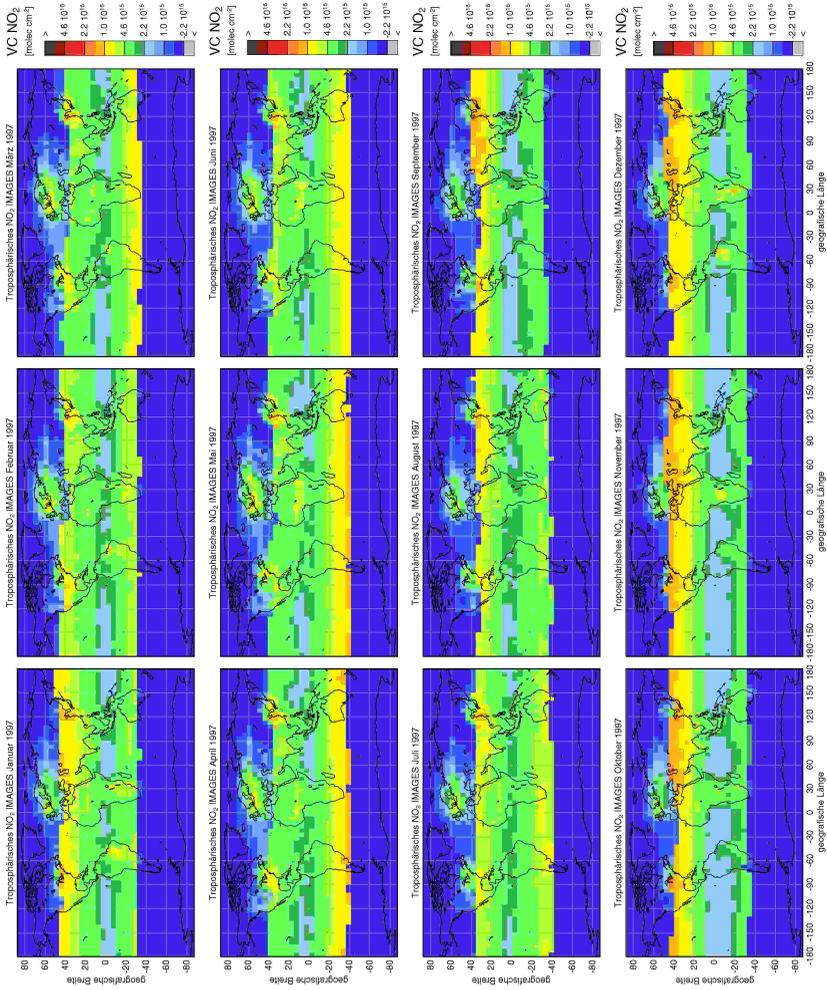


Abb.25.4 Monatswerte der  $VC_{Trop, NO_2}$  des CTM IMAGES für das Jahr 1997. Die Tropopausenhöhe ist nach Temperaturgradient-Methode bestimmt.

*Zeit ist nur dadurch, dass etwas geschieht, und nur dort wo etwas geschieht.*  
Ernst Bloch, 1963

## Anhang 13 - Jahressgänge der Retrieval

Die Retrieval unterscheiden sich nur in der Wahl des troposphärischen AMF. Für die Behandlung des stratosphärischen Anteils der  $\text{NO}_2$ -Säule wurden skalierte Daten des CTM SLIMCAT eingesetzt (Abschnitte 6.5 und 4.4.3). Messpixel mit einem Wolkenbedeckungsgrad  $> 10\%$  wurden nicht berücksichtigt (Abschnitt 4.1). Der verwendete SZA ergibt sich aus den GOME-Daten. Seine Monatsmittelwerte sind in Abb. 8.4 dargestellt.

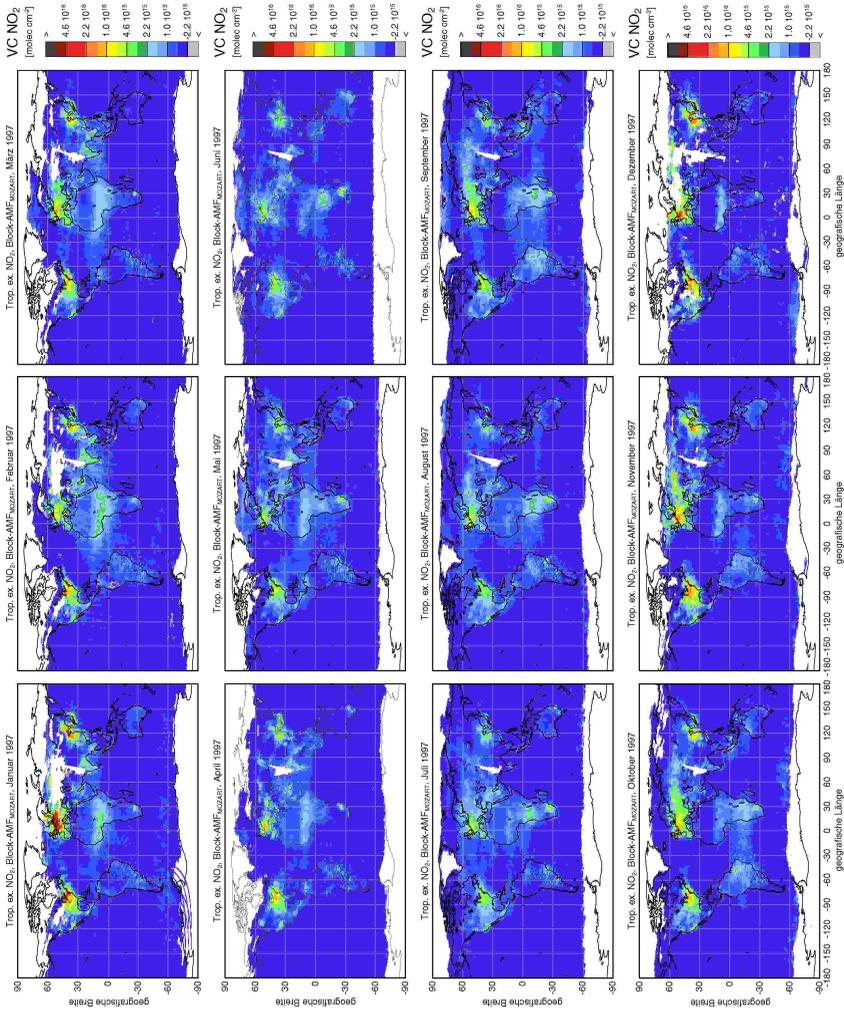


Abb. 26.1 Monatsmittelwerte des Retrievals mit den Block-AMF<sub>MOZART2</sub> für das Jahr 1997.

Für die Auswahl der Block-AMF wurde der Aerosoltyp entsprechend Abb. 7.2, die Albedo entsprechend Abb. 7.3 und die Bodenhöhe entsprechend Abb. 7.4 gewählt.

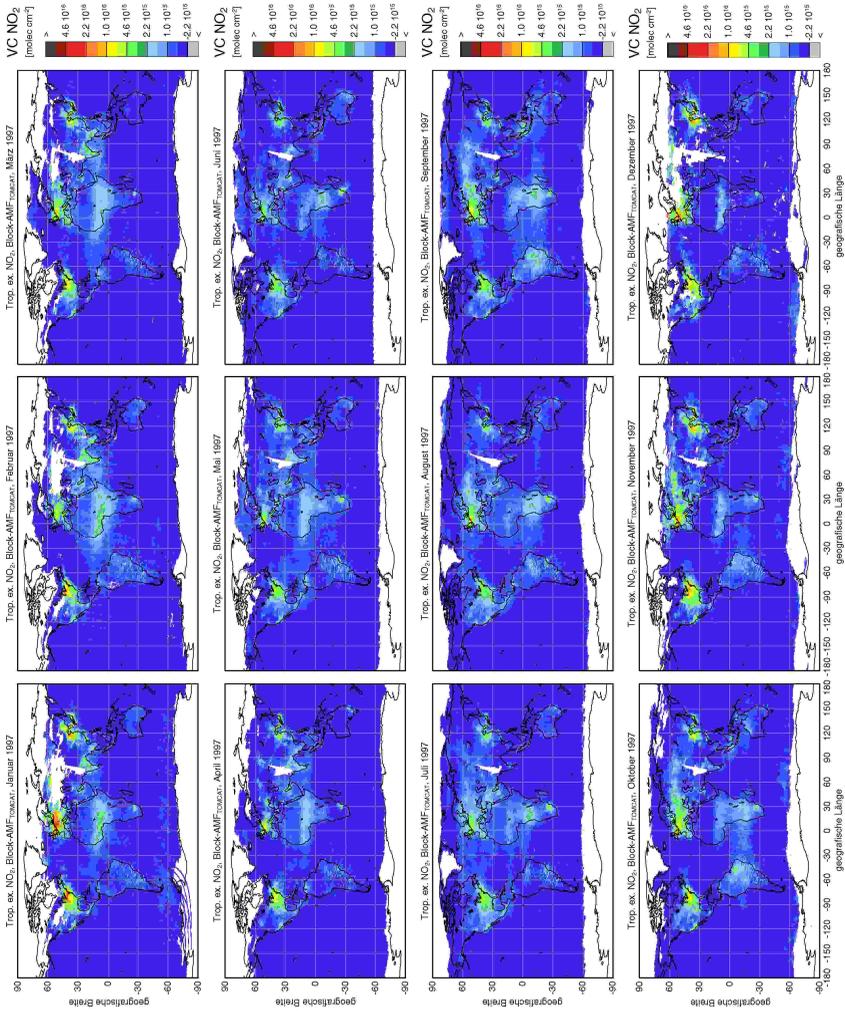


Abb. B6.2 Monatsmittelwerte des Retrievals mit den Block-AMF<sub>TOMCAT</sub> für das Jahr 1997.

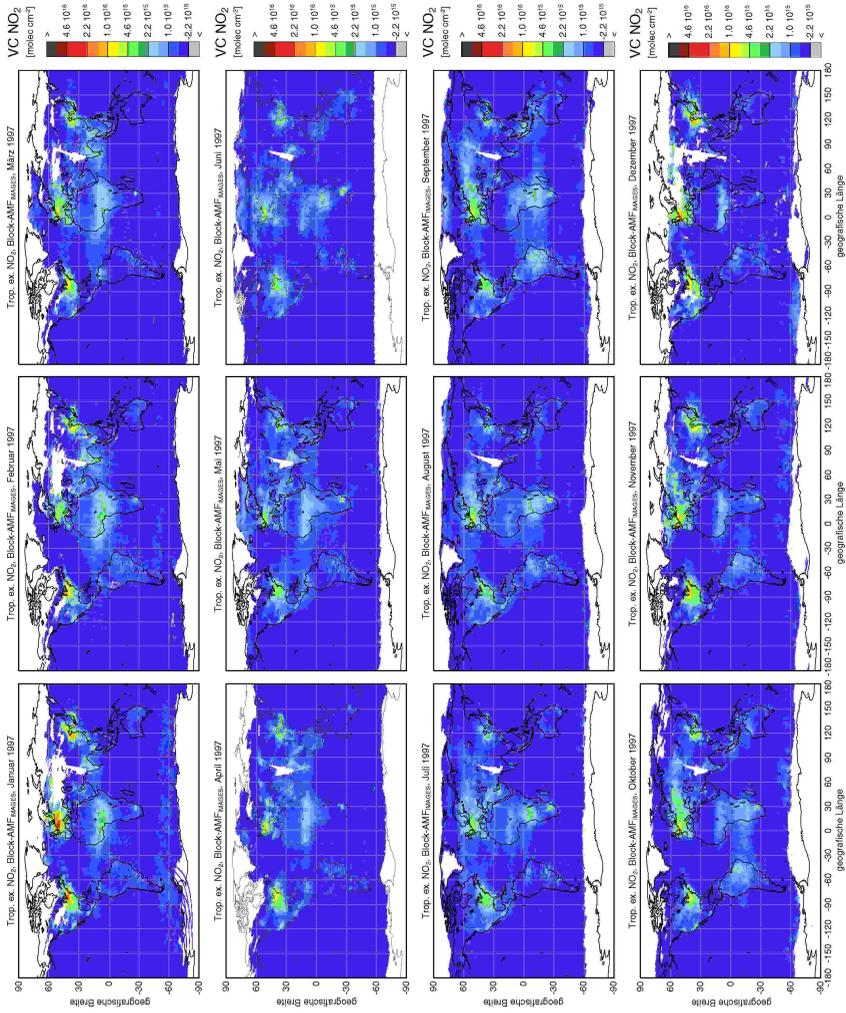


Abb. 26.3 Monatsmittelwerte des Retrievals mit den Block-AMF-IMAGES für das Jahr 1997.

