

Universität Bremen
Institut für Umweltphysik

Untersuchung des troposphärischen BrO aus MAX-DOAS-Messungen in Ny-Ålesund

Masterarbeit

Eingereicht von: Pascal Wintjen
Erstprüfer: Prof. Dr. John P. Burrows
Zweitprüfer: Dr. Annette Ladstätter-Weißmayer
Betreuer: Dr. F. Wittrock
Abgabe: 10.01.2017

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	8
2. Die polare Atmosphäre	12
2.1. Dynamik	13
2.1.1. Dynamik der Troposphäre	14
2.1.2. Dynamik der Stratosphäre	19
2.2. Chemie	20
2.2.1. Ozonchemie der Stratosphäre	21
2.2.2. Bromchemie der Troposphäre	28
3. Die DOAS-Methode	41
3.1. Theorie	41
4. Beschreibung der verwendeten Messgeräte	44
4.1. Boden(in-situ)	45
4.1.1. MAX-DOAS	45
4.1.2. O ₃ -Sonden(Ballons)	52
4.1.3. Wetter-/Strahlungsdaten von Ny-Ålesund	53
4.2. Satelliteninstrumente	56
5. Strahlungstransport	58
5.1. SCIATRAN	59
5.2. BREmian Advanced MAX-DOAS Retrieval Algorithm (BREAM)	59
5.2.1. Aerosole und Sauerstofftetraoxid (O ₄)	61
5.2.2. Berücksichtigung der Aerosole in SCIATRAN	63
6. Ergebnisse und Diskussion	65
6.1. Mittleres troposphärisches BrO und der Tagesgang des BrO	65
6.2. Klassifizierung troposphärischer BrO-Events	70
6.3. Berechnung von BrO-Profilen unter Anwendung von BREAM mit und ohne Aerosole	76
6.4. Vergleich des BrO-Messungen von GOME-2A	79
6.5. Vergleich mit meteorologischen und strahlungsspezifischen Daten der BSRN-Station	83
6.5.1. BrO-Event bei stabilen Schichtung	94
6.5.2. BrO-Event bei einer instabilen Schichtung	95
6.6. Vergleich mit O ₃ -Sonden	101
6.7. Trajektorien und Meereis	110
7. Zusammenfassung und Ausblick	117
8. Danksagung	120
A. Anhang	121
B. Literaturverzeichnis	127

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Temperatur und Druckprofil der Atmosphäre über Ny-Ålesund	12
2.2.	Großräumiges Zirkulationsmuster der nördlichen Hemisphäre	14
2.3.	Entstehung eines Zyklons in den mittleren Breiten	16
2.4.	Förderbandmodell der Kalt- und Warmluftbewegung in einem Zyklon	18
2.5.	Satellitenbild eines Polartiefs	19
2.6.	O ₃ -Verteilung der Troposphäre und Stratosphäre durch die Brewer-Dobson-Zirkulation	22
2.7.	Zusammenhang zwischen PSCs, Radikalchemie und Ozonloch	27
2.8.	Monatsmittel der VC des BrO der Arktis für die Monate März, April und Mai . .	29
2.9.	Reaktionsschema einer BEE	31
2.10.	BrO-Chemie der Arktis mit Wechselwirkungen zu anderen chemischen Verbindungen	32
2.11.	Für Informationen siehe Abb. 2.13	37
2.12.	Für Informationen siehe Abb. 2.13	38
2.13.	Troposphärisches BrO von GOME-2 vom 11.04.2009 bis 13.04.2009 mit Bildern zu Wolkenformationen	38
4.1.	Schematische Skizze des MAX-DOAS-Spektrometers	47
4.2.	Altes MAX-DOAS-Teleskop ohne Schwenk-Neige-Kopf	47
4.3.	Unterschied zwischen altem und neuem Teleskop anhand der SC von BrO und O ₃	48
4.4.	Neue MAX-DOAS-Teleskop mit Schwenk-Neige-Kopf	50
4.5.	Lichtweggeometrie der Zenitmessung des MAX-DOAS	51
4.6.	Lichtweggeometrie der Horizontmessungen des MAX-DOAS	51
4.8.	Schematischer Aufbau einer ECC	52
4.7.	Start einer O ₃ -Sonde in Ny-Ålesund	53
4.9.	Konstruktion mit Messgeräten zur Messung verschiedener Strahlungsarten	55
4.10.	Meteorologischer Turm der BSRN-Station in Ny-Ålesund	55
5.1.	Schematische Darstellung von BREAM	61
6.1.	Fitresultate eines BrO-Fits von NLIN eines BrO-Events	66
6.2.	Tagesmittelwerte der BrO-SC von 2007 bis 2016	67
6.3.	Mittlerer Tagesgang der BrO-SC für die Frühjahrsmonate der Jahre 2010 bis 2016	69
6.4.	BrO-Event vom 19.04.2012	71
6.5.	BrO-Event vom 11.03.2013	72
6.6.	Tagesmittelwerte der BrO-SC von 2007 bis 2016 mit markierten BrO-Events	75
6.7.	Von BREAM berechnetes VMR und VC vom 01.04.2012 mit und ohne Berücksichtigung von Aerosolen	78
6.8.	Von BREAM berechnete O ₄ -Standardabweichungen und Korrelationen vom 01.04.2012 unter Berücksichtigung von Aerosolen	79
6.9.	BrO-VC von MAX-DOAS und BRO-VC von GOME-2A von 2007 bis 2016	81
6.10.	Korrelationsplot der BrO-VC von MAX-DOAS und von GOME-2A	82
6.11.	Tagesmittelwerte meteorologischer Parameter und mittleres BrO-VMR für das Frühjahr 2016	84
6.12.	Für Informationen siehe Abb. 6.13	87
6.13.	Korrelationsplots von Windgeschwindigkeit, Druck und Temperatur für die BrO- Events	88
6.14.	BrO-VMR der BrO-Events in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel	93
6.15.	BrO-VMR und meteorologische Daten mit Bild zur Wolkensituation vom 17.03.2016	94
6.16.	BrO-VMR und meteorologische Daten mit Bild zur Wolkensituation vom 27.05.2012	96
6.17.	BrO-VMR und meteorologische Daten mit Bild zur Wolkensituation vom 28.05.2012	97
6.18.	Videobild der Kamera des MAX-DOAS vom 27.05.2012	99
6.19.	Bild zur Wolkensituation vom 11.04.2009	99
6.20.	Vertikales Profil des O ₃ einer Ozonsonde und BrO von MAX-DOAS vom 21.05.2014	102
6.21.	BrO-VMR und meteorologische Daten für den 21.05.2014	104
6.22.	Vertikales Profil des O ₃ einer Ozonsonde und BrO von MAX-DOAS vom 14.05.2014	105
6.23.	Zeitreihe des O ₃ aus Ozonsonden und des BrO aus MAX-DOAS	106

6.24. Korrelationsplot des O ₃ aus Ozonsonden und des BrO aus MAX-DOAS	106
6.25. Korrelationsplots von den Mittelwerten der Windgeschwindigkeit, Temperatur und des O ₃ der Sonden und des BrO	109
6.26. Rückwärtstrajektorien, Meerkonzentration und Meereisdicke vom 06.04.2013	112
6.27. BrO-VMR und meteorologische Daten mit Bild zur Wolkensituation vom 06.04.2013	113
6.28. Rückwärtstrajektorien, Meerkonzentration und Meereisdicke vom 24.03.2013	114
6.29. BrO-VMR und meteorologische Daten mit Bild zur Wolkensituation vom 24.03.2013	115
A.1. Satellitenbild von Ny-Ålesund mit eingezeichneten Blickrichtungen des MAX-DOAS	122
A.2. Position des MAX-DOAS, des meteorologischen Turms und des Starthauses der Ozonsonden	122
A.3. BrO und meteorologische Daten für den 09.04.2011	125
A.4. SC von BrO und Satellitenbild der Wolkensituation vom 27.05.2012	126
A.5. Satellitenbilder der Wolkensituation vom 28.05.2012	126

Abstract

Bromonoxid (BrO) ist ein Spurengas in der Atmosphäre, welches den Abbau von stratosphärischem und troposphärischem Ozon O_3 bewirken kann. Die Zerstörung des stratosphärischen O_3 durch Halogene, insbesondere Chlor (Cl) und Brom (Br), ist weitestgehend verstanden. Dagegen sorgten die in den 1980er Jahren, vor allem im Frühjahr, entdeckten niedrigen troposphärischen O_3 -Konzentrationen für Verwunderung. In den 1990er Jahren konnte ein autokatalytischer Reaktionszyklus ausgemacht werden, der die Freisetzung von Br_2 über Meereis beschreibt, das mit einer Salzsole oder Schnee bedeckt sein kann. Früh wurde erkannt, dass die Meteorologie eine entscheidende Rolle bei der troposphärischen BrO-Bildung einnimmt. Jedoch ist aktueller Gegenstand der Forschung, welche Quellen für das BrO in Frage kommen und welche meteorologischen Bedingungen bzw. Situationen für die BrO-Bildung günstig sind. Daher werden in dieser Masterarbeit die BrO-Messungen des MAX-DOAS (Multi AXis-DOAS)-Instruments, stationiert in Ny-Ålesund, mittels der DOAS (Differential Absorption Spectroscopy)-Methode ausgewertet, um lichtwegabhängige schräge Säulen (SC) des BrO zu erhalten. Beschränkt wird sich hierbei auf die Monate März bis Mai der Jahre 2002 bis 2016. Anhand dieser Messdaten werden Tage mit erhöhten troposphärischen BrO SCs selektiert und mittels des Modells BREAM (BREmian Advanced MAX-DOAS Retrieval Algorithm) ausgewertet, um vertikale Säulen (VC) und Volumenmischungsverhältnisse (VMR) des BrO zu ermitteln. Für die Jahre 2002 bis 2009 wurde die geometrische Approximation zur Bestimmung der VMR verwendet.

Insgesamt wurden etwa 300 Tage mit erhöhten troposphärischen BrO SCs, sogenannte BrO-Events, entdeckt. Die mittleren schrägen Säulen der entdeckten BrO-Events stimmten mit in den Frühjahrsmonaten vorhandenen hohen troposphärischen BrO-Werten überein. Diese Beobachtung wurde durch andere Studien bestätigt. Typischerweise lag die mittlere schräge Säule der BrO-Events im Bereich von 0.5 bis $3 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm². Der mittlere Tagesgang der BrO-SC der Frühjahrsmonate wurde hauptsächlich durch die BrO-Events geprägt, falls viele BrO-Events vorlagen. Hohe SC-Werte ließen sich unter allen im jeweiligen Monat möglichen Sonnenzenitwinkeln beobachten. Lagen hingegen keine BrO-Events oder BrO-Events mit SC-Werten unterhalb $1 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² vor, war der Tagesgang des untersuchten Monats durch das stratosphärische BrO beeinflusst.

Es wurde ein Kriterium zur Abschätzung der Aerosol- und Wolkensituation verwendet um Tage auszusortieren, an denen schlechte Sichtverhältnisse vorlagen. Für die nicht betroffenen Tage werden Vergleiche zu Satellitendaten, zu meteorologischen Daten und zu Ozonsonden durchgeführt. Es konnte geschlossen werden, dass die troposphärischen BrO-Events nicht an jedem Tag im Frühjahr vorliegen und spezielle Bedingungen gegeben sein müssen, damit sie registriert werden können. Mit BREAM und mittels der geometrischen Approximation wurden VCs und VMRs des BrO berechnet. Die VMR in einer bodennahen Schicht lag in den meisten Fällen über 4 ppt. Werte über 10 bis 15 ppt wurden ebenfalls erreicht. Die VC-Werte der meisten BrO-Events waren im Bereich von 1 bis $2 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm².

Die von BREAM ausgewerteten VCs wurden mit den troposphärischen VCs von GOME-2A für die Frühjahrsmonate der Jahre 2007 bis 2016 verglichen. Für den genannten Zeitraum ergab sich eine Korrelation von 0.41. Für die Frühjahrsmonate der Jahre 2010 bis 2016 wurde eine Korrelation von 0.56 ermittelt. Markant war der Offset, der zwischen den MAX-DOAS-VC und den VC von GOME-2A lag. Dieser war für nahezu alle Tage des untersuchten Zeitraums gegeben.

Die VMR des BrO wurde mit den meteorologischen Daten und Strahlungsdaten der BSRN (Baseline Surface Radiation Network)-Station in Ny-Ålesund verglichen, um Zusammenhänge zum BrO herauszufinden. Es konnte gezeigt werden, dass hohe BrO-Werte sowohl unter stabilen als auch unter instabilen Wetterbedingungen auftreten. Eine stabile Wetterlage zeichnet sich durch niedrige bis moderate Windgeschwindigkeiten (weniger als 7 m/s), sehr niedrige Temperaturen (unter -15°C) und hohen atmosphärischen Druck in Bodennähe aus. Eine instabile Wetterlage hingegen wird mit hohen Windgeschwindigkeiten (mehr als 8 m/s), moderat niedrigen bis niedrigen Tempe-

raturen (um -10°C , niedriger als -5°C) und niedrigem Druck (980 bis 1000 hPa) verbunden. Stabile Wetterverhältnisse lagen in Ny-Ålesund häufiger vor als instabile Wetterverhältnisse. Es wurden Korrelationen zu den Wetterlagen und zu den einzelnen Parametern Windgeschwindigkeit, Temperatur und Druck bestimmt. Es zeigte sich, dass das BrO zu niedrigen Windgeschwindigkeiten und hohem Druck eine sehr niedrige Korrelation aufweist. Zu den Temperaturen einer stabilen Wetterlage zeigte das BrO eine Korrelation von -0.49 . Die Korrelation zu sehr niedrigen Temperaturen war ebenfalls negativ. Zu den Windgeschwindigkeiten einer instabilen Schichtung wies das BrO eine Korrelation 0.35 auf und zu den Druckwerten einer instabilen Schichtung ergab sich eine Korrelation von -0.50 . Die Korrelation des BrO zu hohen Windgeschwindigkeiten betrug 0.31 und zu niedrigem Druck resultierte eine Korrelation von -0.37 . Korrelationen zwischen BrO und weiteren meteorologischen und Strahlungsparametern waren unter Berücksichtigung aller Wetterbedingungen niedriger als $\pm 20\%$, woraus sich keine begründete Aussage über einen Zusammenhang treffen ließ.

Es wurde ein Vergleich gegen Vertikalprofile des O_3 durchgeführt, die von ballongetragenen Ozonsonden gemessen werden. Für den Vergleich zum BrO wurden Daten aus O_3 -Sonden für die Frühjahrsmonate der Jahre 2002 bis 2016 berücksichtigt. Es wurden nur Tage berücksichtigt, die innerhalb einer bodennahen Schicht bis 1000 m Höhe O_3 -Werte unterhalb von 0.028 ppm zeigten. Fast jedem selektierten ODE (*Ozone Depletion Event*) konnte eine erhöhte BrO-VMR zugeordnet werden. O_3 -Abbau lag sowohl unter einer stabilen als auch unter einer instabilen Schichtung bzw. Wetterlage vor. Es dominierte in Ny-Ålesund partieller O_3 -Abbau mit Konzentrationen unter 0.028 ppm. Partiemer O_3 -Abbau ließ sich an 28 Tagen von insgesamt 303 Tagen feststellen, an denen eine Ozonsonde gestartet wurde. An 11 Tagen wurde jedoch O_3 unter 0.010 ppm registriert. Normalerweise sind die O_3 -Werte unter 1000 m Höhe zwischen 0.030 und 0.050 ppm. Damit ließ sich ein O_3 -Abbau durch die Anwesenheit von BrO nachweisen. Für die Frühjahrsmonate der Jahre 2010 bis 2016 wurde zwischen dem O_3 des untersten Kilometers und dem BrO eine Korrelation von -0.65 nachgewiesen. Typischerweise reichte die vertikale Ausdehnung des O_3 -Abbaus bis etwa 1 km. Maximal waren Höhen von 2 km erreichbar.

Mit HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model), einem von NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) Air Research Laboratory (ARL) entwickelten Modell, wurden Rückwärtstrajektorien der Luftmassen an verschiedenen Tagen ermittelt. Die Trajektorien wurden mit Karten zur Meereiskonzentration und Meereisdicke verglichen. Die Daten zur Meereisdicke stammen vom Satellit SMOS (Soil Moisture and Ocean Salinity Mission) und die Daten zur Meereiskonzentration von den Satelliteninstrumenten AMSR-E (Advanced Microwave Scanning Radiometer-EOS) und AMSR-2 (Advanced Microwave Scanning Radiometer-2). Hierdurch konnten verschiedene Ursprungsregionen des BrO ausgemacht werden. Die Ursprungsregionen zeigten hohe Meereiskonzentrationen und wiesen stellenweise dünnes, junges Meereis mit einer Dicke unter 1 m auf. Ursprungsregionen waren unter anderem die Queen-Elizabeth-Inseln, die Baffin Bay, die Kara-See und die Laptev-See. Im Zuge der Trajektorienanalyse wurde festgestellt, dass die arktische Oszillation Einfluss auf die Bildung des BrO durch Veränderung der meteorologischen Bedingungen nimmt.

Somit ließ sich zeigen, dass meteorologische Parameter wie Windgeschwindigkeit und Temperatur entscheidende Faktoren für das Auftreten und die Intensität von BrO-Events sind. Des Weiteren wurde gezeigt, dass das BrO aus Regionen stammt, die von Meereis bedeckt sind. Die Ursprungsregionen des BrO zeigten Meereis mit geringer Dicke. Aufgrund der geringen Dicke ist es möglich, dass es sich hierbei um saisonales Meereis handelt. Diese Ergebnisse stimmen mit vorherigen Studien überein. Meereis und Meteorologie hängen von der zukünftigen Entwicklung des globalen Klimas ab. Veränderungen des globalen Klimas können großräumige Zirkulationsmuster wie die arktische Oszillation und damit die lokale Meteorologie beeinflussen. Folglich ist Häufigkeit und Intensität der BrO-Events von der globalen Entwicklung des Klimas gesteuert.

Erstmals wurden im Zuge dieser Arbeit BrO-Messungen über einen sehr langen Zeitraum von

14 Jahren untersucht. In meisten Fällen beschränken sich schon publizierten Studien auf wenige BrO-Events. Eine systematische Auswertung der BrO-Messungen der Station Ny-Ålesund wurde in einem größerem Umfang ebenfalls noch nicht durchgeführt. Daher wurden bisher auch noch keine Vergleiche in größerem Rahmen zur Meteorologie, zu Satellitendaten und Ozonsonden durchgeführt.

1. Einleitung

Halogene wie Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br) und Iod (I) treten in der Atmosphäre zumeist in Form von halogenierten Verbindungen auf. Trotz ihrer geringen Konzentrationen nehmen sie großen Einfluss auf die Chemie der Stratosphäre und der Troposphäre, insbesondere auf das Ozon (O_3). O_3 ist ein farbloses, geruchsloses Gas, das hauptsächlich in der Stratosphäre und in der Troposphäre vorkommt. In der Stratosphäre ist das meiste O_3 vorhanden und zeigt in etwa 20 km Höhe [Seinfeld and Pandis, 2006] die höchsten Konzentrationen. Diese Schicht hoher O_3 -Werte, mit maximalen Werten über den Polen, wird Ozonschicht genannt. O_3 absorbiert vor allem kurzwellige UV-Strahlung, welche ohne die schützende Ozonschicht nahezu ungehindert die Erdoberfläche erreichen würde und für lebende Organismen durch Hervorrufen von Zellmutationen gefährlich und tödlich ist. O_3 kommt in geringeren Mengen in der Troposphäre vor. Es wird aber nicht direkt emittiert, sondern hauptsächlich durch die photolytische Spaltung von Stickoxiden (NO_x), Methan (CH_4), usw. Beispielsweise wird in dicht besiedelten Gebieten aufgrund anthropogener Emissionen von NO_x , CH_4 , usw. ... regelmäßig Ozonalarm ausgelöst. Häufig wird in diesem Zusammenhang von (photochemischen) Smog gesprochen. O_3 in der Troposphäre ist für lebende Organismen gefährlich, da es die Nervenzellen angreift. O_3 absorbiert und emittiert langwellige Infrarotstrahlung, wodurch es als Treibhausgas wirkt und zur globalen Klimaveränderung beiträgt. Deswegen ist es wichtig die O_3 -Konzentrationen zu messen und entsprechende Bildungs- und Abbauprozesse zu kennen. Halogene reagieren mit O_3 und tragen damit zur Zerstörung der Ozonschicht bei, wodurch es möglich ist, durch Messungen von Halogenoxiden wie BrO, Chlormonoxid (ClO), Iodmonoxid (IO) Rückschlüsse auf die O_3 -Konzentrationen zu ziehen. Halogene gelangen in Form halogener Verbindungen in die Atmosphäre und können durch Sonnenlicht gespalten werden. Besonders in der Arktis und Antarktis ist der Einfluss der Halogene auf das O_3 messbar.

So wurde in den 1980-Jahren festgestellt, dass halogenierte Kohlenstoffwasserstoffverbindungen wie die FCKWs (Fluorchlorkohlenwasserstoffe) oder nur zum Teil halogenierte FCKW (H-FCKW) verantwortlich sind für den rapiden O_3 -Verlust in der polaren Stratosphäre der Antarktis und Arktis [Molina and Rowland, 1974]. Die FCKWs sind anthropogenen Ursprungs und deren Einsatz wurde durch das Montreal-Protokoll (1980) international reguliert und über die Jahre reduziert. Der massive Einsatz der FCKWs und H-FCKWs führte zum Entstehen des Ozon-Lochs, welches äußerst niedrige O_3 -Konzentrationen in der polaren Stratosphäre beschreibt. Das Ozon-Loch ist immer in den Frühjahrsmonaten zu beobachten. Dabei werden Halogenverbindungen durch das Sonnenlicht photolytisch gespalten und freie hochreaktive Radikale entstehen. Diese greifen das Ozon an und bilden Sauerstoff (O_2) und Halogenoxide. Die Halogenoxide wiederum können rekombinieren, um die Reaktion zu beenden, oder zu freien Radikalen reduziert werden [Wallace and Hobbs, 2006, Seinfeld and Pandis, 2006].

Ebenso wurde in den 1980er neben dem stratosphärischen O_3 -Abbau zur Überraschung auch ein O_3 -Verlust in der Grenzschicht festgestellt. So wurden in Barrow, Alaska [Oltmans, 1981, Oltmans and Komhyr, 1986] und Alert, Kanada [Bottenheim et al., 1986, Barrie et al., 1989], in den Frühjahrsmonaten niedrige O_3 -Konzentrationen unter 10 nmol/mol gemessen [Oltmans, 1981, Barrie et al., 1988]. Situationen mit starkem O_3 -Abbau wurden auch in der Antarktis entdeckt [Kreher et al., 1996, 1997, Wessel et al., 1998]. Solche Ereignisse werden "Ozone depletion Events" (ODE) genannt. Später stellte sich heraus, dass die ODEs natürlichen Ursprungs sind, ein saisonales Verhalten zeigen, und dass Halogene die Verursacher sind [Simpson et al., 2007b] und vor allem in den Monaten März bis Mai [Tarasick and Bottenheim, 2002, Bottenheim and Chan, 2006, Simpson et al., 2007b] in der Arktis bzw. August bis Oktober [Kreher et al., 1997, Frieß et al., 2004, Jones et al., 2006] in der Antarktis auftreten.

So wurde beispielsweise per Satellit [Wagner and Platt, 1998, 1999] festgestellt, dass im Frühjahr ausgedehnte BrO-Wolken in der Arktis bzw. Antarktis über Meereis [Chance, 1998, Richter et al., 1998a,b] zu beobachten sind. Hohe BrO-Konzentration, die per Satellit beobachtet wurden, konn-

ten mit geringen O₃-Konzentrationen, die mittels Bodenmessungen ermittelt wurden, korreliert werden [Wagner et al., 2001]. Per Satellit ließ sich auch herausfinden, dass erhöhte BrO-Werte in der Grenzschicht regelmäßig im Frühjahr auftreten [Wagner et al., 2001, Richter et al., 2002], was auf einen natürlichen Prozess schließen lässt, und eine erhöhte Korrelation speziell zu einjährigem Meereis besteht [Wagner et al., 2001].

Es konnte ein autokatalytischer heterogener Reaktionszyklus identifiziert werden mit Br/BrO-Radikalen [Barrie et al., 1988, Fan and Jacob, 1992, Hausmann and Platt, 1994]. Hohe auftretende BrO-Säulen hervorgerufen durch diesen Reaktionszyklus werden auch als “Bromine Explosion Event” (BEE) bezeichnet [Barrie and Platt, 1997, Lehrer et al., 1997, Platt and Lehrer, 1997]. Im Gegensatz zum ClO, das in der Stratosphäre den größten Anteil am O₃-Abbau einnimmt [Yung et al., 1980, McElroy et al., 1999, Seinfeld and Pandis, 2006], ist das BrO das Halogenoxid, welches maßgeblich für den O₃-Abbau in der polaren Grenzschicht verantwortlich ist [Barrie et al., 1994, Hausmann and Platt, 1994].

Br₂ gelangt in die polare Troposphäre hauptsächlich durch ein Zusammenspiel verschiedener Komponenten wie junges Meereis [Frieß et al., 2004, Simpson et al., 2007a], das mit Meersalz angereichert ist, Meersalz als Aerosol [Vogt et al., 1996], Frostblumen (*Frost Flowers*, FF) [Kaleschke et al., 2004] oder salzhaltiger aufgewirbelter Schnee [Yang et al., 2008, 2010, Jones et al., 2009], der zuvor auf Meereis lag. Über die Quellen selbst und Involvierung im Reaktionszyklus herrscht noch Uneinigkeit und diese Aspekte sind Gegenstand der aktuellen Forschung [Domine et al., 2005, Roscoe et al., 2011, Obbard et al., 2009, Simpson et al., 2007a]. Der Hauptaugenmerk liegt hierbei auf jungem salzhaltigen Seeis.

Die Dauer und Stärke solcher BEEs hängt von sich kurzfristig ändernden meteorologischen Bedingungen wie Sonneneinstrahlung [Pratt et al., 2013], Windgeschwindigkeiten, Temperatur und Druck, insbesondere dem Auftreten von Tiefdrucksystemen [Jones et al., 2010], ab. Beispielsweise lässt sich zur Zeit keine eindeutige Aussage fällen, ob ein Schwellwert für die Temperatur existiert, unter der der Reaktionszyklus getriggert werden kann [Bottenheim et al., 2002, 2009, Jacobi et al., 2010, Koo et al., 2012]. Sowohl unter niedrigen als auch hohen Windgeschwindigkeiten kann ein O₃-Abbau geschehen [Simpson et al., 2007b, Jones et al., 2009]. Der Transport von BrO-Wolken kann durch Tiefdruckgebiete erfolgen [Begoin et al., 2010, Zhao et al., 2015, Blechschmidt et al., 2016], wodurch sich die Dauer der BEEs stark erhöhen kann und längere Transportwege des BrO möglich sind. So wird es erschwert, die Dauer der BEEs zu quantifizieren und eine genaue Lokalisierung des gemessenen BrO durch Trajektorianalysen vorzunehmen. Um die Zusammenhänge vom BrO zu meteorologischen Bedingungen zu deuten, BEEs und deren Quellen zu identifizieren und Rückschlüsse auf O₃-Messungen zu ermöglichen, sind akkurate Messungen des BrO und meteorologischer Komponenten von Nöten.

Um atmosphärische Spurengase wie BrO zu messen, wird die so genannte differentielle optische Absorptionsspektroskopie (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*, DOAS) verwendet. Mittels spezieller DOAS-Messapparaturen so genannter MAX-DOAS (Multi AXis DOAS)-Geräte werden Messungen von der Erdoberfläche und zum Beispiel von Flugzeugen aus durchgeführt [Hönninger and Platt, 2002, Hönninger et al., 2004a, Platt and Stutz, 2008]. Unter anderem werden DOAS-Messungen seit 1995 in Ny-Ålesund auf Spitzbergen (78.55°N, 11.55°E) [Wittrock et al., 2000] durchgeführt (http://www.iup.uni-bremen.de/doas/groundbased_ny-aalesund.htm). 1998 wurden erste troposphärische BrO-Messungen für eine Blickrichtung durchgeführt und ab 2002 war es möglich, für mehrere Blickrichtungen troposphärische BrO-Messungen durchzuführen. Die Messstation besteht aktuell noch weiter, so dass über einen langen Zeitraum Messdaten untersucht werden können. Die DOAS-Station Ny-Ålesund ist im Messnetzwerk BREDOM (BREmian DOAS Network for Atmospheric Measurements) integriert (http://www.iup.uni-bremen.de/doas/groundbased_data.htm). Durch die geographische Lage der DOAS-Station ist es möglich, vom arktischen Eis transportierte BrO-Wolken zu untersuchen. Um die Richtung dieser BrO-Wolken nachzuvollziehen, bietet es sich an, Trajektorien der Luftmassen zu berechnen und

zu überprüfen, aus welchen Regionen die Luftmassen stammen und inwieweit die Trajektorien Meereis kreuzen.

Zur Erstellung der Trajektorien wird das von NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) Air Research Laboratory (ARL) entwickelte Modell HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model) [Stein et al., 2015, Rolph, 2016] verwendet. Daten zum Meereis wie die Meereiskonzentration [Spreen et al., 2008] und die Meereisdicke [Kaleschke et al., 2012, Tian-Kunze et al., 2014] stammen von Satelliteninstrumenten AMSR-E (Advanced Microwave Scanning Radiometer-EOS) [Jap, 2006] und AMSR-2 (Advanced Microwave Scanning Radiometer-2) [Jap, 2013] bzw. SMOS (Soil Moisture and Ocean Salinity Mission) [Mecklenburg et al., 2012, Kerr et al., 2010]. SMOS wurde von der europäischen Raumfahrtbehörde ESA (European Space Agency) entwickelt und im November 2009 gestartet. AMSR-E befindet sich an Bord des NASA Satelliten AQUA, welcher im Jahr 2002 gestartet wurde, und wurde von der japanischen Luft und Raumfahrtbehörde JAXA (Japan Aerospace Exploration Agency) entwickelt. 2011 brach der Kontakt zum Satelliten ab. AMSR-2 wurde ebenso von JAXA entwickelt und 2012 an Bord des Satelliten GCOM-W1 (Global Change Observation Mission 1st-Water) gestartet.

Um den Einfluss meteorologischer Bedingungen auf die BrO-Messungen zu quantifizieren, werden die Messdaten der BSRN (Baseline Surface Radiation Network) [Hegner et al., 1998, McArthur, 2005, König-Langlo et al., 2013]-Station von Ny-Alesund verwendet (<http://bsrn.awi.de/>). Diese ist nicht allzu weit von der DOAS-Station entfernt und bietet die Möglichkeit, neben meteorologischen Parametern wie Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Druck und Temperatur auch strahlungsspezifische Parameter zu messen [Kupfer et al., 2006], um auch etwaige Änderungen der Strahlungsbilanz, der Temperatur und damit des Klimas zu dokumentieren [Maturilli et al., 2013, 2014]. Somit können Korrelationen zwischen dem BrO, vor allem dem BrO in den unteren Troposphäre, und meteorologischen und strahlungsspezifischen Parametern berechnet werden.

In Ny-Alesund werden an bestimmten Tagen Ozonsonden zum Aufstieg gebracht (<http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/organize/protocols/appendix5/>), um das troposphärische O₃ und das O₃ der unteren Stratosphäre zu messen. Messungen des Ozons, meteorologischer Daten und von Strahlungskomponenten werden vom Alfred-Wegener-Institut (AWI) durchgeführt (<https://www.awi.de/en/expedition/stations/awipev-arctic-research-base.html>). Ozondaten werden an das Messnetzwerk “Network for the Detection of Atmospheric Composition Change” (NDACC) übermittelt (<http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/>). Ein Vergleich mit den BrO-Messungen des MAX-DOAS-Instruments ist daher angebracht, wobei Tage mit einer besonders niedrigen O₃ Konzentration in dem untersten Kilometer von Interesse sind. Des Weiteren lässt sich BrO mittels Satellitenmessungen bestimmen. Gegenwärtig messen die Satelliteninstrumente GOME-2A (Global Ozone Monitoring Experiment) [Callies et al., 2000] und GOME-2B (Global Ozone Monitoring Experiment) unter anderem BrO. GOME-2 ist ein Spektrometer, das sich an Bord des EUMESAT (EUropean Organisation for the Exploitation of MEteorological SATellites) Satelliten MetOp-A/B (Meteorological Operational Satellite) befindet. MetOp-A startete im Jahr 2006. MetOp-B hingegen erst im Jahr 2012.

Um aber das BrO in der Troposphäre oder ein vertikales Profil zu bestimmen, müssen Berechnungen zum Strahlungstransport getätigt werden. Mittels MAX-DOAS-Messungen lässt die schräge Säule bestimmen, die sogenannte “Slant Column” (SC). Diese hängt vom Lichtweg bzw. von der Blickrichtung ab und ist daher nicht direkt geeignet, um BrO-Säulen in bestimmten Höhenschichten zu ermitteln. Eine Spurengassäule, die unabhängig vom Lichtweg ist und die Konzentration eines Gases senkrecht von der Erdoberfläche aus gesehen angibt, nennt sich vertikale Säule (*Vertical Column*, VC). Um nun die SC in die VC umzuwandeln, wird ein Gewichtungsfaktor (Luftmassenfaktor), der sogenannte “Air-Mass Faktor” (AMF) verwendet. Um nun die Profile, die VC des BrO und die BrO-Säulen in Bodennähe zu bestimmen, wird das Modell BREAM (BREmian Advanced MAX-DOAS Retrieval Algorithm) [Wittrock, 2006] verwendet, welches die AMF mittels des Strahlungstransfermodells SCIATRAN [Rozanov et al., 2002, 2005] ausrechnet

(<http://www.iup.uni-bremen.de/sciattran/>), und das vertikale Profil des BrO wiedergibt.

In dieser Arbeit werden troposphärische BrO-Events über Ny-Ålesund untersucht und deren meteorologische und strahlungsspezifische Bedingungen betrachtet, um etwaige Zusammenhänge zu ermitteln. Dazu wird zunächst eine Einführung über die physikalischen und chemischen Prozesse der polaren Atmosphäre gegeben. Es wird der Aufbau der polaren Atmosphäre beschrieben und dazu wird ein Überblick über die dynamischen Prozesse der polaren Troposphäre und Stratosphäre gegeben. Es werden wichtige chemische Reaktionen des stratosphärischen O₃ genannt, die zu dessen Bildung und Abbau führen. Für die troposphärische Chemie wird sich hauptsächlich auf das BrO konzentriert und eine detaillierte Beschreibung zu dessen Quellen, zu meteorologischen Bedingungen, zum O₃-Abbau, usw. gegeben. Im Kapitel 3.1 wird ein kurzer Überblick zur DOAS-Methode gegeben. Es wird beschrieben wie es möglich ist, aus gemessenen Spektren des BrO die SC zu erhalten. Das BrO lässt sich wie schon erwähnt vom Boden aus oder per Satellit bestimmen. Daher wird in Kapitel 4 das MAX-DOAS-Instrument in Ny-Ålesund beschrieben und ein kurzer Überblick zum Satelliteninstrument GOME-2A/B gegeben. Daneben wird aufgezeigt wie die O₃-Daten der O₃-Sonden gewonnen werden. Eine Beschreibung der BSRN-Station folgt und es wird aufgezeigt, welche Parameter an der BSRN-Station gemessen werden. Zum Abschluss des Kapitels werden die Satelliteninstrumente AMSR-E, AMSR-2 und SMOS genannt, welche wichtige Eigenschaften des Meereises messen können. Um die Auswertung zu den Daten der BSRN-Station zu ermöglichen, ist eine Berechnung des vertikalen Profils des BrO von Nöten. Um zu beispielsweise das BrO in Bodennähe zu ermitteln, sind Kenntnisse zum Strahlungstransport essentiell. Hierfür wird in Kapitel 5 ein Überblick zu SCIATRAN gegeben, das theoretische Berechnungen zum Lichtweg gestattet und zu BREAM, welches die gewünschten Berechnungen mit SCIATRAN durchführt. Wolken und Aerosole können den Lichtweg stark beeinflussen. Daher wird in beschrieben, inwieweit es möglich ist, deren Einfluss in BREAM bzw. SCIATRAN zu berücksichtigen.

Im Kapitel 6 werden die Ergebnisse dieser Arbeit gezeigt. Dazu wird zunächst untersucht, in welchem Zeitraum BrO besonders hoch ist und wie der Tagesgang eines Monats aussieht. Für die weitere Analyse ist das troposphärische BrO von Interesse. Es wird beschrieben, wie Tage mit troposphärischem BrO auf Basis der SC ermittelt wurden. Danach wird die Anwendung von BREAM erläutert und es wird untersucht, ob beispielsweise Aerosole einen signifikanten Einfluss auf das BrO haben. Zur Validation wird ein Vergleich der VC der DOAS-Station mit der troposphärischen VC des Satelliten GOME-2A durchgeführt. Danach wird ein Vergleich der meteorologischen und strahlungsspezifischen Daten der BSRN-Station mit dem bodennahen BrO durchgeführt. Insbesondere liegt der Fokus auf den meteorologischen Bedingungen. Es werden unter anderem Korrelationen der BrO-Events mit den meteorologischen Parametern berechnet. Dazu werden die meteorologischen Bedingungen einiger BrO-Events anhand von Beispielfällen diskutiert. Satellitenbilder von Wolkenformationen dienen als Anschauungsmaterial. Ähnlich wird in dem Abschnitt zu dem O₃-Sonden vorgegangen. Auch hier werden Beispielfälle gezeigt. Es wird gezeigt, wie hoch der O₃-Abbau reicht und an wievielen Tagen ein auffälliger O₃-Verlust vorlag. Zuletzt werden Trajektorien der BrO-Events erstellt und mit Meereisdaten abgeglichen. Es wird versucht, Ursprungsregionen des BrO herauszufinden und ob Kontakt zu Meereis bestanden hat. Zum Abschluss wird eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick gegeben.