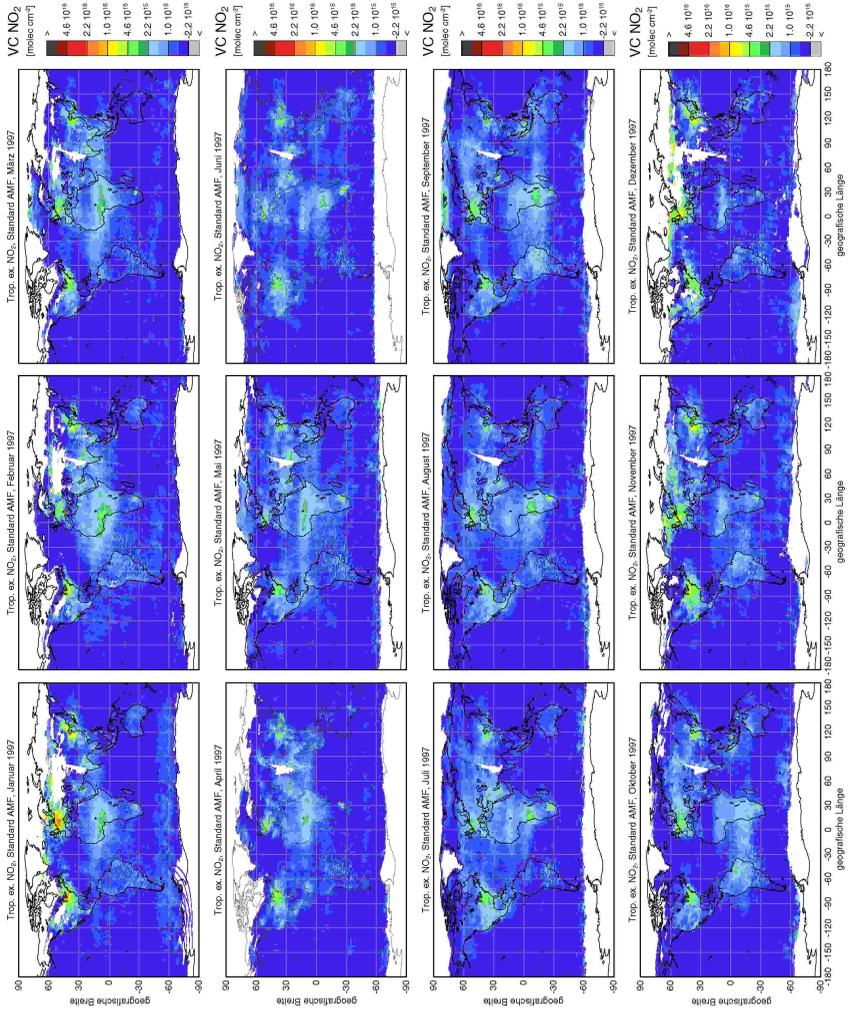


Abb. 26.4 Monatsmittelwerte des Retrievals mit den Standard-AMF für das Jahr 1997.

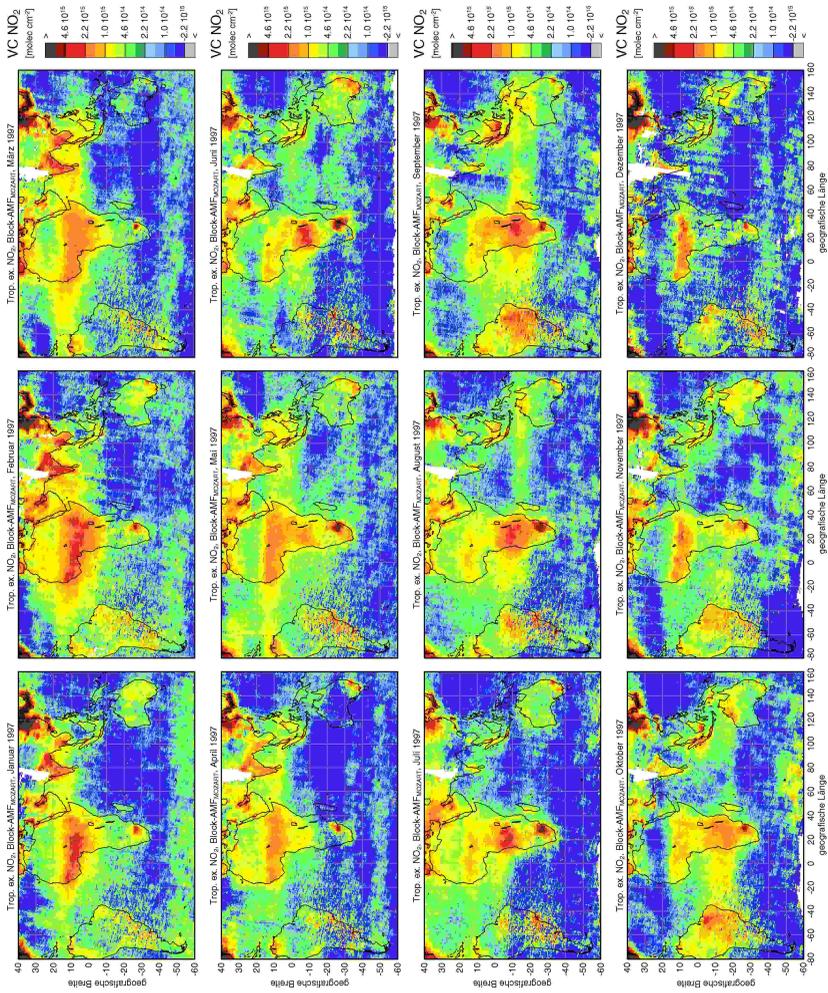


Abb.26.5 Monatsmittelwerte des Retrievals mit den Block-AMF<sub>MOZART2</sub> der Tropen und der Südhalbkugel für das Jahr 1997.

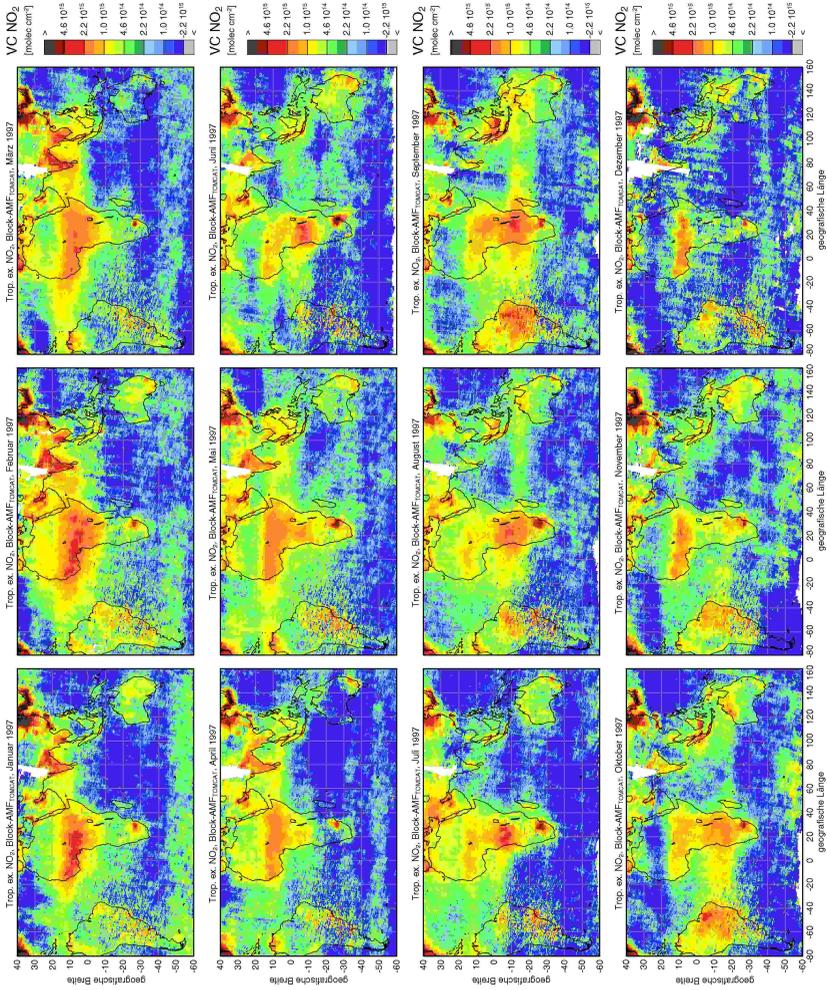


Abb.26.6 Monatsmittelwerte des Retrievals mit den Block-AMF-TOMCAT der Tropen und der Südhalbkugel für das Jahr 1997.

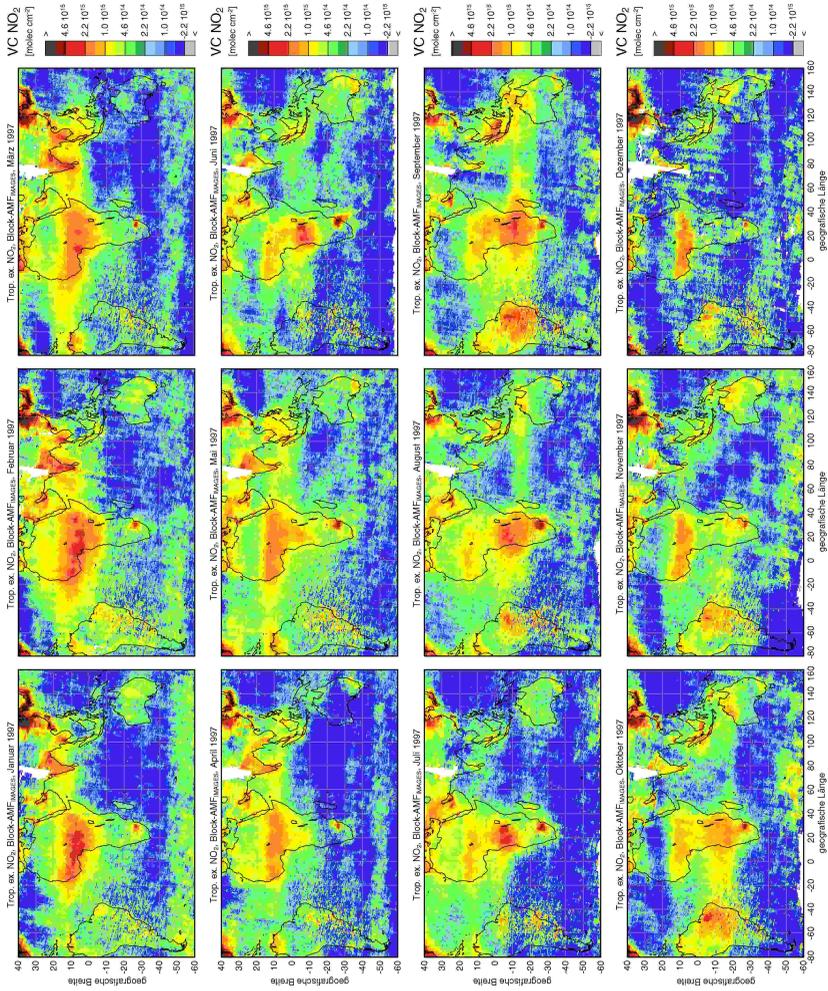


Abb. 26.7 Monatsmittelwerte des Retrievals mit den Block-AMF<sub>IMAGES</sub> der Tropen und der Südhalbkugel für das Jahr 1997.

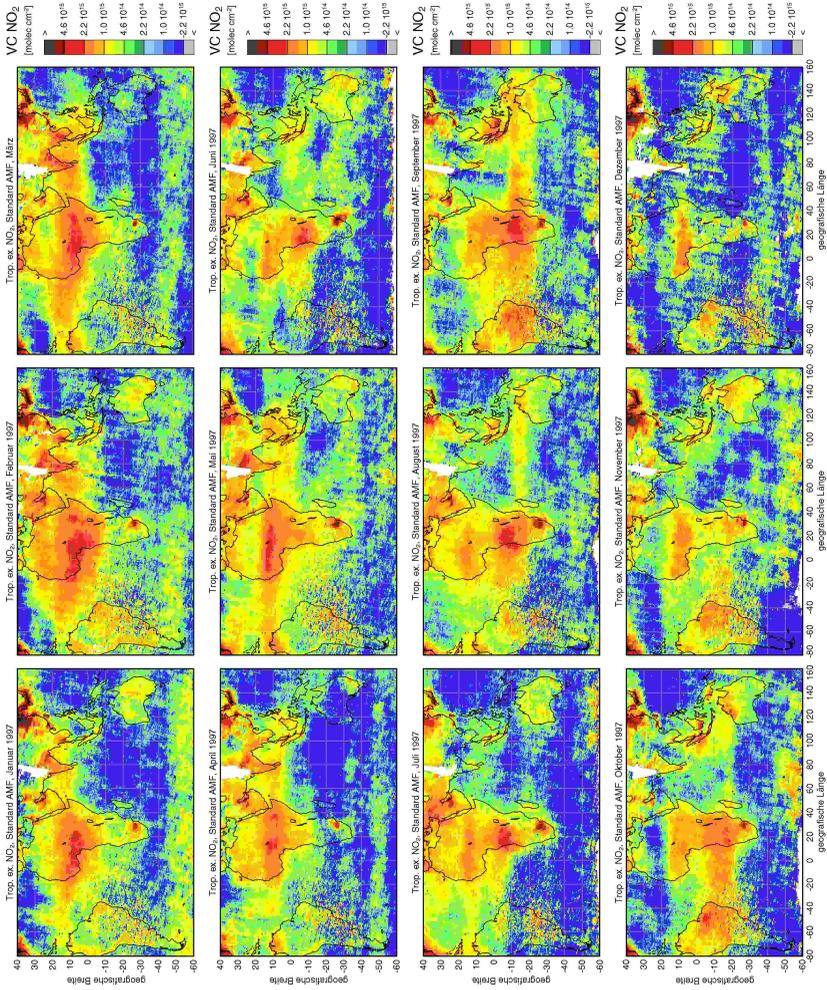


Abb.26.8 Monatsmittelwerte des Retrievals mit den Standard-AMF der Tropen und der Südhalbkugel für das Jahr 1997.

Weh mir, ich habe die Natur verändert.

Johann Christoph Friedrich Schiller, 1800

# Anhang 14 - Absolute Änderungen des Retrievals

## 1 Jahressgang - Global

Die Karten stellen die jeweilige Differenz der  $\text{NO}_2$ -Retrieval unter Verwendung der Block-AMF (Abb. 26.1 - Abb. 26.3) und dem Standard-Retrieval (26.4) dar. Es wird eine logarithmische Skala verwendet, deren relativen Abstände 1, 1.5, 2.2, 2.5, 4.6, 6.8, 10 sind.

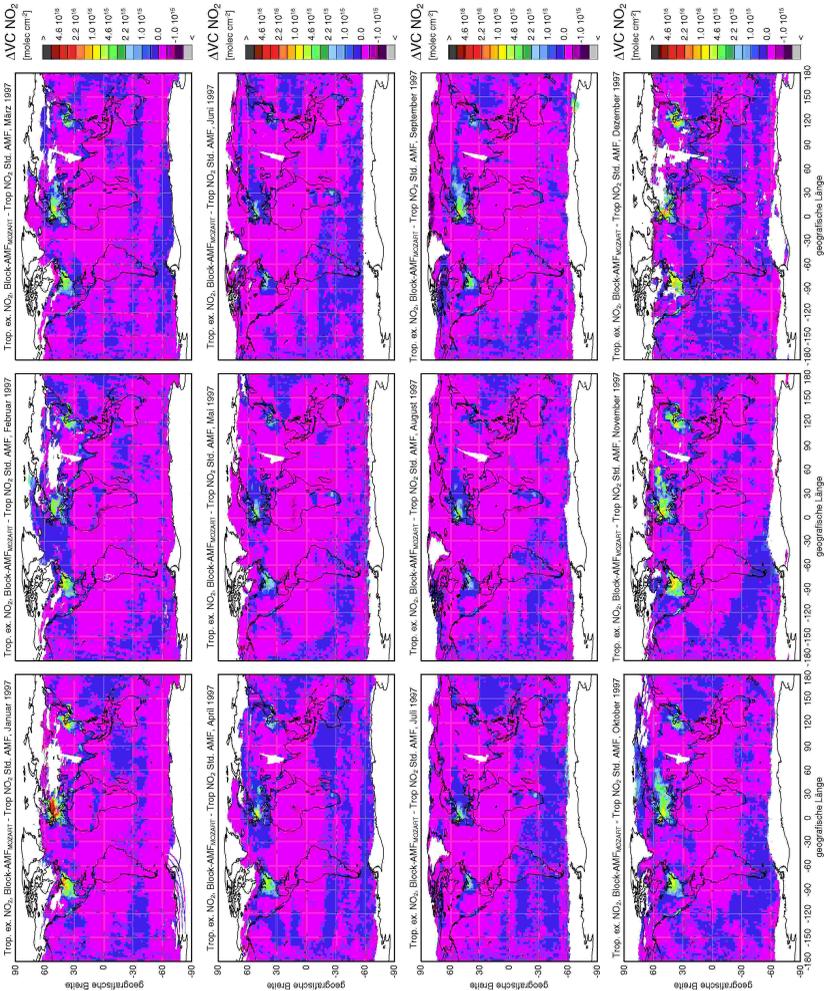


Abb. 27.1 Differenzen der Monatsmittelwerte des Block-AMF<sub>MOZART2</sub>-Retrievals und des Standard-Retrievals für das Jahr 1997.

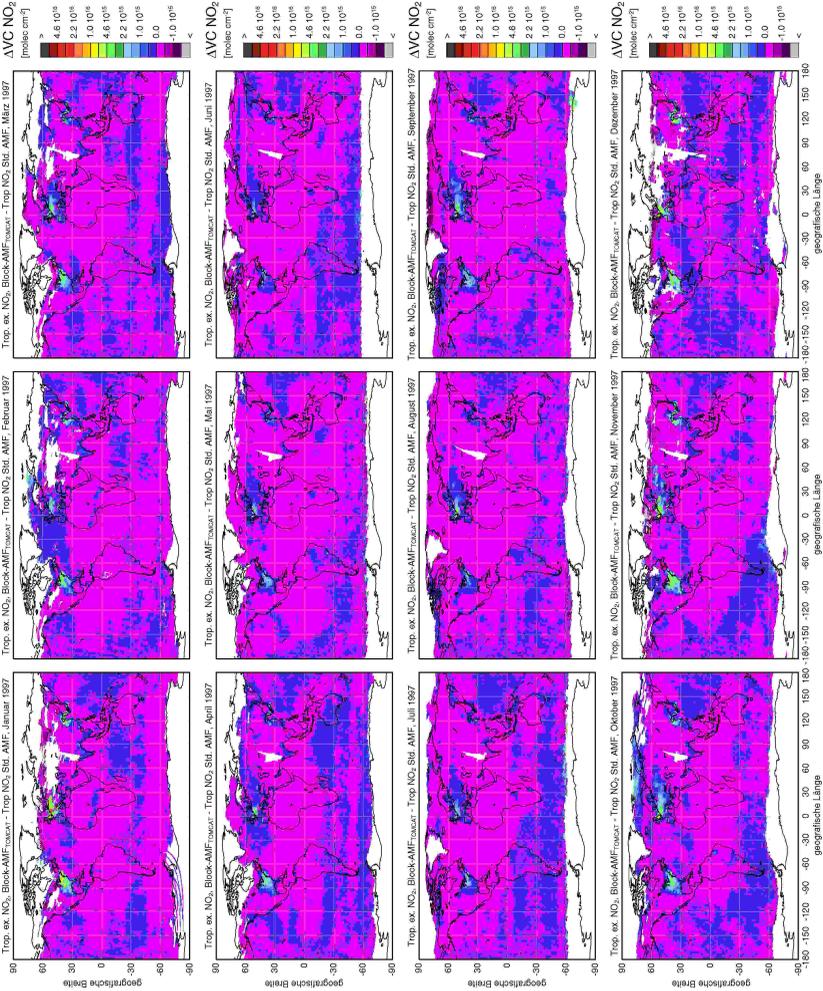


Abb.27.2 Differenzen der Monatsmittelwerte des Block-AMF<sub>TOMCAT</sub>-Retrievals und des Standard-Retrievals für das Jahr 1997.

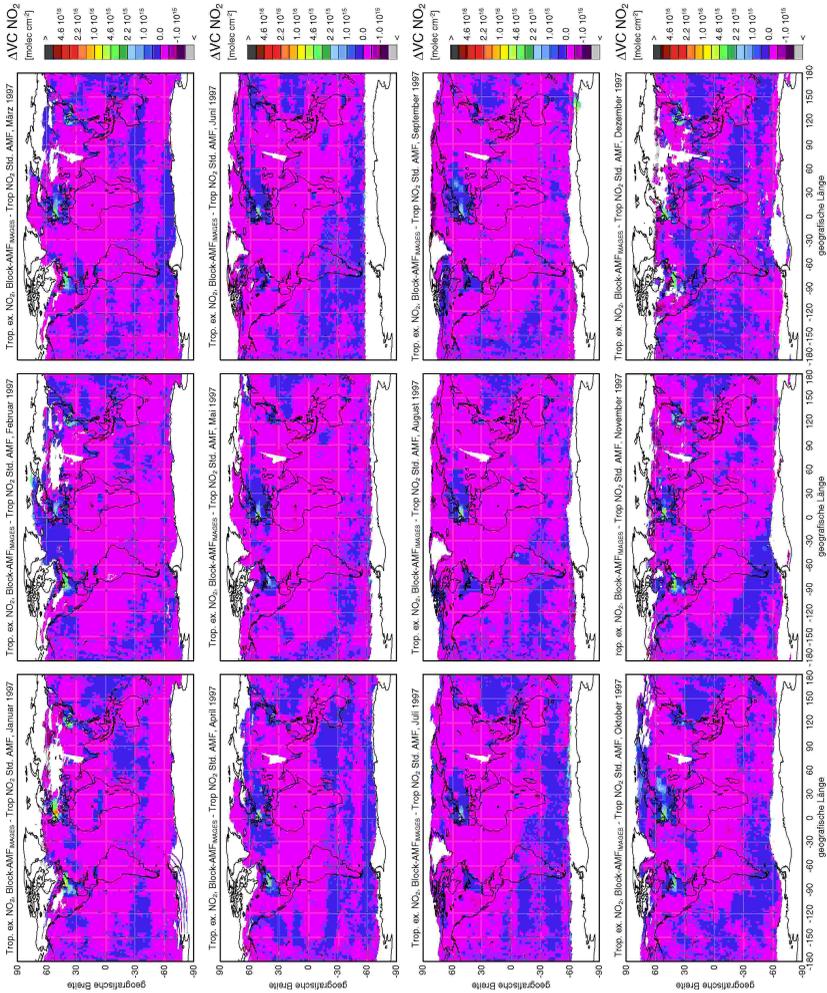


Abb. 27.3 Differenzen der Monatsmittelwerte des Block-AMF<sub>IMAGES</sub>-Retrievals und des Standard-Retrievals für das Jahr 1997.