2. Die polare Atmosphäre

Im Folgenden wird die polare Atmosphäre der Arktis beschrieben. Vorrangig wird auf die Troposphäre und Stratosphäre eingegangen. Zwei wichtige Parameter zur Klassifizierung der Atmosphäre sind Druck p und Temperatur T . Anhand eines vertikalen Profils der Temperatur lassen sich die verschiedenen Schichten der Atmosphäre unterteilen. Diese unterscheiden sich wie in Abb. 2.1 erkennbar ist durch ihren positiven und negativen Temperaturgradienten. Zwischen Troposphäre und Stratosphäre befindet sich die Tropopause, welche eine Grenzschicht zwischen Stratos- und Troposphäre bildet. Die Tropopause liegt in den Polarregionen bei ungefähr 8 km. Die Tropopause unterliegt aber starken Variationen von Druck und Temperatur und ihre Höhen kann demzufolge sehr unterschiedlich sein. So ist die Tropopausenhöhe über Spitzbergen am niedrigsten im April zwischen 8 und 11 km [Hall et al., 2011]. Weiterhin ist zu sehen, dass der Druck mit zunehmender Höhe nimmt der Druck exponentiell abnimmt. Mit abnehmendem Druck nimmt auch die Dichte der Teilchen ab. Diese exponentielle Druckabnahme lässt sich durch die barometrische Höhenformel beschreiben.

$$p(z) = p_0(z = 0) \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot z\right) \quad (2.1)$$

Mit $p_0(z = 0)$ wird der Druck am Boden bezeichnet, M beschreibt die (mittlere) molare Masse der Luft, g die Schwerebeschleunigung, R die universelle Gaskonstante und z die Höhe. Es ist zu entnehmen, dass p mit niedrigeren T schneller abnimmt. Die Höhenabhängigkeit der Temperatur muss für genauere Betrachtungen berücksichtigt werden. Außerdem ist die molare Masse der Luft von Luftfeuchtigkeit abhängig. Als Approximation ist Gleichung 2.1 hingegen geeignet.

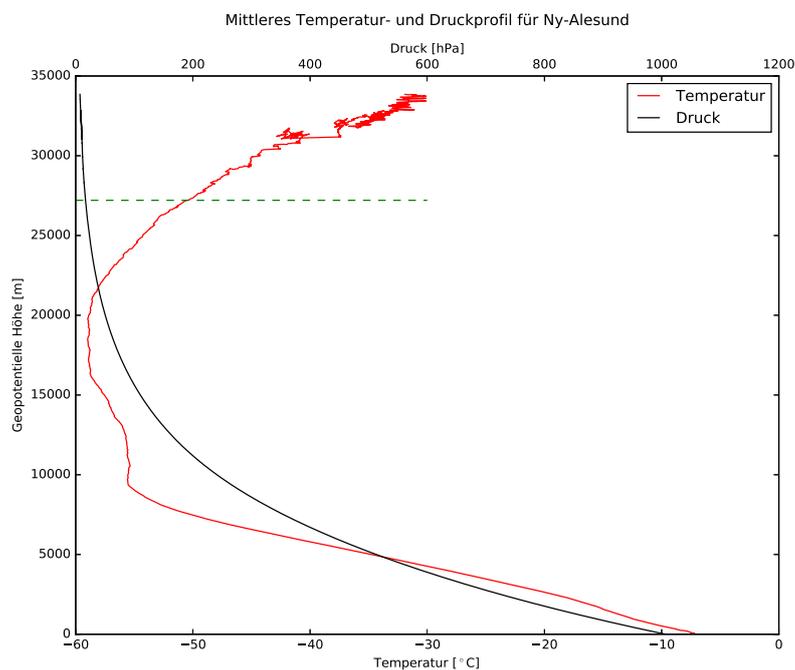


Abb. 2.1: Mittleres Temperatur- und Druckprofil über Ny-Ålesund aus Ozonsondendaten. Für Daten über der gestrichelte Linie standen weniger Werte zur Mittlung zur Verfügung (<ftp://ftp.cpc.ncep.noaa.gov/ndacc/station/nyalsund/ames/o3sonde/>).

Die Schichtung der Troposphäre ist variabel, da sie durch viele Einflüsse geprägt ist. Darunter fallen die Einträge chemischer Verbindungen anthropogener und natürlicher Art. Ein weiteren

Faktor stellt die Meteorologie (Wolken, Niederschlag, Wettersysteme, Fronten ...) da, welche die chemische Zusammensetzung, Strahlungsbilanz, Schichtungsstabilität, usw. verändert. Die Troposphäre besitzt in den Polargebieten eine Ausdehnung von 6-8 km. Die bodennahe Schicht, die sich zumeist von 1 km bis 2 km erstreckt, aber auch nur einige 100 m betragen kann, wird planetare Grenzschicht (*Planetary Boundary Layer*, PBL) genannt. Die Schicht darüber wird als freie Troposphäre bezeichnet. Liegt eine eher labile Schichtung mit ausgeprägter vertikaler Luftmassenbewegung vor, ist die PBL eher höher, bei stabiler Schichtung eher niedriger. Die PBL lässt sich nochmals in verschiedene unterschiedliche Klassen differenzieren. Diese Unterscheidung basiert auf der unterschiedlichen Reibung der einzelnen Schichten. Zur Grenze der PBL nimmt die Windgeschwindigkeit ändern sich Windgeschwindigkeit und Windrichtung in der Regel nur geringfügig, wobei nach Durchschreiten der PBL eine größere Änderung zu sehen ist. Eine Unterscheidung zur freien Troposphäre ist nötig, da Spurenstoffe, die an der Oberfläche emittiert werden, sich zum Großteil in der PBL befinden. Die Grenze der PBL ist zumeist durch eine Temperaturinversion markiert. In Oberflächennähe befinden sich kalte Luftmassen, die durch wärmere Luftmassen überlagert werden. Es liegen also unterschiedliche Temperaturgradienten vor. Je nach Stärke der Temperaturgradienten ist die Schichtung der Luftmassen unterschiedlich stabil. Diese Wetterlage unterbindet den vertikalen Austausch der Spurenstoffe, wodurch in der freien Troposphäre weniger Spurenstoffe und eine geringere Reibung vorherrschen. In der Folge können höhere Windgeschwindigkeiten vorliegen. Erkennbar ist eine Inversionswetterlage beispielsweise an tief hängenden Wolken- oder Nebelfeldern oder Rauchfahnen, die in horizontaler Richtung strömen. Ein in der Meteorologie geläufigeres Mittel zur Beschreibung der Schichtungsstabilität der Troposphäre bzw. Atmosphäre ist die potentielle Temperatur. Die potentielle Temperatur ist eine mit dem Atmosphärendruck gewichtete Temperatur, die ein Luftpaket haben würde, wenn es von einem Druck und Temperaturlevel adiabatisch auf Standarddruck gebracht wird. Häufig ist in der polaren Troposphäre eine Temperaturinversion zu beobachten.

Die Stratosphäre ist deutlich kälter als die Troposphäre und zeichnet sich durch meist horizontale Winde aus und weit weniger turbulent als die Troposphäre. Zudem besitzt sie eine geringe relative Feuchte, da sie im Gegensatz zur Troposphäre sehr wenig Wasserdampf enthält. Eine Besonderheit der Stratosphäre ist die Ozonschicht, die die für Organismen schädliche energiereiche ultraviolette (UV)-Strahlung abschirmt. Durch die Absorption der UV-Strahlung wird Energie in Form von Wärmestrahlung frei, die zu einer Erwärmung der Stratosphäre führt. Die Temperaturinversion führt zu einer stabilen Schichtung der Stratosphäre.

Allgemein ist bei Betrachtung der polaren Gebiete die Tageslänge bzw. der Sonnenstand zu berücksichtigen. Für die im weiteren Verlauf beschriebenen photochemischen Zusammenhänge ist das Sonnenlicht essentiell. So kehrt in den Wintermonaten von November bis Februar in der nördlichen Hemisphäre die so genannte Polarnacht ein, in der die Sonnenstrahlen nicht über den Horizont reichen. Am Ende der Polarnacht folgt dann für einen kurzen Zeitraum ein Tag-Nacht-Wechsel, wobei die Sonne immer später den Horizont erreicht. So tritt alsbald die Situation ein, dass die Sonne nicht mehr die Horizontlinie unterschreitet. Diese Phase ganztägigen Sonnenlichts wird Polartag genannt. Weitere Informationen zu der polaren Atmosphäre, insbesondere zur Dynamik der Troposphäre und Stratosphäre, finden sich in [Ahrens, 2009, 2012, Roedel and Wagner, 2011, Wallace and Hobbs, 2006, Holton, 2004].

2.1. Dynamik

Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Grundzüge und Phänomene der arktischen Zirkulation beschrieben. Beschränkt wird sich auf die Troposphäre und die Stratosphäre. Zunächst wird ein Einblick in die großräumige Zirkulation gegeben, wobei sich auf die Polare Zelle konzentriert wird. In Kapitel 1 wurde erwähnt, dass die Beobachtung und Bildung von BrO stark von meteorologischen Bedingungen abhängen. Diese werden durch Wettersysteme wie Fronten, Tiefdruckgebiete und Hochdruckgebiete beeinflusst. Daher werden kurz die einzelnen Fronten beschrieben und die Entstehung von Tiefdruckgebieten am Beispiel der Polarfront erläutert. Dazu

wird die typische Struktur eines Zyklons wird gezeigt. Bezogen auf die Polarregionen verläuft die Entstehung der Zyklone ähnlich wie die der mittleren Breiten. Jedoch sind diese deutlich kleiner. So wird ein Einblick in die polaren Tiefdruckgebiete (*Polar Lows*, PL) gegeben. Diese wie die arktische Oszillation (*Arctic Oscillation*, AO) können die Wetterlage erheblich beeinflussen und damit das BrO.

Zur Komplettierung werden kurz wichtige dynamische Prinzipien der Stratosphäre erwähnt wie die Brewer-Dobson-Zirkulation, die Einfluss auf die O_3 -Verteilung nimmt und auch indirekt die Konzentration des BrO beeinflusst. Ebenso ist der polare Vortex zu nennen, welcher genauer beschrieben wird und dessen Stabilität ebenso mit dem BrO verknüpft ist. Hierbei wird auch auf die Polaren Stratosphärischen Wolken eingegangen, die für das stratosphärische O_3 und das Ozonloch eine wichtige Rolle einnehmen. Ausführliche Informationen zur Dynamik und zur Meteorologie der Troposphäre und Stratosphäre finden sich in [Ahrens, 2009, 2012, Roedel and Wagner, 2011, Wallace and Hobbs, 2006, Holton, 2004].

2.1.1. Dynamik der Troposphäre

Grundlagen der Zirkulation

Die Dynamik der polaren Troposphäre wird durch die Polare Zelle dominiert. Die polare Zelle ist neben der Hadley und der Ferrel-Zelle ein System, welches die planetare Zirkulation beschreibt. In Abbildung 2.2 ist ein Querschnitt der globalen Zirkulation der nördlichen Hemisphäre gezeigt.

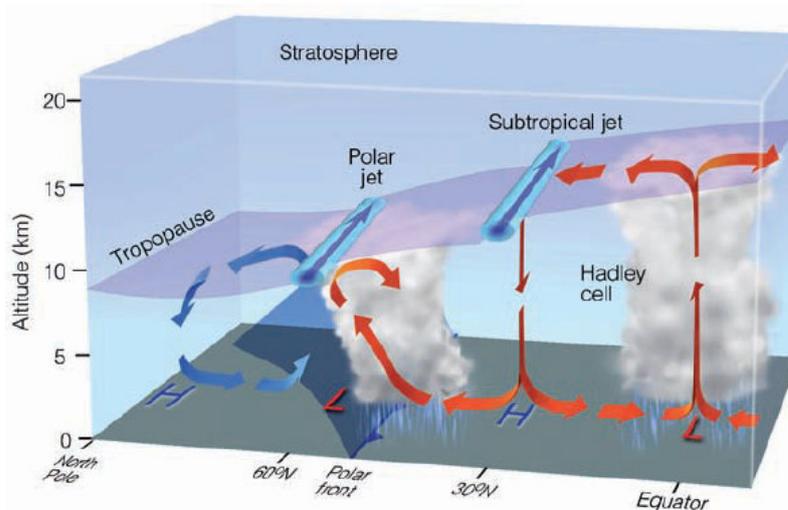


Abb. 2.2: Querschnitt der mittleren atmosphärischen Zirkulation der nördlichen Hemisphäre in den Wintermonaten. Zu sehen sind die drei Windsysteme Hadley (links, $0^\circ N$ bis $30^\circ N$), Ferrel (Mitte, $30^\circ N$ bis etwa $60^\circ N$) und Polare Zelle (rechts, etwa $60^\circ N$ bis $90^\circ N$). Mit eingezeichnet ist die Polarfront und der polare und der subtropischen Jetstream, deren Fließrichtung von West nach Ost zeigt. Aus [Ahrens, 2009]

Die Polare Zelle reicht vom Nordpol bis etwa $60^\circ N$. In der Nähe des genannten Breitengrades trifft kalte Polarluft auf wärmere Luftmassen der Westwindzone, welche durch die Polarfront voneinander getrennt sind. Die bodennahen Luftmassen sind durch die Polarfront voneinander getrennt, erwärmen sich und steigen auf. Infolge der Konvergenz herrscht niedriger Luftdruck in Bodennähe, wodurch sich Tiefdruckgebiete aus-

bilden. Daher wird diese Region auch subpolare Tiefdruckrinne genannt. In einer gewissen Höhe driften die Luftmassen auseinander. So bewegt sich ein Teil der Luft in Richtung Pol, welche abkühlt und in der Nähe des Pols absinkt. Es bilden sich stabile Hochdruckgebiete in der Nähe des Pols aus, aus denen in Bodennähe kalte Luft divergiert (abfließt). Durch den entstehenden Druckgradienten ist das Abfließen kalter Luft in Richtung Süden möglich. Aber die aufgrund der Rotation der Erde entstehende Corioliskraft sorgt auf der Nordhalbkugel für eine Ablenkung der Winde nach rechts (bzw. Westen). Die Polare Zelle stellt ein idealisiertes Modell der polaren Winde dar. Es ist daher nicht zu erwarten, dass Ostwinde bzw. Südostwinde vorherrschend sind. Diese

Winde treten vorwiegend in Höhen unterhalb von 3 km auf, da in höheren Lagen unter dem Einfluss der Westwinde andere Windrichtungen zu erwarten sind. In erster Näherung lassen sich die (Süd)-Ostwinde durch das Modell des geostrophischen Windes beschreiben, welcher parallel zu den Isobaren liegt. Da sich aber mit der Höhe die Temperatur ändert, ändert sich der geostrophische Wind mit der Höhe. Die Differenz zweier geostrophischer Winde wird thermischer Wind genannt, dessen Geschwindigkeit vom Temperaturgradienten abhängt. In der Nähe der Tropopause erreicht thermischer Wind sein Maximum. Diese Region äußerst hoher Windgeschwindigkeiten wird polarer Jetstream genannt (Abbildung 2.2). Zudem ist der Jetstream nicht gleichmäßig, er zeigt saisonale Unterschiede. So ist er im Winter stärker und besitzt eine größere Ausdehnung in Richtung Süden, da der Temperaturgradient in Nord-Süd-Richtung ausgeprägter ist. Im Sommer hingegen ist er schwächer und besitzt eine geringere Ausdehnung, wodurch warme Luftmassen der mittleren Breiten in die Arktis eindringen.

Die Polarfront ist ebenso keineswegs gleichmäßig, sie ist eher wellenförmig. Die Polarfront weist Ausbuchtungen in Richtung des Äquators und in Richtung Pol auf. Die Lage der Polarfront ist über das Jahr sehr verschieden. In den Sommermonaten liegt sie zwischen 60°N bis 70°N , in den Wintermonaten hingegen zwischen 40°N bis 50°N . So ist es unter anderem möglich, dass ein Austausch der Luftmassen zwischen den mittleren und den polaren Breiten stattfindet. Die wellenartige Struktur der Polarfront wird durch die Rossby-Wellen bestimmt, welche "Tröge" und "Rücken" genannt werden. Im Mittel bilden sich die Tröge über Ostsibirien, Nordost-Kanada, Island und der Barent-See, welche durch ein Tiefdruckgebiet repräsentiert werden. Ausprägte Rücken finden sich im Mittel über Skandinavien, Alaska und Sibirien, wobei die Rücken durch Hochdruckgebiete charakterisiert werden. So entstehen Wettersysteme je nach Jahreszeit häufig an denselben Orten. Die sich langsam ostwärts bewegenden Rossby-Wellen können durch kurzwellige Wellen beeinflusst werden. So können sie die Amplitude der Tröge vergrößern und die der Rücken verringern. Dadurch wird auch die Lage der Isobaren und Isothermen beeinflusst. Sind diese weitestgehend parallel zueinander, wird von Barotropie gesprochen. Die Winde wehen mit nahezu konstanter Geschwindigkeit parallel zu den Isothermen. Sollte es zu Überschneidungen der Isobaren und Isothermen kommen, wird von Baroklinität gesprochen. In einer baroklinen Umgebung können starke Winde herrschen, die die Isothermen überqueren können. Hierbei kann Kalt- oder Warmadvektion auftreten. Mit Kaltluftadvektion ist der Transport von kalter Luft aus einer Region niedriger Temperaturen in eine Region höherer Temperatur gemeint. Warmluftadvektion beschreibt den Transport von warmer Luft aus einer Region höherer Temperatur in eine Region niedriger Temperatur. Diese Advektionen führen zur Instabilität der großräumigen Rossby-Wellen, welche für die Entstehung von Zyklonen relevant sind.

Fronten und Entstehung von Zyklonen

Fronten wie die Polarfront können entstehen, wenn sich Luftmassen unterschiedlicher Temperatur begegnen und voneinander wegdriften. Der sich ausbildende Übergangsbereich wird Front genannt und zeichnet sich durch große horizontale Temperaturgradienten aus, wodurch eine hohe Baroklinität entsteht. Des Weiteren tritt eine Änderung der Luftfeuchte, der Windrichtung und des Druckes auf. Daneben ist Wolkenbildung und Niederschlag zu beobachten. Die Bewegung der Polarfront wird vom Polarjet verursacht. Eine weitere Eigenschaft ist, dass Fronten geneigt sein können (Abbildung 2.2). Die Neigung lässt sich durch die Relativbewegung der unterschiedlichen temperierten Luftmassen erklären. Dadurch kann die Polarfront eine Ausdehnung von mehreren hundert Kilometer in der Höhe im Vergleich zur Oberfläche betragen.

Neben beständigen ausgeprägten Fronten wie der Polarfront gibt drei Arten von Fronten, die Einfluss auf die Wetterlage nehmen: Kaltfront, Warmfront und Okklusionsfront. Eine Kaltfront bezeichnet ein Gebiet, in welchem kalte Luft in warme Luft hineinströmt und dabei warme Luft zum Aufsteigen zwingt. In der Nähe der Oberfläche ist eine Kaltfront nahezu vertikal aufgestellt. Aufgrund der Reibung ist die Windgeschwindigkeit in der Nähe der Oberfläche reduziert. So bewegt sich eine Kaltfront am Boden langsamer als in der Höhe. Ist eine Kaltfront durchgezogen,

lösen sich die Wolken auf, der Drucks steigt und die Temperatur fällt. Bei einer Warmfront trifft warme auf kalte Luft und gleitet über diese hinweg. Die Geschwindigkeit einer Warmfront ist typischerweise kleiner als die der Kaltfront und im Gegensatz zur Kaltfront ist eine Warmfront eher geneigt. Aus dem Gleiten der warmen über die kalte Luft resultieren Wolken und Niederschlag. Kurz vor dem Durchgang der Warmfront steigt die Temperatur an und nach dem Durchgang der Warmfront fällt der Druck nicht weiter ab. Eine Okklusion bzw. eine Okklusionsfront ist eine Kombination aus Kalt- und Warmfront, die eintritt, wenn eine Kaltfront eine Warmfront überholt. Ist die Luft hinter einer Okklusionsfront kälter als die Luft vor der Front, spricht man von einer kalten Okklusion. Das Wetter einer kalten Okklusion ähnelt dem einer Kaltfront. Von einer warmen Okklusion wird gesprochen, wenn die Luft vor der Warmfront kälter als die Luft hinter der Kaltfront ist. Das Wetter einer warmen Okklusion ähnelt dem einer Warmfront.

Die Entwicklung eines Zyklons ist in Abbildung 2.3 beschrieben. Hierbei wird angenommen, dass sich ein Trog einer großräumigen Welle über einer stationären Front befindet. Stationäre Fronten verbleiben meist an ihrer Position und bewegen sich nur sehr langsam. Kalte Luft befindet sich auf der nördlichen, warme Luft hingegen auf der südlichen Seite. Winde wehen zumeist parallel zur Front, aber sie wehen in entgegengesetzten Richtungen zueinander.

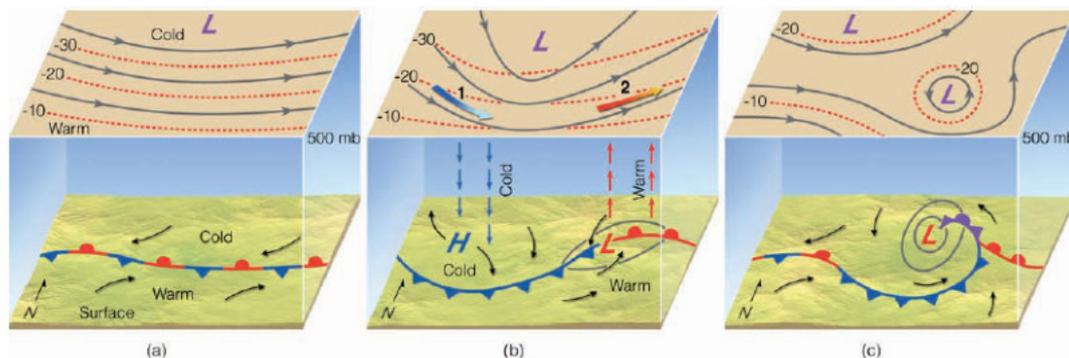


Abb. 2.3: Entstehung eines Zyklons nach Ahrens [2009]: in a) liegt der Trog einer großräumigen Welle über einer stationären Front wie der Polaren Front an der Oberfläche. in b) wird dieses System durch eine kurzweilige Bewegung in 500 mb gestört, was zu Warm- und Kaltluftadvektion führt (roter Pfeil bzw. blauer Pfeil). Es entstehen Konvergenz (1) und Divergenz (2), welche durch die erhöhte Krümmung des Troges verstärkt werden, und den Zyklon durch die vertikale Bewegung der Luftmassen mit Energie versorgen. In c) setzt die Okklusion ein, womit der Warmluftsektor zwischen Kalt- und Warmfront immer kleiner wird, und der Zyklon schwächer wird. Setzt auch der vertikale Lufttransport aus, fehlt dem Zyklon die benötigte Divergenz, um die einfließende (konvergierenden) Luftmassen am Boden aufsteigen zu lassen. Der Zyklon löst sich demnach nach ein paar Tagen auf.

Setzt nun eine kurzweilige Bewegung ein, die warme Luft in Richtung Norden transportiert (Warmluftadvektion), wird eine Instabilität verursacht, wie in Teil b) von Abbildung 2.3 illustriert. Diese Instabilität wird auch als barokline Instabilität bezeichnet. Durch diese Störung werden in 500 mb Höhe Regionen der Konvergenz (1) und der Divergenz (2) erzeugt. Die Divergenz in der Höhe führt zu einem Absinken des Druckes in Oberflächennähe. So wird die warme Luft gezwungen aufzusteigen und sich in nordöstlicher Richtung über die kalte Luft zu bewegen, da ein Kaltluftvorstoß in südöstlicher Richtung unter die warme Luft einsetzt. So bildet sich in nordöstlicher Richtung eine Warmfront und in südöstlicher Richtung eine Kaltfront aus. Die Region zwischen Warmfront und Kaltfront wird Warmluftsektor genannt (Abbildung 2.3 b)). In 500 mb Höhe führt die Kaltluftadvektion zu einem Transport kalter Luft in Richtung Trog, wodurch die Höhe der Luftsäule sinkt und der Druck im Trog ebenso verringert wird. Die Warmluftadvektion führt zu einem Anstieg der Luftsäule und verstärkt den Rücken der Welle. Durch die erhöhte Krümmung des Troges wird

die Wirkung der Divergenz verstärkt, was zum weiteren Absinken des Luftdrucks in Bodennähe führt und die Isobaren sich zu schließen beginnen (Abbildung 2.3 b)). Der sich entwickelnde vertikale Transport von warmen steigenden und sinkenden kalten Luftmassen versorgt den Zyklon in Bodennähe mit Energie. Da die Bewegungsgeschwindigkeit der Kaltfront höher als die der Warmfront ist, wird der Warmluftsektor immer kleiner, wodurch immer mehr warme Luft aufsteigt und sich eine Okklusionsfront ausbildet (Abbildung 2.3 c)). Ist keine warme Luft zum Aufsteigen mehr vorhanden, ist ein Großteil der Energie des Wettersystem verbraucht und der Zyklon beginnt sich aufzulösen. Eine Abschwächung eines Zyklons kann auch eintreten, wenn sich der Zyklon aus der Region der Divergenz herausbewegt (Abbildung 2.3 c)). Auch kann es passieren, dass in 500 mb Höhe kalte Luft ausbricht und ein abgeschlossenen Zyklon erzeugt. Bewegt sich ein solcher über ein Zyklon in Bodennähe ist keine Advektion und damit kein Energietransport möglich, wodurch sich das System in Bodennähe auflöst. Anzeichen, um einen Zyklon zu erkennen, ist eine Änderung der Windrichtung, die bei der Durchquerung der Warm bzw. Kaltfront entsteht. Auch Änderungen in Windgeschwindigkeit, Temperatur und Druck sind zu beobachten. Dieser Prozess dauert etwa 1 bis 2 Tage. Zyklone besitzen eine Lebensdauer von einigen Tagen. Die Ausdehnung von Zyklonen der mittleren Breiten beträgt etwa 1000 bis 3000 km. Typischerweise werden diese in Höhen von 2 bis 3 km gebildet [Roedel and Wagner, 2011].

Neben dem Warmluftsektor gibt es noch zwei weitere Gebiete in einem Tiefdruckgebiet. Es wird hierbei auch von Förderbandmodell (conveyor belt model) gesprochen. Aus dem Warmluftsektor bewegt sich warme Luft über die Warmfront und steigt über die kalte Luft hinweg (Abbildung 2.4). Die warme Luft kühlt ab und Wolkenbildung und Niederschlag setzen ein. Die Bewegung ist eher in nordöstliche Richtung. Vor der Warmfront liegt der Kaltluftsektor. In dieser Zone bewegt sich kalte trockene Luft langsam westwärts und auf die Warmfront zu, wodurch die Feuchtigkeit der Luft zunimmt. Dieser nun kalte feuchte Luftstrom gelangt in die Nähe des Zyklons, wodurch diese zum Aufstieg gezwungen wird. Der kalte feuchte Luftstrom bewegt sich dabei zyklonal (auf der Nordhalbkugel) um das Zentrum herum und dann in nordöstlicher Richtung. Durch diesen Drehsinn im Kaltluftsektor lassen sich die komma-artigen Strukturen erklären. Im Nordwesten des Zyklons dadurch oftmals starker Niederschlag wie Schnee zu sehen. Dem anschließend folgt die trockene Kaltluftzone. In dieser Zone sinkt kalte trockene Luft aus der oberen Troposphäre hinter die Kaltfront ab. Diese kalte, trockene Luft erschafft während des Sinkens in den Zyklon ein wolkenfreies Gebiet (eng: *dry slot*), das sich auch auf Satellitenbildern identifizieren lässt. In Abbildung 2.4 sind die Richtungen dieser Transportmechanismen der Luftmassen gezeigt. Ebenso ist das wolkenfreie Gebiet erkennbar. Die Entstehung der Antizyklone verläuft ähnlich wie die der Zyklone. Es soll aber betont werden, dass Hochdrucksysteme deutlich weniger dynamisch sind. So sind die Wetteränderungen bei dem Durchlaufen von Antizyklonen nicht so gravierend, da sie meist zur Auflösung von Fronten beitragen. Durch die oberflächennahe Divergenz der Strömung driften die Luftmassen in einer Antizyklone eher auseinander. Antizyklone weisen eine höhere Lebensdauer von einigen Wochen auf. Durch die Divergenz in Antizyklonen geht mit dem Durchzug von Hochdruckgebieten eine Wolkenauflösung, eine Verringerung der relativen Feuchte, eine Erhöhung des Druckes und je nach Jahreszeit eine Erwärmung oder Abkühlung auftreten kann.

Polartief und Arktische Oszillation

Das zuvor beschriebene Schema beschreibt die Entstehung eines Zyklons in den mittleren Breiten. Ein Abdriften von Zyklonen, die sich in mittleren Breiten gebildet haben, in Richtung Polargebiete ist möglich. Zyklone, die sich hinter der polaren Front, meist auf dem arktischen Ozean, entwickeln, werden Polartiefs genannt. Diese sind deutlich kleiner als die Zyklone in den mittleren Breiten. Sie besitzen nur eine Ausdehnung von etwa 500 km bis 1000 km und lassen sich anhand einer komma- oder spiralartigen Struktur der Wolken erkennen. Auffällig ist das ausgeprägte Auge, was auch bei tropischen Hurrikanen zu sehen ist. Auch mit Polartiefs können starke Wetteränderungen sowie hohe Windgeschwindigkeiten einhergehen, da sie durch zugeführte Wärme vom Ozean an Intensität gewinnen. Auch ist der ausgeprägte Temperaturgradient von Ozean und Atmosphäre entscheidend. Vor allem in den Wintermonaten, also auf der Nordhalb-

kugel von November bis März, treten Polartiefs auf, da in diesem Zeitraum die Sonneneinstrahlung fehlt bzw. nur bestimmte Stunden vorhanden ist. Gebildet werden Polartiefs an der Arktischen Front auf analoge Weise zu den Zyklonen an der polaren Front. Hier trifft die kalte über dem Eis befindliche Luft auf die wärmere über dem Ozean befindliche Luft. Polartiefs besitzen eine geringe Lebensdauer, da sie beim Überqueren von Landmassen weniger Wärme zugeführt bekommen. In Abbildung 2.5 ist ein Polartief gezeigt. Die Klassifizierung eines Zyklons als Polartief ist je nach Quelle unterschiedlich. So werden Zyklone die eine Ausdehnung von etwa 100 km bis 500 km als Polartief definiert. Dementsprechend ist ihre Lebenszeit recht unterschiedlich. Sie kann in etwa 12 bis 36 h betragen. Äußerst kleine Polartiefs können sich beispielsweise in dem trockenen Kaltluftstrom eines größeren Zyklons bilden, aber schon nach wenigen Stunden verschwinden (<http://www.weatheronline.co.uk/reports/wxfacts/The-Polar-low---the-arctic-hurricane.htm>). So ist aufgrund der geringen Lebenszeit der Polartiefs eine genaue Vorhersage über deren Entstehungsort schwierig.

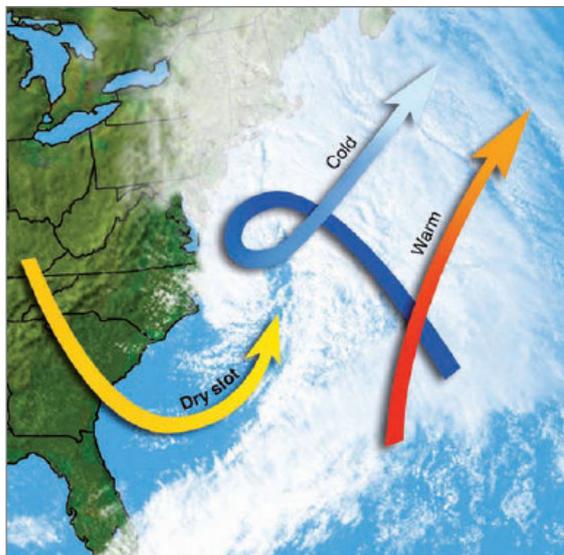


Abb. 2.4: Satellitenbild eines Zyklons mit den Strömungsrichtungen aus den drei Luftförderbändern. Das Warmluftförderband steigt entlang der Warmfront auf, was zu Wolkenbildung und Niederschlag führt. Das Kaltluftförderband trägt zunächst kalte, feuchte Luft westwärts, dreht aber entgegen dem Uhrzeigersinn um das Zentrum des Zyklons herum. Sie bewegt sich auch vor die Warmfront, bleibt aber unter der Warmluft. Mit dem trockenen Förderband wird kalte trockene Luft aus höheren Luftschichten hinter die Kaltfront transportiert, welche das wolkenfreie Gebiet (eng: *dry slot*) erzeugt. Aus Ahrens [2009]

Ein weiteres wichtiges Phänomen ist die Arktische Oszillation (AO). Hierbei verursachen Änderungen im Druck eine Schwächung oder Stärkung der oberen Westwinde des polaren Vortex. Der monatliche Mittelwert des AO nimmt Werte von -4 bis 4 an (<https://www.ncdc.noaa.gov/teleconnections/ao/>). In einer positiven Warmphase des AO wird durch starke Westwinde ein Abdriften kalter arktischer Luft zu mittleren Breiten verhindert. Dadurch sind die Winter in den polaren Gebieten sehr kalt. Der Druck über zentralen Arktis ist infolge dessen besonders niedrig und es bildet sich eine stärkere Zone der Konvergenz. Während einer negativen Kaltphase werden die oberen Westwinde schwächer, wodurch kalte Luft in mittlere Breiten eindringen kann, aber warme milde Luft in die polaren Gebiete vorstoßen kann. Der Druck ist über der zentralen Arktis besonders hoch

und eine Zone der Divergenz bildet sich aus. Später stellte sich jedoch heraus, dass während einer positiven Phase der AO warmes, salzhaltiges Atlantikwasser in Arktis eindringen kann. Hierdurch kann das Meereis der Arktis um bis zu 40 cm abschmelzen. In der negativen Phase kann das warme Atlantikwasser nicht allzu weit vordringen, wodurch Meereiswachstum begünstigt wird.

2.1.2. Dynamik der Stratosphäre

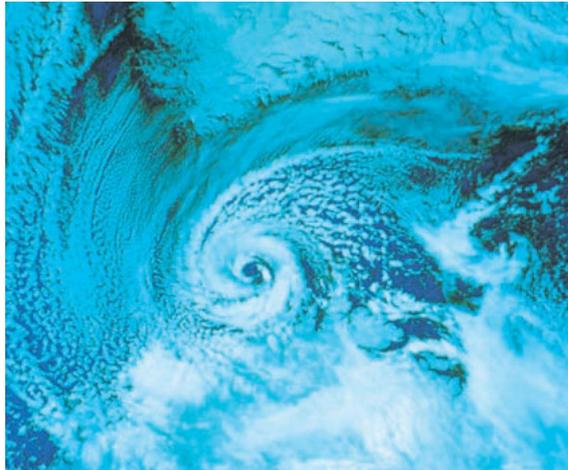


Abb. 2.5: Satellitenbild eines Polarsturms über der norwegischen See. Erkennbar ist das ausgeprägte Auge des Sturms und der zyklonale Drehsinn. Aus [Ahrens, 2009]

In der Stratosphäre existiert die so genannte Brewer-Dobson-Zirkulation (Abbildung 4.8). Stratosphärisches O_3 wird hauptsächlich in den Tropen produziert, da die Sonne hier jeden Tag im Jahr sehr hoch steht und damit energiereiches Licht aufgrund des kurzen Lichtweges eine hohe Eindringtiefe in die Atmosphäre besitzt. Jedoch ist die Konzentration an O_3 in tropischen Stratosphäre nicht maximal, sondern in der polaren Stratosphäre. Die Brewer-Dobson-Zirkulation beschreibt einen meridonalen Lufttransport aus den Tropen in Richtung der Pole, mit dem auch O_3 transportiert wird. In der arktischen Atmosphäre ist eher wenig O_2 vorhanden, wodurch die Produktionsrate für O_3 niedrig ist. Luft aus den Polargebieten wiederum

ersetzt aufsteigende Luft in den Tropen. Angetrieben wird sie durch großräumige atmosphärische Wellen wie den Rossby-Wellen. Die Brewer-Dobson-Zirkulation ist in der nördlichen Hemisphäre aufgrund der ausgeprägteren Topographie stärker als auf der südlichen Hemisphäre. Die Brewer-Dobson-Zirkulation tritt nur in den Wintermonaten auf. In den Tropen kann troposphärische Luft durch Konvektion in die Stratosphäre gelangen. Dieser Prozess ist aber recht langsam [Newman et al., 2000]. So braucht tropische Luft nahe der Tropopause (~ 16 km) etwa 6 Monate, um in Höhen von 27 km zu gelangen. Durch den recht langsamen Prozess ist aber genügend Zeit vorhanden, um ausreichende Mengen an O_3 zu produzieren.