## 2 Jahrgang - Südliche Hemisphäre

Die Karten der letzten drei Abbildungen zeigen bei einer um ca. eine Größenordnung reduzierten Skale die Änderungen im Retrieval bei biogenen Quellen in den Tropen sowie bei anthropogenen Quellen der Südhalbkugel. Eine Diskussion der Änderungen findet sich in Abschnitt 10.

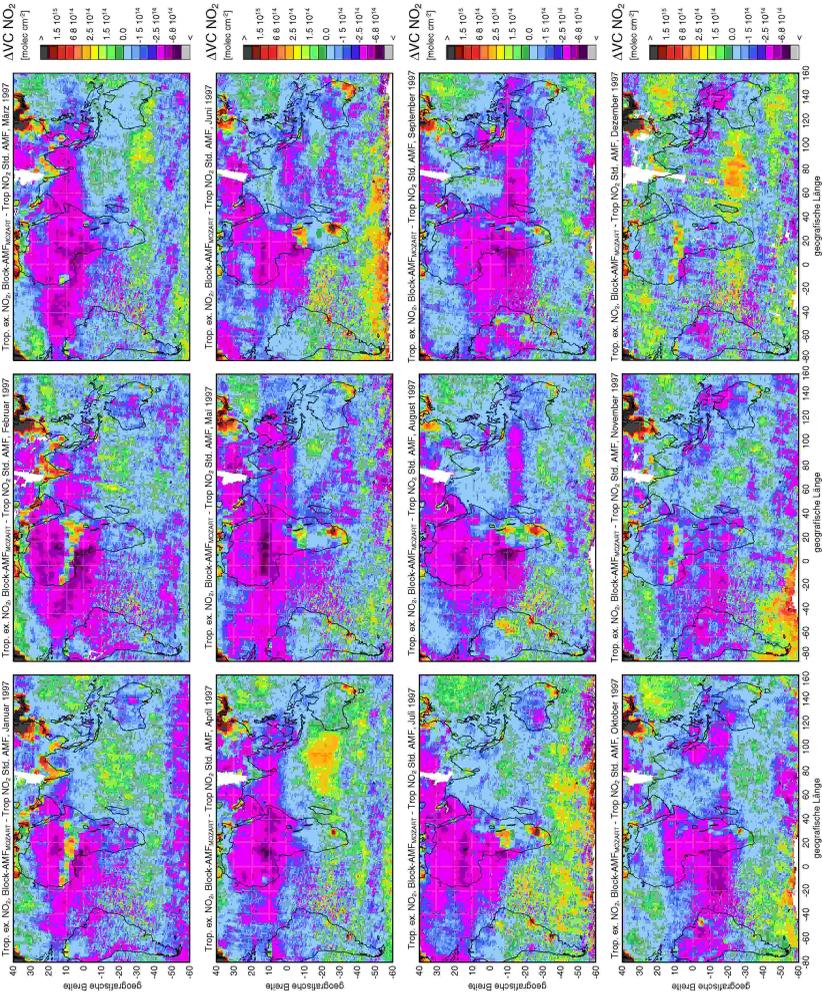


Abb.27.4 Differenzen der Monatsmittelwerte des Block-AMF<sup>MOZART2</sup>-Retrievals und des Standard-Retrievals der Tropen und der Südhalbkugel für das Jahr 1997.

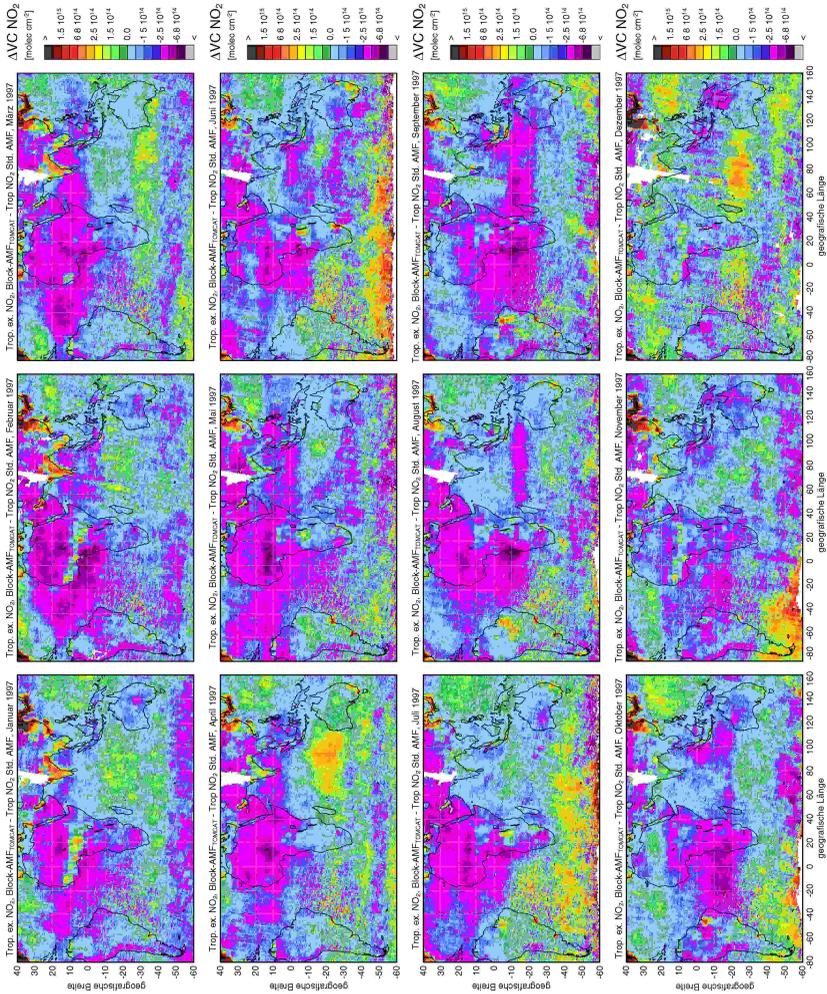


Abb.27.5 Differenzen der Monatsmittelwerte des Block-AMF<sub>TOMCAT</sub>-Retrievals und des Standard-Retrievals der Tropen und der Südhälfte für das Jahr 1997.

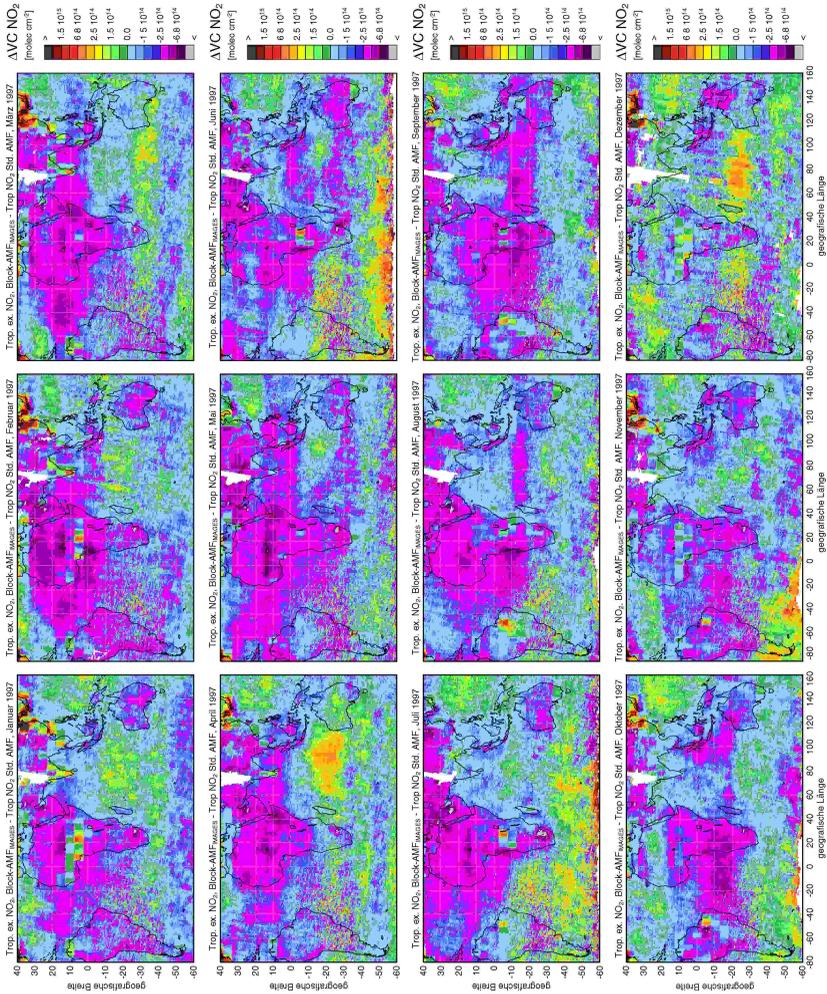


Abb. 27.6 Differenzen der Monatsmittelwerte des Block-AMF<sub>IMAGES</sub>-Retrievals und des Standard-Retrievals der Tropen und der Südhälfte der Erde für das Jahr 1997.

# Anhang 15 - Brandhäufigkeit aus ATSR-2-Daten

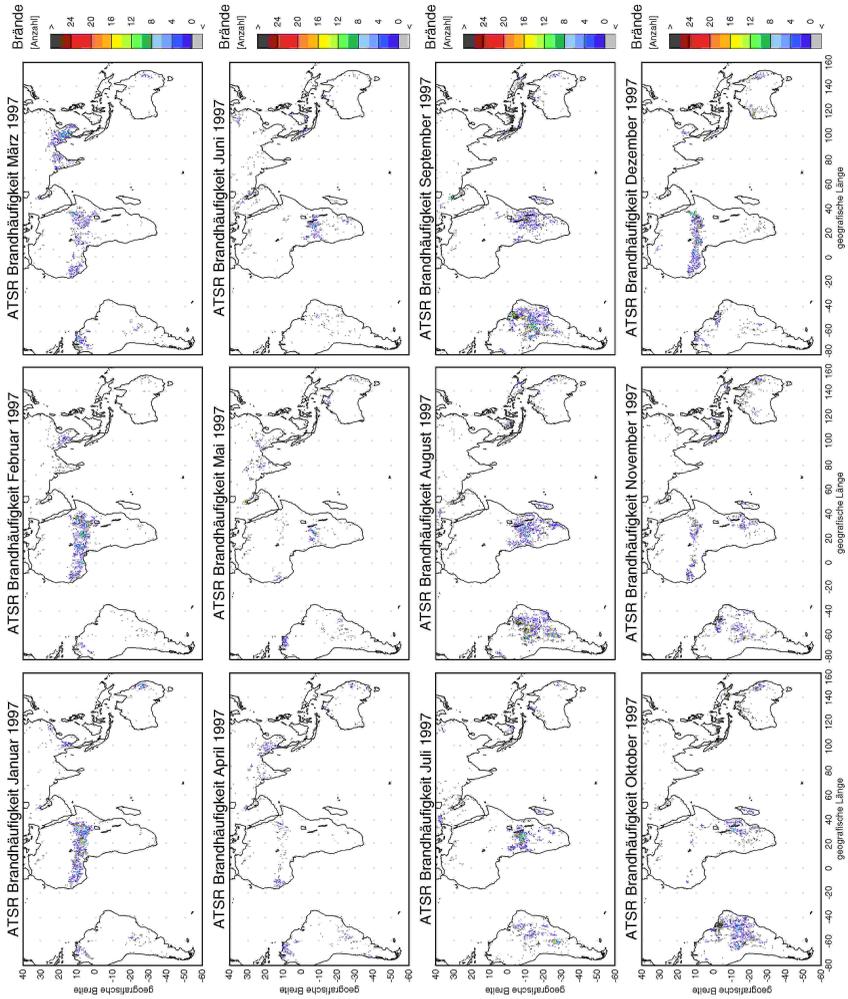


Abb. 28.1 Brandhäufigkeit aus ATSR-2-Daten (Algorithmus 2) für das Jahr 1997.