In den Wintermonaten bildet sich über den polaren Gebieten der so genannte polare Vortex, der das Eindringen stratosphärischer Luft aus mittleren Breiten und die Freisetzung polarer Luft verhindert. Durch die niedrigen Temperaturen wird eine dem Uhrzeigersinn entgegengesetzte Zirkulation des Vortex durch starke Westwinde (thermische Winde) etabliert. Wegen fehlender Sonneneinstrahlung können innerhalb des Vortex sehr niedrige Temperaturen erreicht werden. Der Vortex kann als relativ geschlossenes, stabiles System betrachtet werden, in welcher chemische Reaktionen ablaufen (Kap. 2.2.1). Sobald während des Frühjahrs die Temperaturen ansteigen, wenn die Sonnenstrahlen die hohen Breiten erreichen, werden die Winde schwächer und der Vortex bricht zusammen. Über der Antarktis ist der polare Vortex hingegen deutlich ausgeprägter als über der Arktis, da die Temperaturen der arktischen Stratosphäre höher sind. Zudem ist der arktische Vortex eher unregelmäßig. So können troposphärische Störungen (Wellenbewegungen) bis in die Stratosphäre wirken, wodurch zu der zonalen Strömung eine meridonale Komponente hinzukommt. Dadurch ist der arktische Vortex nicht immer polzentriert und hat auch eine kürzere Lebensdauer als der antarktische. Die thermischen Winde, die die Zirkulation verursachen, erreichen ihr Maximum im Polarnachtjet.

Eine Besonderheit der Arktis ist, dass der arktische Vortex durch eine heftige Erwärmung der

Stratosphäre um bis zu 40°C innerhalb weniger Tage zusammenbrechen kann. Der meridonale Temperaturgradient wirkt nun in die entgegengesetzte Richtung, so dass zirkuläre Ostwinde vorherrschen. Eine solch starke Erwärmung ist aber nicht jeden Winter zu beobachten. Die Folge ist, dass Polarnachtjet abgeschwächt wird. So wird der Vortex schwächer und bricht in kleinere Vortices auseinander. Die Ursache dieser plötzlichen Erwärmung sind Rossby-Wellen, die sich von der Troposphäre in die Stratosphäre ausbreiten. Dieser Vorgang ist in der nördlichen Hemisphäre mit der ausgeprägten Topographie zu begründen, die die Wellenbewegung verstärkt. Je dominanter jedoch die Ostwinde werden, desto weniger können sich die Wellen in der Vertikalen ausbreiten. Damit wird die Zirkulation schwächer und durch fallende Temperaturen kann sich der Temperaturgradient umkehren. Damit setzen die Westwinde wieder ein. Geringe Erwärmungen können fast jeden Winter auftreten. Dabei ist die Amplitude der troposphärischen Rossby-Welle zu gering, so dass sich kurzerhand wieder die Westwinde einstellen [Holton, 2004, Roedel and Wagner, 2011].

Innerhalb des polaren Vortex können aufgrund der niedrigen Temperaturen (-80°C) selbst geringe Mengen an Wasserdampf (H_2O_g) kondensieren. So bilden sich in Höhen von 15 km bis 20 km die polaren stratosphärischen Wolken (PSC). So lässt sich innerhalb des Vortex nicht nur eine Abnahme an H_2O_g beobachten, sondern auch an Nitraten. Bei der Kondensierung werden drei Typen von PSC unterschieden. Bei -78°C kondensieren zuerst Wassertröpfchen aus, die aus festen und flüssigen Teilchen von Salpetersäure-Trihydrat-Partikel (NAT) ($\text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$) bestehen. Diese Partikel besitzen einen Durchmesser von etwa $\sim 1\ \mu\text{m}$ und werden recht langsam aus der Atmosphäre entfernt. Derartige PSCs werden als Typ Ia) bezeichnet. Bei Temperaturen um -85°C können sich Typ Ib) PSCs bilden, die aus einer Mischung von Eis und Wasser und flüssigem HNO_3 bestehen. Diese Partikel sind mit einem Durchmesser von $> 10\ \mu\text{m}$ schon größer. Statt dem HNO_3 kann Schwefelsäure (H_2SO_4) ein Bestandteil sein (Typ Ib)). Bei noch stärkerer Abkühlung ist auch eine Bildung reiner Wassereiswolken (Typ II) möglich. Unterstützend auf die Generierung kann sich die Topographie auswirken. Die Typ II PSCs besitzen aber nur eine geringe Ausdehnung und haben nur eine kurze Lebensdauer. In dem stratosphärischen O_3 -Abbau nehmen die PSCs eine wichtige Rolle ein und tragen zur Denitrifizierung und Dehydrierung bei. Dadurch, dass der arktische Vortex nicht allzu stabil ist, bilden sich in demselben auch weniger PSC, was wiederum Einfluss auf die stratosphärische O_3 -Chemie hat.

2.2. Chemie

In den nächsten beiden Kapiteln werden insbesondere die Ozonchemie der Stratosphäre und Bromchemie der Troposphäre beschrieben. In Kapitel 2.2.1 wird zunächst der Chapman-Mechanismus beschrieben, der zur O_3 -Bildung in der Stratosphäre führt. Es werden die Resultate des Chapman-Zyklus genannt, die zum Teil nicht mit gemessenen Daten übereinstimmen. Diese Diskrepanz ist durch Abbaureaktionen des O_3 geschuldet, welche näher beschrieben werden. Hauptverursacher des Abbau stratosphärischen O_3 sind Stickoxide (NO_x), Hydroxide (HO_x) und Halogenverbindungen. Wie in Kapitel 1 beschrieben, ist das Ozon-Loch auf Halogenverbindungen wie die FCKW und H-FCKW zurückzuführen. Es wird die Entstehung des Ozon-Lochs und der Zusammenhang zum Polaren Vortex und den PSC dargelegt. Eine ausführliche Dokumentation zur stratosphärischen Ozonchemie findet sich in Seinfeld and Pandis [2006], Wallace and Hobbs [2006]

In der Troposphäre wird dann genauer die Bromchemie erläutert, da BrO das Spurengas ist, welches maßgeblich zum O_3 -abbau in der Troposphäre, vor allem in der Grenzschicht, beiträgt. Im Zuge der Beschreibung der Bromchemie wird der in Kapitel 1 angedeutete heterogene autokatalytische Reaktionszyklus des BrO aufgezeigt. In Kapitel 1 ist die Bedeutung des Meereises als Quelle des BrO hervorgehoben worden. Dieser Zusammenhang sowie die Abhängigkeiten zu meteorologischen Parametern wie Druck und Temperatur werden ausführlicher diskutiert. Die Verwendung von O_3 -Sonden wird ebenso angesprochen, da sie die Möglichkeit bieten, die vertikale Ausdehnung des O_3 -Abbaus bzw. die des BrO zu beziffern. Eine besondere Bedeutung kommt Zyklonen hinzu. Diese können BrO über große Distanzen transportieren und damit dessen Lebensdauer erhöhen. Es wird ein Mechanismus aufgezeigt, der die Konzentrationen des BrO während des Transportes aufrechterhält. Abschließend wird der Einfluss der Strahlung auf das BrO diskutiert und es werden

Prognosen über eine zukünftige Entwicklung der BrO-Events gegeben. Es ist anzumerken, dass die Informationen aus Kapitel 2.2.2 auf aktuellen wissenschaftlichen Veröffentlichungen beruhen. Diese Veröffentlichungen beziehen sich meistens auf einzelne Events. Daher sind Widersprüche zwischen einzelnen Studien nicht auszuschließen. Jedoch lässt sich aus die Gesamtheit der Studien zu einem bestimmten Thema ein gemeinsamer Zusammenhang ableiten. Deswegen wird zu jedem Teilabschnitt eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse gegeben.

2.2.1. Ozonchemie der Stratosphäre

Ein wichtiger Bestandteil der polaren Stratosphäre ist das O_3 . In der Stratosphäre weist es im Bereich von etwa 25 km Höhe die höchsten Konzentrationen auf. Das O_3 bildet in der genannten Höhe eine Schicht, die so genannte Ozonschicht. Die Ozonschicht ist ein natürlicher Schutz gegen die UV-B Strahlung der Sonne im Wellenlängenbereich von 280 bis 315 nm. Die Temperatur der Stratosphäre wiederum wird durch Absorption der UV-Strahlung beeinflusst.

O_3 wird in der Stratosphäre nach dem Chapman-Mechanismus gebildet. Chapman nahm an, dass sich in der Stratosphäre nur Sauerstoffverbindungen befinden. Zunächst werden Sauerstoffmoleküle (O_2) in Höhen von etwa 30 km photolytisch bei Wellenlängen $\lambda < 0.242\mu\text{m}$ gespalten.



Der entstehende atomare Sauerstoff bildet mit O_2 nun O_3



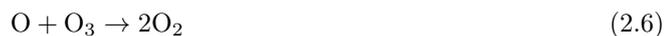
M bezeichnet einen Stoßpartner, zum Beispiel O_2 oder Stickstoffmoleküle (N_2). Stoßpartner sind recht stabile Verbindungen, die die Kollisionsenergie einer Reaktion aufnehmen und die Bildung des O_3 gewährleisten. Ist keine Aufnahme der Kollisionsenergie möglich zerfällt das angeregte O_3 wieder. Die Konzentration von M nimmt mit der Höhe ab, wodurch die Bildung an O_3 in großen Höhen mehr Zeit benötigt. Nur mit Reaktion (2.3) wird in der Atmosphäre O_3 erzeugt. Es folgt nun die photolytische Spaltung von O_3 im Wellenlängenbereich von 240 bis 320 nm und von 400 bis 600 nm.



Reaktion (2.4) findet im Wellenlängenbereich von 400 bis 600 nm des O_3 -Absorptionsspektrum statt. Dieser Bereich wird Chappuis-Bande genannt. Neben der Bildung atomaren Sauerstoffs wird bei der Absorption von $h\nu$ im Wellenlängenbereich von 240 bis 320 nm zuerst der angeregte Zustand $O(^1D)$ gebildet. Dieser Bereich wird Hartley-Bande genannt. Mittels eines Stoßpartners kann hieraus atomarer Sauerstoff generiert werden. Danach befindet sich das O-Atom energetisch gesehen wieder im Grundzustand.



Zuletzt reagiert ein Sauerstoffatom mit O_3 .



Reaktion (2.6) verläuft unterschiedlich schnell, da in höheren Lagen mehr O-Atome vorliegen. Über 25 bis 30 km nimmt die O_3 -Konzentration ab, da weniger O_2 vorhanden ist. Zur Oberfläche hin ist die O_3 -Konzentration abnehmend, weil weniger energiereiche Photonen die unteren Schichten erreichen. Zudem kann nur mit Reaktion (2.6) O_3 abgebaut werden. Die photolytische Spaltung von O_3 führt nicht zu einem Verlust von O_3 , da O_3 wieder über Reaktion (2.3) zurückgebildet wird.

Nach Chapman wäre die O_3 -Konzentration in 25 km Höhe am Äquator maximal (Abbildung 2.6). An den Polen werden in Höhen zwischen 15 bis 20 km jedoch größere Werte als am Äquator erreicht. Dies ist in Abbildung 2.6 ersichtlich.

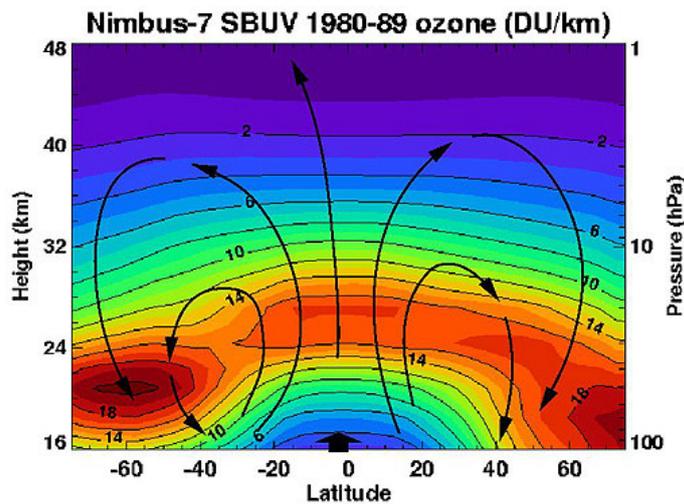
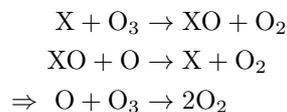


Abb. 2.6: Saisonale gemittelte O₃-Säulen in DU/km für die Jahre 1980 bis 1989 aus Satellitendaten. Die Brewer-Dobson-Zirkulation ist durch schwarze Pfeile gekennzeichnet. In höheren Schichten ist die O₃-Produktion durch fehlendes O₂ begrenzt und in unteren Lagen durch fehlende energiereiche Photonen. [Newman et al., 2000]

Die Verteilung des O₃ (Abbildung 2.6) wird durch die Brewer-Dobson-Zirkulation (Kapitel 2.1.2) verursacht. Das durch den Chapman-Mechanismus bestimmte Höhenprofil des O₃ gibt zwar die richtige Form an, aber die vorhergesagten Konzentrationen stimmen nicht mit Messungen überein. Daher muss es Reaktionsmechanismen geben, die zu einem Abbau von O₃ führen. Zuletzt noch zwei Anmerkungen zur Notation: O-Atome und O₃ werden in der Literatur unter dem Begriff ungerader Sauerstoff (*odd oxygen*) zusammengefasst. Entsprechend wird unter geradem Sauerstoff (*even oxygen*) das O₂ verstanden.

Wie zuvor erwähnt, wird O₃ durch HO_x, NO_x und FCKW und H-FCKW zerstört. Allgemein wird O₃ nach folgendem Schema abgebaut

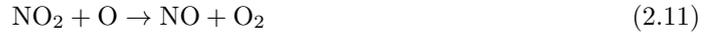


X repräsentiert einen Katalysator, der den Abbau von O₃ ermöglicht. Katalysatoren sind chemisch gesehen hoch reaktive Verbindungen oder einzelne Elemente, die am Ende eines Reaktionszyklus wieder reproduziert werden. Der Reaktionszyklus bleibt bestehen. Es wird daher auch von katalytischen Reaktionen gesprochen. Die im Folgenden gezeigten Katalysatoren sind so genannte Radikale, die meistens bei photochemischen Reaktionen oder bei Reaktionen von Molekülen mit Molekülen, die sich in einem angeregten Zustand befinden, entstehen, und aus Molekülfragmenten oder Elementen bestehen können. Sie besitzen aufgrund ungepaarter Elektronen eine hohe Reaktivität und tendieren dazu stabilere Verbindungen zu bilden. In der Radikalchemie werden katalytische Reaktionen auch als Kettenreaktionen bezeichnet. Auf Kettenreaktionen folgt zum Schluss eine Abbruchreaktion, welche mit einer Reservoirbildung für X einhergeht und den Reaktionszyklus stoppt. Reservoirs können beispielsweise durch die Reaktion zweier Radikale, also zweier Katalysatoren, gebildet werden. Ebenso kann eine am Reaktionszyklus unbeteiligte Verbindung mit X ein Reservoir eingehen. Das entstehende Reservoir ist aber nicht chemisch stabil, d.h. X kann wieder freigesetzt werden [Roedel and Wagner, 2011, Wallace and Hobbs, 2006].

Durch die photolytische Spaltung von Distickstoffmonoxid (N₂O) können NO_x, also Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂), entstehen. N₂O wird hauptsächlich durch biologische Prozesse in Böden und in Ozeanen freigesetzt und gelangt nahezu ungehindert durch die Troposphäre. Erst in der Stratosphäre wird 90% des N₂O dissoziiert [Seinfeld and Pandis, 2006].



Das meiste NO_x wird über Reaktion (2.8) erzeugt. Durch Messungen wurde festgestellt, dass das meiste N_2O in Höhen von 25 bis 35 km gespalten wird, wodurch im Bereich der Ozonschicht auch erhöhtes NO_x vorhanden ist. So kann O_3 wie folgt abgebaut werden.



Unter Einfluss von Sonnenlicht hingegen kann NO_2 gespalten werden.



Mit dem O-Atom lässt sich nun wieder O_3 bilden



Sollte Reaktion (2.10) nach Reaktion (2.13) stattfinden, tritt kein O_3 -Verlust auf (Reaktion 2.14). Wenn hingegen auf Reaktion (2.10) Reaktion (2.11) folgt, kommt es zum O_3 -Verlust. In den gezeigten Reaktionen wurden O-Atome berücksichtigt. In der unteren Stratosphäre sind weniger O-Atome vorhanden und daher dominiert ein Zyklus, der keine O-Atome benötigt.



Das Nitratr radikal NO_3 (Reaktion 2.16) wird während des Tages aufgrund seiner Instabilität sehr schnell photolytisiert und stellt während der Nacht ein Reservoir für NO dar.

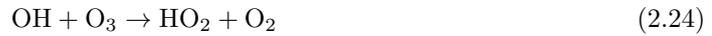
O_3 kann ebenfalls durch das HO_x , also durch das Hydroxyl-Radikal (OH) und Perhydroxyl-Radikal (HO_2), abgebaut werden. Hydroxyl-Radikale können durch die Reaktion von ($\text{O}({}^1\text{D})$) mit CH_4 oder mit H_2O erzeugt werden.



Das meiste H_2O gelangt nicht durch vertikalen Transport in die Stratosphäre, da es durch die niedrigen Temperaturen der Tropopause auskristallisiert, sondern entsteht durch die Oxidation von CH_4 mit OH. Der Transport des CH_4 wird durch die niedrigen Temperaturen nicht beeinflusst. So wird 90% des OH aus Reaktion (2.19) erzeugt, nur 10% werden aus Reaktion (2.20) gewonnen. Das Mischungsverhältnis (*Volume Mixing Ratio*, VMR) von OH hängt stark vom Sonnenzenitwinkel ab. So wird bei hohem Sonnenstand die höchste VMR beobachtet. Weiterhin ist durch Messungen belegt, dass das meiste OH in den tropischen Regionen erzeugt wird. Im Folgenden werden nun die Reaktionen beschrieben, die durch Involvierung von HO_x zu O_3 -Abbau führen. Sollte ein HO_2 -Molekül mit NO reagieren, bevor es mit ungeradem Sauerstoff in Kontakt kommt, tritt netto kein Ozonverlust auf. Andernfalls kommen folgende Reaktionsmechanismen infrage, falls das HO_2 mit dem O-Atom oder dem O_3 reagiert. Unterhalb von etwa 40 km Höhe wird ungerader Sauerstoff durch das OH-Radikal abgebaut.



Unter 30 km Höhe sind weniger O-Atome vorhanden, sodass im Vergleich durch Reaktion (2.26) mehr O₃ zerstört werden kann als durch Reaktion (2.23).



Halogene wie Cl und Br tragen ebenfalls zum O₃-Abbau bei. Hauptsächlich gelangen sie in Form von FCKW und H-FCKW in die Atmosphäre. Die meisten FCKW bzw. H-FCKW sind anthropogenen Ursprungs und sie besitzen keine Senken in der Troposphäre. Erst in der Stratosphäre können sie durch das UV-Licht gespalten werden, wobei Halogenatome freigesetzt werden. So wird beispielsweise das Freon-11 (CFCl₃) (Reaktion 2.27) bzw. Freon-12 (CF₂Cl₂) (Reaktion 2.28) wie folgt photolysiert.



Die freigesetzten Halogenatome sind chemisch gesehen Radikale und wirken als Katalysatoren für den O₃-Abbau. Um 23 km Höhe herum wird vorwiegend CFCl₃ zerstört, in 25 bis 35 km Höhe hingegen CF₂Cl₂. Die einzige natürliche Quelle für Cl ist Methylchlorid CH₃Cl, welches mittels OH abgebaut wird. Das Cl-Radikal reagiert mit O₃ nach folgendem Mechanismus



Sowohl Cl als auch ClO sind hoch reaktiv, die beide auch unter der Gruppe ClO_x zusammengefasst werden. Sie besitzen beispielsweise in 40 km Höhe eine Lebenszeit von 0.2 s (Cl) bzw. von 53 s (ClO). Sollte hingegen das ClO mit NO anstelle des O-Atoms in Reaktion (2.30) reagieren, findet kein O₃-Abbau statt, da das entstehende O-Atom rasch O₃ bildet. Es liegt ein Nullzyklus vor.



Reaktionen (2.29) und (2.29) sind besonders in 40 km Höhe effektiv. Die genannten Reaktionen können durch die Bildung eines Reservoirs beendet werden. Diese sind Chlorwasserstoff (HCl) und Chlornitrat (ClONO₂). HCl kann mittels CH₄ gebildet werden, ClONO₂ mit NO₂. Für die Reservoirbildung von ClONO₂ wird M benötigt, weswegen diese Reaktion in niedrigen Höhen um (27±5) km besonders effektiv ist. HCl ist oberhalb von 30 km Höhe effektiver, sodass die ClO-Werte in 40 km maximal sind. OH hingegen vermindert die Effektivität der Reservoirbildung. So kann Cl freigesetzt werden, wenn HCl mit OH reagiert, und NO₂ kann durch OH in HNO₃ umgesetzt werden, wodurch weniger NO₂ zur Verfügung steht. Insgesamt machen HCl und ClONO₂ 99% des Reservoirs für Cl aus. Der ClO_x-Zyklus kann bis zu 10⁵ mal durchlaufen werden, bevor er durch die Bildung eines Reservoirs abgebrochen wird. Wird nun das Reservoir aus der Stratosphäre entfernt, kann der Zyklus vollständig beendet werden. HCl und HNO₃ sind in der Stratosphäre etwas stabiler als ClONO₂ und können in die Troposphäre gelangen. Reservoirs wie ClONO₂ sind weniger stabil und haben eine zeitlich begrenzte Lebensdauer, wodurch der Zyklus nur kurz unterbrochen wird. Diese Reservoirs verbleiben zumeist in der Stratosphäre. ClONO₂ kann wieder photolytisch gespalten werden und damit wieder ClO_x freisetzen.

In niedrigeren Höhen nimmt die Konzentration an O-Atomen ab. Stattdessen reagiert das ClO mit dem HO₂



Unterhalb von 20 km führt BrO_x, also Br und BrO-Radikale, zum O₃-Abbau. Hierbei kann das BrO_x mit HO_x und ClO_x reagieren. Die für die Reaktion benötigten Br-Radikale entstehen analog zu den Cl-Radikalen durch photolytische Dissoziation von Halonen. Halone sind FCKWs oder H-FCKWs, die im Molekül mindestens ein Br-Atom aufweisen. Beispiele sind Halon 1211 (CBrFCl₂) und Halon 1301 (CBrF₃).

Der BrO_x/HO_x-Zyklus läuft analog zum ClO_x/HO_x ab. Statt Hypochlorige Säure (HOCl) ist entsprechend Hypobromige Säure (HOBr) vorhanden. Zwar ist das Mischungsverhältnis an Br in der Stratosphäre deutlich niedriger als das des Cl (20 ppt zu 3400 ppt), aber Br besitzt ein ebenso hohes Potential zum O₃-Abbau. So werden Kohlenwasserstoffverbindungen mit Br wie Methylbromid (CH₃Br) in den unteren Schichten der Stratosphäre photolytisch gespalten. Halone hingegen können in höhere Schichten aufsteigen bevor sie vom UV-Licht gespalten werden und Br freisetzen. So ist auch möglich, dass sich ein BrO_x/ClO_x-Zyklus ausbildet.



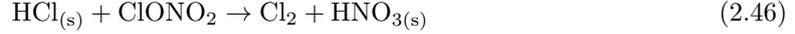
Dieser Zyklus ist besonders effektiv in der O₃-Zerstörung, da keine O-Atome benötigt werden. Anstelle von BrCl kann in 2.43 auch Chlorperoxid (ClOO) gebildet werden und ein freies Br-Radikal. Das ClOO-Radikal reagiert mittels eines Stoßpartners M, wobei ein Cl-Radikal und O₂ entsteht. Das Br-Radikal kann, analog zum Cl-Radikal, mit CH₄ und NO₂ die Reservoirs Bromwasserstoff (HBr) und Bromnitrat (BrNO₂) bilden. Die Reaktion von Br mit CH₄ läuft deutlich langsamer ab als die von Cl mit CH₄. HBr hat eine deutlich kürzere Lebensdauer als HCl, da die Reaktion von HBr mit OH deutlich schneller abläuft. HBr hat eine Lebensdauer von Tagen und HCl von etwa einem Monat. BrONO₂ ist noch instabiler als ClONO₂, wodurch es noch schneller photolysiert werden kann. So existiert in der unteren Stratosphäre BrONO₂ nur für etwa 10 min und ClONO₂ für etwa 10 h. Folglich ist das Br-Radikal deutlich effektiver, da Br-Verbindungen aufgrund der kurzen Lebensdauer das Br rasch freisetzen und damit ein großer Teil des Br_x in Form von Br-Radikalen und BrO vorliegt. So ist das Potential für den Ozonabbau von Br 50 mal höher als das von Cl [Seinfeld and Pandis, 2006].

Abschließend wird die Wechselwirkung der stratosphärischen Halogenchemie mit dem in Kapitel 2.1.2 erläuterten polaren Vortex und den PSC vorgestellt.

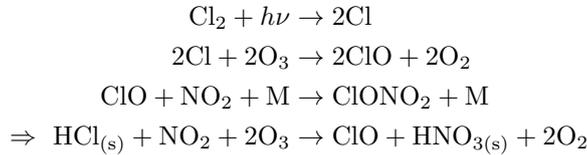
Ozon-Loch

Wie in Kapitel 1 erwähnt konnte in den 1980-Jahren ein massiver O₃-Verlust zunächst in Antarktis, später in der Arktis beobachtet werden. Dieser Effekt wurde mit dem Begriff Ozon-Loch umschrieben. Mit Beginn des antarktischen Frühjahrs nehmen die O₃-Werte innerhalb weniger Wochen rapide ab. So wurden im Oktober 1986 und 1997 O₃-Säulen von 158 DU (Dobson) und 112 DU gemessen. Vor dem Auftreten des Ozon-Lochs betrug der Oktobermittelwert der Jahre 1967 bis 1997 etwa 282 DU. Der Verlust des O₃ beschränkte sich auf den Höhenbereich von 12 bis 24 km. Darüber hinaus ließ sich kein nennenswerter Unterschied beobachten. Der beobachtete

O₃-Verlust liegt demnach in ähnlichen Höhenbereichen wie die PSC und in Höhenregionen, in welcher die ClO_x-Chemie besonders aktiv ist. Es liegt nahe, dass ein Zusammenhang zwischen den PSC und der ClO_x-Chemie vorliegen muss, da die Freisetzung der Cl-Radikale unter gasförmigen Bedingungen ineffizient ist. In der Gasphase ist Reaktion ist die dafür nötige Reaktion (2.46) zu langsam. Die PSC können nun die Freisetzung der C-Radikale aus den Reservoirs begünstigen. Dazu finden auf der Oberfläche der PSC während der Polarnacht heterogene Reaktionen statt.



Es wird also unter Verbrauch von ClONO₂ ein Cl₂-Molekül freigesetzt, während HNO₃ in der PSC verbleibt. Die PSC können Verbindungen wie HCl besonders effizient absorbieren, falls die Absorption von HCl bei Temperaturen unter 200 K stattfindet. Auf der Oberfläche der PSC finden heterogene Reaktionen statt. Dieser Umwandlungsprozess findet in der Polarnacht statt. Das Cl₂ kann leicht photolysiert werden, wodurch freie Cl-Radikale entstehen. Deswegen ist in den Frühjahrsmonaten der Arktis ein rapider Ozonverlust zu beobachten. Es läuft also der zuvor beschriebene ClO_x-Zyklus ab.



Das ClONO₂ kann auch mit kristallisiertem H₂O_(s) reagieren. Dieser Prozess ist unter gasförmigen Bedingungen ebenfalls eher langsam. Hieraus bildet sich instabiles HOCl, was sehr schnell photolysiert werden kann oder in einer heterogenen Reaktion mit HCl_(s) ein Cl₂-Molekül bildet. Durch Photolyse des Cl₂ stehen wiederum zwei Cl-Radikale zur Verfügung

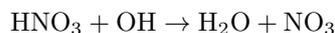
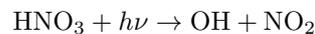


Wegen der niedrigen Konzentrationen von O-Atomen in der unteren Stratosphäre, die für die Reduktion von Cl zu ClO nötig sind (ClO + O → O₂ + Cl), wurden noch weitere Zyklen diskutiert, um katalytischen O₃-Abbau zu erklären.



Dieser Zyklus benötigt keine O-Atome zur Bildung von Cl-Radikalen. Auch eine Mitwirkung anderer Halogenradikale wie Br läuft ohne O-Atome ab (ClO_x/BrO_x-Zyklus ()). Insgesamt tragen die Br-Cl-Reaktionen wohl nur zu einem Fünftel bis Viertel zur O₃-Zerstörung bei, welcher auf der Nordhalbkugel aber bedeutsamer sein könnte. Die Reaktionszyklen mit ClO_x tragen daher zum größten Teil zum Ozon-Loch bei [Roedel and Wagner, 2011]. Für das Br-Radikal und deren Zwischenprodukte ist das Reaktionsschema ähnlich [Wallace and Hobbs, 2006]. Im Hinblick auf die kurzen Lebenszeiten der Reservoirs des BrO und dessen höheres Potential zur O₃-Zerstörung ist deren Einfluss nicht zu vernachlässigen.

Durch die eingehenden Sonnenstrahlen im arktischen Frühjahr erwärmen sich die Luftmassen, wodurch der Vortex langsamer wird und schlussendlich zusammenbricht. Die PSC lösen sich auf und es wird HNO₃ freigesetzt, das photolysiert wird. Somit brechen die Kettenreaktionen ab und durch Zufießen O₃-reicher Luft stabilisieren sich die O₃-Konzentrationen wieder.



Das NO_2 bildet mit dem ClO wieder die Reservoirsubstanz ClONO_2 . Dadurch beginnt der Abbauprozess im nächsten Polarwinter von Neuem. In Abbildung ?? wird der zuvor beschriebene Mechanismus abschließend zusammengefasst.

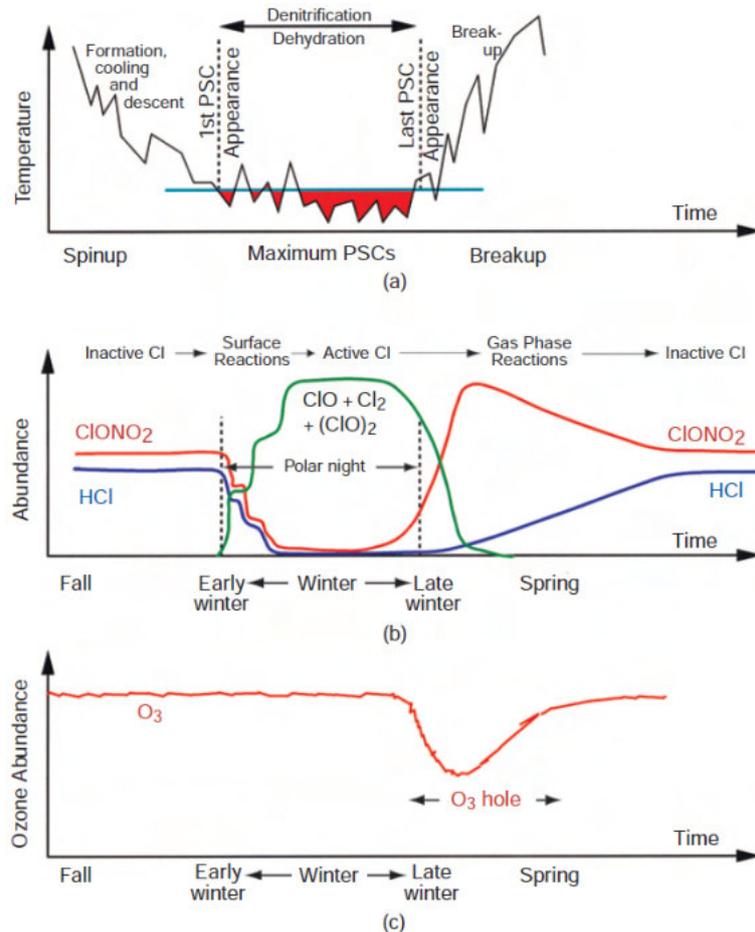


Abb. 2.7: Zusammenhang zwischen Prozessen, die für das Ozon-Loch verantwortlich sind. Abbildung (a) die zeitliche Entwicklung des polaren Vortex. Die Entstehung des Vortex setzt mit Beginn fallender Temperaturen im Herbst ein. Im Winter sind die Temperaturen niedrig genug, damit PSC gebildet werden können (a). Mit der Bildung der PSC können heterogene Reaktionen auf deren Oberfläche geschehen, falls die Temperaturen im roten Bereich liegen (a). Die Werte der Reservoirsubstanzen HCl (blau) und ClONO_2 (rot) nehmen ab und es werden während der Polarnacht aktive Cl -Verbindungen (grün) erzeugt (b). Mit steigenden Temperaturen durch einsetzende Sonnenstrahlen am Ende der Polarnacht, also zu Beginn des Frühjahrs, beginnt die Photolyse der Cl -Verbindungen und sinkende O_3 -Werte werden registriert, was zum Entstehen des Ozon-Lochs (c) führt. Steigen die Temperaturen weiter, beginnen sich die PSCs sich aufzulösen und damit können keine aktiven Cl -Verbindungen mehr generiert werden. Diese werden wieder in den Reservoir gebunden (b). Der Vortex wird durch die steigenden Temperaturen instabiler und bricht schließlich zusammen, wodurch O_3 -reiche Luft einströmen kann und sich die O_3 -Werte wieder stabilisieren (c). [Wallace and Hobbs, 2006]

Durch Messungen wurde bestätigt, dass die ClO -VMR in 20 km Höhe innerhalb des Vortex mehr als 1 ppb beträgt, was deutlich größer ist, als das Mischungsverhältnis außerhalb des Vortex. Gleichmaßen nimmt die VMR des O_3 von etwa 2500 ppm auf 1000 ppm ab [Seinfeld and Pandis, 2006]. Ebenso können Reduzierungen der Reservoirsubstanzen des Cl beobachtet werden, was auf eine effiziente Umwandlung der Reservoirs und auf hohe Konzentrationen an ClO_x hindeutet.

tet. Die erwähnten FCKW und H-FCKW sind folglich der Hauptverursacher des immer wieder jährlich auftretenden Ozon-Lochs. Wie schon erwähnt, lässt sich auch über der Arktis ein Ozon-Loch beobachten. Das Ozon-Loch über der Antarktis ist aber ausgeprägter, da wegen der deutlich niedrigeren Temperaturen der dortige polare Vortex stabiler ist und damit mehr PSC gebildet werden können. Durch das Montrealprotokoll wurde der Einsatz der FCKW und H-FCKW reguliert. Seitdem sind die Emissionen dieser Gase rückläufig und die Ausdehnung des Ozon-Loch ist tendenziell rückläufig. Jedoch wird der Vorgang der vollständigen Regeneration des Ozon-Lochs noch Jahre, vielleicht bis in das späte 21. Jahrhundert, dauern, da die FCKW und H-FCKW extrem lange Lebensdauern aufweisen [IPCC, 2013]. Fraglich ist ebenfalls, wie groß der Einfluss steigender Konzentrationen des Treibhausgases N_2O und CH_4 [IPCC, 2013] auf das O_3 der Stratosphäre ist.

2.2.2. Bromchemie der Troposphäre

Im Folgenden der Einfluss des Halogens Br auf den troposphärischen O_3 -Abbau beschrieben. Es wird, wie in der Einleitung zu Kapitel 2.2 beschrieben, verfahren, wonach zu eher detaillierten Beschreibungen kurze Zusammenfassungen gegeben werden. Es wird sich bei Beschreibung der troposphärischen Halogenchemie auf die troposphärische Bromchemie konzentriert. Wechselwirkungen mit anderen Halogenen oder die Chemie anderer Halogene der Troposphäre wie I werden nicht diskutiert, da dieses den Rahmen dieser Arbeit übersteigt. Informationen zu anderen Halogenen der polaren Troposphäre finden sich in Simpson et al. [2007b].

Erste Entdeckungen niedriger O_3 und hoher BrO-Werte in den polaren Gebieten

Halogene wie Br nehmen beim O_3 -Abbau eine wichtige Rolle ein. So ist im Frühjahr über Meeres eine erhöhte Konzentration von BrO beispielsweise per Satellit zu beobachten (Abbildung reffig:brosatmonth).

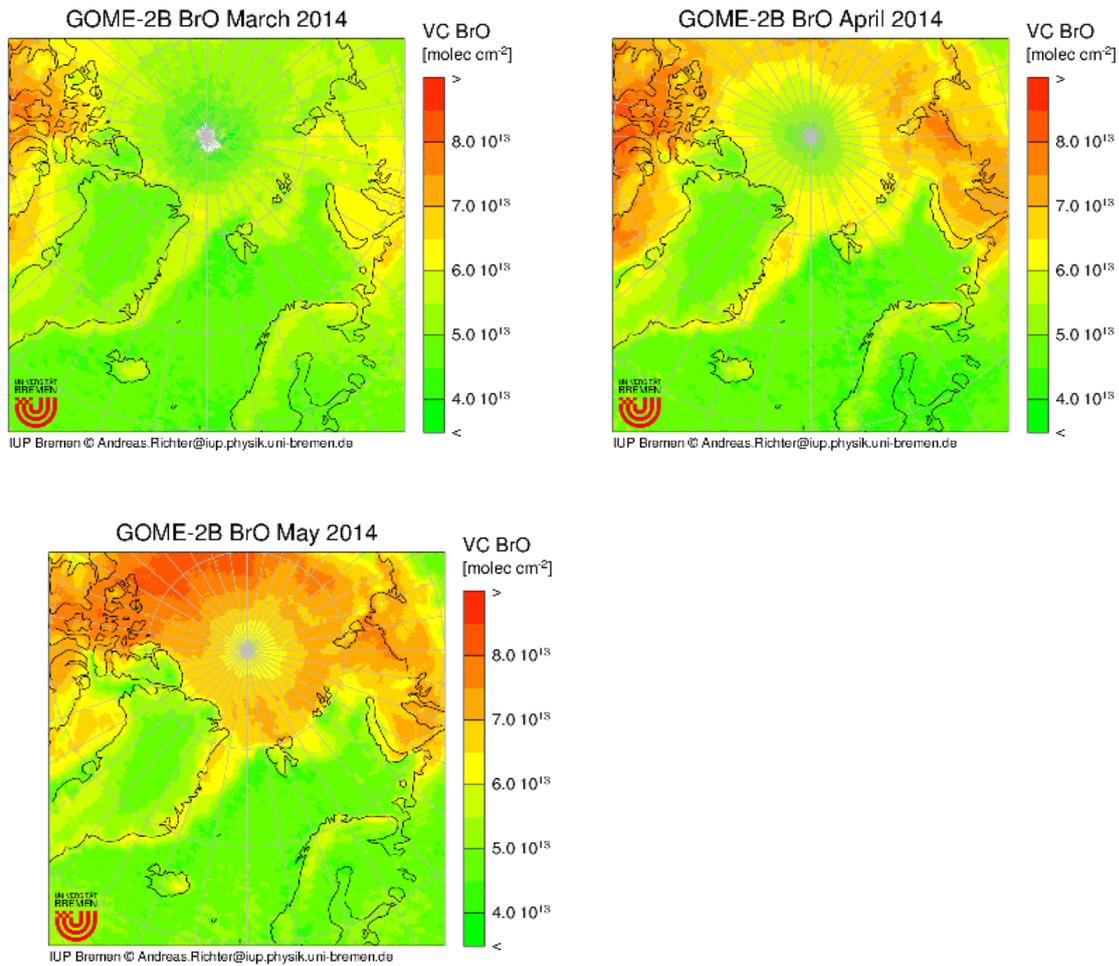


Abb. 2.8: Monatsmittel der VCs des BrO der Arktis im Frühjahr beispielhaft für das Jahr 2014. Die Daten stammen vom Satelliteninstrument GOME-2. Die Bilder wurden dankenswerterweise von Andreas Richter bereitgestellt

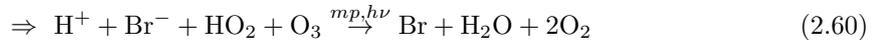
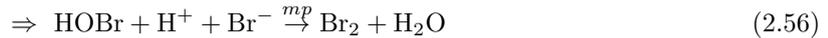
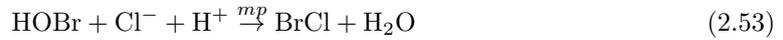
Nach Auswertung der ersten Daten des Satelliteninstruments GOME (Global Ozone Monitoring Experiment) [Burrows et al., 1999], einem Spektrometer, das an Bord des von der ESA entwickelten und 1995 gestarteten Satelliten ERS-2 (Second European Remote Sensing Satellite) befand, wurde festgestellt, dass BrO-Wolken sehr häufig im Frühjahr sowohl in der Arktis als auch in der Antarktis zu beobachten sind [Wagner and Platt, 1998, 1999]. Sie besitzen große Ausdehnungen und sind vor allem über Seeeis vorhanden [Chance, 1998, Richter et al., 1998a,b, Wagner et al., 2001, Richter et al., 2002]. Hohe BrO-Säulen, die per Satellit beobachtet wurden, konnten mit geringen O₃-Konzentrationen, die mittels Bodenmessungen ermittelt wurden, korreliert werden [Wagner et al., 2001]. Erste Entdeckungen niedriger troposphärischer O₃-Werte (*Ozone depletion Event*, ODE) wurden schon in den 1980er Jahren gemacht [Oltmans, 1981, Oltmans and Komhyr, 1986, Bottenheim et al., 1986, Barrie et al., 1989]. Es stellte sich heraus, dass die ODEs natürlichen Ursprungs und Halogene die Verursacher sind [Simpson et al., 2007b]. Über die Dauer der ODEs lässt sich keine allgemeine Aussage fällen, da ihre Lebenszeit stark von der Meteorologie abhängt [Simpson et al., 2007b]. So können ODEs durch Winde transportiert werden, wodurch sie nur wenige Minuten andauern und mit erhöhten Windgeschwindigkeiten und einer Windrichtungsänderung einhergehen [Morin et al., 2005, Jones et al., 2006]. Chemisch bedingte ODEs sind eher lokal und nicht allzu intensiv in Windgeschwindigkeit und O₃-Abbau [Jones et al., 2006], können aber länger

andauern. Jedoch ließen sich auch ODEs entdecken, die eine kurze Lebensdauer aufweisen, auf lokale chemische Aktivität zurückzuführen sind und mehrere Stunden (~ 7 h) andauern können [Jacobi et al., 2006]. In Küstennähe beträgt die Dauer in etwa 1 bis 3 Tage [Simpson et al., 2007b]. Bei bestimmten Wettersituationen können sich ODEs über mehrere Tage halten [Bottenheim et al., 2002, Strong et al., 2002]. In Strong et al. [2002] waren es aufgrund äußerst stabilen Hochdruckgebietes bis zu 9 Tage. Im Sommer treten in der Arktis wegen der erhöhten Temperaturen hingegen kaum ODEs auf.

Insgesamt ist zu sagen, dass ein Zusammenhang zwischen BrO und O₃ besteht. Dieser hängt jedoch Faktoren wie Windgeschwindigkeit und Temperatur und Meereis ab.

Ermittlung eines Reaktionszyklus für troposphärisches BrO

Bei der Ermittlung der Spurengassäule des BrO ist der Einfluss des stratosphärischen BrO nicht zu vernachlässigen. Regionen mit besonders hohen BrO-Werten (BrO-Hotspots) können auf stratosphärisches BrO zurückzuführen sein [Salawitch et al., 2010]. Daher muss eine entsprechende Korrektur durchgeführt werden, um den troposphärischen Anteil zu bestimmen [Theys et al., 2009]. So haben Untersuchungen von Theys et al. [2011] gezeigt, dass die hohen Gesamt-VCs im Frühjahr zwar durch einen erhöhten stratosphärischen BrO-Anteil erklärt werden können. Die beobachteten BrO-Hotspots hingegen, die oft mit einer niedrigen Tropopausenhöhe in Verbindung gebracht werden konnten, weisen eine troposphärische Quelle auf. Auch in Sihler et al. [2012] konnten erhöhte BrO-Werte nicht durch stratosphärischen Einfluss, sondern durch Prozesse an der Oberfläche erklärt werden. Eine Erhöhung des BrO in der unteren Troposphäre macht sich auch in einer Verringerung der O₃-Konzentration bemerkbar [Barrie et al., 1988, Simpson et al., 2007b, Jones et al., 2013, Koo et al., 2012]. Der plötzliche und starke Anstieg von Br bzw. BrO in der Troposphäre wird auch als "Bromine Explosion Event" (BEE) [Barrie and Platt, 1997, Lehrer et al., 1997, Platt and Lehrer, 1997] bezeichnet und kann durch folgenden autokatalytischen heterogenen Zyklus beschrieben werden. Der Prozess [Vogt et al., 1996, Fickert et al., 1999, Simpson et al., 2007b] ist autokatalytisch, da sowohl Produkt als auch Edukt ein reaktives Halogen ist.



Der BEE-Zyklus entspricht den Reaktionen (2.56) bis (2.60). In Abbildung 2.9 ist der beschriebene Mechanismus der Übersicht halber nochmals grafisch dargestellt.

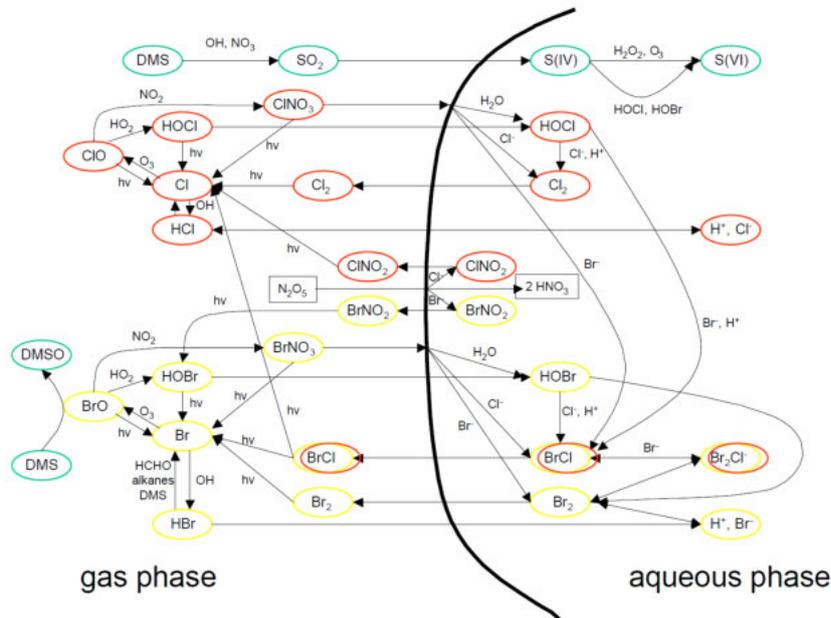


Abb. 2.10: Darstellung der BrO-Chemie nach Simpson et al. [2007b]. Neben dem zuvor gezeigten Reaktionen (unterste Bildhälfte), finden sich auch Zusammenhänge zu Cl, NO₂ und SO₂.

Zu sehen ist, dass das BrO von vielen chemischen Verbindungen wie NO₂ und Cl beeinflusst wird und damit eine genaue Vorhersage der Produktionsrate des BrO äußerst schwierig wird. Nicht mit aufzeigt sind Kopplungen mit I, welche aber mit berücksichtigt werden müssten. Jedoch lassen sich die BEEs mit einem Reaktionszyklus beschreiben, der gemessene hohe troposphärische BrO-Werte erklärt, die nicht durch den Einfluss stratosphärischen BrOs zu deuten sind.

Quellen des BrO

Wie schon in Kapitel 1 erwähnt, bestehen Unklarheiten über die Quelle des BrO. Mögliche Quellen des BrO ist junges salzhaltiges Meereis [Frieß et al., 2004, Simpson et al., 2007a], Meersalzpartikel in der Grenzschicht [Vogt et al., 1996] oder auf Eis oder Schneeflächen liegend [McConnell et al., 1992, Toyota et al., 2011], FF oder Aerosole, die von FF emittiert werden [Kaleschke et al., 2004]. Weiterhin stellt aufgewirbelter Schnee angereichert mit Meersalz eine mögliche Quelle dar [Yang et al., 2008, 2010]. Zumeist werden die BEE bzw. ODE in Küstennähe aufgrund der Nähe zum gefrorenen Ozean beobachtet [Simpson et al., 2007b]. Einjähriges Meereis ist speziell, da es im Gegensatz zu älterem Seeis eine höhere Salinität aufweist. Später werden die Salze durch gravitative Wirkung eindringenden Schmelzwassers ausgewaschen [Weeks and Ackley, 1982]. So konnten erhöhte Konzentrationen an Salzen in jungem Meereis, vor allem in nahe der Oberfläche, anstatt in mehrjährigem Meereis festgestellt werden [Weeks and Ackley, 1982]. Frieß et al. [2004], Wagner et al. [2007], Simpson et al. [2007a], Bottenheim and Chan [2006] und Jones et al. [2006] führten Trajektorienstudien des BrO durch. Es ergab sich, dass BrO-Wolken bzw. Luftmassen über jungem Meereis entstanden sind oder aus Regionen mit FF stammen [Frieß et al., 2011]. Bei der Neubildung von Eis werden Salze zum Teil in den Ozean diffundieren, aber auch in Eiskristallen gefangen und auf der Oberfläche liegen bleiben. An der Oberfläche entsteht folglich eine Salzlake, welche den kalten Temperaturen ausgesetzt ist. So setzt alsbald eine Ausfällung von Salzkristallen ein. Schneeschichten oder FF, die sich auf der Oberfläche bilden, weisen einen hohen Salzgehalt auf, da sie durch Kapillarkräfte die Salze aufnehmen [Simpson et al., 2007b, Sander et al., 2006]. Je mehr Neuschnee hingegen auf der Oberfläche liegen bleibt, desto geringer ist der Salzgehalt in demselben [Barber et al., 1995, 2010, Nghiem et al., 2012]

FF erreichen eine drei- bis viermal höhere Salinität als das arktische Meerwasser und besitzen große Oberflächen [Rankin et al., 2002, Nghiem et al., 2012, Roscoe et al., 2011]. Der Salzgehalt ist umso höher, je niedriger die Temperaturen sind [Martin et al., 1996, Roscoe et al., 2011]. Nach Kaleschke et al. [2004] ist junges Meereis, auf dem FF wachsen könnten, die Quelle von BrO in BEE. Kaleschke et al. [2004] führte den Begriff “Potential Frost Flower” ein (PFF). PFF beschreibt eine Fläche, die FF auf Meereis, abhängig von der Temperatur prozentual bedecken können. Trajektorien des BrO ließen sich Regionen mit hohen PFF zuordnen. Unbestritten ist, dass FF auf jungem Seeis entstehen können und besitzen je nach Temperatur ein anderes Aussehen [Martin et al., 1995, 1996, Perovich and Richter-Menge, 1994]. Jedoch ist ihre eigene Oberfläche (*Specific Surface Area*, SSA) ist eher gering. So haben Domine et al. [2005] nur eine SSA von $185(+80-50) \text{ cm}^2/\text{g}$ gemessen. Dies stimmt mit anderen Studien von [Obbard et al., 2009, Roscoe et al., 2011] gut überein. Die Gesamtoberfläche für (trockene) FF, die ein Produkt der SSA, der Dichte und der Höhe der FF-Schicht ist, beträgt für einen Quadratmeter Meereis 1.4 m^2 per m^2 [Domine et al., 2005]. In [Obbard et al., 2009, Roscoe et al., 2011] betrug der Oberflächenvergrößerungsfaktor nur etwa 1.8 bis 2.1 m^2 per m^2 Meereis. Folglich vergrößert sich die Oberfläche von Meereis durch FF nur minimal. Labormessungen zeigten, dass selbst unter hohen Windgeschwindigkeiten keine Freisetzung von den für den Reaktionsprozess nötigen Aerosolen stattfand [Roscoe et al., 2011]. Demnach können Frost flowers nicht allein für den heterogenen Reaktionsmechanismus, also für die direkte Freisetzung der Halogene, verantwortlich sein.

Jedoch zeigten Untersuchungen von Simpson et al. [2007a], dass Schnee in Kontakt mit einjährigem Eis eine bessere Grundlage für die Freisetzung von BrO bildet als FF in Kontakt mit einjährigem Eis. So war das BrO positiv korreliert zu einjährigem Meereis und kaum korreliert zu PFF. Toyota et al. [2011] modellierten BrO-Wolken, die, falls Schnee mit einjährigem Meereis als Quelle angenommen wird, gute Übereinstimmungen mit Satellitendaten zeigten. Für mehrjähriges Meereis waren die Übereinstimmungen schlechter. Ähnliche Untersuchungen wurden auch von Yang et al. [2010] durchgeführt. In Yang et al. [2010] lag der Fokus auf salzhaltigem aufgewirbeltem Schnee als Quelle des BrO. Nimmt man eine mittlere Salinität für die Schneeschichten an, lässt sich zeigen, dass Schnee auf Meereis liegend während Schneetreibens eine mögliche Quelle für BrO ist. Dabei ist Aerosolproduktion über Schneeflächen und Meereis deutlich größer als über freiem Wasser [Yang et al., 2008]. Die Annahme einer konstanten Salinität ist kritisch jedoch zu betrachten. Neuschnee, der auf bestehende Schneeschichten fällt, weist einen deutlich geringeren Salzgehalt auf [Nghiem et al., 2012]. Aufgewirbelter Schnee kann aber durch Kontakt mit FF Salze aufnehmen. Es wurde beobachtet, dass die Windgeschwindigkeit, ab der Schneepartikel angehoben werden können, niedriger ist als diejenige, die für das Abtragen der FF verantwortlich ist. Demzufolge nehmen Frost Flowers vermutlich eine indirekte Rolle im autokatalytischen Zyklus ein [Obbard et al., 2009].

In der Arktis ist ein Rückgang von mehrjährigem Meereis mit einer Neubildung von saisonalem salzhaltigem Meereis zu beobachten. So war im Jahr 2008 ein deutlicher Rückgang des mehrjährigen Meereises zu sehen, wobei das mehrjährige Meereis im Jahr 2009 noch weiter zurückging [Nghiem et al., 2012]. Im März des Jahres 2008 und 2009 war etwa 10^6 km^2 weniger mehrjähriges Meereis vorhanden als im Jahr 2007. Die Gesamtfläche, die von Eis bedeckt war, war in den drei Jahren nahezu gleich. Durch den Rückgang des mehrjährigen Eis in diesen Jahren war vor allem saisonales Meereis dominierend. Im März 2008 wurden im Amundsen Golf unter niedrigen Temperaturen eine Vielzahl an BEE registriert, die in einer Abnahme an O_3 und gasförmigen elementarem Quecksilber folgten [Nghiem et al., 2012]. Durch die niedrigen Temperaturen kann sich die Wachstumsrate an Meereis erhöhen. Proben der Salinität der FF zeigten Werte von 110-140 psu [Nghiem et al., 2012]. Diese ist viermal höher als die des arktischen Meerwassers. Auch im Jahr 2009 waren die Bedingungen ähnlich. Aber der Anteil an mehrjährigem Meereis war geringer als im Vorjahr und die Temperaturen waren niedriger als im Vorjahr. So wurden im Frühjahr 2009 Region intensivere BEEs registriert. In [Nghiem et al., 2012] wurde ebenso festgestellt, dass die Topographie die Ausdehnung des BrOs beschränken und das Eindringen umgebender Luftmassen verhindern kann. Demzufolge bleibt das emittierte BrO in der unteren Troposphäre.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl aufgewirbelter Schnee als auch FF zusammen eine Hauptquelle für Br_2 sind. Des Weiteren ist junges, einjähriges Meereis aufgrund des hohen Salzgehaltes für die BEE wichtig. FF können die Salze aufnehmen, der Schnee mit Salzen anreichern kann. Die Produktion von Br_2 findet oberflächennah statt. Labormessungen ergaben, dass mehr Br_2 in der obersten 1 cm dicken Schneeschicht, die über einjährigem Meereis als über Tundraboden liegt, produziert wird. Ohne Sonnenlicht wurde hingegen gar kein Br_2 gemessen. Durch atmosphärische Transportprozesse können Halogenide ins Inland getragen werden [Pratt et al., 2013].

Vertikale Ausdehnung der ODE

Die vertikale Ausdehnung der BEE bzw. der ODE ist recht verschieden, da sowohl meteorologische als auch topographische Einflüsse die vertikale Ausdehnung beeinflussen. So wurde im Frühjahr 2000 in Alert, Kanada, über 9 Tage ein O_3 -Verlust bis in Höhen von 1500 m beobachtet [Strong et al., 2002, Bottenheim et al., 2002]. In Barrow, Alaska, wurden Ballonmessungen verschiedenster atmosphärischer Stoffe von März bis April 2005 durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass die Halogenchemie in dem Bereich von 100 bis 200 m besonders ausgeprägt war [Tackett et al., 2007]. Es ist möglich, dass die O_3 -arme Schicht durch eine Inversionsschicht begrenzt ist. Charakteristisch ist hierbei ein positiver Gradient der potentiellen Temperatur, wodurch die Höhe der O_3 -armen Schicht von 100 m bis zu 1 km variieren kann [Tarasick and Bottenheim, 2002]. Während einer Flugzeugkampagne konnte festgestellt werden, dass die ODE sogar bis 2 km reichen und über Distanzen von 900 m bis 2000 km transportiert werden können [Ridley et al., 2003]. Die vertikale Ausdehnung kann sich im fortschreitenden Frühjahr erhöhen und so sind Höhen von 1 bis 2 km möglich [Ridley et al., 2003]. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Hönninger and Platt [2002] überein. Mittels MAX-DOAS-Messungen konnte das meiste BrO in der Grenzschicht, also in einer Höhe von 1.5 ± 0.5 km identifiziert werden. Bestätigt wird dies durch Hönninger et al. [2004a], welche eine 1 km dicke BrO-Schicht durch Vergleich von Langpfad (*Longpath*, LP)-DOAS und MAX-DOAS-Messungen ausmachen konnten. Jedoch ließ sich mittels MAX-DOAS auch erhöhtes BrO oberhalb der Grenzschicht feststellen.

Ein Vergleich von troposphärischen BrO-VC von GOME-2 mit MAX-DOAS und LP-DOAS zeigt, dass die resultierenden Differenzen sich sowohl durch erhöhtes BrO in Bodennähe als auch in höheren Lagen innerhalb der Grenzschicht erklären lassen. Zwischen den VC des LP-DOAS und dem vom GOME-2 waren die Unterschiede größer [Sihler et al., 2012]. Ist die BrO-Schicht beispielsweise äußerst niedrig, können Satelliteninstrumente die BrO-Konzentration unterschätzen. Ein meteorologischer Einfluss muss berücksichtigt werden, da hierdurch die vertikale Verteilung des BrO geändert wird. Ebenso wurde festgestellt, dass an der Oberfläche am meisten BrO erzeugt wird. Vertikale Profile von BrO aus Flugzeugmessungen hingegen zeigten, dass BrO nicht auf die Grenzschicht beschränkt ist, sondern in Höhen außerhalb der Grenzschicht vorhanden ist [Choi et al., 2012]. Untersuchte BrO-Events im April 2008 gingen einher mit niedrigen Druck und hohen Windgeschwindigkeiten an der Oberfläche und/oder einer größeren Grenzschicht. Die Annahme, dass sich das gesamte troposphärische BrO in gut durchmischten Schicht von etwa 200 m befindet, führt zu Unterschieden der BrO-Werte zwischen Satelliten und Bodenmessungen, woraus sich schlussfolgern lassen kann, dass sich BrO auch in höheren Lagen der freien Troposphäre befinden kann [Roscoe et al., 2014].

Die ODEs entstehen entweder durch lokale Halogenchemie oder können durch Transport aus nahen Regionen verursacht (1-2 Tage) sein. Trajektorienuntersuchungen zeigten, dass Luftmassen mit niedrigem O_3 -Konzentrationen aus Regionen mit hohen BrO-Säulen stammen [Koo et al., 2012]. Neben einer Inversionsschicht, die die vertikale Ausdehnung der ODEs auf 400-600 m begrenzt, ist bei einer instabilen Schichtung mit vertikaler Durchmischung eine Ausdehnung auf bis zu 2 km möglich. Solch eine instabile Schichtung kann auch eine Quelle für BrO in der freien Troposphäre sein [Koo et al., 2012]. So kann beispielsweise in der Antarktis an Br-Radikalen reiche Luft durch

Advektion in Höhen von bis zu 4 km gebracht werden [Frieß et al., 2004].

Insgesamt lässt sich sagen, dass eine Höhe von etwa 1 km eine typische Grenze für die vertikale Ausdehnung darstellt. Die Höhe der Schicht hängt stark von der meteorologischen Situation ab, sodass O₃-Abbau in den untersten 100 m, aber auch in Höhen über 2 km stattfinden kann. Ebenso ist der O₃-Abbau keinesfalls gleichmäßig bzw. konstant mit der Höhe. Die Dauer einer ODE ist recht verschieden und wird durch die Meteorologie beeinflusst.

Einfluss des Quecksilber auf das BrO

Quecksilber, genauer gasförmiges Quecksilber (Hg⁰), kann bis in die Arktis transportiert werden und wird von Br-Radikalen angegriffen und oxidiert. Hg ist toxisch und kann das empfindliche Ökosystem der Arktis stören, da es sich in Böden und damit Pflanzen anreichert. So wurde herausgefunden, dass Hg die troposphärische BrO-Chemie beeinflusst. Genauere Details zu "Atmospheric Mercury Depletion Events" (AMDE's) finden sich in [Simpson et al., 2007b, Steffen et al., 2008]

Einfluss der Windgeschwindigkeit und Temperatur auf das BrO

Meteorologische Bedingungen können die Bildung von BrO stark beeinflussen. So können niedrige Temperaturen die Bildung von BrO begünstigen. Durch die niedrigen Temperaturen verschiebt sich die Gleichgewichtskonstante von Reaktion (2.54) zu Gunsten des Br₂Cl⁻. Unter niedrigen Temperaturen ist die Ausfällung von Calciumkarbonat (CaCO₃) begünstigt. CaCO₃ bildet mit Wasser eine Pufferlösung. Ein Ausfällen von CaCO₃ bewirkt, dass der pH-Wert sinkt und damit der Reaktionsmechanismus zur Freisetzung von Br begünstigt wird [Sander et al., 2006].

In Tarasick and Bottenheim [2002] wurde festgestellt, dass Temperaturen unter -20°C nötig sind für die Entstehung der ODE. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass Salzlaken einen deutlich niedrigeren Gefrierpunkt besitzen als reines Wasser. So wurde für die Stationen Alert, Eureka und Resolute eine Vielzahl von ODEs verzeichnet, was auf erwähnte ausgeprägte Inversionslagen und sehr niedrige Oberflächentemperaturen zurückzuführen sei. Jedoch kann dies auch durch Transport der Luftmassen verursacht sein. Aus einer Langzeitbeobachtung von Bottenheim et al. [2009] wurde jedoch festgestellt, dass lediglich Temperaturen unter -10°C für eine Beobachtung der ODEs nötig sind. Eine Zunahme der O₃-Konzentration war zu sehen, als die Umgebungstemperatur anstieg. In Toyota et al. [2011] wurden Temperaturen im Bereich von -15 bis -10°C und sogar höher als ausreichend angesehen, damit Schnee Br freisetzen kann. In Jacobi et al. [2010] wurde eine hohe Abhängigkeit bzw. eine positive Regression zwischen Temperatur und O₃ festgestellt. Dabei wurden bei niedrigen Temperaturen niedrige Mischungsverhältnisse an O₃ beobachtet. So waren nach [Jacobi et al., 2010] die Temperaturen im Jahr 2003 bei Temperaturen um -12°C und die O₃ im zentralen Arktischen Ozean eher hoch. Im April 2007 lagen die Temperaturen bei -17.5°C und die O₃-Werte waren gering. Im Mai 2007 konnten [Bottenheim et al., 2009] bei -6°C ausgeprägte ODEs beobachten. ODEs bei höheren Temperaturen können aber auch mit dem Transport von Luftmassen begründet sein. So haben Jacobi et al. [2010] geschlossen, dass solche Ereignisse durch transportierte O₃-arme Luft bei hohen Temperaturen verursacht sind. Zweifelsfrei lässt sich nicht sagen, dass niedrige Temperaturen förderlich für ODEs sind.

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich erhöhtes BrO sowohl bei äußerst niedrigen als auch bei moderat niedrigen Temperaturen beobachten lassen [Koo et al., 2012]. So sind in Barrow ODE im März 2008 bei Temperaturen größer als -25°C, im April unter -8° und im Mai unter -3°C zu beobachten. Eine eindeutige Aussage über einen Schwellwert der Temperatur unter dem ODEs eintreten, ist nicht zu treffen [Koo et al., 2012]. Vielleicht sollte eher die Variation der Temperatur betrachtet werden. So haben Koo et al. [2012] ODEs in Phasen abnehmender Temperatur beobachtet.

Auch die Windgeschwindigkeit nimmt Einfluss auf die Bildung von BrO. Bei niedrigen Wind-

geschwindigkeiten bildet sich eine stabile Schichtung der unteren Grenzschicht aus, wodurch, begleitet durch Temperaturinversion, eine Art geschlossenes System “closed reaction chamber” [Simpson et al., 2007b] entsteht. Hierdurch wird eine vertikale Durchmischung verhindert. So konnten in Jones et al. [2006] ODEs beobachtet werden, deren Entstehung und Verschwinden mit dem Aufbau und Abbau der Grenzschicht einhergingen. Die Windgeschwindigkeiten waren bei derartigen Events niedrig. Auch bei hohen Windgeschwindigkeiten ist eine erhöhte Konzentration an BrO beobachtbar. Dies wurde auf den Transport von BrO-Wolken von ihrem Entstehungsort zurückgeführt. Hierbei war nur kurzfristig eine niedrige O_3 -Konzentration zu sehen [Jones et al., 2006]. Trajektorienanalysen in Jones et al. [2006] zeigten, dass für die Entwicklung von ODE neben Meereiskontakt eine stabile Grenzschicht von Nöten ist [Frieß et al., 2004]. Sowohl in Hausmann and Platt [1994] als auch in Hönninger and Platt [2002] sind die Messstationen im Inland. So lässt sich erklären, dass bei hohen Windgeschwindigkeiten Transport von Luftmassen stattfindet, wodurch hohe Konzentrationen an BrO bzw. ausgeprägte ODEs unter hohen Windgeschwindigkeiten durch Transport verursacht sind [Frieß et al., 2004]. Der zuvor genannte “closed reaction chamber” ist aber nicht zwingend notwendig für ein ODE bzw. BEE. Jones et al. [2009] zeigten mittels eines qualitativen Modells, dass sowohl unter niedrigen als auch unter hohen Windgeschwindigkeiten ODEs auftreten können. Wie zuvor erwähnt, tritt bei niedrigen Windgeschwindigkeiten die stabile Grenzschicht auf. Bei hohen Windgeschwindigkeiten ab 10 m/s ist das System hingegen dynamisch. Bei letzterem trat turbulente Durchmischung, aufgewirbelter Schnee und Durchströmung auf. In beiden Fällen ist der autokatalytische Prozess von Nöten. Dieser erfordert den Kontakt der gasförmigen Phase mit einer flüssigen oder festen Phase, so dass beide Prozesse die Anzahl an Produkten in der Luft erhöhen. Es wurde daraufhin untersucht, welche Bedingungen (Parameter) die Wahrscheinlichkeit eines Kontaktes zwischen gasförmiger und fester oder flüssiger Phase begünstigen und wie sie mit der Windgeschwindigkeit variieren. Die Höhe der Grenzschicht und die Oberfläche des Schnee waren die ausschlaggebenden Parameter. Die Salinität der Oberfläche wurde als konstant gesetzt und der Einfluss des pH-Wertes wurde nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse des Modells stimmten gut mit dem Aufkommen einer BrO-Wolke überein, die mit hohen Windgeschwindigkeiten, verursacht durch ein Tiefdruckgebiet, und salzhaltigem aufgewirbeltem Schnee einherging [Jones et al., 2009].

Es lässt sich hieraus schließen, dass unter hohen und niedrigen Windgeschwindigkeiten BrO beobachtet und gebildet werden kann. Bei niedrigen Windgeschwindigkeiten ist meist eine stabile Schichtung der unteren Atmosphäre. Hohe Windgeschwindigkeiten lassen sich beispielsweise mit dem Durchzug von Tiefdruckgebieten erklären.

Tiefdruckgebiete als Transportmittel für BrO

In [Jones et al., 2010] wurde das vertikale Profil von ODEs anhand zweier verschiedener antarktischer Messkampagnen untersucht. Genauer wurden die unteren hundert Meter analysiert. Es ergab sich, dass die vertikale Ausdehnung des O_3 -Abbaus für Windgeschwindigkeiten unter 7 m/s auf 10 bis etwa 100 m beschränkt war. Ein Vergleich mit BrO von Satelliteninstrumenten wie SCIAMACHY [Bovensmann et al., 1999] zeigten keinen nennenswerten Erhöhung der Gesamtsäule an BrO während der ODEs. So lässt sich schlussfolgern, dass die ODE, die unter niedrigen Windgeschwindigkeiten geschehen, eher lokalen Einfluss haben und kaum Auswirkungen auf größere Distanzen haben [Jones et al., 2010].

Mittels ferngesteuerter O_3 -Sonden konnte ein O_3 -Abbau oberhalb von 1 km untersucht werden. So zeigten sich während der Messkampagne unterschiedliche vertikale Ausdehnungen der O_3 -armen Schicht. Bis in Höhen von 3.5 km konnte wenig O_3 gemessen werden. Für die untersuchten Events zeigte sich kein nennenswerter Abbau in Bodennähe. Es konnte nachgewiesen werden, dass dem O_3 -Abbau ein durchziehendes Tiefdruckgebiet vorausging und hohe Windgeschwindigkeiten dominierten und aufgewirbelter Schnee mitwirkte. Die Windgeschwindigkeiten lagen im Bereich von 10 bis 12 m/s in 10 m Höhe. Diese Geschwindigkeit ist ausreichend, um Partikel wie Schnee und Eis anzuheben [Jones et al., 2010]. Des Weiteren fanden [Jones et al., 2010] Tiefdruckgebiete begleitet von erhöhtem BrO, welches in der Troposphäre entstanden sein muss, da der strato-

sphärische Anteil deutlich kleiner war. Tiefdruckgebiete bieten sich für den Transport (Bewegung) und die Entstehung großer BrO-Wolken an. Sie stehen besonders im Fokus, da sie von hohen Windgeschwindigkeiten begleitet werden und damit leicht Schnee aufwirbeln können und Luft zum Aufsteigen zwingen.

In einer anderen Studie von Jacobi et al. [2010] wurden Tiefdruckgebiete untersucht, die aus mittleren Breiten stammen und sich in Richtung zentrale Arktis bewegen. So konnte festgestellt werden, dass diese Tiefdruckgebiete O₃-reiche Luft transportieren und zu einem Anstieg der O₃-Konzentration führen. Im Zentrum des Tiefdruckgebiets blieben die O₃-Werte nahezu konstant. Jedoch fielen die O₃-Werte, sobald sich das Tiefdruckgebiet weiter in Richtung zentrale Arktis bewegte und eine Bewegung der Luft vom Arktischen Ozean einsetzt. So konnte zwischen atmosphärischem Druck und O₃ eine negative Korrelation aufgezeigt werden. Solche Ereignisse traten während der Untersuchungen von [Jones et al., 2010] in der Antarktis nicht auf.

In Begoin et al. [2010], Zhao et al. [2015], Blechschmidt et al. [2016] wurden Tiefdruckgebiete untersucht, die sich in der Arktis entwickelt haben und mit erhöhtem BrO und deren Transport in Verbindung gebracht werden konnten. Solche Ereignisse werden als “Bromine Cylone Transport Event” (BCTE) bezeichnet. In [Zhao et al., 2015] konnte zudem ein ein O₃-Abbau bis in 800 m Höhe registriert werden. So lassen sich beispielsweise auf Satellitenbildern komma-artige oder spiralarartige Bilder von Wolken beobachten [Begoin et al., 2010, Zhao et al., 2015, Blechschmidt et al., 2016]. Solch ähnliche Strukturen sind auch in BrO-Wolken zu sehen. In den Abbildungen 2.11 bis 2.13 ist eine BrO-Wolke gezeigt, die sich in der Nähe von Spitzbergen befindet. Ebenso sind die dazugehörigen Satellitenbilder der Wolkenformationen zu sehen. Die Satellitenbilder der Bewölkung stammen vom AVHRR-Radiometer <http://www.sat.dundee.ac.uk/>, das sich auf Plattformen der NOAA-Satellitenserie befindet und im sichtbaren, nah-infraroten und infraroten Wellenlängenbereich misst. Ebenso wird es auf den Satelliten MetOp-A und MetOp-B mitgeführt.