## Literaturverzeichnis

- Aardenne van, J. A., G. R. Carmichael, H. Levy II, D. Streets und L. Hordijk, Anthropogenic NO<sub>x</sub> emissions in Asia in the period 1990-2002, *Atmospheric Environment*, 33, 633-646, 1999.
- Akima, H., A method of bivariate interpolation and smooth surface fitting for irregularly distributed data points, *ACM Transactions on Mathematical Software*, 4, 148-159, Juni 1978.
- Akimoto, H., Global Air Quality and Pollution, *Science*, 302, 1716-1719, 2003.
- Arino, O., M. Simon, I. Piccolini, J.-M. I Rosaz, *The ERS-2 ATSR-2 World Fire Atlas and the ERS-2 ATSR-2 World Burnt Surface Atlas projects*, ESA/ESRIN. Directorate of Applications, Remote Sensing Exploitation Department; 2001.
- Ballard, S., *NetCDFDelphiDeclaration*, Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico, USA, 2001
- Beer, A., Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten, *Ann. Phys.*, 86, 78-88, 1852.
- Beirle, S., U. Platt, M. Wenig und T. Wagner, Weekly cycle of NO<sub>2</sub> by GOME measurements: a signature of anthropogenic sources, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 3, 2225-2232, 2003.
- Beirle, S., U. Platt, M. Wenig und T. Wagner, NO<sub>x</sub> production by lightning estimated with GOME, *Adv. Space Res.*, accepted, 2003.
- Beirle, S., U. Platt, M. Wenig und T. Wagner, Highly resolved global distribution of tropospheric NO<sub>2</sub> using GOME narrow swath mode data, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, Vol. 4, 1665-1689, 2004.
- Bessagnet, B., A. Hodzic, R. Vautard, M. Beekmann, S. Cheinet, C. Honore, C. Liousse und L. Rouil; Aerosol modeling with CHIMERE – preliminary evaluation at the continental scale, *Atmos. Envir.*, 38, 2803–2817, 2004.
- Bey, I., D. J. Jacob, R. M. Yantosca, J. A. Logan, B. D. Field, A. M. Fiore, Q. Li, H. Y. Liu, L. J. Mickley und M. G. Schultz, Global Modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation, *J. Geophys. Res.*, 106, 23073-23096, 2001.
- Bloch, E., *Tübinger Einleitung in die Philosophie*, Surkamp, Frankfurt am Main, 1963.
- Blüthgen, J. und W. Weischet, *Allgemeine Klimogeographie*, 43, 3. Aufl., DeGruyter, Berlin, 1980.
- Boersma, K. F., H. J. Eskes und E. J. Brinksma, Error Analysis for Tropospheric NO<sub>2</sub> Retrieval from Space, *J. Geophys. Res.*, 109, D04311, 2004.
- Bovensmann, H., J. P. Burrows, M. Buchwitz, J. Frerick, S. Noel, V. V. Rozanov, K. V. Chance und A. P. H. Goede, SCIAMACHY: Mission objectives and measurement modes, *J. Atmos. Sci.*, 56 (2), 127-150, 1999.
- Bötticher, H., *Gedichte*, Hans Sachs Verlag, München, Leipzig, 1910.
- Brasseur, G. und S. Solomon, *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, D. Reidel Publishing Company, 1986.
- Brasseur, G. P., D. A. Hauglustaine, S. Walters, P. J. Rasch, J.-F. Müller, C. Granier, und X. X. Tie, MOZART: A global chemical transport model for ozone and related chemical tracers, Part 1. Model description, *J. Geophys. Res.*, 103, 28265-28289, 1998.
- Bryan, B. A., Physiology and biochemistry of denitrification, *Denitrification, Nitrification and Nitrous Oxide*, edited by C. C. Delwiche, 67-84, John Wiley, New York, 1981.
- Burgholder, J. B., A. R. Ravishankara und S. Solomon, UV/visible and IR absorption cross sections of BrONO<sub>2</sub>, *J. Geophys. Res.*, 100, 16793-16800, 1995.
- Burrows, J. P., K. V. Chance, A. P. H. Goede, R. Guzzi, B. J. Kerridge, C. Muller, D. Perner, U. Platt, J.-P. Pommereau, W. Schneider, R. J. D. Spurr und H. van der Woerd, *Global Ozone Monitoring Experiment: Interim Science Report*, ESA Special Publication 1151, ESA Publication Divisions, Noordwijk, The Netherlands, 1993.
- Burrows, J. P., M. Buchwitz, M. Eisinger, V. Rozanov, M. Weber, A. Richter und A. Ladstätter-Weissenmayer, The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME) mission, instrument concepts, and first scientific results, in *Proceedings of the Third ERS Symposium Florence 18<sup>th</sup>-23<sup>th</sup> of March 1997, Space at the Service of our Environment*, Eu. Space Agency Spec. Publ., ESA SP 414, 585-590, 1998.
- Burrows, J. P., A. Dehn, B. Deters, S. Himmelmann, A. Richter, S. Voigt und J. Orphal, Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: Part 1. Temperature-dependent absorption cross-sections of NO<sub>2</sub> in the 231-794 nm range, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, 60, 1025-1031, 1998b.

- Burrows, J. P., M. Weber, M. Buchwitz, V. Rozanov, A. Ladstätter-Weißmayer, A. Richter, R. De Beek, R. Hoogen, K. Bramstedt, K.W. Eichmann, M. Eisinger, und D. Perner, The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission concept and first scientific results, *J. Atmos. Sci.*, 56, 151-175, 1999.
- Burrows, J. P., A. Richter, A. Dehn, B. Deters, S. Himmelmann, S. Voigt und J. Orphal, Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: Part 2. Temperature-dependent absorption cross-sections of O<sub>3</sub> in the 231-794 nm range, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, 61, 509-517, 1999b.
- Cantrell, C. A., R. E. Shetter und J. G. Calvert, Branching ratios for the O(<sup>1</sup>D) + N<sub>2</sub>O reaction, *J. Geophys. Res.*, 99, 3739-3743, 1994.
- Chapman, S., A theory of upper atmospheric ozone, *R. Meteorol. Soc. Mem.*, 3, 103-125, 1930.
- Chance, K. Analysis of BrO measurements from the Global Ozone Measurement Experiment, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 3335-3338, 1998.
- Chin, M., D. Savoie, B. J. Huebert, A. R. Bandy, D. C. Thornton, T. S. Bates, P. K. Quinn, E. S. Saltzman, and W. J. De Bruyn, Atmospheric sulfur cycle in the global model GOCART: Comparison with field observations and regional budgets, *J. Geophys. Res.*, 105, 24,689–24,712, 2000.
- Chin, M., et al., Tropospheric aerosol optical thickness from the GOCART model and comparisons with satellite and sunphotometer measurements, *J. Atmos. Sci.*, 59, 461–483, 2002.
- Chipperfield, M. P., Multiannual simulations with a three-dimensional chemical transport model, *J. Geophys. Res.*, 104, 1781-1805, 1999.
- Coriolis, G.-G., Sur les équations du mouvement relatif des systèmes de corps, *J. de l'Ecole royale polytechnique*, 15, 144-154, 1835.
- Carslaw, K. S., M. Wirth, A. Tsias, B. P. Luo, A. Dörnbrack, M. Leutbecher, H. Volkert, W. Renger, J. T. Bacmeister, Th. Peter, Particle Microphysics and Chemistry in Remotely Observed Mountain Polar Stratospheric Clouds, *J. Geophys. Res.*, 103, 5785-5796, 1998a.
- Carslaw, K. S., M. Wirth, A. Tsias, B. P. Luo, A. Dörnbrack, M. Leutbecher, H. Volkert, W. Renger, J. T. Bacmeister, E. Reimer, Th. Peter, Increased stratospheric ozone depletion due to mountain-induced atmospheric waves, *Nature*, 391, 675-678, 1998b.
- Crutzen, P. J., The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 96, 320-325, 1970.
- Crutzen, P. J. und M. O. Andreae, Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, 250, 1669-1677, 1990.
- Darwin, C., *On the Origin of Species By Means of Natural Selection, or, the Preservation of Favoured Races in the Struggle for Life*, 6. Auflage, John Murray, London, 1859.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb und M. J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation No. 12, *JPL Publ.*, 97-4, January 15, 1997.
- Dentener, F., M. van Weele, M. Krol, S. Houweling, and P. van Velthoven, Trends and inter-annual variability of methane emissions derived from 1979–1993 global CTM simulations, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2, 249–287, 2002.
- Descartes, R., *Regulae ad directionem ingenii*, 1628 (Regeln zur Ausrichtung der Erkenntniskraft), lateinisch-deutsch, kritisch revidiert, übers. und hrsg. von Heinrich Springmeyer, Lüder Gäbe und Hans Günter Zekl. (PhB 262a), Hamburg, 1993.
- Eckhardt S., A. Stohl, S. Beirle, N. Spichtinger, P. James, C. Forster, C. Junker, T. Wagner, U. Platt und S. G. Jennings, The North Atlantic Oscillation controls air pollution transport to the Arctic, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3, 3223-3240, 2003.
- Edwards, D. P., J.-F. Lamarque, J.-L. Attie, L. K. Emmons, A. Richter, J.-P. Cammas, J. C. Gille, G. L. Francis, M. N. Deeter, J. Warner, D. C. Ziskin, L. V. Lyjak, J. R. Drummond und J. P. Burrows, Tropospheric Ozone Over the Tropical Atlantic: A Satellite Perspective, *J. Geophys. Res.*, 108, 4237, doi:10.1029/2992JD002927, 2003.
- Eisinger, M., J. P. Burrows und A. Richter, Studies of the precision of GOME irradiance and radiance products and GOME measurements of OClO and BrO over Antarctica, in *ESA Publication Division (Wpp-109), GOME, Global Ozone Monitoring Experiment, Geophysical Validation Campaign*, edited by F. Bednarz, 95-105, Eur. Space Res. and Technol. Cet., Frascati, Italy, 1996.

- Eisinger, M. und J. P. Burrows, Tropospheric sulfur dioxide observed by the ERS-2 GOME instrument, *Gophys. Res. Lett.*, 25, 4177-4180, 1998.
- Emmons, L. K., M. A. Carroll, D. A. Hauglustaine, G. P. Brasseur, C. Atherton, J. Penner, S. Sillman, H. Levy II, F. Rohrer, W. M. F. Wauben, P. F. J. V. Velthoven, Y. Wang, D. Jacob, P. Bakwin, R. Dickerson, B. Doddridge, C. Gerbig, R. Honrath, G. Hübler, D. Jaffe, Y. Kondo, J. W. Munger, A. Torres und A. Volz-Thomas, Climatologies of  $\text{NO}_x$  and  $\text{NO}_y$ : a comparison of data and models, *Atmos. Environ.*, 31, 1851-1904, 1997.
- ESA (European Space Agency): *GOME Global Ozone Measuring Experiment users manual*, ESA SP-1182, ESA/ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, ISBN 92-9092-327-x, 1995.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner und J. D. Shanklin, Large losses of total ozone in antarctica reveal seasonal  $\text{ClO}_x/\text{NO}_x$  interactions, *Nature*, 315, 207-210, 1985.
- Fenimore, C. P., Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames, *13th Symp. Int. Combust.*, 373-379, 1971.
- Fraunhofer, J. v., Bestimmung des Brechungs- und Farbstreuungs-Vermögens verschiedener Glasarten in bezug auf die Vervollkommnung der achromatischen Fernröhre, *Ann. Phys.*, 26 drittes Stück, 264-313, 1817.
- Gernhardt, R., Deutung eines allegorischen Gemäldes, *Wörtersee*, Haffmans Verlag, Zürich und Zweitausendeins Verlag, Frankfurt a. M., 1981
- Gery, M. W., Whitten G. Z., Killus J. P., Dodge M. C., A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, *J. Geophys. Res.*, 94, 12925-12956, 1989.
- Gibbs, J. W., *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Charles Scribner's Sons, New York, Edward Arnold, London, 1902.
- Goethe, J. W. v., *Das Göttliche*, 1783.
- Goethe, J. W. v., (Hrsg.: Hecker, M), *Maximen und Reflexionen*, *Schriften der Goethe-Gesellschaft*, 21, Verlag der Goethe-Gesellschaft, Weimar, 1906.
- Goetz, C., *Dreimal Täglich*, Deutsche Verlags-Anstalt, Stuttgart, 1964.
- Gordley, L. L., J. M. Russell, L. J. Mickley, J. E. Frederick, J. H. Park, K. A. Stone, G. M. Beaver, J. M. McInerney, L. E. Deaver, G. C. Toon, F. J. Murcray, R. D. Blatherwick, M. R. Gunson, J. P. D. Abbatt, R. L. Mauldin III, G. H. Mount, B. Sen und J.-F. Blavier, Validation of nitric oxide and nitric dioxide measurements made by the Halogen Occultation Experiment for UARS platform, *J. Geophys. Res.*, 101, 10241-10266, 1996.
- Granier, C., J.-F. Müller, S. Madronich und G. Brasseur, Possible causes for the 1990-1993 decrease in the global tropospheric CO abundance; A three-dimensional study, *Atmos. Environ.*, 30, 1673-1682, 1996.
- Granier, C., J.-F. Müller, G. Pétron und G. Brasseur, A three-dimensional study of the global CO budget, *Chemosphere Global Change Sci.*, 1, 255-260, 1999.
- Granier, C., J.-F. Müller und G. Brasseur, The impact of biomass burning on the global budget of ozone and ozone precursors, in *Biomass Burning and its Inter-Relationship with the Climate System*, edited by J. L. Innes, M. Beniston und M. Verstrate, 69-85, Kluwer Acad., Norwell, Massachusetts, USA, 2000a.
- Granier, C., G. Pétron, J.-F. Müller und G. Brasseur, The impact of natural and anthropogenic hydrocarbons on the tropospheric budget of carbon monoxide, *Atmos. Environ.*, 34, 5255-5270, 2000b.
- Greenblatt, G. D., J. J. Orlando, J. B. Burkholder und A. R. Ravishankara, Absorption measurements of oxygen between 330 and 1140 nm, *J. Geophys. Res.*, 95, 18577-18582, 1990.
- Grainger, J. F. und J. Ring, Anomalous Fraunhofer line profiles, *Nature*, 193, 762, 1962.
- Hansen, J. E., R. Ruedy, M. Sato, M. Imhoff, W. Lawrence, D. Easterling, T. Peterson und T. Karl, A closer look at United States and global surface temperature change, *J. Geophys. Res.*, 106, 23947-23963, 2001.
- Hauglustaine, D. A., G. P. Brasseur, S. Walters, P. J. Rasch, J.-F. Müller, L. K. Emmons und M. A. Carroll, MOZART: A global chemical transport model for ozone and related chemical tracers, 2, Model results and evaluation, *J. Geophys. Res.*, 103, 28291-28335, 1998.
- Häckel, H., *Meteorologie*, 3. Auflage, Ulmer, Stuttgart, 1993.
- Haynes, P. H., C. J. Marks, M. E. McIntyre, T. G. Shepherd und K. P. Shine, The downward control of extratropical diabatic circulations by eddy-induced mean zonal forces, *J. Atmos. Sci.*, 48, 651-678, 1991.
- Heimann, M., *The global atmospheric tracer model TM2*, Technical report no. 10, Deutsches Klimarechenzentrum, Hamburg, Germany, 1995.

- Hegels, E., D. Perner, P. J. Crutzen, J. P. Burrows, A. Ladstätter-Weissenmayer, M. Eisinger, J. Callies und W. Balzer, Global Ozone Monitoring Experiment: first BrO measurements, in XVIII Quadrennial Ozone Symposium 1996 L'Aquila Italy Atmospheric Ozone: Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium 1996 Italy 12-21 September 1996, edited by R. D. Boikov and G. Visconti, 293-296, Parco Scientifico e Tecnologico d'Abruzzio, L'Aquila, Italy, 1998.
- Heland, J., H. Schlager, A. Richter und J. P. Burrows, First comparison of tropospheric NO<sub>2</sub> column densities retrieved from GOME measurements and in situ aircraft profile measurements, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1983-1987, 2002.
- Herman, J. R., and E. A. Celarier (1997) Earth surface reflectivity climatology at 340-380 nm from TOMS data, *J. Geophys. Res.*, 102, 28003-28011.
- Hild, L., A. Richter V. Rozanov und J. P. Burrows, Air Mass Calculations for GOME Measurements of lightning-produced NO<sub>2</sub>, *Adv. Space Res.*, 29(11), 1685-1690, 2002.
- Hollas, J. M., *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1995.
- Homer, *Ilias/Odyssee*, übertragen von J. H. Voss, Insel Verlag, Frankfurt, 2002.
- Horowitz, L. W., S. Walters, D.L. Mauzerall, L. K. Emmons, P. J. Rasch, C. Granier, X. Tie, J.-F. Lamarque, M. G. Schultz, G. S. Tyndall, J. J. Orlando und G. P. Brasseur, A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: Description and evaluation of MOZART, version 2, *J. Geophys. Res.*, 108, 4784-4793, 2003.
- IONIA Fire Atlas, <http://dup.esrin.esa.int/ionia/wfa/index.asp>
- Jansson, T., *Muminpapps bravader skrivna av honom själv*, Holger Schildts Förlag, Helsingfors, 1950, in der Übersetzung von Bjelvenstam, D., *Muminvaters wildbewegte Jugend*, Benzinger Verlag, Einsiedeln, Zürich, Köln, 1961.
- Jones, A. E. und J. D. Shanklin, Continued decline of total ozone over Halley, antarctica, since 1985, *Nature*, 376, 409-411, 1995.
- Johnston, H., Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust, *Science*, 173, 517-522, 1971.
- Keeling, C. D. and T. P. Whorf. Atmospheric CO<sub>2</sub> records from sites in the SIO air sampling network. In Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A. 2004.
- Kleffmann, J., K. H. Becker, P. Wiesen; *Atmos. Environ.*, 32, 2121-2129, 1998.
- Kneizy, F. X., E. P. Shettle, L. W. Abreu, J. H. Chetwynd, G. P. Anderson, W. O. Gallery, J. E. A. Selby und S. A. Clough, Users Guide to LOWTRAN 7, Air Force Geophysics Laboratory, *Environmental Research Papers*, No. 1010, AFGL-TR-88-0177, 1988.
- Koelemeijer, R. B. A., P. Stammes, J. W. Hovenier, and J. F. de Haan, A fast method for retrieval of cloud parameters using oxygen A band measurements from the Global Ozone Monitoring Experiment, *J. Geophys. Res.*, 106, 3475-3490, 2001.
- Koelemeijer, R. B. A., J. F. de Haan, and P. Stammes, A database of spectral surface reflectivity in the range 335-772 nm derived from 5.5 years of GOME observations, *J. Geophys. Res.*, 108, 4070-4083, 2003.
- Konovalov, I. B., M. Beekmann, R. Vautard, J. P. Burrows, A. Richter, H. Nüß und N. Elansky, Comparison and evaluation of modelled and GOME measurement derived tropospheric NO<sub>2</sub> columns over Western and Eastern Europe, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4, 6503-6558, 2004.
- Koschmieder, H., Theorie der horizontalen Sichtweite, *Beitr. Phys. freien Atm.*, 12, 33-53, 171-181, 1924.
- Kreisler, G., *Der Staatsbeamte*, Mit dem Rücken gegen die Wand, Preiser Records, 1979.
- Kunhikrishnan, T., M. G. Lawrence, R. v. Kuhlmann, A. Richter, A. Ladstätter-Weissenmayer und J. P. Burrows, Analysis of tropospheric NO<sub>x</sub> over Asia using the model of atmospheric transport and chemistry (MATCH-MPIC) and GOME-satellite observations, *Atmos. Environ.*, 38, 581-596, 2004.
- Kurosu, T. P., K. Chance und R. J. D. Spurr, CRAG-cloud retrieval algorithm for ESA's global ozone monitoring experiment, *ESA WPP-161*, 513-521, Eur. Space Res. and Tech. Cent., Noordwijk, Netherlands, 1999.
- Kuze, A. und K. V. Chance, Analysis of cloud top height and cloud coverage from satellites using the O<sub>2</sub> A and B bands, *J. Geophys. Res.*, 99, 14481-14491, 1994.
- Ladstätter, A. *Spektroskopische Untersuchungen von photochemischen Prozessen in der Atmosphäre unter besonderer Berücksichtigung von Stickstoffverbindungen*, Dissertation, Mainz, 1992.

- Ladstätter-Weißmayer, A., J. Heland, R. Kormann, R. v. Kuhlmann, M. G. Lawrence, J. Meyer-Arnek, A. Richter, F. Wittrock, H. Ziereis, and J. P. Burrows, Transport and build-up of tropospheric trace gases during the MINOS campaign: Comparison of GOME, in situ aircraft measurements and MATCH-MPIC-data, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1887–1902, 2003.
- Lary, D. J., M. P. Chipperfield, R. Toumi, T. Lenton, Heterogeneous Atmospheric Bromine Chemistry, *J. Geophys. Res.*, 101, 1489-1504, 1996.
- Lary, D. J., Gas phase atmospheric bromine photochemistry, *J. Geophys. Res.*, 101, 1505-1516, 1996.
- Laplace, P.-S., *Essai philosophique des probabilités*, Paris, 1814.
- Lauer, A., M. Dameris, A. Richter und J. P. Burrows, Tropospheric NO<sub>2</sub> columns: a comparison between model and retrieved data from GOME measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 67-78, 2002.
- Lavoisier, A., *Traité élémentaire de chimie*, S. 57, Paris, 1789. Repr.: *Œuvres de Lavoisier I*, Paris, Imprimerie impériale, 1864.
- Lawrence, M. G., W. L. Chameides, P. S. Kasibhatla, H. Levy II und W. Moxim, Lightning and atmospheric chemistry; The rate of atmospheric NO production, in *Handbook of Atmospheric Electrodynamics*, vol. 1, CFC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1995.
- Leithon, P. A., *Photochemistry of Air Pollution*, Academic Press, New York, 1961.
- Leue, C., M. Wenig und U. Platt, Retrieval of tropospheric NO<sub>2</sub> concentration from multispectral image sequences, in *Handbook of Computer Vision and Applications*, vol.3, chap. 37, edited by B. Jähne, H. Haussäcker und P. Geißler, 738-805, Academic, San Diego, California, USA, 1999.
- Leue, C., M. Wenig, T. Wagner, O. Klimm, U. Platt und B. Jähne, Quantitative analysis of NO<sub>x</sub> emissions from GOME satellite image sequences, *J. Geophys. Res.*, 106, 5493-5505, 2001.
- Levy II, H. Large radical and formaldehyde concentrations predicted, *Science*, 173, 141-143, 1971.
- Liebig, J. v., Une note sur la nitrification, *Annal. Chem. Phys.*, 35, 329-333, 1827.
- Logan, J. A., M. J. Parther, S. Wofsy und M. B. McElroy, Tropospheric chemistry: A global perspective, *J. Geophys. Res.*, 86, 7210-7254, 1981.
- Malmer, N. and B. Wallén, The dynamics of peat accumulation on bogs: mass balance of hummocks and hollows and its variation throughout a millennium., *Ecography*, 22, 736–750, 1999.
- Marland, G., T. A. Boden und R. J. Andres, Global, *Regional and National CO<sub>2</sub> Emissions. In Trends: A Compendium of Data on Global Change*, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn. U.S.A., 2001.
- Marquard, L. C., T. Wagner, and U. Platt, Improved air mass factor concepts for scattered radiation differential optical absorption spectroscopy of atmospheric species, *J. Geophys. Res.*, 105, 1315–1328, 2000.
- Martin, R. V., K. Chance, D. J. Jacob, T. P. Kurosu, R. J. D. Spurr, E. Bucselá, J. F. Gleason, P. I. Palmer, I. Bey, A. M. Fiore, Q. Li, R. M. Yantosca und R. B. Koelemeijer, An improved retrieval of tropospheric nitrogen dioxide from GOME, *J. Geophys. Res.*, 107, 4437-4456, 2002.
- Martin, R. V., D. J. Jacob, K. Chance, T. P. Kurosu, P. I. Palmer und M. J. Evans, Global inventory of nitrogen oxide emissions constrained by space-based observations of NO<sub>2</sub> columns, *J. Geophys. Res.*, 108, 4537-4548, 2003.
- McElroy, M. B., R. J. Salawitch, S. C. Wofsy und J. A. Logan, Reductions of antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine, *Nature*, 321, 759-762, 1986.
- Metropolis, N., A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *J. Chem. Phys.*, 21, 1087-1092, 1953.
- Mie, G., Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.*, 25, 377–452, 1908.
- Milne, A. A., *The House at Pooh Corner*, Methuen & Co., London, 1928.
- Molina, L. T. und M. J. Molina, Production of Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from the self-reaction of the ClO radical, *J. Phys. Chem.*, 91B, 433-436, 1987.
- Morgenstern, C., *Gesammelte Werke*, Pieper Verlag, München, 1965.
- Morgner, A., Ein objektorientiertes 3d-Monte-Carlo-Strahlungstransportmodell, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2000.
- Müller, J.-F. und G. P. Brasseur, IMAGES: A three-dimensional chemical transport model of the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, 100, 16,445-16,490, 1995.
- Nicolet, M., Nitrogen oxides in the chemosphere, *J. Geophys. Res.*, 70, 679-689, 1965.