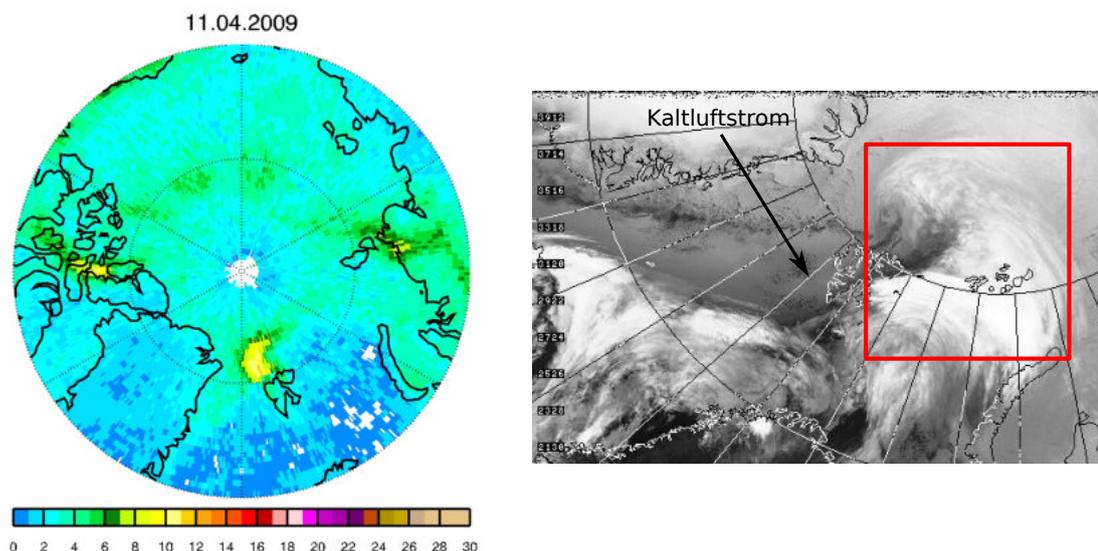


Abb. 2.11: Für Informationen siehe Abb. 2.13

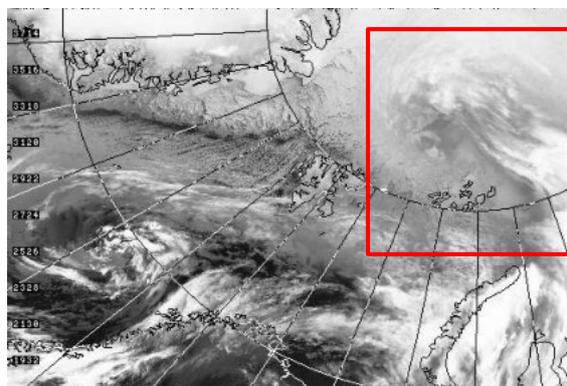
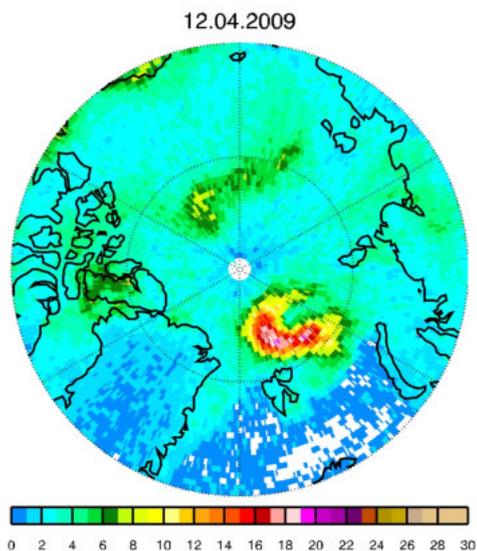


Abb. 2.12: Für Informationen siehe Abb. 2.13

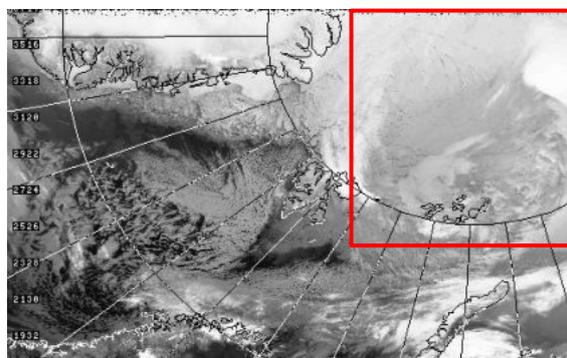
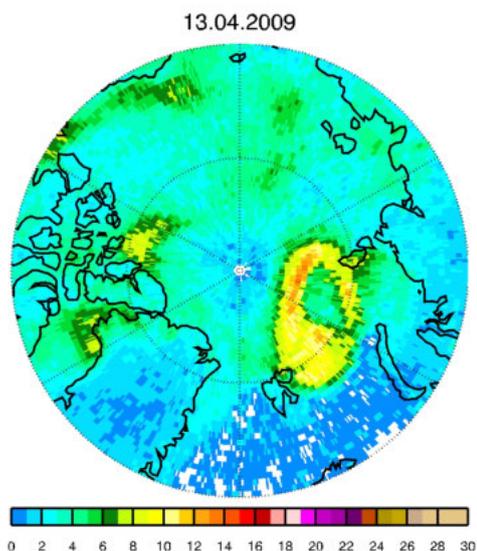


Abb. 2.13: Troposphärische BrO-VC mit stratosphärischer Korrektur von GOME-2A vom 11.04.2009 bis 13.04.2009. Gezeigt sind die BrO-Säulen in 10^{13} [Moleküle/cm⁻²]. Die Bilder wurden dankenswerter Weise von Anne-Marlene Blechschmidt zur Verfügung gestellt. Für denselben Zeitraum sind die Ausschnitte der Satellitenbilder des Infrarotkanals 4 des AVHRR-Sensors, der auf der NOAA-Satellitenserie mitgeführt wird. Die Bilder stammen von der "NERC Satellite Receiving Station, Dundee University, Scotland", Link: (<http://www.sat.dundee.ac.uk/>). Der Zyklon, der in AVHRR-Bildern zu sehen ist, stimmt mit der Position der BrO-Wolke von GOME-2A gut überein

Die höchsten troposphärischen BrO-VC sind mit 14 bis 16 10^{13} [Moleküle/cm⁻²] am 12.04.2009 registriert worden. Aus weiteren Untersuchungen der Windgeschwindigkeit in 10 m und des Druckes auf Meereshöhe ergab sich, dass die Windgeschwindigkeit in der BrO-Wolke besonders hoch bzw.

der Druck besonders niedrig waren. So lagen die Windgeschwindigkeiten bei 12 bis 18 m/s und der Druck lag im Bereich von 980 hPa bis 995 hPa. Am 11.04.2009 und 13.04.2009 waren die BrO-VC mit rund 10 bis 12 10^{13} [Moleküle/cm⁻²] etwas niedriger. Zu erkennen ist die komma-artige Struktur der BrO-Wolke, die sich am 11.04.2009 nördlich von Spitzbergen, am 12.04.2009 eher nordwestlich und am 13.04.2009 eher östlich befindet. Die komma-artige Struktur und die meteorologischen Parameter deuten auf ein Zyklon hin, der BrO transportiert hat. Die Satellitenbilder bestätigten Verlauf der BrO-Wolke und stimmen mit deren Position überein. Am 13.04.2009 ist die Wolkenstruktur kaum noch zu erkennen, was darauf hindeutet, dass der Zyklon seine Energie verbraucht hat und sich zu auflösen beginnt. In Kapitel 6.5 wird der vorliegende Fall ausführlicher diskutiert.

Ein anderes Beispiel für ein BCTE ist ein BrO-Event vom 25 bis 28 März 2007 [Begoin et al., 2010]. Innerhalb dieses Zeitraums ließ sich eine hohe BrO-Säulen fast über der gesamten Arktis beobachten. Diesem Event konnte ein Zyklon zugeordnet werden, der mit hohen Windgeschwindigkeiten und niedrigen Temperaturen einherging, wodurch sich eine Möglichkeit für das Aufwirbeln von Schnee und Aerosolen bietet. Auswertungen der Trajektorien zeigen nur zu Beginn eine vertikale Bewegung der Luftmassen. Demzufolge müssen innerhalb der BrO-Wolke Umwandlungsprozesse ablaufen, um die beobachteten hohen BrO-Werte zu gewährleisten, da das BrO selbst eine kurze Lebensdauer hat. So fanden die zuvor beschriebenen Reaktionen wohl auf Aerosolen und Schneepartikeln statt [Begoin et al., 2010]. Dadurch erhöht sich die Lebensdauer einer BrO-Wolke auf mehrere Tage. Der ständige Umwandlungsprozess des BrO wird auch als Recycling beschrieben [Begoin et al., 2010]. Durch die hohen Windgeschwindigkeiten könnten über den genannten Zeitraum dauerhaft Aerosole an der Oberfläche freigesetzt werden. Des Weiteren ist eine kontinuierliche Deposition und Emission von BrO von Schnee und Eisflächen [Begoin et al., 2010, Nghiem et al., 2012], welche der Zyklon streift, möglich. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Oberflächen schon vor dem Eintreffen des Zyklons mit BrO angereichert waren. Trajektorien in Begoin et al. [2010] zeigen, dass die durch ein Tiefdruckgebiet transportierte BrO-Wolke unterhalb 3 km Höhe verblieb und Einwirkungen stratosphärischer Luft ausblieben. Veränderungen in der Höhe der Tropopause und mögliche Auswirkungen auf die BrO-Werte wurden betrachtet, können aber die meist hohen BrO-VC alleine nicht erklären [Begoin et al., 2010]. Zu starke Winde hingegen können die BrO-Wolke in horizontaler oder vertikaler Richtung zerstreuen, sodass das Recycling erschwert wird. Weniger Strahlung, die die Oberfläche erreicht, kann die Kettenreaktion verlangsamen und schlussendlich stoppen. Starke Winde können zu einer Ablagerung von frischem Schnee auf FF führen, so dass eine Freisetzung von Br erschwert wird. Eine Ablagerung über Wasser oder in dichten Schnee kann den Prozess einer BEE auch beenden. Der Prozess kann auch durch die begrenzte Lebensdauer eines Zyklons beendet werden. Im Falle einer stabilen Schichtung kann die Inversionsschicht durch ankommende Fronten aufgebrochen werden, wodurch Br-reiche Luft in die freie Troposphäre getragen und O₃-reiche Luft in Bodennähe absinkt [Simpson et al., 2007b, Nghiem et al., 2012].

In Blechschmidt et al. [2016] wurde gleichermaßen eine vertikale Luftbewegung beobachtet, die von Fronten verursacht wurde, und eine BrO-Wolke entstehen ließ. Die stratosphärische mit BrO versetzte Luft, die die Interpretation des troposphärischen BrO erschwert, ist räumlich von der BrO-Wolke getrennt, da die Luft hinter der Kaltfront, also im kalten trockenen Sektor (Abbildung 2.4), absinkt. Dadurch ließ sich zeigen, dass die Entstehung einer BrO-Wolke unterhalb von 1 km stattfindet. Zudem verweilte die BrO-Wolke auf einer Höhe von etwa 3 km. Beide Studien werden durch Theys et al. [2011] bestätigt, da die meisten der entdeckten BrO-Wolken troposphärischen Ursprungs sind. Es konnte mittels eines Modells bestätigt werden, dass hohe troposphärische BrO-VC zusammen mit niedriger Tropopausehöhe auftreten, wenn die Freisetzung von Meer-salzaerosolen gleichzeitig mit der Aufwirbelung von Schnee geschieht [Theys et al., 2011]. In Zhao et al. [2015] wurde dieselbe BrO-Wolke in Eureka vom 4 bis 5 April 2011 mit einhergehendem Schneetreiben beobachtet. Mittels MAX-DOAS konnten BrO-Werte von bis zu 20 ppt beobachtet werden und die O₃-Konzentration sank auf 1 ppb bis in 700 m Höhe. Die BrO-Wolke hat sich über der Beaufort-See entwickelt. In selben Gebiet konnte mittels SMOS geringe Meereisdicken

ausgemacht werden, wodurch Schnee, der auf dünnem Meereis liegt, leicht Salze aufnehmen kann [Blechschmidt et al., 2016]. So waren zur Entstehungszeit hohe Windgeschwindigkeiten und eine große instabile Grenzschicht von etwa 800 m bis 1 km beobachtet worden [Zhao et al., 2015, Blechschmidt et al., 2016]. Die BrO-Wolke ließ sich über einem Zeitraum von vier bis fünf Tagen beobachten, was für ein Recycling innerhalb des Zyklons spricht.

Tiefdruckgebiete eignen sich zum Transport BrO über große Distanzen und können dessen Lebensdauer erhöhen. Die Entstehung eines Zyklone kann mit der Bildung von BrO einhergehen und die Auflösung eines Zyklons mit dem Ende einer BEE.

Strahlungsbilanz und Einfluss auf mittlere Breiten

Auf den Strahlungsbilanz der Atmosphäre können ODEs Einfluss haben. O₃ absorbiert neben der kurzwelligeren UV-Strahlung auch langwellige IR-Strahlung. Daher ist zu erwarten, dass während ODE's mehr UV-Strahlung die untere Atmosphäre erreicht. Da jedoch die Menge an abgebautem O₃ im Bereich bis 0.5 km im Schnitt 30 nmol/mol beträgt, ist die Menge zusätzlich eingehender UV-Strahlung äußerst gering. Durch den stratosphärischen O₃-Abbau gelangt mehr kurzwellige UV-Strahlung in Richtung Oberfläche, was die troposphärische Photochemie verstärkt, da sich die Photodissoziationsraten erhöhen. Dadurch könnte sich die Häufigkeit der ODEs erhöhen.

O₃ wirkt durch die Absorption der langwelligen IR-Strahlung als Treibhausgas, wodurch Temperaturveränderungen verursacht werden können. Dessen Wirkung hängt jedoch stark von der vertikalen Verteilung des O₃ ab. An der Oberfläche hat eine Veränderung der VMR des O₃ kaum Auswirkungen auf gemessene IR-Strahlung. In der oberen Troposphäre kann eine Erhöhung des O₃ eine Erwärmung an der Oberfläche zur Folge haben. Dementsprechend könnten O₃-arme Luftmassen, die in die obere Troposphäre aufsteigen, eine Abkühlung bewirken.

Die Auswirkungen der ODEs auf die Strahlungsbilanz bedürfen aber weiterer Analysen [Simpson et al., 2007b]. ODEs werden die Strahlungsbilanz eher lokal beeinflussen. Treten ODEs hingegen häufiger auf, sind Effekte auf großräumiger Skala möglich.

Außerhalb der polaren Breiten lässt sich eine troposphärische BrO-VC von 1-3 Moleküle/cm⁻² feststellen [Simpson et al., 2007b, Theys et al., 2011]. Unklar ist, inwieweit ODEs Einfluss auf die Atmosphäre niedriger Breiten nehmen. So können durch Transport zu niedrigen Breiten hin BrO-Werte ansteigen. Ein derartiges Ausbrechen (*Spill-out*) von BrO-Wolken wurde per Satellit [Hollwedel et al., 2004, Hollwedel, 2005] beobachtet und gemessene niedrige O₃-Konzentrationen konnten einem Gebiet mit hohen BrO-Säulen zugeordnet werden [Watanabe et al., 2005]. Auch kann das transportierte BrO zu einer verstärkten Ablagerung von Hg-Verbindungen führen.

Zukünftige Entwicklung der BEEs

Fraglich ist, wie sich die globale Erwärmung auf die ODEs auswirkt. Durch die steigenden globalen Temperaturen wird mehr mehrjähriges Meereis durch jüngeres, salzhaltiges Meereis ersetzt und damit könnten mehr und stärkere BEEs auftreten. Dadurch kann sich die Frequenz und die Ausdehnung der BEEs erhöhen. Aber durch den globalen Temperaturanstieg nimmt die Fläche an Meereis ab und die Aufnahme von Salzen durch FF wird erschwert. Ebenso können wärmere Temperaturen das Ausfällen von Salzen aus den Salzlaken beeinflussen. Es könnten weniger und schwächere BEEs entstehen [Nghiem et al., 2012]. Wie schon erwähnt, haben ODEs einen natürlichen Ursprung. Anthropogene Einflüsse auf die chemische Zusammensetzung der polaren Atmosphäre können die ODEs jedoch beeinflussen. Durch eine Ausweitung der Industrie in arktische Gewässer, beispielsweise durch Nutzung fossiler Brennstoffe und durch zunehmenden Schiffsverkehr, werden Stoffe wie NO_x, Aerosole, VOCs (Volatile Organic Compounds), NMHC (Non-Methane Hydrocarbons) und SO₂ in die polare Atmosphäre getragen [Simpson et al., 2007b], was den Ph-Wert beeinflussen kann. Ein sich ändernder ph-Wert wirkt sich auf die BEEs aus (Reaktion 2.54). In den letzten Jahrzehnten ist durch die Aufnahme von CO₂ eine Versauerung der Ozeane zu beobachten [IPCC, 2013]. Nach Sander et al. [2006] begünstigt eine Versauerung des Schnees bzw. Eises die

Produktion reaktiver Halogene. Dadurch könnten vermehrt ODEs auftreten.

3. Die DOAS-Methode

Aus dem vorherigen Kapitel lässt sich schlussfolgern, dass BrO mit dem Abbau des O₃ verbunden ist. Durch zuverlässige Messungen und Auswertungen des BrO lassen sich Rückschlüsse auf das O₃ tätigen. Eine Möglichkeit zur Ermittlung des BrO besteht in der Messung von Absorptionsspektren. Um die Spektren auszuwerten und die damit verbundenen SC zu erhalten, wird die DOAS-Methode verwendet. Die DOAS-Methode lässt sich nicht nur zur Auswertung des BrO nutzen, sondern auch auf eine Vielzahl von Spurengasen der Troposphäre und Stratosphäre anwenden. Zentraler Aspekt der DOAS-Methode ist die Trennung der hochfrequenten und niederfrequenten Anteile in dem gemessenen Absorptionsspektrum. Die Trennung der spektralen Komponenten schränkt die DOAS-Methode auf Spurengase ein, deren Absorptionslinien im hochfrequenten Anteil einen Abstand von weniger als 10 nm aufweisen. So können Gase, die solch schmale Absorptionsstrukturen im UV, im sichtbaren oder im nahen Infrarot zeigen, detektiert werden. Weitere Spurengase neben BrO sind O₃, SO₂, ClO, OClO (Chlordioxid), IO, NO₂, HONO (salpetrige Säure), und HCHO (Formaldehyd). Bedacht werden muss die Auswahl des Absorptionsfensters, da viele Gase im selben Wellenlängenbereich aktiv sind.

Die DOAS-Methode lässt sich für verschiedene Messgeräte und Verfahren implementieren. Allgemein wird zwischen Aktiv- und Passiv-DOAS unterschieden. Aktiv-DOAS-Instrumente nutzen eine implementierte Lichtquelle neben optischen Instrumenten, die das ausgesendete Licht wieder empfangen. Für eine Nutzung solcher Instrumente ist ein langer Lichtweg erforderlich, damit eine hohe Sensitivität erreicht werden kann. Eine Kalibrierung ist dafür nicht nötig. Passiv-DOAS Instrumente nutzen natürliche Lichtquellen wie Sonne, Mond oder Sterne aus. Hierbei wird nochmals in die Nutzung von direktem und gestreutem Licht unterschieden. Passiv-DOAS-Instrumente weisen einen relativ einfachen experimentellen Aufbau auf. Zur Messung gestreuten Sonnenlichts werden nur kleine Teleskope benötigt. Zudem fällt die zusätzliche Lichtquelle weg. Schwieriger gestaltet sich die Auswertung der Messungen als bei Aktiv-DOAS-Instrumenten, da bei Aktiv-DOAS-Instrumenten Gleichung 3.2 direkt anwendbar ist. Da bei Passiv-DOAS-Instrumenten das Sonnenlicht als Lichtquelle verwendet wird, müssen die im Sonnenlicht vorhandenen Fraunhoferlinien berücksichtigt werden. Die unterschiedlichen Lichtweglängen bei gestreutem Sonnenlicht sind die größte Herausforderung. Sie erschweren die Umwandlung der SC in die VC und die Bestimmung von Höhenprofilen.

Die Aktiv-DOAS Methode wird in LP-DOAS-Instrumenten [Perner et al., 1976] realisiert. Diese Methode lässt durch Verwendung von hoch reflektiven Spiegeln erweitern. Eine Nutzung für Labormessungen ist ebenso weit verbreitet. Die Passiv-DOAS-Methode wird mit Instrumenten realisiert, die auf Satelliten [Burrows et al., 1995, 1999][Bovensmann et al., 1999], auf Flugzeugen [Schönhardt et al., 2015] und Ballons montiert sind. Hauptsächlich werden Messungen mit Passiv-DOAS Instrumenten von Bodenstationen durchgeführt. Erste Messungen von gestreutem Sonnenlicht mit DOAS-Instrumenten wurden in Zenitrichtung durchgeführt [Noxon, 1975, Solomon et al., 1987]. Zur Zeit finden am häufigsten MAX-DOAS-Instrumente [Hönninger et al., 2004b, Wittrock et al., 2004] Anwendung. MAX-DOAS-Instrumente gestatten für mehrere Blickrichtungen die Messung gestreuten Sonnenlichts.

Im Folgenden wird nun kurz das DOAS-Verfahren beschrieben. Weitere Informationen zu der DOAS-Methode und deren experimentellen Anwendungen finden sich in Platt and Stutz [2008]. Ausführliche Beschreibungen zu der DOAS-Theorie finden sich außerdem in Wittrock [2006], Oetjen [2009]. Eine genauere Beschreibung des in Ny-Ålesund befindliche MAX-DOAS-Instrumentes folgt in Kapitel 4.1.1 .

3.1. Theorie

Um die Absorption elektromagnetischer Strahlung in einem Medium zu beschreiben, wird das Lambert-Beersche-Gesetz verwendet. Es beschreibt die Reduktion der Intensität durch die Ab-

sorption von Gasen in einem Medium wie der Atmosphäre. Dabei muss bedacht werden, dass in der Atmosphäre weitere Absorber existieren und Licht an Molekülen und Aerosolen gestreut werden kann. Deren Dichte ρ ist je nach Höhe in der Atmosphäre verschieden und ist damit vom Lichtweg s abhängig. Die Absorptions- und Streuquerschnitte σ weisen, neben der Abhängigkeit zu s , zusätzliche Abhängigkeiten von der Wellenlänge λ und der Temperatur auf. Wichtige elastische Streumechanismen sind Rayleigh- und Miestreuung. Rayleighstreuung beschreibt Streuung von Licht an Molekülen und zeigt eine typische λ^{-4} -Abhängigkeit. Miestreuung beschreibt die Streuung an größeren Partikeln wie Aerosolen oder Wassertropfen und weist eine λ^{-n} -Abhängigkeit auf, wobei für Mie-Streuung typischerweise n zwischen 1 und 1.5 liegt. Werte zu größeren bzw. kleineren n sind möglich, beschreiben aber andere Streumechanismen. Mittels eines Teilchengrößenparameters, der das Verhältnis von Teilchengröße zu λ beschreibt, lässt sich abschätzen, welche Art der Streuung vorliegt. Die Rayleigh-Streuung ist ein Grenzfall der Mie-Streuung. Zudem ist inelastische Streuung an Molekülen möglich, die so genannte Raman-Streuung. So die Rotations-Raman-Streuung von Licht, hauptsächlich an N_2 und O_2 -Molekülen, für den Ring-Effekt verantwortlich. Der Ring-Effekt beschreibt die Verringerung der Intensität der Fraunhoferlinien und ist für große Sonnenzenitwinkel (SZA) stärker ausgeprägt als bei kleinen SZA. Da die Intensität des Ring-Effekts eine Größenordnung größer als die der Absorption des gesuchten Spurengases ist, muss dieser in der DOAS-Methode berücksichtigt werden. Insgesamt ergibt sich folgende Gleichung für die Intensität $I(\lambda)$

$$I(\lambda) = aI_0(\lambda) \exp \left(- \int \left(\sum_{i=1}^N \rho_{abs,i}(s) \sigma_{abs,i}(\lambda,s) + \rho_{mie}(s) \sigma_{mie}(\lambda,s) + \rho_{ray}(s) \sigma_{ray}(\lambda,s) + \rho_{ring}(s) \sigma_{ring}(\lambda,s) \right) ds \right) \quad (3.1)$$

$\rho_{abs,i}$, ρ_{mie} , ρ_{ray} und ρ_{ring} beschreiben die Dichten der Moleküle und $\sigma_{abs,i}$, σ_{mie} , σ_{ray} und σ_{ring} die entsprechenden Querschnitte. Die Variable a beschreibt die Intensität des gestreuten Lichtes und hängt von der Dichte der streuenden Objekte und deren Phasenfunktion ab. $I_0(\lambda)$ ist die Intensität der eingehenden Strahlung vor Durchlaufen des Mediums.

Leicht ersichtlich ist, dass sich Gleichung (3.2) nicht ohne weitere Näherungen lösen lässt. So wird angenommen, dass der Absorptionsquerschnitt $\sigma_{abs,i}$ nicht von s abhängt oder nur geringfügige Veränderungen entlang von s zeigt. Dazu sollten die σ für eine Temperatur verwendet werden, die typisch für die jeweilige betrachtete Atmosphärenschicht ist. Beispielsweise wäre diese für die Troposphäre 270 K und für die Stratosphäre 220 K. Damit lassen sich die σ aus dem Integral herausziehen und Integral- und Summenoperation tauschen. Weiterhin wird die so genannte schräge Säulendichte oder “Slant Column Density” (SCD) eingeführt, die wie folgt definiert ist.

$$SCD_{abs,i} \equiv \int \rho_{abs,i}(s) ds \quad (3.3)$$

In analoger Weise werden SCDs für ρ_{mie} , ρ_{ray} und ρ_{ring} eingeführt. Die SCD beschreibt eine beliebige Teilchendichte $\rho_i(s)$ entlang eines beliebigen Lichtweges. Ein zentraler Aspekt der DOAS-Methode ist, dass die $\sigma_{abs,i}$ in einen hochfrequenten σ'_i und einen niederfrequenten Anteil σ_i^0 unterteilt werden können.

$$\sigma_{abs,i} = \sigma'_i + \sigma_i^0 \quad (3.4)$$

Die anderen genannten Effekte sind ebenfalls niederfrequent, daher wird σ_i^0 , σ_{mie} und σ_{ray} durch ein Polynom approximiert. Dieser Prozess wird durch den Ausdruck “differential” beschrieben.

$$P = \sum_p b_p \lambda^p \quad (3.5)$$

Der verbliebene Ausdruck $\sigma_{ring}(\lambda)$ wird der mathematischen Vereinfachung halber als zusätzlicher Absorber aufgefasst [Solomon et al., 1987]. Werden all die aufgeführten Näherungen eingesetzt,

ergibt sich die Relation

$$I(\lambda) = a I_0(\lambda) \exp \left(- \sum_{i=1}^{N+1} \sigma'_i S C_i - \sum_p b_p \lambda^p \right) \quad (3.6)$$

Zuletzt wird der natürliche Logarithmus angewendet und der Ausdruck $\ln(a)$ mit dem Polynom vereinigt, wodurch sich die Koeffizienten b_n^* ergeben.

$$\tau(\lambda) = -\ln \left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right) = \sum_{i=1}^{N+1} \sigma'_i S C D_i + \sum_n b_p^* \lambda^p \quad (3.7)$$

Die vorliegende Gleichung (3.7) ist die DOAS-Gleichung. Für den Fitprozess muss nun, wie in Gl.(3.7) ersichtlich ist, das Polynom eines bestimmten Grades subtrahiert werden, wodurch eine differentielle optische Dichte $d\tau(\lambda)$ gewonnen wird. Der Fitprozess wird mittels der Methode der kleinsten Quadrate realisiert [Richter, 1997], was eine Minimierung der Residuen bedeutet. Diese Residuen geben die Differenz der gemessenen bzw. der experimentell bestimmten $d\tau_{\text{exp}}$ von den gefitteten $d\tau_{\text{fit}}$ an, die beispielsweise durch Absorptionen unbekannter atmosphärischer Gase oder durch das Rauschen des Messinstrumentes entsteht.

$$\text{Res}(\lambda) = d\tau_{\text{exp}} - d\tau_{\text{fit}} \quad (3.8)$$

Um die Qualität des Fits zu beurteilen, stehen mehrere Optionen zur Verfügung. So lässt sich aus den Residuen der mittlere quadratische Fehler (*root-mean-square Error*, RMS) bestimmen. Der RMS gibt eine Abweichung der gemessenen und theoretischen $d\tau(\lambda)$ für jeden Wellenlängenpixel an. n ist die Gesamtzahl an Wellenlängenpixel im Fitfenster.

$$\text{RMS}(\lambda) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \text{Res}(\lambda_j)^2}$$

Zwei weitere Parameter werden bei der Berechnung der SCs noch berücksichtigt. Durch Streulicht im Spektrometer ist das Entstehen eines Intensitätsoffset möglich. Um diesen Offset zu kompensieren, wird ein Quasi-Absorber eingeführt, der diese Effekte beschreibt. Es wird angenommen, dass I in Gleichung 3.7 durch eine konstante Intensität C überlagert ist. Es ergibt sich ein zusätzlicher Term in der Gleichung für τ , der proportional zu $1/I$ ist, der so genannte Quasi-Absorber. Für diesen Absorber lässt ebenfalls eine SC auswerten, welche "Slant Column Offset" genannt wird. Zusätzlich lässt sich annehmen, dass das Streulicht, welches das gemessene Spektrum überlagert, eine weitere Komponente aufweist, die von λ abhängt. Es kommt also ein Term bzw. Absorber hinzu, der proportional zu λ/I ist. Die auswertbare SC wird als "Slant Column Slope" bezeichnet.

Für Bodenmessungen muss Gleichung (3.7) noch ein wenig verändert werden. Die Messung eines idealen solaren Spektrums ohne Einfluss atmosphärischer Gase wie I_0 ist mit Bodenmessungen nicht möglich. Um ein Referenzspektrum zu erhalten, welches möglichst gering durch atmosphärische Absorber beeinflusst ist, wird das Zenitspektrum zur Mittagszeit als Referenz gewählt I_0^{NZ} . Durch die vorhandenen Absorber in I_0^{NZ} lässt sich aber nur die Differenz zwischen zu ermittelnden SCD und SCD zur Mittagszeit SCD^{NZ} bestimmen, die differentielle schräge Säulendichte (dSCD). Damit ergibt sich die Gleichung

$$\tau(\lambda) = -\ln \left(\frac{I(\lambda)}{I_0^{\text{NZ}}(\lambda)} \right) = \sum_{i=1}^{N+1} \sigma'_i (SCD_i - SCD_i^{\text{NZ}}) + \sum_p b_p^* \lambda^p \quad \text{mit : } dSCD_i = SCD_i - SCD_i^{\text{NZ}} \quad (3.9)$$

Der hergeleitete Algorithmus ist in dem Programm NLIN [Richter, 1997] implementiert. Eine Anleitung zur Verwendung von NLIN findet sich in [Richter, 2015]. Mit dem DOAS-Verfahren erhält

man nur die SCD, also die Anzahl an Molekülen pro Fläche integriert entlang eines Lichtweges. Ein Problem ist, dass die Teilchendichte vom Lichtweg abhängig ist und der Verlauf des Lichtweges weitestgehend unbekannt ist. So lässt sich keine Aussage darüber fällen, wie viele Teilchen sich in einer bestimmten Schicht befinden, wie ein Profil aussieht oder wie viele Teilchen sich in einer Gesamtsäule befinden. Um nun eine Konzentration des gesuchten Spurengases zu erhalten, die unabhängig vom Lichtweg ist, wird die vertikale Säule (*Vertical Column, VC*) oder vertikale Säulendichte (*Vertical Column Density, VCD*) berechnet. Die VCD gibt die Konzentration eines Spurengases senkrecht über die Höhe integriert an. Um die VCD zu erhalten, wird der Luftmassenfaktor (*Air-Mass-Factor, AMF*) benötigt. Nach Berechnung der AMF kann die VCD aus der SCD bestimmt werden. Die AMF kompensieren damit den Einfluss des Lichtweges. Der Vereinfachung halber wird im Folgenden SCD durch SC und VCD durch VC abgekürzt.

$$VC = \frac{SC}{AMF} \quad (3.10)$$

Die Bestimmung dieser Gewichtungsfaktoren, der AMF, ist keineswegs trivial. Sie hängen von mehreren Parametern ab wie Wellenlänge, Albedo, SZA, der Verteilung der atmosphärischen Gase, Aersole, Wolken, Beobachtungsgeometrie des Instruments, usw. Um den Einfluss all dieser Faktoren auf den Lichtweg zu beschreiben, wird zur Modellierung des Lichtweges ein Strahlungstransfermodell genutzt. In dieser Arbeit wird hierfür das Strahlungstransfermodell SCIATRAN verwendet, das die Berechnung der AMF gestattet. Eine Beschreibung von SCIATRAN und des Modells zur Berechnung der VC und der Profile von BrO folgt in Kapitel 5.

Wird als vereinfachte Darstellung eine Atmosphäre angenommen, in welcher keine mehrfache Streuung und nur einmalige Streuung auftritt, ist die Verwendung der geometrischen Approximation zulässig. Findet die Streuung oberhalb der Schicht des gesuchten troposphärischen Absorbers statt, lässt sich schreiben

$$AMF_{\phi} = \frac{1}{\sin(\phi)} \quad (3.11)$$

Der Winkel ϕ entspricht dem Winkel zwischen Horizont und dem Eingang des Instruments (Elevationswinkel). Findet die Streuung hingegen unterhalb der Schicht des gesuchten troposphärischen Absorbers statt, gilt

$$AMF = \frac{1}{\cos(\Theta)}$$

Der Winkel Θ ist der SZA.

4. Beschreibung der verwendeten Messgeräte

Wie schon erwähnt, eignet sich die DOAS-Methode, um atmosphärische Spurengase wie BrO zu analysieren. Im Folgenden wird das MAX-DOAS-Instrument in Ny-Ålesund beschrieben (Kapitel 4.1.1). Zunächst erfolgt eine kurze Darstellung des Messnetzwerks BREDOM, in welches die MAX-DOAS-Station Ny-Ålesund integriert ist. Es erfolgt die Beschreibung des MAX-DOAS-Instruments. Das MAX-DOAS-Messgerät besteht aus einem Teleskop und dem Spektrometer. Es wird zunächst der Aufbau und die Funktionsweise des Spektrometers beschrieben. Danach das Teleskops erläutert, das Anfang März 2010 durch ein neues Teleskop ersetzt wurde. Beide Teleskope werden gezeigt und die Unterschiede der Teleskope im Hinblick auf deren Aufbau, deren unterschiedliche Ausrichtung und deren Ergebnisse der SC genannt. Zum Abschluss werden die Horizont- und Zenitmessung des MAX-DOAS beschrieben.

Für die Informationen über das vertikale Profil des O₃ wurden die Daten von aufsteigenden O₃-Sonden verwendet, wobei die Funktionsweise der Sonden in Kapitel 4.1.2 erklärt wird. In Kapitel 2.2.2 wurde ein Zusammenhang zwischen BrO und meteorologischen Parametern dargelegt. Für die benötigten meteorologischen und strahlungsspezifischen Daten wurden die Messdaten der

BSRN-Station in Ny-Ålesund verwendet. Es werden die messbaren Parameter genannt und Informationen zu ausgewählten Instrumenten gegeben. All diese Arten der Messungen werden als in-situ (lateinisch: "am Ort") klassifiziert. Ist das Instrument in direkter Nähe zum messenden Objekt, wird diese Messung als in-situ bezeichnet. Ist das zu messende Objekt hingegen weit vom Messinstrument entfernt, handelt es sich um eine Fernerkundungsmessung (*remote sensing*). Satelliteninstrumente zählen zur Kategorie der Fernerkundung. So wird ein Überblick über die Satelliteninstrumente, deren Datenprodukte in dieser Arbeit verwendet werden, gegeben. BrO kann unter anderem mit dem Satelliteninstrument GOME-2 gemessen werden. Die Konzentration des Meereises wird beispielsweise mit den Satelliteninstrumenten AMSR-E und AMSR2 erfasst und die Dicke des Meereis mit dem Satellit SMOS.

4.1. Boden(in-situ)

4.1.1. MAX-DOAS

Das MAX-DOAS-Instrument in Ny-Ålesund (http://www.iup.uni-bremen.de/doas/groundbased_ny-aalesund.htm) ist im Messnetzwerk BREDOM (http://www.iup.uni-bremen.de/doas/groundbased_data.htm) integriert. BREDOM ist ein Netzwerk von Bodenmessstationen bestehend aus MAX-DOAS-Instrumenten, die im UV und sichtbaren Wellenlängenbereich operieren. Durch Messungen in Richtung Zenit und Horizont ist es möglich, troposphärische und stratosphärische Absorber zu identifizieren. Die BREDOM-Stationen liegen in verschiedenen Breiten. Hauptsächlich wurde das BREDOM-Netzwerk zur Validation gegen Satellitendaten entworfen. Durch die unterschiedlichen klimatischen Bedingungen an den Standorten können deren Einflüsse auf die zu untersuchenden Gase untersucht werden. Im Fokus stehen zum Beispiel das stratosphärische und troposphärische O₃, das BrO in der polaren Atmosphäre und die troposphärische Luftverschmutzung durch NO₂ in anthropogenen Regionen. In Tabelle 4.1 befindet sich eine Liste der aktiven BREDOM-Stationen. Zusätzlich ist die Ny-Ålesund-Station im Messnetzwerk Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC) integriert. Eine Beschreibung der anderen DOAS-Stationen und des BREDOM-Netzwerkes findet sich in [Wittrock, 2006].

Tabelle 4.1: Liste der aktiven BREDOM-Stationen nach [Wittrock, 2006] und unter http://www.iup.uni-bremen.de/doas/groundbased_data.htm. Angegeben ist die Position der Station in Koordinaten, und der Zeitpunkt des Startes der Messungen.

Station	Breitengrad	Längengrad	Start der Messungen in
Ny-Ålesund	78.92°N	11.92°E	1995
Bremen	53.08°N	8.81°E	1993
Athen	37.98°N	23.72°E	2012
Nairobi	1.28°S	36.82°E	2002

Bis auf die BREDOM-Station Ny-Ålesund sind an allen Stationen kontinuierlich Messungen möglich. In Ny-Ålesund ist während der Polarnacht von Ende Oktober bis Mitte Februar keine Messung möglich. So sind zu Beginn des Frühjahrs nur kurze Messzeiten realisierbar. Messungen sind ebenfalls durch die Topographie beeinflusst. In Ny-Ålesund liegt der Fokus auf der O₃-Chemie der Stratosphäre und auf der troposphärischen BrO-Chemie. So lässt sich der Einfluss des polaren Vortex auf die Zusammensetzung der Atmosphäre analysieren, da Ny-Ålesund zu bestimmten Zeiten innerhalb als auch außerhalb des polaren Vortex liegt. Des Weiteren lassen sich vor allem im Frühjahr hohe troposphärische BrO-Werte beobachten.