- Noel, S., M. Buchwitz, H. Bovensmann, R. Hoogen und J. P. Burrows, Atmospheric water vapour amounts retrieved from GOME satellite data, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1841-1844, 1999.
- Olivier, J. G. J., A. F. Bouwman, K. W. Van der Hoek und J. J. M. Berdowsky, Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O in 1990, *Environmental pollution*, 102, 135-148, 1990.
- Olivier, J. G. J., J. J. M. Berdowski, J. A. H. W. Peters, J. Bakker, A. J. H. Visschedijk und J.-P. J. Bloos, *Applications of EDGAR. Including a description of EDGAR 3.0: Reference database with trend data for 1970-1995*, RIVM report no. 773301 001/NOP report no. 410200 051, RIVM, Bilthoven, 2000.
- Olivier, J. G. J. und J. J. M. Berdowski *Global emissions sources and sinks*. In: Berdowski, J., Guicherit, R. und B. J. Heij (eds.) „The Climate System“, pp. 33-78. A. A. Balkema Publishers/Swets & Zeitlinger Publishers, Lisse, The Netherlands. ISBN 90 5809 255 0, 2001.
- Palmer, P. I., D. J. Jacob, K. Chance, R. V. Martin, R. J. D. Spurr, T. P. Kurosu, I. Bey, R. Yantosca, A. Fiore und Q. Li, Air-mass factor formulation for spectroscopic measurements from satellites: Application to formaldehyde retrievals from GOME, *J. Geophys. Res.*, 106, 14539-14550, 2001.
- Parrish, D. D., M. P. Buhr, M. Trainer, R. B. Norton, J. P. Shimsrock, F. C. Fesenfeld, K. G. Anlauf, J. W. Bottenheim, Y. Z. Tang, H. A. Wiebe, J. M. Roberts, R. L. Tanner, L. Newman, V. C. Bowersox, K. J. Olszyna, E. M. Bailey, M. O. Rodgers, T. Wang, H. Berresheim, U. K. Roychowdhury und K. L. Demerjian, The total reactive oxidized nitrogen levels and partitioning between the individual species at six rural sites in eastern North America, *J. Geophys. Res.*, 98, 2927-2939, 1993.
- Pascal, B., *Pensées sur la religion et sur quelques autres sujets*, 1670 in der Übersetzung von U. Kunzmann, Röderberg, Köln, 1980.
- Pham, M., J.-F. Müller, G. Brasseur, C. Granier und G. Megie, A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, 100, 20061-20092, 1995.
- Platt, U., D. Perner, A. M. Winer, G. W. Harris und J. N. Pitts, Jr., Detection of NO<sub>3</sub> in the polluted troposphere by differential optical absorption, *Geophys. Res. Lett.*, 7, 89-92, 1980.
- Platt, U., Differential optical absorption spectroscopy (DOAS), in air monitoring by spectroscopic techniques, *Chem. Anal. Ser.*, 127, edited by M. W. Sigrist, 27-84, John Wiley, New York, 1994.
- Price, C. und D. Rind, A simple lightning parametrization for calculating global lightning distribution, *J. Geophys. Res.*, 97, 9919-9933, 1992.
- Raman, C. V., und K. S. Krishnan, A new type of secondary radiation, *Nature*, 121, 501, 1928.
- Richter, A. *Absorptionsspektroskopische Messungen stratosphärischer Spurengase über Bremen, 53° N*, Cuvillier Verlag, Göttingen, 1997.
- Richter, A. und J. P. Burrows, *A multi wavelength approach for the retrieval of tropospheric NO<sub>2</sub> from GOME measurements*, in proceedings of the ERS-ENVISAT symposium, Gothenburg October 2000, ESA publication SP-461, 2000.
- Richter, A. und J. P. Burrows, Retrieval of Tropospheric NO<sub>2</sub> from GOME measurements, *Adv. Space Res.*, 29, 16673-1683, 2002.
- Richter, A., J. H. Nüß, B. M. Sinnhuber, T. Wagner und J. P. Burrows, Quantification of Tropospheric Measurements from Nadir Viewing UV/visible Instruments, in *The Use and Usability of Satellite Data for Tropospheric Research: Troposat Annual Report 2001*, 59-62, EUROTRAC-2 Int. Sci. Sec., Munich, Germany, 2002.
- Richter, A., F. Wittrock, M. Weber, S. Beirle, S. Kühl, U. Platt, T. Wagner, W. Wilms-Grabe und J. P. Burrows, GOME observations of stratospheric trace gas distributions during the splitting vortex event in the Antarctic winter 2002 Part I: Measurements, *submitted to J. Atmos. Sci.*, 2003.
- Richter, A. J. P. Burrows, H. Nüß, C. Granier und U. Niemeier, Changes in Tropospheric NO<sub>2</sub> Levels Observed from Space by GOME and SCIAMACHY, *submitted to Nature*, 2005.
- Rew, R., G. Davis, S. Emmerson und H. Davies, *NeCDF user's guide for C*, Version 3, Unidata Program Center, 1997.
- Rex, M., R. J. Salawitch, P. von der Gathen, N. R. P. Harris, M. P. Chipperfield und B. Naujokat, Arctic ozone loss and climate change, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L04116, 2004.
- Roedel, W., *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 2000.
- Rosenlof, K. H. und J. R. Holton, Estimates of the stratospheric residual circulation using the downward control principle, *J. Geophys. Res.*, 98, 10465-10479, 1993.

- Rosenlof, K. H., A. F. Tuck, K. K. Kelly, J. M. Russell and M. P. McCormick, Hemispheric asymmetries in water vapour and inferences about transport in the lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 102, 13213-13234, 1997.
- Rossow, W. and Garder, L.: Cloud detection using satellite measurements of infrared and visible radiances for ISCCP, *J. Climate*, 6, 2341-2369, 1993.
- Rothman, L. S., R. R. Gamache, R. H. Tipping, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, D. C. Benner, V. M. Devi, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret and A. Perrin, The HITRAN molecular data base - Editions of 1991 and 1992, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, 48, 469-507, 1992.
- Roazanov, A., V. V. Roazanov, M. Buchwitz und J. P. Burrows, *A radiative transfer model for SCIAMACHY limb measurements*, submitted to Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space (ESAMS 99), ESA/ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 18-22 January 1999.
- Row; L. W., D. A. Hastings, P. K. Dunbar, *Terrainbase worldwide digital terrain data. Release 1.0.*, National Geophysical Data Center, Boulder, 1994.
- Savage, N. H., K. S. Law, J. A. Pyle, A. Richter, H. Nüß und J. P. Burrows, Using GOME NO<sub>2</sub> satellite data to examine regional differences in TOMCAT model performance, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4, 2569-2613, 2004.
- Scheffer, L. Beyer, H.-P. Blume, P. Schachtschabel, K. Auerswald, G. Brümmer, K. H. Hartge, H. Stanjek, U. Schwertmann, W. R. Fischer, R. Horn, M. Renger, I. Kögel-Knabner, O. Stöbel, Wilke, K. Stahr, *Lehrbuch der Bodenkunde*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 15. Aufl., 2002.
- Scheele, C. W., *Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer*, 1777. Hrsg. W. Ostwald, 1. Aufl., 1894.
- Schimel, D. S., I. G. Enting, M. Heimann, T. M. L. Wigley, D. Raynaud, D. Alves und U. Siegenthaler, Radiative forcing of climate change, *IPCC Climate Change 1995*, Kap. 2, Cambridge Univ. Press, New York, 1995.
- Schiller, J. C. F., *Wallenstein ein dramatisches Gedicht*, Band 2, Wallensteins Tod, Tübingen, Cotta, 1800.
- Schmidt, H., C. Derognat, R. Vautard., M. Beekmann, A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmos. Environ.*, 35, 6277-6297, 2001.
- Schreiner, J., C. Voigt, A. Kohlmann, F. Arnold, K. Mauersberger und N. Larsen, Chemical Analysis of polar stratospheric cloud particles, *Säene*, 283, 986-970, 1999.
- Schubert, S. D., R. B. Rood und J. Pfafndtner, An assimilated data set for earth science applications, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 74, 2331-2342, 1993.
- Schultz, M. G., On the use of ATSR fire count data to estimate the seasonal and interannual variability of vegetation fire emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 387-395, 2002.
- Schwab, G. B., *Sagen des Klassischen Altertums*, Erster Teil, 1838, <http://gutenberg.spiegel.de/schwab/sagen/schsagen.htm>.
- Schwartz, S. E. and W. H. White, Kinetics of reactive dissolution of nitrogen oxides into aqueous solution, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 12, 1-116, 1983.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From pollution to climate change*, John Wiley & Sons, 1997.
- Sennert, D., *Physica hypomnemata de rerum naturalium principiis, occultis qualitatibus, de atomis et Mistione, de generatione viventium et spontaneo viventium ortu*, Frankfurt, 1636.
- Shakespeare, W., *Romeo and Juliet*, Act II, Scene 2, 1596.
- Smith, N. J., J. M. C. Plane, C.-F. Nien and P. A. Solomon, Nighttime radical chemistry in the San Joaquin valley, *Atmos. Environ.*, 29, 2887-2897, 1995.
- Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland und D. J. Wuebbles, On the depletion of Antarctic ozone, *Nature*, 331, 808-811, 1986.
- Solomon, S., A. L. Schmeltekopf und W. R. Sanders, On the interpretation of zenith sky absorption measurements, *J. Geophys. Res.*, 92, 8311-8319, 1987.
- Solomon, S., R. W. Portmann, R. W. Sanders, J. S. Daniel, W. Madsen, B. Bertram und E. G. Dutton, On the role of nitrogen dioxide in the absorption of solar radiation, *J. Geophys. Res.*, 104, 12047-12058, 1999.
- Spichtinger N., M. Wenig, P. James, T. Wagner, U. Platt und A. Stohl, Satellite detection of a continental-scale plume of nitrogen oxides from boreal fires, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 4579-4583, 2001.
- Spurr, R. J., T. P. Kurosu und K. V. Chance, A linearized discrete ordinate radiative transfer model for atmospheric remote sensing retrieval, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 68, 689-735, 2001.