Das in Ny-Ålesund befindliche DOAS-Instrument ist passives MAX-DOAS-Instrument, da es für mehrere Elevationswinkel und Azimutrichtungen die Beobachtung von gestreutem Sonnenlicht gestattet. Erstmals wurde 1995 in Ny-Ålesund ein DOAS-Instrument installiert, welches bis 1998 nur in Zenitrichtung Messungen durchführen konnte. Ab 1998 wurde ein zusätzlicher Spiegel ein-

gebaut, welcher bei einem Elevationswinkel von 4° Messungen in Richtung Fjord erlaubte. Ab 2002 wurde das Teleskop ersetzt, wodurch nun mit vier Elevationswinkeln Messungen in Richtung Horizont möglich waren. Im März 2003 wurde an das Teleskop ein zweites Spektrometer angeschlossen, sodass nun auch Messungen im sichtbaren Wellenlängenbereich durchgeführt werden konnten. Zuvor waren nur Messungen im UV-Bereich möglich. Ab Juli 2006 wurde der Scan in Richtung Horizont verbessert, so dass mehr Elevationswinkel zu Verfügung standen. Das Teleskop war in Richtung Nordwesten, dem Kongsfjord, ausgerichtet.

Im Folgenden wird zunächst das Spektrometer des MAX-DOAS beschrieben. In Abbildung 4.1 ist eine schematische Skizze eines Spektrometers gezeigt. Das durch das Teleskop kommende gestreute Sonnenlicht wird mittels einer Linse (Abbildung 4.2 oder 4.4) gebündelt und trifft über Quartzglasfaserkabel, welches depolarisierend wirkt, durch einen Eintrittsspalt auf einen Kollimator, der aus dem eintretenden Licht parallele Lichtstrahlen erzeugt. Die Depolarisierung ist nötig, da das Sonnenlicht durch Rayleigh-Streuung polarisiert ist. Es werden daher recht lange optische Glasfaserkabel verwendet, damit die Depolarisierung des Lichts äußerst effizient ist. Zudem lässt sich eine räumliche Trennung von Spektrometer und Teleskop vornehmen, um das Spektrometer beispielsweise vor Witterung zu schützen. Zumeist besitzen die MAX-DOAS-Instrumente zwei Spektrometer (Abbildung 4.1), die jeweils mit einer CCD (Charge-Coupled Device) ausgestattet sind. Deswegen wird durch die Verwendung eines Glasfaserkabels für beide Spektrometer nur Teleskopeinheit benötigt. Die CCDs sind sowohl für den UV- als auch für den sichtbaren Wellenlängenbereich (VIS) sensitiv. Die Spektrometer arbeiten bei konstanter Temperatur, um Verschiebungen in der Wellenlänge zu vermeiden. Das Gitterspektrometer zerlegt das parallele Licht nach dem Prinzip der Interferenz in seine spektralen Lichtanteile und reflektiert diese. Das Gitterspektrometer besitzt im UV mehr Gitterlinien auf 1 mm als im VIS. So ist die spektrale Auflösung für beide Wellenlängenbereiche verschieden. Mittels eines zweiten Kollimators wird das spektral zerlegte Licht (Abbildung 4.1) auf die CCD fokussiert. Das Bild des Eintrittsspalts wird damit auf die CCD übertragen. Es wird also ein Spektrum des gestreuten Sonnenlichts gemessen, das mit der Spaltfunktion gefaltet ist. Die Spaltfunktion wird durch die Beleuchtung des Eingangsspalts mit einer monochromatischen Lichtquelle bestimmt. Das resultierende Bild des Eingangsspalts wird auf die CCD abgebildet. Die spektrale Auflösung des Instruments wird über die Halbwertsbreite (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) der Spaltfunktion einer HgCd-Linie ermittelt. Die dafür nötige HgCd-Lampe ist im Teleskop verbaut (Abbildung 4.2 oder 4.4). In der Tabelle 4.2 sind die wichtigsten technischen Daten des MAX-DOAS in Ny-Ålesund aufgelistet.

Tabelle 4.2: Technische Daten für das MAX-DOAS-Instrument in Ny-Ålesund. Angegeben ist die Bezeichnung des Spektrometers und die verwendete CCD für den jeweiligen Wellenlängenbereich. Dazu sind noch die FWHM und die Größe des Beugungsgitters für die entsprechenden Wellenlängenbereiche notiert [Wittrock et al., 2004, Oetjen, 2009].

Spektrometer	CCD	Beugungsgitter	Wellenlängenbereich	spektrale Auflösung (FWHM)
LOT257Y	Andor Newton (2045x512)Pixel	1200 Linien/mm	325 nm - 413 nm	0.5 nm
ARC500N	Andor CCD (1024x256)Pixel	600 Linien/mm	397 nm - 566 nm	0.7 nm

Es existierte aber ein Problem mit dem alten Teleskop. Bei der Verwendung eines Referenzspektrums zur Mittagszeit in Zenitrichtung konnte zwischen den dSCD der Horizont- und der Zenitmessungen sowohl schwächere Absorber wie IO und BrO als auch für beide Spektrometer ein konstant auftretender negativer Offset beobachtet werden. In Oetjen [2009] wurde vermutet, dass der Offset durch den rotierbaren Spiegel entsteht, der eine Polarsation des Licht verursacht. Dieses Problem ließ sich beheben, in dem als Referenz die 30° -Richtung verwendet wird. Dieses wurde in Kapitel 6 durchgeführt. Jedoch sind Informationsverluste durch diese Prozedur unvermeidbar.

In Abbildung 4.2 ist die alte Teleskopeinheit gezeigt.

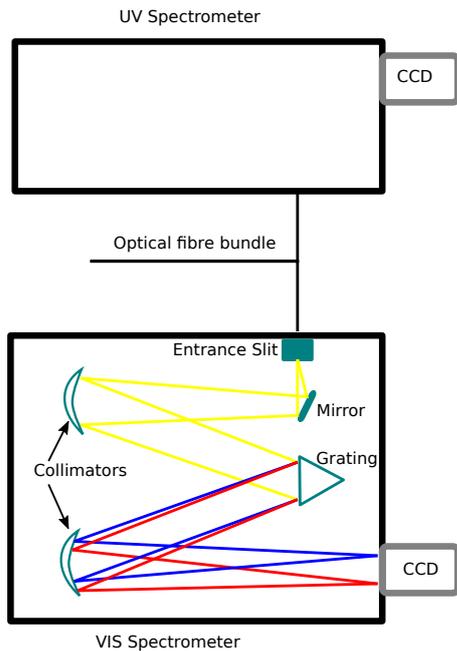


Abb. 4.1: Schematische Skizze des Spektrometers eines MAX-DOAS-Instruments. Das Teleskop (Abbildung 4.2 oder 4.4) ist über ein Quarzglasfaserkabel mit zwei Spektrometern verknüpft, die jeweils im UV und VIS-Bereich operieren. Das UV-Spektrometer weist denselben Aufbau wie das VIS-Spektrometer auf.

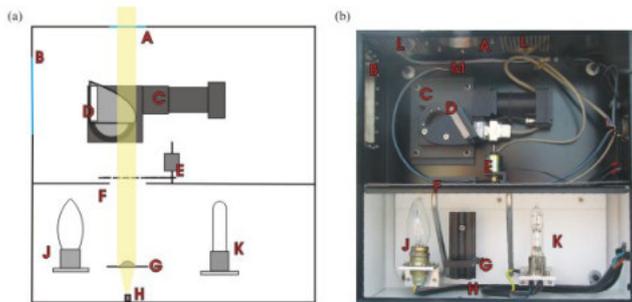


Abb. 4.2: Das alte MAX-DOAS-Teleskop in Ny-Ålesund. In der rechten Abbildung (b) ist eine Fotografie zu sehen, in der linken Abbildung (a) ist eine schematische Skizze gezeigt. Mit den Buchstaben sind wichtige optische und elektrische Elemente markiert. A: Zeniteingang, B:Horizonteingang, C: rotierbarer Tisch, D: Spiegel, E: Verschluss, der Eindringen von Streulicht während Kalibrationsmessungen verhindert, F: Loch, G: Linse, H: Quarzfaserkabel, I: Temperatursensor (nicht zu sehen), J: Weißlichtlampe, K: HgCd-Lampe und L: Heizfolien (<http://www.iup.uni-bremen.de/doas/images/ground/eingangsoptik.jpg>, abgerufen am: 29.11.2016)

Das Teleskop hatte einen Eingang in Richtung Horizont (B) und einen zweiten in Richtung Zenit (A). Die Blickrichtung wird mittels des beschriebenen rotierbaren Spiegels ausgewählt (D bzw. C). Mittels einer Linse (G) wird das Licht vor Eintreten in das Glasfaserkabel zu einem Kegel fokussiert (H). Um den Eintritt von direktem Sonnenlicht durch die Eingänge zu verhindern, werden Verschlüsse genutzt. So ist vor allem in den Abendstunden eine Übersättigung der CCDs zu beobachten, welche sich in besonders hohen Intensitäten bemerkbar macht. Ein weiterer Verschluss (E) soll die Beeinflussung der Kalibrationsmessungen durch Streulicht verhindern. Kalibrationsmessungen werden in der Nacht durch-

Das Teleskop hatte einen Eingang in Richtung Horizont (B) und einen zweiten in Richtung Zenit (A). Die Blickrichtung wird mittels des beschriebenen rotierbaren Spiegels ausgewählt (D bzw. C). Mittels einer Linse (G) wird das Licht vor Eintreten in das Glasfaserkabel zu einem Kegel fokussiert (H). Um den Eintritt von direktem Sonnenlicht durch die Eingänge zu verhindern, werden Verschlüsse genutzt. So ist vor allem in den Abendstunden eine Übersättigung der CCDs zu beobachten, welche sich in besonders hohen Intensitäten bemerkbar macht. Ein weiterer Verschluss (E) soll die Beeinflussung der Kalibrationsmessungen durch Streulicht verhindern. Kalibrationsmessungen werden in der Nacht durch-

geführt und sind wegen des Verschlusses (E) auch am Polartag möglich. Eine HgCd (Quecksilber-Cadmium)-Lampe (K) wird dazu verwendet, um Kalibrationsmessungen der Wellenlänge durchzuführen. Eine Weißlichtlampe (J) wird verwendet, um die Funktionsfähigkeit des Spektrometers zu prüfen. Ebenso werden Messungen zum Rauschen des Instruments (*dark measurements*) durchgeführt. Mittels Heizfolien (L) wird die Teleskopeinheit auf Temperatur gehalten, damit der Motor (C) ordnungsgemäß funktioniert und die Spiegel eisfrei bleiben. Der gesamte Messvorgang ist automatisiert und kann mittels einer Software (AMAX-OMA) [Richter, 1997] gesteuert werden. So kann das Messinstrument kontinuierlich Daten liefern.

Ein weiterer Nachteil neben dem rotierbaren Spiegel des alten Teleskops ist, dass die Blick-Azimutrichtung festgelegt ist und eine Änderung der Azimutrichtung nur manuell durch Umsetzen des Teleskops möglich ist. Deswegen wurden im Winter 2010 das gesamte Teleskop ersetzt und ein neues Teleskop auf einen Schwenk-Neige-Kopf [Peters, 2013] montiert, wodurch nun für mehrere Blick-Azimutwinkel Messungen möglich sind. Messungen sind nun nicht mehr auf den Kongsfjord beschränkt, sondern können auch in Richtung Gletscher getätigt werden. Durch den verbauten Schwenk-Neige-Kopf ist nur ein Eingang notwendig. In Abbildung 4.3 ist ein Vergleich der stratosphärischen BrO-SC und O₃-SC für Ny-Ålesund sowohl für das alte als auch für das neue Teleskop gezeigt. In rot sind die Zenit-SCs und in blau die Horizont-SCs dargestellt (Abbildung 4.3).

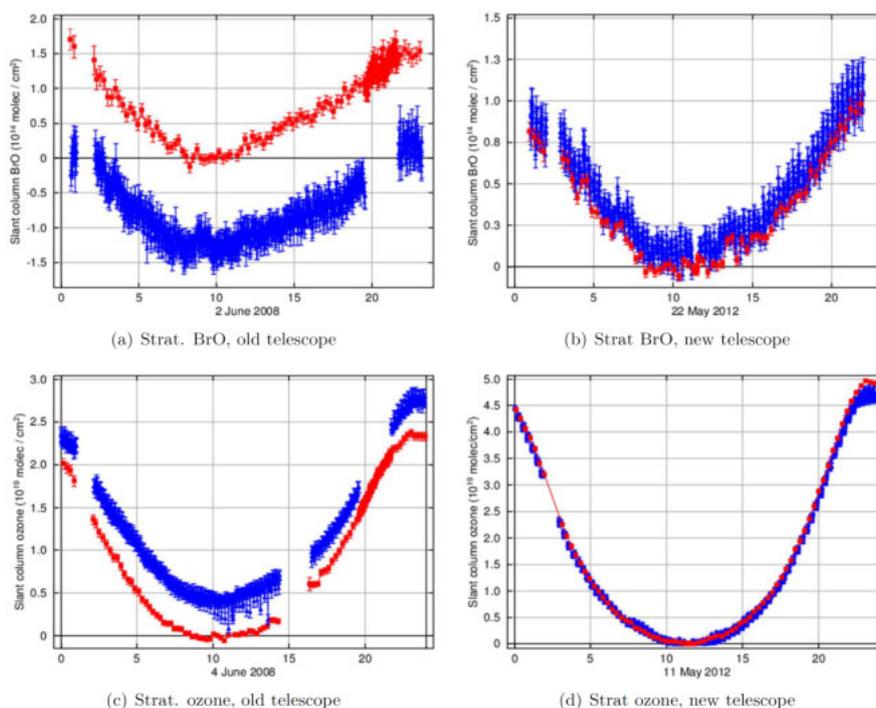


Abb. 4.3: Stratosphärische BrO-SC (oben) und O₃-SC (unten) für das alte und neue Teleskop in Ny-Ålesund. Dabei ist die Horizont-SC blau dargestellt, die Zenit-SC ist hingegen rot dargestellt. Die SCs sind in Moleküle/cm² und über der Zeit in UT aufgetragen. Zu sehen ist, dass mit dem Einsatz des neuen Teleskops sowohl der negative Offset des BrO und der positive Offset des O₃ zwischen der Horizont-SC und der Zenit-SC verschwinden. [Peters, 2013]

Zu sehen ist der schon beschriebene Offset zwischen der Zenit-SC und der Horizont-SC für BrO und O₃, der für das BrO negativ ist. Ist BrO in der Grenzschicht vorhanden, sollte das BrO unter niedrigen Blickwinkeln höher als in der Zenitrichtung sein und für höhere Elevationswinkel abnehmen. Sind schon geringe Mengen O₃ in der Grenzschicht, sollten Zenit-SC und die Horizont-SC für O₃ sich wenigstens überschneiden. Diese Erwartungen werden von dem neuen Teleskop erfüllt.

Damit lässt sich sagen, dass der Spiegel Schuld an dem Offset der SC war [Peters, 2013]. In Abbildung 4.4 ist das neue Teleskop abgebildet. Das Sonnenlicht trifft auf ein Quarzglasfenster (A) und wird mittels einer Linse (B) auf das Glasfaserkabel (C) gebündelt. Ein Verschluss verhindert (A) wie beim alten Teleskop den Eintritt von direktem Sonnenlicht. Mittels des Verschlusses (D) wird der Lichtweg zwischen (A) und (B) durch die gravitative Wirkung unterbrochen, falls das Instrument in Richtung Boden zeigt. So sind nur in dieser Stellung des Instruments Kalibrationsmessungen möglich. Die der Linse zugewandte Seite des Verschlusses ist mit einer weißen Teflonschicht überzogen. Diese wird mit einer HgCd-Lampe (E) beleuchtet, sodass Kalibrationsmessungen der Wellenlänge möglich sind. Kalibrationsmessungen wie auch *Dark Measurements* werden während der Nacht durchgeführt und sind auch am Polartag möglich. Zusätzlich ist an dem neuen Teleskop eine Videokamera (F) angebracht, um für die jeweilige Blickrichtung einen Eindruck von umgebenden Szenerie (Wolken, Wetterlage,...) zu gewinnen. Die Position wie der Elevationswinkel des Instruments wird über ein Inklinometer (H) gesteuert. Ein Trocknungsmittel (G) ist im Gerät vorhanden, um die relative Luftfeuchtigkeit zu verringern und das Kondensieren von Wasser auf den optischen Oberflächen und elektrischen Geräten zu verhindern.

Bis zum 23.06.2006 wurden für die Elevationswinkel die gemessenen Absorptionspektren in einzelnen Files gespeichert. Diese wurden mit zunehmenden Elevationswinkel (D), (C), (B) und (A) genannt. Danach wurden die Einzelmessungen zu einem Messmodus, dem Scan-Modus (S), zusammengefasst. Auch nach der Montage des neuen Teleskops wurde ein fester Blick-Azimutwinkel für den Scan-Modus gewählt. In Richtung Nordosten werden Messungen für zwei Elevationswinkel gemacht, jedoch für mehrere Azimutwinkel des neuen Teleskops (A). Ebenso konnte Ende Mai 2011 noch ein weiterer Modus, der Target-Modus (T), implementiert werden, da für alle Elevationswinkel der Azimutwinkel variiert werden kann. So lassen sich sehr genau bestimmte Objekte wie die umgebenden Gletscher anvisieren. Für den gesamten Zeitraum liegen Zenitmessungen vor, wobei ab 2010 ein anderer Elevationswinkel gewählt worden ist. Die Zenitmessungen werden durch einen Unterstrich gekennzeichnet. Alle Messmodi werden sowohl mit Spektrometer LOT257Y (Y) als auch mit dem Spektrometer ARC500N (N) ausgeführt. In Tabelle 4.3 sind alle Messmodi mit den zugehörigen Azimutwinkeln und Elevationswinkeln des Teleskops aufgeführt. In Abbildung A.1 ist eine Karte von Ny-Ålesund gezeigt, in der die Blickrichtungen des MAX-DOAS eingezeichnet sind.

Tabelle 4.3: Aufgelistet sind die Elevationswinkel und Azimutwinkel des alten und neuen Teleskops. Diese sind für beide Spektrometer dieselben. Zur Erläuterung der Bezeichnung: S: Scan, A: Azimut und T: Target. D, C und B entsprechen den Elevationswinkeln des alten Teleskops bis zum 23.06.2006.

Messmodus des Spektrometers und N	2002 bis 2009 (altes Teleskop)		Ab 2010 (neues Teleskop)	
	Elevationswinkel	Blick-azimutwinkel	Elevationswinkel	Blick-azimutwinkel
_Y, _N	90°	0.0°	85°	13°
AY, AN	108° (bis zum 23.06.2006), dann 120°	-36°	3° und 30°	jeweils für 13°, 58° und 93°
SY, SN (bis zum 23.06.2006: DY, CY und BY bzw. DN, CN, und BN)	93°, 96° und 100° bis 23.06.2006 ; 92° bis 108° in 2°-Abständen	-36°	0° bis 6° in 1°-Abständen, dann 8°, 10°, 15° und 30°	-32°
TY, TN ab 25.05.2011			-3°, 2° und 0°	3°, 8° und 13°

Insgesamt ist es möglich, über einen Zeitraum von 14 Jahren das troposphärische BrO zu untersuchen. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbau eines MAX-DOAS und eine Dokumentation für den Messvorgang findet sich in Platt and Stutz [2008], Oetjen [2009], Peters [2013] und unter

(http://www.iup.uni-bremen.de/doas/maxdoas_instrument.htm). Zuletzt soll nun kurz beschrieben werden, welchen Nutzen Horizont- und Zenitmessungen haben, bzw. welche Spurengase sich in Horizont- und Zenitrichtung detektieren lassen.

In Zenitrichtung (Abbildung 4.5) können vor allem stratosphärische Absorber detektiert werden. Zenitmessungen werden vor allem bei hohen SZAs, also in den Morgen- und Abendstunden, durchgeführt, da zu diesen SZAs der Lichtweg durch die Stratosphäre besonders lang und damit die Sensitivität des Instrumentes gegenüber stratosphärischen Spurengasen entsprechend hoch ist. In der Troposphäre und in der Grenzschicht sind die Lichtwege eher kurz, so dass wenig troposphärische Spurengase im Lichtweg sind. Die Referenzmessung wird hierbei wegen des kurzen Lichtweges zur Mittagsstunde durchgeführt. Für beide Zenitmessungen ist der Lichtweg bei hohen und niedrigen SZA durch die Troposphäre ähnlich, weswegen troposphärische Anteile sich nach Gleichung 3.9 herausdividieren. Es ist anzumerken, dass in Abbildung 4.5 eine schematische Skizze gezeigt ist. Es ist aber zu berücksichtigen, dass sich in der Troposphäre beispielsweise die Konzentrationen an Spurengasen, meteorologische Bedingungen oder Wolken über den Tag rapide ändern können.

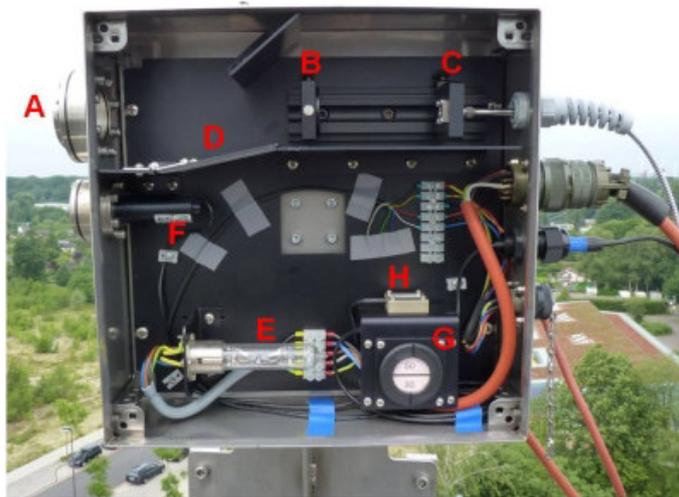


Abb. 4.4: Das neue Teleskop des MAX-DOAS-Instruments. In der vorliegenden Darstellung ist beispielhaft das in Bremen stationierte MAX-DOAS gezeigt. Mit den Buchstaben sind wichtige optische und elektrische Elemente markiert. A: Quarzglasfenster, B: Linse, C: Glasfaserkabel, D: Verschluss, E: HgCd-Lampe, F: Videokamera, G: Trocknungsmittel und H: Inklinometer. (<http://www.iup.uni-bremen.de/doas/images/ground/New-telescope.jpg>, abgerufen am 29.11.2016)

Messungen in Richtung Horizont (Abbildung 4.6) hingegen sind für troposphärische Absorber geeignet. In Abbildung 4.6 sind schematische Verläufe der Lichtwege für verschiedene Elevationswinkel gezeigt. Es ist zu erkennen, dass für alle Elevationswinkel zu einer bestimmten Zeit der Lichtweg durch die Stratosphäre nahezu gleich ist. Zudem ist zu sehen, dass je kleiner der Elevationswinkel wird, desto länger ist der Lichtweg durch die Troposphäre. Für kleine Blickwinkel kann demnach eine hohe Sensitivität für Absorber in einer bodennahen Schicht der Troposphäre wie der Grenzschicht erzielt werden. Die Messung des Referenzspektrums wird in Zenitrichtung, also bei einem Elevationswinkel von 90° , durchgeführt.

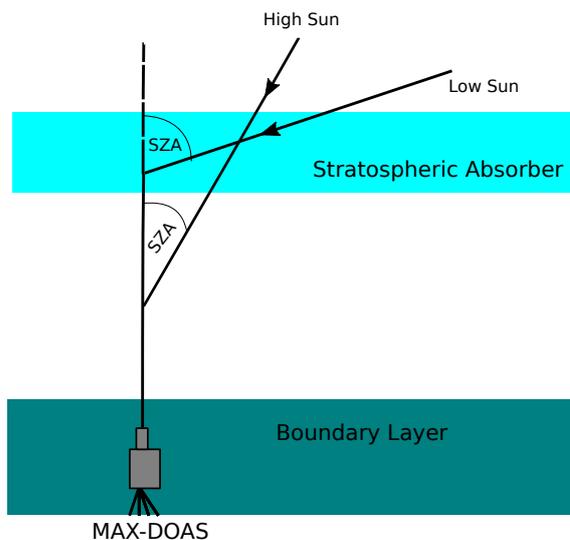


Abb. 4.5: Darstellung der Geometrie der Zenitmessung. Es ist erkennbar, dass für alle Messungen der Lichtweg durch eine Absorberschicht der Troposphäre, der Grenzschicht, nahezu gleich lang ist. Zudem ist die Länge des Lichtweges durch eine Absorberschicht der Stratosphäre abhängig vom Sonnenstand

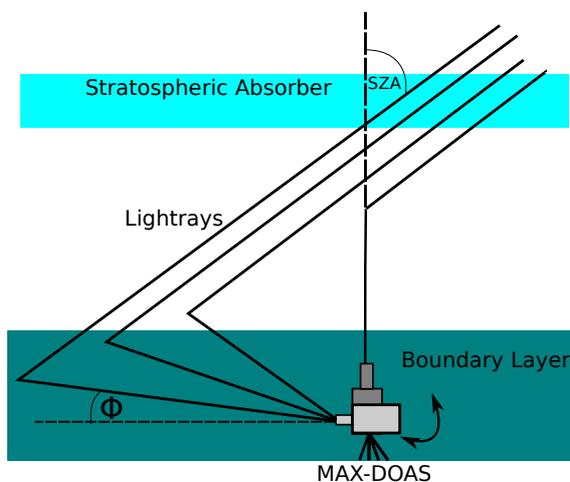


Abb. 4.6: Darstellung der Geometrie der Horizontmessung. Es ist erkennbar, dass für alle Messungen die Länge des Lichtweges durch eine Absorberschicht der Troposphäre, der Grenzschicht, abhängig vom Elevationswinkel (Φ) des MAX-DOAS ist. Die Länge des Lichtweges durch die Stratosphäre ist hingegen für alle Messungen gleich.

Aus den Messungen für verschiedene Blickrichtungen lässt sich ein vertikales Profil für die troposphärischen Absorber erstellen. Hierfür sind aber Kenntnisse über den Verlauf des Lichtweges notwendig. Findet die Streuung des Lichts oberhalb der Grenzschicht statt, lässt sich der Lichtweg geometrisch (Kapitel 3.1) bestimmen. Im Allgemeinen ist der Verlauf des Lichtweges jedoch unbekannt.

Die Länge des Lichtweges hängt nicht nur vom Elevationswinkel ab, sondern auch von der mittleren freien Weglänge des Photons. So muss den unteren Schichten der Troposphäre die Streuung des Lichtes mit berücksichtigt werden, die beispielsweise durch eine Zunahme der Aerosolkonzentration an Bedeutung gewinnt. So kann sich der Lichtweg für kleine Elevationswinkel reduzieren. In Fällen hoher Aerosolkonzentrationen oder bei bestimmten Wetterlagen ist zwischen den unterschiedlichen Blickrichtungen kein Unterschied mehr in der gemessenen Spurengasmenge auszumachen.

Um einen Lichtweg zu simulieren, der unter anderem die Streuung der Photonen im Lichtweg gut beschreibt, ist ein Strahlungstransfermodell notwendig (Kapitel 5).

4.1.2. O₃-Sonden(Balloons)

O₃-Sonden bestehen aus dem Messinstrument selbst und einem Ballon, sodass ein Aufstieg des Systems möglich ist. In Abbildung 4.7 ist der Start einer O₃-Sonde in Ny-Ålesund gezeigt. Auf einer Satellitenaufnahme (Abbildung A.2) ist zu sehen, dass das MAX-DOAS nicht weit von dem Starthaus der O₃-Sonden entfernt ist. Auf die Sonde wird zur besseren Identifizierung mit einem Pfeil hingewiesen. Es handelt sich um eine elektronisch chemische Zelle (*Electronical Chemical Cell, ECC*) des Typs ECC-6A [Sci, 1999] (<http://www.vaisala.com/en/products/soundingsystemsandradiosondes/radiosondes/Pages/RS92-Ozone.aspx>). O₃-Sonden zählen zu den in-situ Instrumenten und können Höhen bis etwa 30 km erreichen, da in dieser Höhenlage der Ballon zerplatzt. O₃-Sonden wiegen in etwa 1.2 bis 2.0 kg. Ziel ist es, ein vertikales O₃-Profil der Troposphäre und der unteren Stratosphäre, insbesondere der Ozonschicht, zu erzielen. Für jeden Aufstieg wird ein neues Instrument verwendet. Daher ist es wichtig, dass die Vorbereitung der Instrumente und die Aufbereitung der Daten einheitlichen Regeln unterliegen. Um O₃-Konzentrationen zu messen, haben sich drei Methoden bzw. Instrumente etabliert. So gibt ECCs als Sonden, Brewer-Mast (BM) Sonden und die japanische KC Sonden. Zur Zeit werden nur an der Messstation Hohenpeißenberg Messungen mittels BM-Sonden durchgeführt. Die japanische Sonde KC92 wird zwar noch verwendet, aber sie werden durch ECC-Sonden ersetzt. Nur vom japanisch meteorologischen Institut wurden verschiedene Versionen der KC-Sonden verwendet. An anderen Messstationen kamen sie bis heute nicht zum Einsatz. Die Ergebnisse der Sondenaufstiege, unter anderem auch aus Ny-Ålesund, werden an das Messnetzwerk NDACC übermittelt (<http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/organize/protocols/appendix5/>).

Am verbreitetsten sind die ECC-Sonden, deren Funktionsweise im Folgenden kurz beschrieben wird. In Abbildung 4.8 ist ein prinzipieller Aufbau einer ECC gezeigt

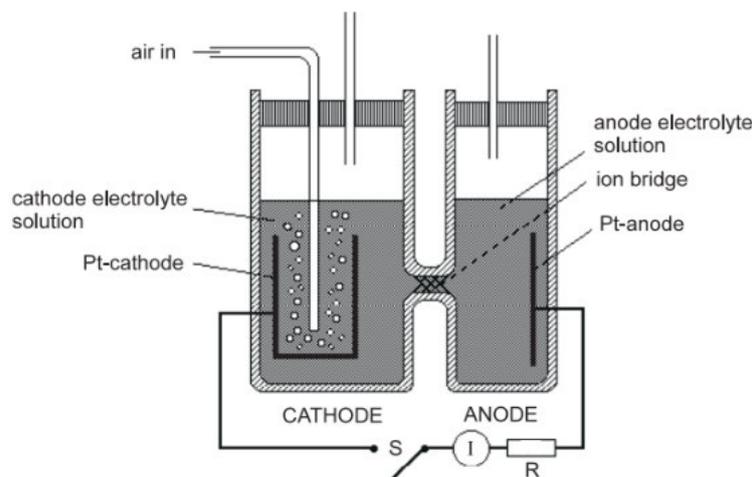
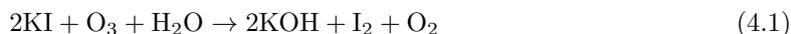


Abb. 4.8: Prinzipieller Aufbau einer ECC. Sie besteht aus zwei räumlich getrennten Behältnissen, die mit einer Kaliumiodid-Lösung versetzt sind. Zur Messung des elektrochemischen Stroms werden zwei Platinelektroden verwendet. Zur Gewährung des Stromflusses wird eine Ionenbrücke verwendet [Sci, 1999].

Im Prinzip handelt es sich um eine elektrochemische Zelle mit einer verdünnten Kaliumiodid-Lösung. Die Wände der Halbzellen sind aus Teflon gefertigt und die Elektroden bestehen aus Platin. Beide Zellen weisen unterschiedliche Konzentrationen an Kaliumiodid-Lösung (KI) auf und sind durch eine Ionenbrücke miteinander verbunden. Durch die Reaktion mit dem O₃ wird ein elektrischer Strom erzeugt, der proportional zur O₃-Konzentration in der untersuchten Luftprobe ist. Die Luft wird durch eine elektrisch betriebene Pumpe in das Instrument zur Kathode geleitet.

Das KI reagiert mit dem O_3



Durch die Zunahme an Iod wird das elektrochemische Gleichgewicht gestört, wodurch von der Anode 2 Elektronen zur Kathode fließen. I_2 wird damit an der Platinelektrode, der Kathode, durch die Aufnahme der Elektronen zu Iodid (I^-) reduziert.



An der Anode werden Iodid-Ionen wiederum oxidiert, wodurch Elektronen zur Kathode fließen können. Ein Stromfluss ist möglich. Chemisch gesehen handelt sich um ein Redoxreaktion.



Der entstehende Strom wird gemessen, der proportional zum Partialdruck von O_3 ist. Weitere Details sind in Komhyr [1969], Komhyr et al. [1995], Sci [1999], Johnson et al. [2002], Vömel and Diaz [2010] nachzulesen. An die ECC-Sonde ist eine Radiosonde gekoppelt (<http://www.vaisala.com/en/products/soundingsystemsandradiosondes/radiosondes/Pages/RS92-0zone.aspx>), die in kontinuierlichen Zeitabständen meteorologische Parameter wie Temperatur, Druck, Windrichtung, Windgeschwindigkeit und Luftfeuchte misst.

BrO entsteht durch den Abbau von O_3 . Daher werden in Kapitel 6.6 Daten der O_3 -Sonden mit dem BrO aus MAX-DOAS-Messungen verglichen. So lässt sich überprüfen, ob für bestimmte Tage, an denen ungewöhnlich niedrige O_3 -Werte festgestellt wurden, erhöhtes BrO vorlag. Für den Vergleich werden die Messergebnisse aus den Sondaufstiegen von 2002 bis 2016 verwendet. Die Daten sind unter <ftp://ftp.cpc.ncep.noaa.gov/ndacc/station/nyalsund/ames/o3sonde/> abrufbar.

4.1.3. Wetter-/Strahlungsdaten von Ny-Ålesund



Abb. 4.7: Start einer Ozonsonde in Ny-Ålesund. Zur besseren Erkennbarkeit wird auf die Sonde, eine elektronisch chemische Zelle, mittels eines Pfeils hingewiesen. Foto: Jürgen Gräser, (https://www.awi.de/fileadmin/user_upload/AWI/Expedition/Observatorien/Bild/AWIPEV/20130417_Ozonsondenstart_JGraeser.jpg), abgerufen am: 29.11.2016

Meteorologische Daten und Strahlungsdaten stammen von der BSRN-Station Ny-Ålesund. In Abbildung A.2 ist zu sehen, dass die BSRN-Station ebenfalls nicht weit von der MAX-DOAS-Station entfernt ist und auch in der Nähe der O_3 -Station liegt. Durch die Nähe der drei Stationen zueinander ist eine gute Vergleichsbasis der Messungen gegeben. Das Baseline Surface Radiation Network (BSRN) [Hegner et al., 1998, McArthur, 2005,

König-Langlo et al., 2013] wurde im Jahr 1992 gegründet. Es ist ein Messnetzwerk aus 58 Stationen, an denen Messungen meteorologischer und strahlungsspezifischer Parameter durchgeführt werden. Die Stationen befinden sich in unterschiedlichen Klimazonen, um ein globales Bild des sich entwickelnden Erdklimas zu erhalten.

Die BSRN-Station Ny-Ålesund [Kupfer et al., 2006, Maturilli et al., 2013, 2014] wurde im Jahr 1992 aufgebaut. Die Instrumente sind etwas südlich von Ny-Ålesund positioniert. Eine ausführliche Dokumentation zur BSRN-Station und den Messgeräten ist in Kupfer et al. [2006] nachzulesen. Weiter südlich befinden sich Berge bzw. Gletscher, im Norden bzw. in Richtung Nordosten befindet sich der Fjord. Ein Einfluss der komplexen Topographie ist daher in den Messungen zu berücksichtigen. Die lokalen Besonderheiten können im Vergleich zu anderen Messstationen auf Spitzbergen zu einem Bias in den Daten führen [Maturilli et al., 2014]. Ziel ist es, Veränderungen des arktischen Klimas unter küstennahen, polaren Bedingungen zu dokumentieren. Direktes Sonnenlicht kann Ny-Ålesund nur zwischen dem 8 März und 8 Oktober erreichen [Maturilli et al., 2014]. Der Zeitpunkt der Schnee- und Eisschmelze setzt meist Ende Mai oder Anfang Juni ein, ist aber jedes Jahr verschieden. Im Sommer sind die Böden daher meist schneefrei, obwohl in den Sommermonaten Schneefall einsetzen kann. Erst im Oktober bildet sich eine stabile Schneeschicht aus. In den Wintermonaten ist Niederschlag in Form von Schnee oder Regen möglich [Maturilli et al., 2013].

An der BSRN-Station werden verschiedene meteorologische Parameter, lang- sowie kurzwellige Strahlung gemessen. Die Messung der Strahlung begann im August 1992, die Messung meteorologischer Komponenten begann ein Jahr später. Eine Übersicht zu allen gemessenen Parametern von 2002 bis 2016 findet sich in den Tabellen A.1 und A.2. In den Tabellen sind neben den Parametern auch Verweise zu den technischen Dokumentationen der jeweiligen Instrumenten gegeben. Wie aus der Tabellen A.1 und A.2 zu entnehmen ist, werden neben meteorologischen Parametern wie Druck, Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Temperatur, Luftfeuchte auch strahlungsspezifische Parameter wie die direkte kurzwellige, die gestreute kurzwellige und die gesamte kurzwellige Sonnenstrahlung gemessen. Dazu wird noch die UV-Strahlung und langwellige Strahlung detektiert. Die gesamte kurzwellige Sonnenstrahlung wird nochmals mittels zweier separater optischer Filter untersucht. Zudem wird die reflektierte kurzwellige und die reflektierte langwellige Strahlung gemessen. Alle Strahlungsarten werden mit jeweils eigenen Instrumenten untersucht.

Zur Messung werden Pyranometer, Pyrgeometer und Pyrheliometer verwendet. Diese sind an einer stabilen Konstruktion montiert (Abbildung 4.9). Zur Kontrolle der Kalibrierung werden die Instrumente jährlich oder alle zwei Jahre ausgetauscht [Maturilli et al., 2014]. Zur Messung der meteorologischen Parameter wird ein Turm verwendet, an welchem in Höhen 2 m und 10 m verschiedene Instrumente zur Messung von Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Temperatur und Luftfeuchte montiert sind (Abbildung 4.10). Verwendet werden Anemometer, Windfahnen, Platin-Messwiderstände und Feuchtigkeitssensoren. In 11 m über dem Meeresspiegel wird der Druck gemessen. Mindestens einmal am Tag wird der Turm gewartet, d.h. Kontrollieren der Instrumente auf mechanische Schäden oder auf Eintritt von Flüssigkeiten. Sowohl über meteorologische als auch Strahlungsdaten können minütliche Mittelwerte gebildet werden.

Im August 2011 wurde der Turm versetzt, um anthropogene Einflüsse in den Messungen zu verringern [Maturilli et al., 2013]. Zur selben Zeit wurden verschiedene Messgeräte ausgetauscht. Vor der Umsetzung des Turms wurden die Messungen des atmosphärischen Druckes mit einem Barometer vom "Blauen Haus" aus, der Koldeway-Station, vollzogen. Die Koldeway-Station befand sich etwa 240 m von der ursprünglichen Position des Turms entfernt. Seit August 2011 ist das Barometer im Schaltkasten am Turm verbaut. In den Abbildungen 4.10 und 4.9 sind die Messgeräte gezeigt. Zur Übersicht halber wurden die Messgeräte des meteorologischen Turms gekennzeichnet.



Abb. 4.9: Konstruktion zur Messung von Strahlungsarten wie UV-Strahlung, sichtbarer und langwelliger Strahlung. Fotograf: Jürgen Gräser, (https://www.awi.de/fileadmin/_processed_/csm_NYA_Radiation_JGraeser_2013_97eb6dbc1e.jpg), abgerufen am: 29.11.2016

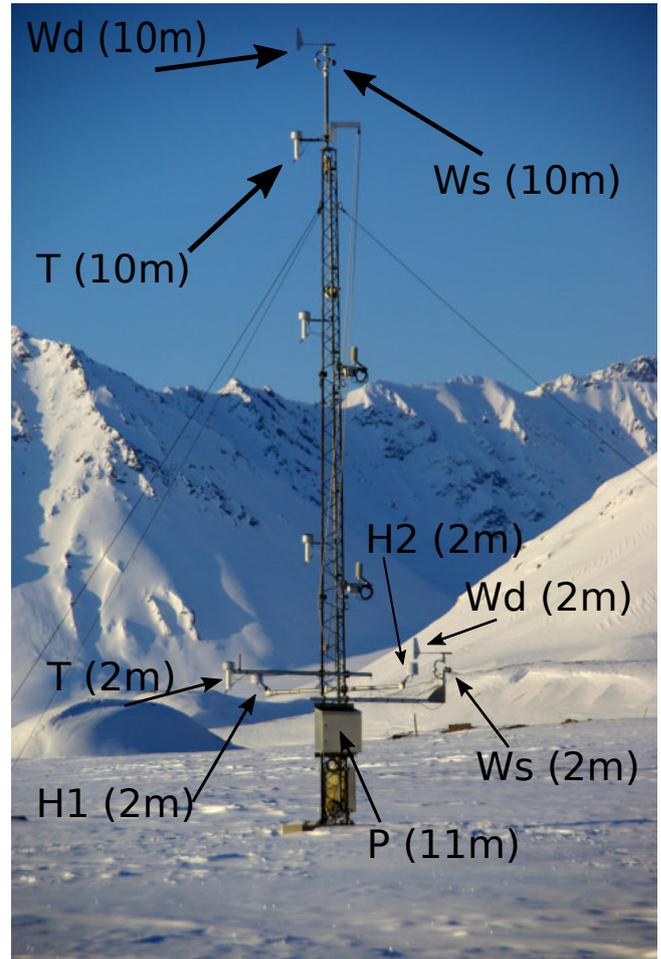


Abb. 4.10: Meteorologischer Turm in Ny-Ålesund zur Messung von Temperatur (T), Windrichtung (Wd), Windgeschwindigkeit (Ws) und relative Feuchtigkeit (H) in 2 und 10 m Höhe. Das Barometer zur Messung des Druckes (P) befindet sich im Schaltkasten in 11 m Höhe über dem Meeresspiegel. Der Turm wurde im August 2011 etwa 70 m in Richtung Nordwest versetzt (*private Kommunikation*). Die Pfeile und zusätzlichen Beschriftungen wurden zur besseren Identifizierbarkeit der Messgeräte eingefügt. Fotograf: Jürgen Gräser, (https://www.awi.de/fileadmin/user_upload/AWI/Forschung/Langzeitbeobachtung/Atmosphäre/Bild/Arktis_AWIPEV_NYA_MeteoMast_JGraeser_2012.jpg), abgerufen am: 29.11.2016

Pyranometer werden zur Messung der kurzwelligen Streustrahlung, der reflektierten und globalen Strahlung verwendet. Die eintreffende Strahlung trifft eine schwarze Fläche, die durch eine Quarzglaskuppel abgeschirmt ist. Die schwarze Fläche erwärmt sich und der Temperaturanstieg wird mittels einer Thermosäule in einen elektrische Spannung umgesetzt. Die Messgeräte können den Spektralbereich von 200 bis 2800 nm bzw. 200 bis 3600 nm erfassen.

Ein Pyrheliometer wird zur Messung der direkten Sonnenstrahlung im Wellenlängenbereich von 200 bis 4000 nm verwendet und wird auf dem Solartracker montiert (nicht in den Abbildungen

zu sehen). Die Selektion der Wellenlänge wird durch ein Quarzglasfenster erreicht, welches unter anderem das Eindringen von Flüssigkeit verhindert. Das Messprinzip ist dem des Pyranometers ähnlich. Die Sensitivität der Geräte weist eine Temperaturabhängigkeit auf. Daher wird das Pyrheliometer während der Polarnacht abgebaut [Kupfer et al., 2006]. Anhand der gemessenen Strahlungswerte lässt sich beurteilen, ob es eher bewölkt (10 bis 500 Wm^{-2}) oder eher sonnig (500 bis 1000 Wm^{-2}) war.

Zur Messung der UV-Strahlung wird ein Radiometer genutzt. Es operiert im Wellenlängenbereich von 295 bis 385 nm und besitzt eine Photozelle aus Selen, die durch ein Quarzglasfenster abgeschirmt ist.

Die Temperatur wird von einem Platin-Messwiderstand gemessen. Ausgenutzt wird hierbei die Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Temperatur. Der Sensor des PT100 ist so verbaut, dass er vor Sonnenstrahlung geschützt ist. Seit August 2011 wird ein PT100 verwendet, der unter zusätzlicher Luftzufuhr betrieben wird. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt laut Hersteller $\pm 0.1 \text{ K}$.

Windrichtung und Windgeschwindigkeit der horizontalen Luftströmung werden mit einem Windsensor gemessen, der aus einem Anemometer und einer Windfahne zusammengesetzt ist. Die Rotation des Anemometers wird auf eine mit Einkerbungen versehene Scheibe übertragen, dessen Bewegung mit einem opto-elektronischen Instrument erfasst wird. Im Bereich von 0.3 bis 50 ms^{-1} können die Windgeschwindigkeiten mit einer Genauigkeit von 0.3 ms^{-1} gemessen werden. Die Bewegungen der Windfahne werden mit einem Potentiometer erfasst. Unsicherheiten der Windrichtung werden auf $\pm 2.5^\circ$ beziffert.

Für die Messung des Drucks wird ein Barometer verwendet. Zur Messung des Drucks wird ein Quarzkristall als Resonator verwendet. Dessen Schwingungsfrequenz ändert sich durch den Luftdruck. Die Genauigkeit der Messung beträgt $\pm 0.08 \text{ hPa}$.

Die relative Luftfeuchtigkeit wird mit zwei kapazitiven Feuchtigkeitssensoren in 2 m Höhe gemessen. Bis Mitte Juli 2002 war noch ein Haar-Hygrometer verwendet worden. Die Länge der Haare ist proportional zur Feuchtigkeit. So dehnen sich Haare bei hoher Luftfeuchtigkeit aus, bei geringer Luftfeuchtigkeit ziehen sie sich zusammen. Feuchtigkeitssensoren besitzen eine dünne Schicht eines Polymers, welche sich zwischen zwei Elektroden befindet. Die Polymerschicht kann Wasserdampf absorbieren oder emittieren, wodurch sich die dielektrischen Eigenschaften und damit die Kapazitätswerte der Sensoren ändern. Durch die Messung der Kapazität können Änderungen der Luftfeuchtigkeit untersucht werden. Die Genauigkeit der Messung beträgt laut Hersteller rund $\pm 1\%$.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die verwendeten Messgeräte eine hohe Genauigkeit besitzen. Die Chronik der Instrumente zeigt außerdem, dass die Instrumente wenig Ausfälle zeigten und regelmäßig ersetzt wurden (*private Kommunikation*). Die meteorologischen und strahlungsspezifischen Daten werden in Kapitel 6.5 verwendet, um unter anderem die meteorologische Situation für ein BrO-Event zu ermitteln. Des Weiteren werden die Daten zur Bestimmung von Korrelationen mit BrO aus MAX-DOAS-Messungen genutzt. Im Vordergrund stehen die Parameter Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Temperatur, Druck und relative Luftfeuchtigkeit. Die Daten der BSRN-Station sind für die Monate März, April und Mai von 2002 bis 2016 gegeben und wurden von Siegrid Debatin, vom AWI in Potsdam, bereitgestellt.

4.2. Satelliteninstrumente

Im folgenden Abschnitt werden kurz die Satelliteninstrumente beschrieben, deren Datenprodukte in dieser Arbeit verwendet wurden. Für detaillierte Beschreibungen zu den einzelnen Satelliten, deren Messinstrumente und deren Algorithmen zur Datenauswertung sei auf die genannten

Veröffentlichungen verwiesen.

Das Global Ozone Monitoring Experiment 2, GOME-2 [Callies et al., 2000], Nachfolger des ersten GOME [Burrows et al., 1999], ist ein passives Spektrometer, welches das von der Atmosphäre gestreute und von der Erdoberfläche reflektierte Sonnenlicht im Wellenlängenbereich von 240 bis 790 nm misst. GOME-2 besitzt eine Auflösung von 0.2 bis 0.5 nm [Munro et al., 2006]. Das Spektrometer operiert im Nadir-Modus, d.h. das Instrument blickt senkrecht zur Erdoberfläche. Aus den aufgenommenen Spektren lässt sich die gesamte atmosphärische Säule eines Spurengases bestimmen. GOME-2 befindet sich an Bord der EUMETSAT (European Organisation for the Exploration of Meteorological Satellites) Wettersatelliten MetOp (Meteorological Operational Satellite)-A und MetOp-B, die im Oktober 2006 bzw. im April 2013 gestartet wurden. Einige der auf den Plattformen MetOp-A und MetOp-B mitgeführten Instrumente werden unter anderem zur Wetterbeobachtung eingesetzt. Die räumliche Auflösung von GOME-2 beträgt $80 \times 40 \text{ km}^2$ und die Breite eines Scans beträgt 1920 km. Seit dem 15. Juli 2013 operieren die Instrumente bei der Messung zusammen [Hao et al., 2014]. Hierbei reduziert sich die Breite des Scans von GOME-2A auf 960 km, weist dafür aber eine verbesserte räumliche Auflösung von $40 \times 40 \text{ km}^2$ auf. GOME-2B nutzt weiterhin die volle Scanbreite aus. Hierdurch erhöht sich sowohl die tägliche, räumliche Abdeckung als auch die räumliche Auflösung. Die Satelliten befinden sich in etwa 820 km Höhe auf einem sonnen-synchronen polaren Orbit, wobei MetOp-A den Äquator um 9:30 Ortszeit (Local Time, LT) überquert. MetOp-B folgt in einem zeitlichen Abstand von etwa 49 Minuten [Hao et al., 2014, Munro et al., 2016]. Mit GOME-2 soll das O_3 in der Atmosphäre untersucht werden. Weitere atmosphärische Gase, die mit GOME-2-Daten analysiert werden, sind zum Beispiel NO_2 , SO_2 , H_2CO (Formaldehyd), CHOCHO (Glyoxal), OCIO , H_2O und BrO [Theys et al., 2011]. Auch sind Wolken und Aerosole von Interesse. Die Mission der MetOp-Reihe soll fortgesetzt werden. So ist der Start von MetOp-C im Jahr 2018 geplant [Munro et al., 2016].

Mit dem Microwave Imaging Radiometer with Aperture Synthesis (MIRAS), welches sich an Bord des Satelliten SMOS (Soil Moisture and Ocean Salinity) [Mecklenburg et al., 2012] befindet, wird die von der Erdoberfläche emittierte Mikrowellenstrahlung im L-Band (1.4 GHz) gemessen. SMOS wurde von der European Space Agency (ESA) entwickelt und im November 2009 gestartet. SMOS befindet sich in einer Höhe von etwa 758 km auf einem sonnen-synchronen Orbit. Mittels MIRAS sollen die Feuchtigkeit der Böden und der Salzgehalt des Wassers ermittelt werden [Kerr et al., 2001, 2010]. Die Wahl des L-Bandes ist mit der hohen Sensitivität gegenüber Salzgehalt und Feuchtigkeit zu begründen, die für niedrige Mikrowellenfrequenzen hoch ist. Ebenso ist die Eindringtiefe der Mikrowellenstrahlung im L-Band in Medien wie Meereis gegenüber hohen Frequenzen erhöht [Kaleschke et al., 2010, 2012]. Daher ist es möglich, im L-Band die Meereisdicken zu bestimmen. Zur Messung wird statt einer großen Antenne eine Y-förmige Vorrichtung mit 69 kleinen Antennenelementen verwendet. Durch Überlagerung der empfangenen Mikrowellen lässt sich durch Interferenz die Helligkeitstemperatur bestimmen. Deswegen ist das Sichtfeld eher hexagonförmig und die Breite des Scan beträgt etwa 1000 km, wobei die räumliche Auflösung von 35 km bis 50 km reicht. Im Nadir-Modus beträgt die Auflösung etwa 35 km, nahe dem Rand der Spur verringert sich die Auflösung auf 45 km [Kaleschke et al., 2012]. Aus der Helligkeitstemperatur wird die Meereisdicke [Kaleschke et al., 2012, Tian-Kunze et al., 2014] bestimmt. Im Bereich von 50 cm bis etwa 1 m können Meereisdicken zuverlässig angegeben werden [Tian-Kunze et al., 2014].

Mit dem Advanced Microwave Scanning Radiometer - Earth Observing System (AMSR-E), das sich an Bord des von der NASA entwickelten Satelliten AQUA befindet, wird die von der Erdoberfläche ausgesendete Mikrowellenstrahlung und daraus die Helligkeitstemperatur gemessen. AMSR-E ist ein parabolischer Spiegel, welcher die empfangene Mikrowellenstrahlung empfängt und auf einen Array fokussiert, der für bestimmte Frequenzen sensitiv ist. Insgesamt stehen 6 Frequenzen zur Verfügung, die jeweils verschiedene räumliche Auflösungen ermöglichen. AMSR-E besitzt bei 89 GHz eine räumliche Auflösung von $6 \times 4 \text{ km}^2$. Die Breite eines Scans beträgt 1445 km. AQUA befindet sich in etwa 705 km Höhe auf einem sonnen-synchronen Orbit und

passiert den Äquator um 1:30 LT. AMSR-E wurde von der japanischen Luftfahrtbehörde JAXA (Japan Aerospace Exploration Agency) entwickelt und wurde im Mai 2002 gestartet. AMSR-E ist dazu gedacht, den Wasserkreislauf zu untersuchen. Der 89 GHz Kanal wird zur Bestimmung der Meereiskonzentration [Spren et al., 2008] verwendet. Die anderen Frequenzkanäle dienen hauptsächlich als meteorologische Filter, da der 89 GHz-Kanal durch Wasserdampf und durch in Wolken kondensiertes Wasser stark beeinflusst ist. Weitere Details sind unter (http://nsidc.org/data/docs/daac/amsre_instrument.gd.html) und in Jap [2006] zu finden. Zwischen 2011 und 2015 fiel das Instrument mehrfach aus, weswegen im Dezember 2015 die Mission für beendet erklärt wurde.

AMSR-2 befindet sich an Bord des Satelliten GCOM-W1 (Global Change Observation Mission 1st -Water) [Jap, 2013] und misst wie AMSR-E die von der Erdoberfläche emittierte Mikrowellenstrahlung. AMSR-2 wurde ebenfalls von JAXA entwickelt und im Mai 2012 gestartet. GCOM-W1 befindet sich in einer Höhe von etwa 700 km auf einem sonnen-synchronen Orbit und passiert den Äquator um 1:30 LT. Die Breite eines Scans von AMSR2 beträgt 1450 km. Wie AMSR-E ist AMSR-2 ein parabolischer Spiegel. Er ist nur etwas größer und besitzt einen weiteren Frequenzkanal bei 7.3 GHz. AMSR-2 operiert ebenfalls auf dem 89.0 GHz Kanal. Die Auflösung dieses Frequenzkanals beträgt $3 \times 5 \text{ km}^2$. AMSR-2 wird wie AMSR-E zur Untersuchung des Wasserkreislaufs und zur Bestimmung der Meereiskonzentration genutzt. Mittels eines Algorithmus von Spren et al. [2008] können aus den Messungen des Satelliteninstruments die täglichen Meereiskonzentrationen ermittelt werden. Der Algorithmus ist der Konsistenz halber für AMSR-E und AMSR-2 derselbe. Weitere Informationen finden sich unter (http://www.ospo.noaa.gov/Products/land/smops/sensors_AMSR2.html) und unter (http://suzaku.eorc.jaxa.jp/GCOM_W/w_amsr2/amsr2_body_main.html).

Die aus GOME-2 ermittelten troposphärischen VC des BrO werden in Kapitel 6.4 verwendet. Es wird ein Vergleich des troposphärischen BrO von GOME-2 mit den VC des BrO aus MAX-DOAS-Messungen durchgeführt. In Kapitel 6.7 werden für die Trajektorienanalysen Informationen zum Meereis benötigt. Mit den Daten zur Meereiskonzentration lässt sich überprüfen, ob Meereis in Kontakt mit den Trajektorien stand und damit eine potentielle Quelle für das BrO gewesen sein könnte. Einjähriges Meereis ist in der Regel dünner als mehrjähriges Meereis und bildet sich zumeist in den Wintermonaten. Neugebildetes Meereis zeigt einen hohen Salzgehalt und ist eine potentielle Quelle des BrO (Kapitel 2.2.2). Mit den Informationen zur Meereisdicke können Regionen ausgemacht werden, die aus eher jungem Meereis bestehen, und damit hohe Salzgehalte bieten können.

5. Strahlungstransport

In Kapitel 3.1 wurde eine Methode vorgestellt, die SC zu bestimmen. Das Problem ist, dass die SC vom Verlauf des Lichtweges abhängig ist und der Verlauf des Lichtweges unbekannt ist. Daher ist die Berechnung der vertikalen Säulen bzw. eines Profils des BrO sinnvoll. Durch ein bekanntes Profil lassen sich Aussagen über das BrO in Bodennähe tätigen. Zur Umwandlung der SCs in VCs und für die Berechnung von Profilen werden die AMF verwendet.

Für die Berechnungen der AMF sind Informationen über den Lichtweg von Nöten, d.h. es ist ein Modell nötig, das den Lichtweg durch die Atmosphäre simuliert. Ein solches Modell ist SCIATRAN [Rozanov et al., 2002, 2005, Rozanov and Rozanov, 2007, Rozanov et al., 2014] (<http://www.iup.uni-bremen.de/sciatran/>). Das Programm BREAM [Wittrock, 2006] verwendet SCIATRAN Berechnungen, um vertikale Säulen aus den gemessenen SC zu bestimmen. Beide Programme werden kurz vorgestellt. Zudem wird kurz erklärt, wie der Einfluss von Aerosolen berücksichtigt wird. Das Sauerstoffdimer O_4 ist dafür von entscheidender Bedeutung. Eine ausführliche Dokumentation zu BREAM findet sich in Wittrock [2006].

5.1. SCIATRAN

SCIATRAN ist ein Strahlungstransfermodell, das Ausbreitung von Strahlung bzw. elektromagnetische Wellen durch die Atmosphäre berechnet. Bei der Simulation des Lichtweges müssen alle physikalischen Prozesse berücksichtigt werden, die auch in der realen Atmosphäre an Molekülen, Aerosolen, Wolken und anderen Oberflächen auftreten. Darunter fällt die Absorption, Streuung, Reflexion, Brechung und Emission von Strahlung. Daneben sind Effekte wie die Position der Sonne und die Blickrichtung des Messgerätes, die die Geometrie des Lichtweges beschreiben, ebenso zur Lichtwegsimulation zu berücksichtigen. Die Emission von Infrarotstrahlung kann für Untersuchungen im UV und sichtbaren Bereich vernachlässigt werden.

Für die Berechnungen, unter anderem zum Profil des BrO oder des VMR, wird die SCIATRAN Version 2.2 [Rozanov et al., 2002, 2005, Rozanov and Rozanov, 2007] verwendet. Zur Simulation Lichtweges wird die differentielle Form der Strahlungstransfergleichung [Wittrock, 2006, Oetjen, 2009]

$$\frac{dI}{ds} = -\alpha I + \alpha B \quad \text{mit : } B = B_{ss} + B_{ms}$$

in ihre integrale Form übergeführt, wobei die Integration entlang der Blickrichtung durchgeführt wird. Die Strahlungstransfergleichung besteht aus drei Termen. Die linke Seite beschreibt die Änderung der Intensität I entlang des Lichtweges s . Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung beschreibt die Abschwächung der Strahlung in einem Medium durch Absorption und Streuung. α ist die Summe des Absorptions- und des Streukoeffizienten und wird als Extinktionskoeffizient bezeichnet. Im zweiten Term beschreibt B die Zunahme an Intensität durch Streustrahlung. Diese setzt sich aus Strahlung zusammen, die an einem lokalisierten Streuzentrum (*single-scattering*, B_{ss}) gestreut wird und aus Strahlung, die an mehreren Streuzentren (*multiple-scattering*, B_{ms}) gestreut wird. Die Integration entlang der Blickrichtung, die Abschwächung der direkten solaren Strahlung und der Anteil der Einfachstreuung wird in einer total sphärischen Atmosphäre berechnet. Für die Berechnung der Mehrfachstreuung wird eine pseudo-sphärische Atmosphäre gewählt. Pseudo-sphärisch bedeutet, dass für den multiple-scattering Prozess eine plan-parallele Atmosphäre angenommen wird.

Ziel ist es, mit SCIATRAN die Block-Air-Mass Faktoren (BAMF) zu ermitteln. Block-Air-Mass Faktoren sind AMF, welche sich auf eine Höhenschicht j einer bestimmten Dicke beziehen. Die BAMF dienen dazu, die Sensitivität der Messung gegenüber einem Spurengas für eine bestimmte Schicht zu beschreiben. Der Vorteil der BAMF ist, dass sie unabhängig vom gesuchten Spurengas sind. Die BAMF lassen sich wie folgt definieren

$$SC = \sum_j BAMF_j \cdot VC_j$$

$BAMF_j$ beschreibt den Block AMF für eine bestimmte Schicht der Atmosphäre. Entsprechend gibt VC_j die vertikale Säulendichte dieser Schicht einer bestimmten Dicke an. Durch die Anwendung der BAMF wird eine optisch dünne Atmosphäre vorausgesetzt. Die BAMF werden von SCIATRAN aus Gewichtsfunktionen ermittelt. Sind die AMF bekannt lassen sich mittels SCIATRAN auch SCs modellieren. Weitere Details zu SCIATRAN 2.2 lassen sich in [Rozanov and Rozanov, 2007] finden.

Es gibt zur Zeit aktuellere Versionen von SCIATRAN (3.x) [Rozanov et al., 2014]. Diese wurden aber noch nicht für BREAM angepasst. Daher wird mit der Version 2.2 gearbeitet.

5.2. BREMIAN Advanced MAX-DOAS Retrieval Algorithm (BREAM)

Mittels BREAM [Wittrock, 2006] lassen sich vertikale Profile und VCs troposphärischer Spurengase berechnen. Ebenso wird von BREAM das VMR eines Spurengases in Bodennähe und in einer bodennahen Schicht bestimmt. Hierzu wird die Optimal Estimation Methode von Rodgers [2000]

verwendet, um das lineare Gleichungssystem

$$y = K \cdot x$$

invers zu lösen. y stellt den Messvektor da und beinhaltet Informationen über die SCs. K ist eine Matrix, die Informationen über die AMF, genauer gesagt über die BAMF, bereitstellt. x ist der zu bestimmende Vektor, da er die gesuchten Informationen über das Profil des Spurengases beinhaltet. Die Berechnung der BAMF für das zu analysierende Spurengas erfolgt mittels SCIATRAN. Damit die BAMF möglichst akkurat werden, sind Informationen über die Aerosole notwendig. Hierzu werden die SC des Sauerstoffdimers O_4 verwendet. Das vertikale Profil des O_4 wird hauptsächlich durch Druck und Temperatur beeinflusst. Daher ist es möglich SCs von O_4 aus meteorologischen Daten zu simulieren und für verschiedene Blickrichtungen von SCIATRAN ausgeben zu lassen. Die modellierte O_4 -SC wird mit der aus NLIN erzeugten O_4 -SC verglichen, woraus sich die gesamte optische Dicke der Aerosole (*Aerosol Optical Depth*, AOD) bzw. das Extinktionsprofil bestimmen lässt. Als Input wird zusätzlich a-priori Information über das Extinktionsprofil benötigt. Um die Qualität dieses Fits zu beurteilen, wird die Korrelation zwischen gemessenen und modellierten O_4 -SC und die Standardabweichung der Differenz ausgewertet. Die Korrelation wird wesentlich durch die Höhe der Grenzschicht, die Standardabweichung durch die Extinktion der Aerosole beeinflusst. Neben der Standardabweichung und Korrelation für das O_4 wird selbes nochmals für das BrO ausgewertet. Es wird also ein Vergleich der von BREAM erzeugten SCs mit den von DOAS ausgewerteten SCs durchgeführt.

Zur Berechnung des Profils wird nach Wittrock [2006] verfahren. Die Optimal Estimation Methode ist nur anwendbar bei einer optisch dünnen Atmosphäre, da die BAMF für eine optisch dünne Schicht definiert sind. Dadurch wird die Extinktion hauptsächlich durch Streuung verursacht, und der Strahlungstransfer ist unabhängig von der Dichte der Absorber. Diese Beschränkung wird aber von allen Spurengasen, die hier mit der DOAS-Methode ausgewertet werden, wie NO_2 , HCHO und allen Halogenoxiden, erfüllt. Bei Absorbern wie O_3 funktioniert die hier angewandte Methode hingegen nicht, da O_3 starke Absorptionsstrukturen im UV-Bereich zeigt. In Abbildung 5.1 ist der Übersicht halber ein Flussdiagramm gezeigt, welches die beschriebenen Schritte des BREAM-Modells zeigt. Abbildung 5.1 zeigt die von BREAM durchzuführenden Operation beispielhaft für HCHO. BREAM lässt sich aber auch für BrO und andere Spurengase nutzen, die hier mit der DOAS-Methode ausgewertet werden können.

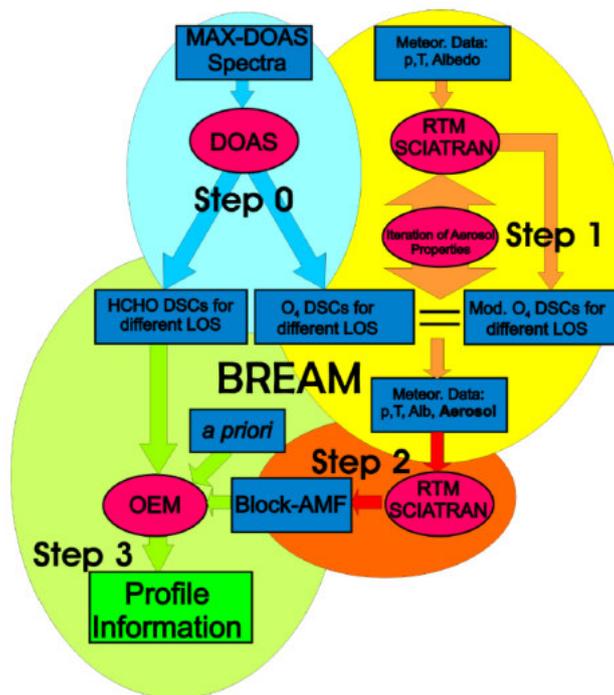


Abb. 5.1: Flussdiagramm, welches die von BREAM durchgeführten Rechnungen beispielhaft anhand des HCHO grafisch veranschaulicht. [Wittrock, 2006]

5.2.1. Aerosole und Sauerstofftetraoxid (O_4)

Im vorherigen Kapitel wurde das Verwenden der O_4 -SC zur Bestimmung der Aerosolkonzentration erwähnt. Das O_4 (O_2 - O_2) kein richtiges Molekül, sondern ist physikalisch gesehen ein Stoßkomplex zweier O_2 -Moleküle. Aus den gemessenen O_4 -Absorptionen lassen sich die Lichtwege durch die Atmosphäre ermitteln, da das O_4 -Profil sich durch bekannte Temperatur- und Druckprofile modellieren lässt. Aerosole können den Verlauf der Lichtwege ändern und damit die beobachtete O_4 -Absorption beeinflussen. Demnach können mit MAX-DOAS Messungen des O_4 Aussagen über das Aerosolprofil getroffen werden. Das meiste O_4 befindet sich in der Troposphäre. Da das O_4 ein Stoßkomplex ist, weist es eine quadratische Abhängigkeit zur O_2 -Konzentration [Greenblatt et al., 1990] auf. Aufgrund der quadratische Abhängigkeit zur O_2 -Konzentration weist das O_4 eine Skalenhöhe von etwa 4 km auf. Ein weiterer Vorteil des O_4 besteht in seinen Absorptionsbanden, die sowohl im UV als auch im sichtbaren Bereich liegen. Dadurch lässt sich Wellenlängenabhängigkeit der Aerosolabsorption untersuchen [Wagner et al., 2004].

Mittels der O_4 -SC lässt sich eine Abschätzung über die Sichtverhältnisse vornehmen, bevor Berechnungen mittels BREAM gestartet werden. Sind die gemessenen O_4 -SC für alle Elevationswinkel gleichmäßig bzw. relativ konstant über die Messzeit und sind große Differenzen zwischen den SCs der einzelnen Elevationswinkel, also ein große Amplitude, auszumachen, lässt sich schlussfolgern, dass es für den beobachteten Zeitraum eher wolkenlos war und wenig Aerosole vorhanden waren. Folglich sind zwischen den modellierten und gemessenen O_4 -SC nur geringe Unterschiede zu erwarten, da in SCIATRAN bzw. BREAM für die Berechnungen des BrO-Profils unter anderem ein Szenario ohne Wolken- und Aerosoleinfluss angenommen wird.

Durch eine Zunahme der Aerosolkonzentration wird der Lichtweg beeinflusst, da durch die Aerosolextinktion der Lichtweg abgeschwächt wird. Es hat zur Folge, dass die beobachteten O_4 -Werte geringer werden können. Dieser Effekt lässt sich für alle Elevationswinkel eines MAX-DOAS-Instrumentes beobachten. So ist bei sehr schlechten Sichtverhältnissen kein Unterschied zwischen den O_4 -SCs der einzelnen Elevationswinkel zu erkennen. Jedoch lassen sich auch bei schlechten

Sichtverhältnissen hohe BrO-SCs beobachten [Wagner et al., 2007]. Übereinstimmungen zwischen der O₄-SC und der BrO-SC bei guten und schlechten Sichtbedingungen lassen sich durch die Lichtwegabhängigkeit beider Größen erklären. Jedoch ist die Berechnung eines BrO-Profiles bei schlechten Sichtbedingungen schwierig, da sich zumeist keine Unterschiede zwischen den einzelnen Elevationswinkeln der BrO-SC erkennen lassen. So kann die O₄-SC bei der Interpretation der Sichtbedingungen nützlich sein.

Die Absorptionsfähigkeit der Aerosole kann auch zu einer weiteren Reduzierung der O₄-SC führen. Erhöhte O₄-Werte können durch mehrfache Streuung verursacht werden, da durch eine erhöhte Anzahl an Aerosolpartikel mehr Streuzentren zur Verfügung stehen. Dieser Effekt ist für mehrere Blickrichtungen beobachtbar. In vertikal ausgedehnten Wolken ist beispielsweise eine erhöhte O₄-Absorption zu beobachten [Wagner et al., 2004].

Aerosole können die von BREAM errechneten BrO-Werte beeinflussen, da sie die AMF verändern. Die AMF hängen unter anderem von der Sichtweite ab. Durch die Zunahme an Aerosolen, auftretenden Nebel, ect. ... nimmt die Sichtweite und damit die O₄-SC ab [Wagner et al., 2007], wodurch die AMF geringer werden und sich folgerichtig die VC erhöht. In Ny-Ålesund bzw. der Arktis setzt sich das Aerosol aus mehreren Substanzen wie Meersalzen, mineralische Aerosolen, wasserlöslichen Teilchen (Sulfate) und Ruß zusammen. Staub nimmt einen eher kleinen Anteil ein. Hauptsächlich stammt dieser aus mittleren Breiten [Hoogen, 1995].

Meersalze sind in Meerwasser gelöste Salze. Sie können durch Luftblasen oder durch entstehende Gischt in die Atmosphäre gelangen. Meersalze sind nur nahe der Oberfläche zu finden, in 3 km Höhe sind fast keine mehr vorhanden [Roedel and Wagner, 2011]. Meersalze werden in dem in SCIATRAN implementierten Aerosolmodell in zwei Größenklassen (Moden) unterteilt, die sich bezüglich des Durchmessers der Teilchen unterscheiden. Die Moden werden als Akkumulationsmodus und grobkörniger Modus bezeichnet. Im Akkumulationsmodus (*accumulation*) bilden kleinere Partikel, die aus einer Kondensation atmosphärischer Gase entstehen, zusammen ein Aerosol. Akkumulierte Teilchen besitzen einen Durchmesser von 0.1 bis 1.0 μm . Teilchen, die größer als 1 μm sind, werden dem grobkörnigen Modus (*coarse mode*) zugeordnet. Durch eine weitere Aggregation nimmt die Größe der Teilchen weiter zu, sodass sie nach Überschreiten einer Größengrenze dem grobkörnigen Modus zugeordnet werden können.

Gerade neugebildete Aerosolpartikel werden dem Nukleationsmodus (*nucleation mode*) zugeordnet. Teilchen, die sich im Nukleationsmodus befinden, sind etwa 0.001 bis 0.1 μm groß.

Mineralische Aerosole entstehen durch Aufwirbelungen am Boden. Zudem ist es möglich, dass Aerosole aus ariden und semiariden Regionen in die Arktis eingetragen werden. Diese Eintragungen können im Frühjahr besonders stark sein. Wüsten in Asien und die Sahara sind mögliche Quellen für mineralische Aerosole in der Arktis [Fan, 2013]. Eine wichtige Rolle nehmen sie bei der Wolkenbildung in der arktischen Atmosphäre ein.

Wasserlösliche Aerosole entstehen durch Gas-Partikel Reaktionen. Hierunter werden vor allem wasserlösliche Substanzen verstanden wie Sulfate, Nitrate oder Seesalze, die dem Nukleationsmodus zuzuordnen sind. Eine wichtige Sulfatquelle ist Dimethylsulfid (DMS). DMS wird vorrangig durch Algen im Ozean erzeugt. In den Wintermonaten von Oktober bis April ist kaum DMS vorhanden. Ist es in die Atmosphäre gelangt, wird es zu schwefelhaltigen Verbindungen oxidiert [Park et al., 2013].

Unter dem Begriff Ruß werden vor allem anthropogen produzierte kohlenstoffhaltige Aerosole zusammengefasst. In der Arktis ist ihre Konzentration besonders während eines sogenannten Arctic Haze [Douglas and Sturm, 2003] (arktischer Dunst) Ereignisses erhöht. Auch Sulfate und Metalle wie Blei, Cadmium und Nickel können durch den arktischen Dunst transportiert und im Schnee nachgewiesen werden. Der arktische Dunst ist anthropogenen Ursprungs und tritt meist in den Winter- und Frühjahrsmonaten auf. Erkennbar ist dieses Phänomen anhand eines grau-dunklen Schleiers. Durch die Ausdehnung der Polarfront gelangen Emissionen der Industrie, beispielsweise

bei der Verarbeitung fossiler Brennstoffe, in die Arktis. Im Sommer tritt dieses Ereignis kaum auf, da sich die Polarfront wieder zurückzieht.

5.2.2. Berücksichtigung der Aerosole in SCIATRAN

Wie zuvor beschrieben setzt sich das arktische Aerosol aus mehreren Substanzen zusammen. Daher werden verschiedene Aerosolszenarien erstellt, welche die unterschiedlichen Aerosole beinhalten. Zudem werden unterschiedliche Extinktionswerte für die Höhen angenommen, in welcher sich die Aerosole befinden. So lassen die Auswirkungen verschiedener Extinktionswerte und unterschiedlicher Zusammensetzungen der Aerosole auf die von BREAM ermittelten VC und VMRs untersuchen.