- Stammes, P., I. Aben, R. B. A. Koelemeijer, S. Slijkhuis und D. M. Stam, *GOME polarisation validation study*, Proceedings of the Third ERS Symposium on *Space at the Service of our Environment*, ESA SP-414, Vol. II, 669-674, 1997.
- Stedman, D. H., E. D. Morris, Jr., E. E. Daby, H. Niki und B. Weinstock, The role of OH radicals in photochemical smog reactions, *160<sup>th</sup> National meeting of the American Chemical Society, Chicago II*, Sep 14-18, 1970.
- Streets, D. G., und S. T. Waldhoff, Present and future emissions of air pollutants in China: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and CO, *Atmos. Environment*, 34, 363-374, 2000.
- Streets, D. G.; T. C. Bond, G. R. Carmichael, S. D. Fernandes, Q. Fu, D. He, Z. Klimont, S. M. Nelson, N. Y. Tsai, M. Q. Wang, J.-H. Woo, K. F. Yarber, An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, *J. Geophys. Res.*, Vol. 108, (D21), 8809 10.1029/2002JD003093, 2003.
- Stohl, A., H. Huntrieser, A. Richter, S. Beirle, O. Cooper, S. Eckhardt, C. Forster, P. James, N. Spichtinger, M. Wenig, T. Wagner, J. Burrows und U. Platt, Rapid intercontinental air pollution transport associated with a meteorological bomb, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 969-985, 2003.
- Strutt, J. W. (Lord Rayleigh), On the light from the sky, its polarisation and colour, *Phil. Mag.*, 41, 107-120, 274-279, 1871.
- Toon, O. B., P. Hamill, R. P. Turco und J. Pinto, Condensation of HNO<sub>3</sub> and HCl in the winter polar stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 13, 1284-1287, 1986.
- Tuck, A. F., Production of nitrogen oxides by lightning discharges, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 102, 749-755, 1976.
- Tuinder, O. N. E., R. de Winter-Sorkina und P. J. H. Builtjes, Retrieval methods of effective cloud cover from the GOME instrument: an intercomparison, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 255-273, 2004.
- Umweltbundesamt, Hintergrundinformation Sommersmog, 2004.
- US Standard Atmosphere Supplements, 1977, US Govt. Print. Off., Washington, D. C., 1976.
- Velders, G. J. M., C. Granier, R. W. Portmann, K. Pfeilsticker, M. Wenig, T. Wagner, U. Platt, A. Richter und J. P. Burrows, Global Tropospheric NO<sub>2</sub> Column distribution: Comparing three-dimensional model calculations with GOME measurements, *J. Geophys. Res.*, 106, 12643-12660, 2001.
- Vestreng, V.: *EMEP/MSC-W Technical report, Review and Revision, Emission data reported to 15 CLRTAP, MSC-W Status Report 2003*, EMEP/MSC-W Note ½003. ISSN 0804-2446, 2003.
- Voigt, C., J. Schreiner, A. Kohlmann, K. Mauersberger, T. Deshler, C. Kröger, J. Rosen, N. Larsen, A. Adriani, G. Di Donfrancesco, F. Cairo, J. Orvaldez und H. Orvaldez, C. David und S. Bekki, Balloon-borne Measurements of Chemical, Physical, and Optical Properties of Polar Stratospheric Clouds. Part III: Particles at Temperatures near T<sub>NAT</sub>. *SOLVE-THESEO 2000 science meeting* Palermo, Italy, September 2000a.
- Voigt, C., J. Schreiner, A. Kohlmann, P. Zink, K. Mauersberger, N. Larsen, T. Deshler, C. Kröger, J. Rosen, A. Adriani, F. Cairo, G. Di Donfrancesco, M. Viterbini, J. Ovarlez, H. Ovarlez, Ch. David, A. Dörnbrack, Nitric acid trihydrate (NAT) in polar stratospheric clouds, *Science*, 290, 1756-1758, 2000b.
- Voltaire, *Candide ou l'Optimisme*, Genf, 1759, Deutsch: *Candide oder der Optimimus*, Übersetzt.: Stephan Hermlin, Verlag C. H. Beck, München, 1989.
- Vountas, M., V. V. Rozanov und J. P. Burrows, Ring effect: Impact of rotational Raman scattering on radiative transfer in earth's atmosphere, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, 60, 943-961, 1998.
- Wagner, T., *Satellite Observations of Atmospheric Halogen Oxides*, Mensch & Buch Verlag, Berlin, 1999.
- Wagner, T., F. Wittrock, A. Richter, M. Wenig, J. P. Burrows und U. Platt, Continuous monitoring of the high and persistent chlorine activation during the Arctic winter 1999/2000 by the GOME instrument on ERS-2, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2001JD000466, 2002.
- Wayne, R. P., I. Barnes, P. Biggs, J. P. Burrows, C. E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. le Bras, G. K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli und H. Sidebottom, The nitrate radical: Physics, chemistry and the atmosphere, *Air Pollution Report no.31*, Commission of the European Community, 1990 und *Atmos. Environ.* 25A, 1-256, 1991.
- Wayne, R. P., *Chemistry of Atmospheres*, Oxford Science Publications, 2000.
- Weber, M., J.P. Burrows und R.P. Cebula, 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., K.-U. Eichmann, F. Wittrock, K. Bramstedt, L. Hild, A. Richter, J. P. Burrows und R. Müller, The cold Arctic winter 1995/96 as observed by the Global Ozone Monitoring Experiment GOME and HALOE: Tropospheric wave activity and chemical ozone loss, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 128, 1293-1320, 2002.
- Wenig, M., *Lang-Zeit Satellitenmessungen globaler troposphärischer Spurengasverteilungen und Quellstärken. - Algorithmenentwicklung und Datenanalyse -*, Dissertation, Heidelberg, 2001
- Wenig M., N. Spichtinger, A. Stohl, G. Held, S. Beirle, T. Wagner, B. Jähne und U. Platt, Intercontinental transport of nitrogen oxide pollution plumes, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 387-393, 2003.
- Wenig M., S. Kühl, S. Beirle, E. Bucsela, B. Jähne, U. Platt, J. Gleason und T. Wagner, Retrieval and Analysis of Stratospheric NO<sub>2</sub> from GOME, *J. Geophys. Res.*, 109, D04315, doi:10.1029/2003JD003652, 2004.
- Wittgenstein, L., *Logisch-Philosophische Abhandlung Tractatus - Logico - Philosophicus*, Suhrkamp Verlag, Berlin, 1922.
- World Meteorological Organization (WMO), Global Research and Monitoring Report, Report 16, Geneva, 1995.
- World Meteorological Organization (WMO), Environmental effects of ozone depletion - executive summary, 1996.
- World Meteorological Organization (WMO), Environmental effects of ozone depletion - interim summary, 1997.
- World Meteorological Organization (WMO), Scientific assessment of ozone depletion, report 44, Geneva, 1998.
- World Meteorological Organization (WMO), Executive summary, march 1999.
- Zeldovich, Y. A., The oxidation of nitrogen in combustion and explosions, *Acta Physicochimica USSR*, 21, 577-628, 1946.
- Zeldovitch, Y. B. und Y. P. Raizer; *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, Academic Press, San Diego, California, 1966.
- Zhao, J. & Gallagher, K. S., Clean Vehicle Development in China, *The Sinosphere Journal*, 6, <http://www.chinaenvironment.net/sino>, 2003.



*Zum Schluss möchte ich allen jenen meinen aufrichtigen Dank aussprechen, die seinerzeit dazu beitrugen, mein Leben zu dem Kunstwerk zu formen, welches es zweifelsohne geworden ist.*

*Tove Jansson, 1950*

## Danksagungen

Der Erfolg hat immer viele Mütter und Väter. So sind am Gelingen dieser Arbeit viele Menschen auf höchst unterschiedliche Art beteiligt.

Die einen gaben mir auf dem langen Weg die nötige Frohnatur, um die allfälligen Frustrationen zu überstehen, und teilten, was mindestens ebenso schwierig ist, die Momente des Glücks, wenn wieder eine Hürde genommen war

Andere wieder unterstützten mich materiell. Zwar pflegte mein Vater zu sagen: *Das ist ja nur Geld* und in Matthäus 4,4 findet sich das Zitat Mose: *Der Mensch lebt nicht vom Brot allein*. Gleichwohl geht auch diese Kunst nach dem Brot, weshalb diese Form der Hilfe nicht überschätzt werden kann.

Und dann die Menschen, die mir das intellektuelle Rüstzeug gaben, um auf dieser Queste zu bestehen. Ohne sie wäre ich an so manchem Drachen gescheitert und an so manchem Wächter nicht vorbei gekommen.

Das Institut für Umweltphysik, vertreten durch Prof. Dr. John Burrows, hat mir durch die Themenstellung und die Projektmittel sowie durch die geistigen und materiellen Ressourcen die Aufführung der Arbeiten ermöglicht, die in dieser Schrift zusammen gefasst sind.

Deshalb danke ich besonders

- Meinen Eltern Herbert und Lisa Nüß,
- Meiner Familie Ruth, David, Miriam und Rasmus Nüß,
- Meinen Lehrern Margret Drögemüller, Wolfgang Fester, Horst Förster, Wilfried König, Helge Kränz, Thisbe Lindhorst, Ernst-Adolf Martischewsky, Bernd Meyer, Herrn Riske und Andreas Voll,
- Den Mitgliedern des Instituts für Umweltphysik, namentlich John Burrows, Andreas Richter, Oluyemi Afe, Marco Bruns, Sixten Fietkau, Andreas Heckel, Thomas Medeke, Annette Ladstätter-Weißmeyer, Lars Reichert, Hilke Oetjen, Alexei Rozanov, Vladimir Rozanov, Marco Scharringhausen, Bernd Sierk, Ping Wang, und Folkart Wittrock,
- Den Mitstreitern im POET-Projekt, besonders Claire Granier, Martin Schultz und Ulrike Niemeier, Max Planck Institut für Meteorologie, Hamburg, für die Bereitstellung der MOZART-Daten, Jean-François Müller, Belgisch Instituut voor Ruimte-Aëronomie für die Bereitstellung der IMAGES-Daten, Nick Savage, University of Cambridge, UK, für die Überlassung der TOMCAT-Daten, Martyn Chipperfield, University of Leeds, UK, für die SLIMCAT-Daten,

- Jos Olivier, Rijksinstituut voor Volksgezondheit en Milieu, NL, für die Emissiondatenbank EDGAR 3.2,
- Robert Koelemeijer, Rijksinstituut voor Volksgezondheit en Milieu, NL, vormals Nationaal instituut voor ruimteonderzoek (SRON), für die Datenbank der Lambert-äquivalenten Oberflächenreflektivität der Erde,
- Sandy Ballard, Sandia National Laboratories Albuquerque, USA, für die netCDF-Software.

Allen anderen hervorragenden Menschen, denen ich im Leben begegnet bin und die ich hier zu erwähnen vergessen habe, mögen sich durch die Worte von Tove Jansson getröstet fühlen.

Der größte Teil der Arbeit wurde im Rahmen des POET-Projekts durchgeführt, das auch durch Gelder der Universität Bremen und der EU unter der Kontraktnummer EVK2-CT-1999-00011 gefördert wurde. Ich möchte mich bei den Mittelgebern und den Organisatoren des Projektes für diese sehr wesentliche Unterstützung bedanken.