Um die entsprechenden Aerosolszenarien für BREAM zu initialisieren, wurde das GOMETRAN++ Modell verwendet, womit sich für verschiedene Höhengschichten unterschiedliche Zusammensetzungen bzw. Mischungen aus Aerosolen bilden lassen. Zudem lassen sich beliebig viele Aerosolschichten mit wählbaren Dicken implementieren. Mittels GOMETRAN++ lassen sich typische Aerosolsituationen untersuchen. Dafür bietet das Modell verschiedene troposphärische Aerosolzusammensetzungen an. Jedoch sollten diese eher als Orientierungshilfe dienen, da lokale Bedingungen berücksichtigt werden sollten. Weitere Details zu GOMETRAN++ lassen sich in [Hoogen, 1995] nachlesen.

Die aufgeführten Szenarien in Tabelle 5.1 spiegeln nicht unbedingt reale Bedingungen wieder. Jedoch wurden Aerosole gewählt, die in einer maritimen, sauberen Umgebung zu erwarten sind. Daher sind Aerosoltypen wie Meersalz und wasserlösliche Aerosole in allen fünf Aerosolszenarien vorhanden. Es wurden fünf Aerosolszenarien entworfen, die sich hinsichtlich ihrer Extinktionswerte und Aerosoltypen am Gesamtaerosol für die jeweilige Höhe unterscheiden. In BREAM wird die Atmosphäre in vier Höhen unterteilt. Es werden für den Boden, die Höhe einer bodennahen Schicht (200 m), die Höhe der Grenzschicht (1 km) und die Grenze der Atmosphäre (Top of the Atmosphere, TOA), die in BREAM bei rund 15 km Höhe liegt, jeweils ein Extinktionswert und ein Gesamtaerosol angegeben. In den Szenarien 1 bis 3 wurde im Allgemeinen wenig wasserlösliche Aerosole am Gesamtaerosol in den unteren Schichten angesetzt. In Szenario 4 wurde ein sehr hoher Anteil wasserlöslicher Aerosole am Gesamtaerosol für alle Höhen angesetzt, der Anteil der Meersalzaerosole am Gesamtaerosol hingegen reduziert. Die Extinktionswerte sind für die Höhen in den Szenarien 2 bis 4 dieselben. So lässt sich überprüfen, ob sich durch den hohen wasserlöslichen Aerosolanteil Unterschiede ergeben. Die Szenarien 0 und 1 weisen dieselben Gesamtaerosole für alle Höhen auf und unterscheiden sich nur in ihren Extinktionswerten. Das Gesamtaerosol für die TOA wurde für alle Szenarien gleich gewählt, da dessen Einfluss auf Sichtverhältnisse in Bodennähe äußerst gering ist. Eine Diskussion der Aerosolszenarien folgt in Kapitel 6.3.

Tabelle 5.1: Verwendete Aerosolszenarien in BREAM zur Bestimmung des troposphärischen BrO. Die Szenarien werden mittels GOMETRAN++ initialisiert. In BREAM wird für vier Höhen ein Extinktionswert und ein Gesamtaerosol angegeben, das sich aus mehreren Aerosoltypen zusammensetzen kann. Die einzelnen Aerosoltypen sind in einem Block zusammengefasst. Ein Extinktionswert und ein Gesamtaerosol werden für den Boden, in Höhe einer bodennahen Schicht, in Höhe der Grenzschicht und in Höhe der TOA angegeben. Änderungen in der letzten Schicht wurden nicht vollzogen. Wichtig ist, dass die Zusammensetzung der Aerosole immer eine Aerosolkonzentration von 1 Partikel/cm³ ergibt. Die Extinktionswerte werden in Einheiten von 1/km notiert. Die Aerosolszenarien 2 bis 4 weisen dieselben Extinktionen auf, zeigen aber unterschiedliche Aerosoltypen für die jeweiligen Höhen. Die Aerosolszenarien haben dieselben Aerosoltypen, aber verschiedene Extinktionen in den Höhen. Zu Übersicht halber werden zwei Tabellen für die Aerosolszenarien angelegt.

Bezeichnung der Aerosoltypen mit [Nummer]: [1] wasserlösliche Aerosole, [2] Meersalz (Akkumulationsmodus), [3] Meersalz (grobkörniger Modus), [4] Sulfate, [5] Staub, [6] Ruß, [7] Minerale (Nukleationsmodus), [8] Minerale (Akkumulationsmodus), [9] Minerale (grobkörniger Modus), [10] Minerale (transportiert) [Hoogen, 1995]

Höhe	Aerosolszenario 0	Aerosolszenario 1
	Extinktionswerte: [0.01; 0.01; 0.005; 0.001] [1/km] Extinktionswerte: [0.02; 0.02; 0.01; 0.005] [1/km]	
Boden	[1] 0.10 [2] 0.30 [3] 0.60	[1] 0.10 [2] 0.30 [3] 0.60
Höhe der Bodenschicht	[1] 0.10 [2] 0.30 [3] 0.60	[1] 0.10 [2] 0.30 [3] 0.60
Höhe der Grenzschicht	[1] 0.10 [2] 0.45 [8] 0.45	[1] 0.10 [2] 0.45 [8] 0.45
TOA ~ 15 km	[4] 1.0	[4] 1.0

Höhe	Aerosolszenario 2	Aerosolszenario 3	Aerosolszenario 4
	Extinktionswerte: [0.04; 0.03; 0.02; 0.007] [1/km]		
Boden	[1] 0.05 [2] 0.40 [3] 0.55	[1] 0.10 [2] 0.35 [3] 0.55	[1] 0.90 [2] 0.08 [3] 0.02
Höhe der Bodenschicht	[1] 0.10 [2] 0.30 [3] 0.60	[1] 0.10 [2] 0.45 [3] 0.45	[1] 0.90 [2] 0.08 [3] 0.02
Höhe der Grenzschicht	[1] 0.10 [6] 0.20 [7] 0.70	[1] 0.10 [7] 0.50 [8] 0.40	[1] 0.60 [6] 0.35 [5] 0.05
TOA ~ 15 km	[4] 1.0	[4] 1.0	[4] 1.0

6. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Analyse der troposphärischen BrO-Events, die bei Ny-Ålesund festgestellt wurden, vorgestellt. Untersucht wurden die Monate März bis Mai von 2002 bis 2016. Für den Zeitraum von 2002 bis 2009 stehen auch troposphärische Messungen des BrO zur Verfügung, die aber gesondert ausgewertet werden (Kapitel 4.1.1).

Die Berechnung der SC des BrO wird nur kurz angerissen, da dieser Aspekt nicht im Fokus der Arbeit steht. Aus den berechneten schrägen Säulen werden erste Ergebnisse zum Tagesmittelwert und Monatsmittelwert vorgestellt. Es folgt die Klassifizierung der BrO-Events. So wurden alle Tage im besagten Zeitraum untersucht, die die notwendigen Kriterien eines BrO-Events erfüllen. Zur Beurteilung der Sichtverhältnisse, welche an den Tagen der BrO-Events gegeben sind, werden die SC des O_4 hinzugezogen.

Zur weiteren Diskussion müssen aus den SC des BrO Profile, VCs und VMRs berechnet werden. Hierzu wird das in Kapitel 5.2 vorgestellte Inversionstool BREAM verwendet. Es werden kurz die Ergebnisse beschrieben und der Einfluss der Aerosole auf die ermittelten vertikalen Säulen und die Konzentrationen in Bodennähe untersucht. Hierfür werden die O_4 -Säulen und die Aerosolszenarien in Kapitel 5.2.1 verwendet. BrO lässt sich auch mittels Satellit messen. Daher werden die aus BREAM gewonnenen vertikalen Säulen mit denen aus GOME-2A ermittelten troposphärischen vertikalen Säulen verglichen und Korrelationen bestimmt.

Der zentrale Aspekt der Auswertung der BrO-Events ist die zu untersuchende Abhängigkeit von Strahlungs- und meteorologischen Parametern. Die Abhängigkeit der BrO-Chemie von meteorologischen Parametern wurde in Kapitel 2.2.2 ausführlich beschrieben. Dazu werden die Daten der in der Nähe befindlichen BSRN-Station verwendet. So werden Korrelationen des bodennahen BrO zu meteorologischen Parametern berechnet. Es wird untersucht, in wie weit Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Druck und Temperatur das bodennahe BrO beeinflusst haben. Zur Diskussion des Einflusses der Meteorologie werden beispielhaft einige Events gezeigt. Dazu werden auch Satellitenbilder der Wolkenformationen hinzugezogen.

Da die BrO-Chemie auch Einfluss auf die O_3 -Chemie hat, wird untersucht, ob bei äußerst wenig O_3 in den untersten 1 km, erhöhtes BrO festgestellt werden konnte. Hierzu werden die O_3 -Konzentrationen, die aus den Messungen von O_3 -Sonden ermittelt wurden, verwendet. So wird untersucht, bis in welche Höhen O_3 -Abbau stattgefunden hat und welche meteorologischen Bedingungen vorlagen. Satellitenbilder von BrO und Wolken werden zur Unterstützung der Auswertung herangezogen.

In Kapitel 2.2.2 wurde die Bedeutung des Meereises, besonders des jungen Meereises, aufgeführt. Deswegen wird zuletzt untersucht, inwieweit die in Ny-Ålesund beobachteten BrO-Wolken Kontakt zu Meereis hatten. Hierfür werden Trajektorien bestimmt, um etwaige Regionen des Ursprungs des BrO und dort vorherrschende Bedingungen über die Meereiskonzentration [Spreen et al., 2008] und die Meereisdicke [Tian-Kunze et al., 2016] zu identifizieren. Die teilweise detaillierten Beschreibungen entstammen nicht modifizierten Daten der BSRN-Station, da beispielsweise bei Interpolation der minütlich gemessenen meteorologischen Daten Informationen verloren gehen.

6.1. Mittleres troposphärisches BrO und der Tagesgang des BrO

Die SC von BrO und O_4 werden mittels des Programms NLIN [Richter, 1997] ermittelt. Als Referenzspektrum wurde ein Zenitspektrum bzw. ein Spektrum in 30° -Richtung gewählt (Kapitel 4.1.1). Schlussendlich werden von NLIN SC von verschiedenen Gasen und die dazugehörigen Fit-Fehler ausgegeben. Daneben lassen sich noch weitere Parameter wie der RMS bestimmen. Wichtige Fitparameter des BrO und O_4 werden in der Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Wichtige Fitparameter für BrO und O₄, die zur Berechnung der SC mit Gleichung 3.7 nötig sind.

Fitparameter	BrO	O ₄
Spektrometer	LOT257Y	ARC500N
Grad des zu fittenden Polynoms	5	3
Wellenlängenfenster	345 nm - 359 nm	450 nm - 497 nm
Absorptionsquerschnitte		
O ₃	bei T=223 K [Bogumil et al., 2003]	bei T=223 K [Bogumil et al., 2003]
NO ₂	bei T=220 K [Vandaele et al., 1998]	bei T=220 K [Vandaele et al., 1998]
O ₄	[Greenblatt et al., 1990]	[Hermans, 2011]
BrO	[Wilmouth et al., 1999]	
O ₂	[Bogumil et al., 2003]	
H ₂ O		HITRAN(High Resolution TRANsmision) 2004 [?]
Ring	[Vountas et al., 1998]	NDSC 2003

Die BrO und O₄-Fits wurden alle mit den in Tabelle 6.1 aufgelisteten Fit-Parametern durchgeführt. Es wurden SCs von BrO und O₄ für die in Tabelle 4.3 aufgeführten Messmodi bestimmt. Zur Veranschaulichung des DOAS-Fits ist in Abbildung das Ergebnis eines BrO-Fits vom 27.02.2007 gezeigt.

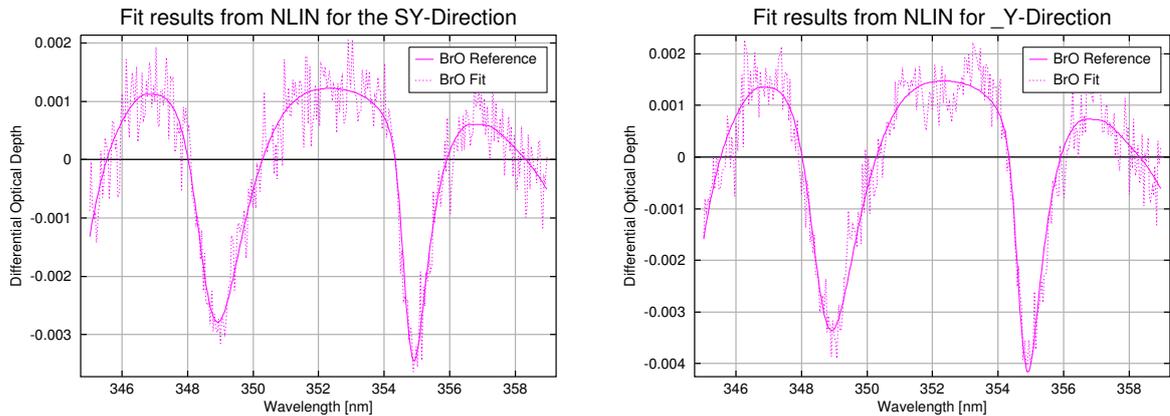


Abb. 6.1: Fitresultate von NLIN für die Horizontrichtung (SY, links) und die Zenitrichtung (_Y, rechts) am 27.02.2007. Es ist die differentielle optische Tiefe (*Differential Optical Depth*) über der Wellenlänge dargestellt. Die Spektren wurden um 14:03:16 und 14:06:16 bei einem SZA von 89.76° und 89.84° aufgenommen. Der Elevationswinkel der Horizontmessung betrug 16°. Die Referenz des BrO ist der mit der SC skalierte Absorptionsquerschnitt und unter BrO-Fit wird die SC des BrO multipliziert mit dem Absorptionsquerschnitt des BrO verstanden. Zu Letzterem wird noch das Residuum addiert. (Gleichung 3.7 bzw. 3.9).

Zu sehen ist, dass sowohl für die Zenitrichtung als auch für die Horizontrichtung eine hohe Übereinstimmung des Fits und der Referenz des BrO besteht. So besteht in der Horizontrichtung eine Korrelation von 0.94 und in der Zenitrichtung von 0.95. Diese hohe Übereinstimmung beider Daten spricht dafür, dass es sich bei dem gemessenen Gas um BrO gehandelt haben muss.

Im Folgenden werden nun Ergebnisse zum Tagesmittelwert und mittleren Tagesgang des BrO gezeigt. Für den Tagesmittelwert wird beispielhaft der Zeitraum von 2007 bis 2016 und für den Tagesgang der Zeitraum von 2010 bis 2016 der Monate März bis Mai dargestellt. Für die Auswertung der Ergebnisse des Kapitels 6 wird sich auf die SY bzw. SN-Dateien beschränkt (Tabelle 4.3). Der Vorteil gegenüber den AY- und TY-Dateien ist, dass mehr Elevationswinkel zur Verfügung stehen. Damit können Höhenprofile und Konzentrationen in Bodennähe besser erfasst werden. Zur Berechnung der SC von 2010 bis 2016 (braun) wurde ein Zenitspektrum gewählt, welches zeitlich gesehen dem Spektrum in Horizont am nächsten liegt (synchrones Zenitspektrum (ZS-

SYNC)). Damit lässt sich vor allem die troposphärische BrO-SC extrahieren und der Einfluss stratosphärischen BrO in der SC minimieren. Für die rot dargestellten SC wurde ein synchrones Referenzspektrum in 30°-Richtung verwendet. Für die Berechnungen zum Tagesmittelwert und Tagesgang wird ein niedriger Elevationswinkel gewählt, um vor allem das BrO in Bodennähe zu erfassen. Für einen niedrigen Elevationswinkel ist ein langer Lichtweg durch die unteren Schichten der Troposphäre zu erwarten.

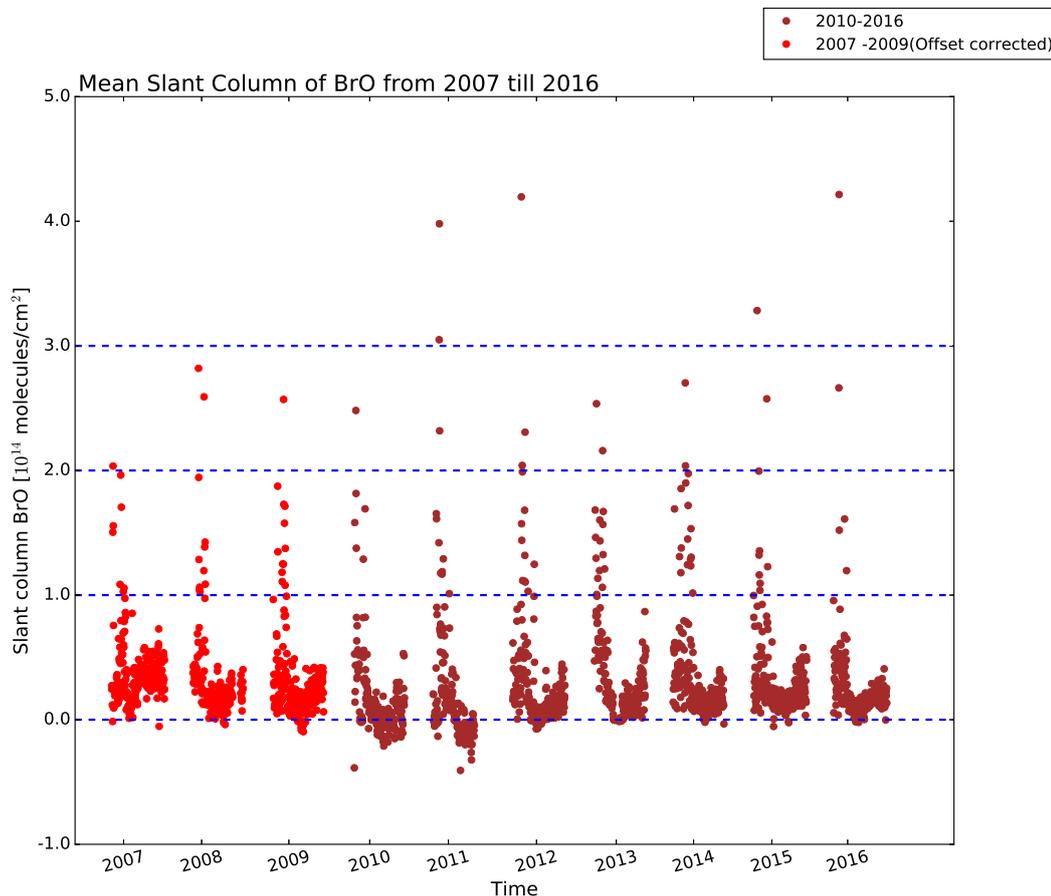


Abb. 6.2: Tagesmittelwerte der BrO-SC für den Elevationswinkel 2°. Dargestellt ist das BrO für den ausgewählten Zeitraum von Mitte Februar 2007 bis Oktober 2016. Datenlücken für den Zeitraum von Ende Oktober bis Ende Februar lassen sich durch die Polarnacht erklären. Von 2010 bis 2016 wurde ein Referenzspektrum in Zenitrichtung gewählt (braun). Für die Jahre 2007 bis 2009 wurde ein Referenzspektrum in 30°-Richtung gewählt.

Für den dargestellten Zeitraum ist erkennbar, dass besonders hohe Werte der SC regelmäßig im Frühjahr, vor allem in den Monaten März bis Mai vorliegen. Die Beobachtung erhöhter BrO-Werte in den Frühjahresmonaten stimmt mit den in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Studien überein. Von Ende Oktober bis Ende Februar herrscht teilweise noch Polarnacht in Ny-Ålesund, weswegen keine Messungen mit dem MAX-DOAS möglich sind. Im Sommer/Herbst ist zu sehen, dass die Werte meist konstant und im Vergleich zu den Frühjahresmonaten deutlich kleiner sind. Eine generelle Erhöhung der SC ist für den dargestellten Zeitraum nicht zu beobachten. Auch ist die SC des BrO jedes Frühjahr recht gleichmäßig. Typischerweise werden BrO-Werte zwischen 0.5 bis $2 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² erreicht. Ebenso gibt es wenig Tage, die eine BrO-SC größer als $2 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² aufweisen. Die Anzahl der Tage mit BrO-SCs über $1 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm²

ist für jedes Jahr unterschiedlich. Ende September bzw. Anfang Oktober sind etwas erhöhte Werte zu beobachten. Diese erhöhten Tagesmittelwerte sind wohl auf das stratosphärische BrO zurückzuführen. In den genannten Monaten ist der SZA nahe 90° . Dadurch ist der Lichtweg durch die Atmosphäre, vor allen durch die Stratosphäre, länger, wodurch die SC des stratosphärischen BrO höher ist. Möglich ist ebenfalls, dass durch die fallenden Temperaturen zum Winter die Meeresskonzentration zunimmt, wodurch potentiell mehr troposphärisches BrO zu erwarten ist.

Zwischen den SCs der Jahre vor 2010 zu den Jahren nach 2010 liegt ein negativer Offset vor (Kapitel 4.1.1). Grund hierfür war der rotierbare Spiegel, der Messungen in Richtung Horizont erlaubte [Oetjen, 2009, Peters, 2013]. Der Offset lässt sich durch die Wahl eines Referenzspektrums in 30° -Richtung kompensieren. Das Ergebnis dieser Wahl ist in Abbildung 6.2 zu sehen. Es ist kein Offset mehr zwischen den rot und braun hervorgehobenen SC erkennbar. Damit wird das Ergebnis von Peters [2013] aus Abbildung 4.3 bestätigt. Durch den Schwenk-Neige-Kopf ließ sich der Offset korrigieren.

In Abbildung ist der Tagesgang des BrO für die Monate März, April und Mai der Jahre 2010 bis 2016 gezeigt. Die SC wurden mit synchronisierter Zenitreferenz erzeugt, um den troposphärischen Tagesgang zu untersuchen. Die SCs wurden über dem SZA dargestellt.

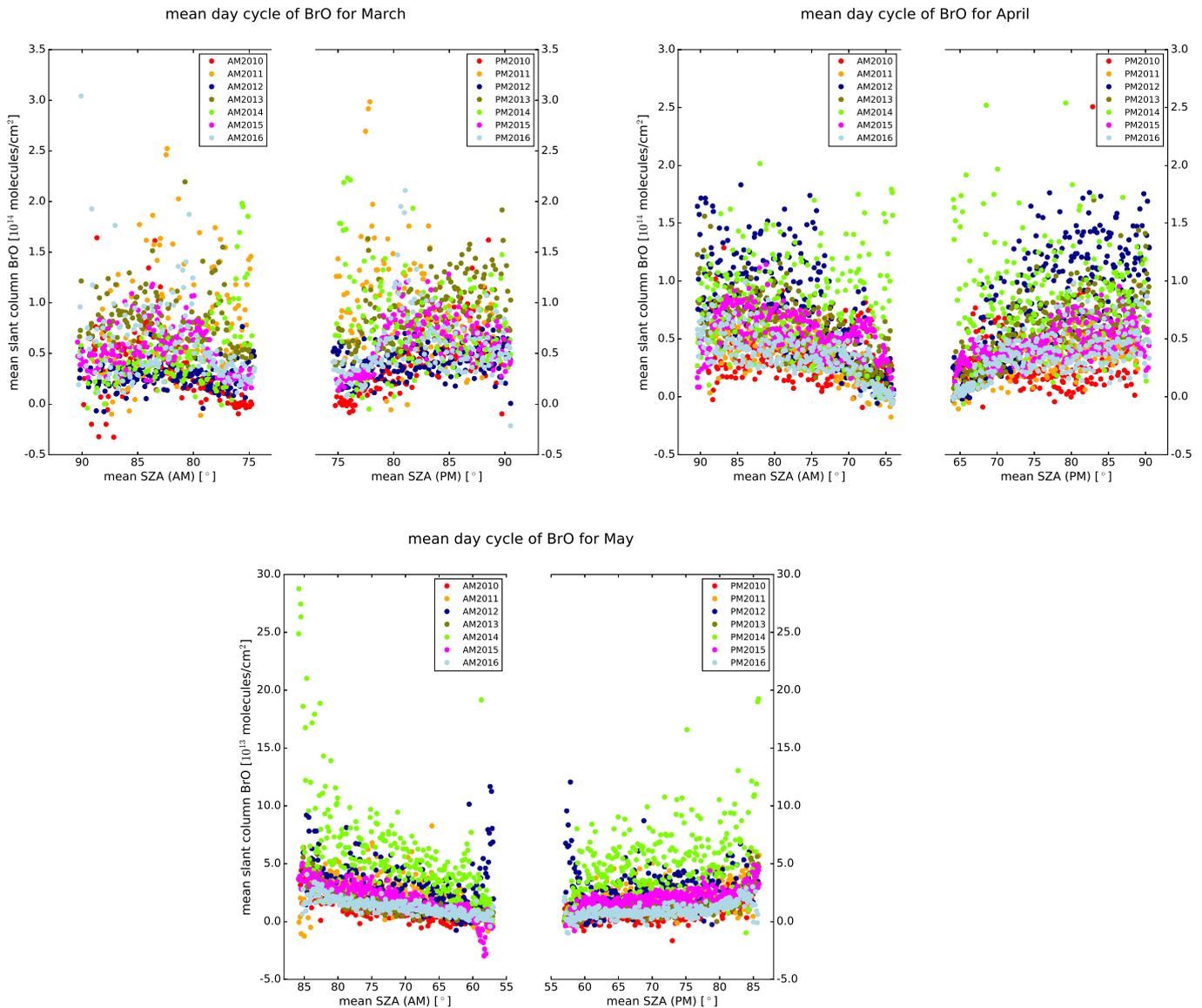


Abb. 6.3: Tagesgang der monatlich gemittelten SC des BrO für die Monate März, April und Mai der Jahre 2010 bis 2016 für einen Elevationswinkel von 2° . Auffällig ist, dass die Tagesgänge der Monate März 2013, April 2012 und Mai 2014 im Vergleich zu den Monaten der anderen Jahre mit die höchsten SCs zeigen.

Den Abbildungen zum Tagesgang ist zu entnehmen, dass der Tagesgang des Monats Mai mit typischerweise $0.5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² im Vergleich zu den Monaten März und April mit $(1 \text{ bis } 1.5) \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² meist niedrigere SC-Werte zeigt. Der Tagesgang im Mai ist typischerweise eine Größenordnung niedriger. Ebenso weisen die Tagesgänge im Mai generell eine geringe Variation auf. Besonders niedrig sind die Tagesgänge im Mai 2010, 2011, 2015 und 2016. Diese weisen eine eher parabelförmige Struktur auf und zeigen zu hohen und niedrigen SZAs erhöhte BrO-SCs. Dieses Verhalten ist durch das stratosphärische BrO zu erklären. Die parabelförmige Struktur bzw. der Einfluss des stratosphärischen BrO ist für den Mai der gezeigten Jahre unterschiedlich ausgeprägt. Eine Ausnahme bildet der Mai 2014. Das BrO ist im Vergleich zu den anderen Jahren ungewöhnlich hoch und zeigt für nahezu alle SZAs gleichmäßig erhöhte Werte, da

im Mai 2014 deutlich mehr troposphärische BrO-Events, also Tage mit möglicherweise erhöhtem troposphärischem BrO, verzeichnet wurden als im Mai der anderen Jahre.

Im April sind generell hohe Variationen der SCs zu sehen. Besonders hohe SC-Werte sind im Tagesgang des Aprils 2012 und 2014 zu beobachten. In Tabelle 6.2 ist zu sehen, dass für die genannten Monate viele BrO-Events gegeben waren, die auch hohe SCs zeigen. Ebenso ließ sich wie im Mai 2014 keine Abhängigkeit zum SZA erkennen. Für nahezu alle SZAs konnte erhöhtes BrO ausgemacht werden. Mit etwa $0.5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² waren die Tagesgänge im April 2016 und 2010 eher niedrig.

Für den März lassen sich nahezu dieselben Aussagen wie für den April treffen. Für alle SZAs ist gleichmäßig erhöhtes BrO zu erkennen, welches aber hohen Variationen unterliegt. Besonders ausgeprägt ist der Tagesgang im März 2011, 2013 und 2016. Auch in den genannten Jahren konnten im März viele troposphärische BrO-Events registriert werden.

Es lässt sich sagen, dass troposphärisches BrO den Tagesgang dominiert, falls viele BrO-Events vorliegen. So sind hohe SC-Werte unter allen im jeweiligen Monat möglichen SZAs gegeben. Demnach weist das troposphärische BrO nahezu keine Abhängigkeit vom SZA auf und ist über den Tag gleichmäßig verteilt. Ist hingegen wenig troposphärisches BrO vorhanden, zeigt das BrO eine eher parabelförmige, symmetrische Struktur. Hohe BrO-Werte sind bei hohen SZAs zu sehen, also in den Morgen- und Abendstunden. In derartigen Fällen dominiert stratosphärisches BrO den Tagesgang des Monats. Überlagerungen beider Effekte sind ebenso möglich. Oftmals sind die Tagesgänge im Mai durch stratosphärisches BrO geprägt. Anhand der Tagesmittelwerte konnte gezeigt werden, dass troposphärisches BrO hauptsächlich im Frühjahr und in anderen Jahreszeiten kaum vorhanden ist. Die Zunahmen der BrO-SC im Oktober und September sind auf das stratosphärische BrO zurückzuführen. Zudem konnte gezeigt werden, dass sich durch Verwendung des 30°-Spektrums der negative Offset beheben ließ. Die SCs des neuen Teleskops, ausgestattet mit einem Schwenk-Neige-Kopf anstelle eines rotierbaren Spiegel, zeigen keinen erkennbaren Offset mehr.

Im Folgenden soll gezeigt werden wie troposphärisches BrO-Events ausgemacht werden konnten.

6.2. Klassifizierung troposphärischer BrO-Events

Aus dem vorherigen Kapitel ging hervor, dass stratosphärisches BrO sich im Tagesgang durch eine ausgeprägte Parabelform auszeichnet, wobei die höchsten Werte in den Morgen- und Abendstunden erreicht werden. Diese Struktur lässt sich auch in den Horizont-SC (SY) des BrO für bestimmte Tage erkennen. In den Abendstunden bzw. bei einem großen SZA ist der Lichtweg durch die Stratosphäre länger und damit ist mehr stratosphärisches BrO im Lichtweg. Zur Mittagszeit ist der SZA am kleinsten, wodurch der Lichtweg durch die Atmosphäre besonders kurz ist, weswegen folgerichtig eher wenig stratosphärisches BrO im Lichtweg ist. Dabei ist der Unterschied zwischen großen und kleinen Elevationswinkeln nur sehr gering. Demnach ist eher wenig BrO in Bodennähe vorhanden. Entsprechend ist bei einer großen Differenz der Elevationswinkel mehr BrO in Bodennähe zu erwarten. Beide Phänomene werden unter dem Begriff einer kleinen oder großen Amplitude zusammengefasst.

Die SC troposphärischen BrOs weist eine besondere Struktur auf. So ist über eine längere Zeitspanne die Amplitude stark erhöht und BrO-SC ist generell höher als an anderen Tagen. Im idealen Fall ist keine Abhängigkeit vom SZA mehr zu erkennen. Solche Ereignisse wurden als stark troposphärisch eingestuft. In Abbildung 6.4 ist ein typisches troposphärisches BrO-Event für die SC der SY-Blickrichtung gezeigt. Im vorliegenden Beispiel ist eine große Amplitude über den gesamten Messzeitraum erkennen. Mit etwa $1.5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² liegt eine hohe BrO-SC vor.

NO₂, BrO, Intensity and O₄ for the 120419

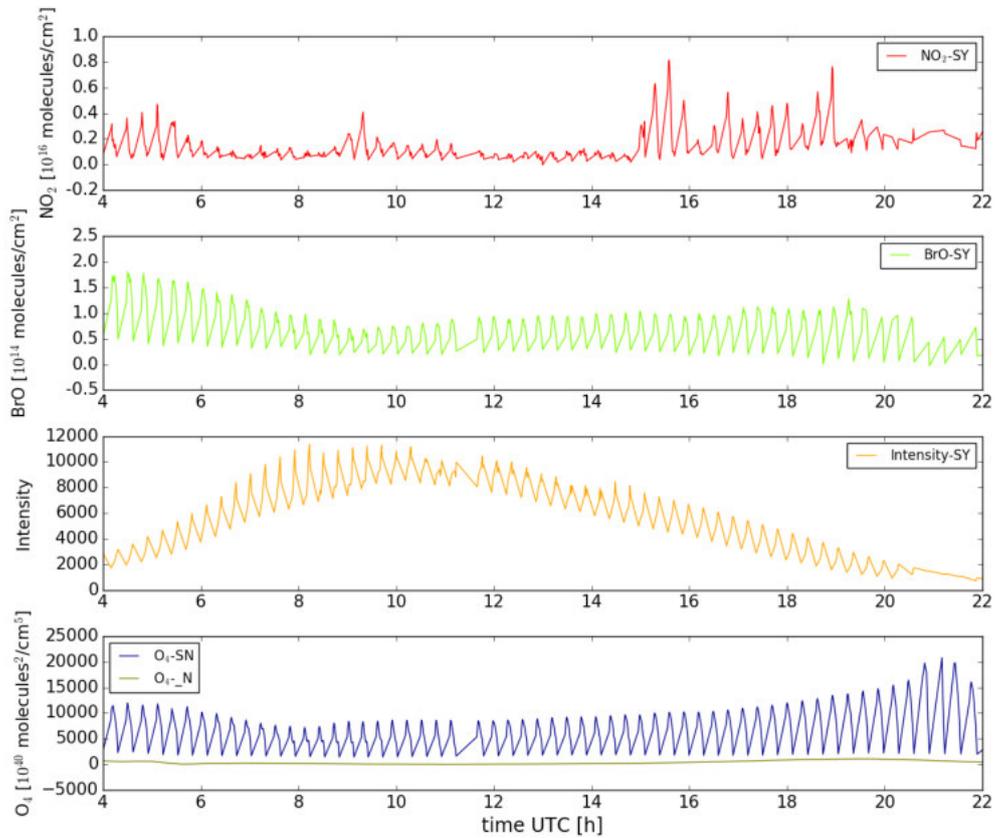


Abb. 6.4: SC von NO₂, BrO und die Intensität der SY-Datei für den 19.04.2012. Die SC der SY-Datei wurden mit einer synchronisierten Referenz erstellt. Gezeigt ist zudem die SC der SN- und _N-Datei von O₄.

Ist eine gewisse Abhängigkeit vom SZA auszumachen, wurden diese Ereignisse als weniger troposphärisch klassifiziert. Um die vorherrschende Wolken- und Aerosolverteilung, also die Sichtbedingungen, einzuschätzen, wurden die SCs des O₄ begutachtet. Die O₄-SCs entstammen dem sichtbaren Spektrum (Tabelle 6.1). Auf die Wahl des O₄ aus dem UV-Bereich wurde verzichtet, da das Fitfenster des UV-Bereichs auf das BrO angepasst ist. Der Absorptionsquerschnitt des O₄ von Greenblatt et al. [1990] wird im UV durch das UV-Fitfenster nur unzureichend abgedeckt. Wie schon erwähnt, kann das O₄ die SC des BrO beeinflussen (Kapitel 5.2.1). Idealerweise sollte die Horizont-SC des O₄ (SN) hohe Werte aufweisen und eine hohe Amplitude besitzen. Die Amplitudenwerte sollten über den gesamten Zeitraum der Messung konstant sein. So konnten Ereignisse, die eine besonders niedrige O₄-Amplitude aufweisen, ausgeschlossen werden und damit der Einfluss von Wolken und Aerosolen minimiert werden.

Um Rückschlüsse auf die Strahlungsverhältnisse zu erhalten, ist es auch möglich, sich die Intensität in den SY- und _Y-Dateien oder in den SN- und _N-Dateien anzuschauen. Ist eine ausgeprägte Amplitude der Intensität und eine gleichmäßige Zunahme bzw. Abnahme der Intensität wie in Abbildung 6.4 zu sehen, lässt sich hieraus schließen, dass über den Messzeitraum wenig Wolken vorherrschten und ein "blauer Himmel" zu sehen war. Ist hingegen die Intensität der Zenitrichtung höher als die der Horizontrichtungen, lässt sich sagen, dass die Sicht in Richtung Horizont beispielsweise durch niedrige dichte Wolken eingeschränkt und damit die Intensität reduziert war.

In Abbildung 6.4 ist zu sehen, dass beide Kriterien erfüllt sind.

In Abbildung 6.4 wurde die SC von NO_2 mit dargestellt. Im vorliegenden Beispiel ist zu sehen, dass in der Troposphäre kaum NO_2 vorhanden war, was für eine sehr saubere Troposphäre bzw. bodennahe Schicht spricht. Im Allgemeinen konnte bei der Durchsicht aller Tage festgestellt werden, dass für die untersuchten Tage wenig NO_2 vorhanden war, wobei es nur einzelne Ausnahmen gab. Erhöhtes NO_2 kann auf Schiffsemissionen zurückzuführen sein. Betrachtet man die SC des NO_2 am 11.03.2013, erkennt man eine stark erhöhte NO_2 -Säule und eine entsprechend hohe Amplitude, was für hohe Mengen NO_2 in Bodennähe spricht.

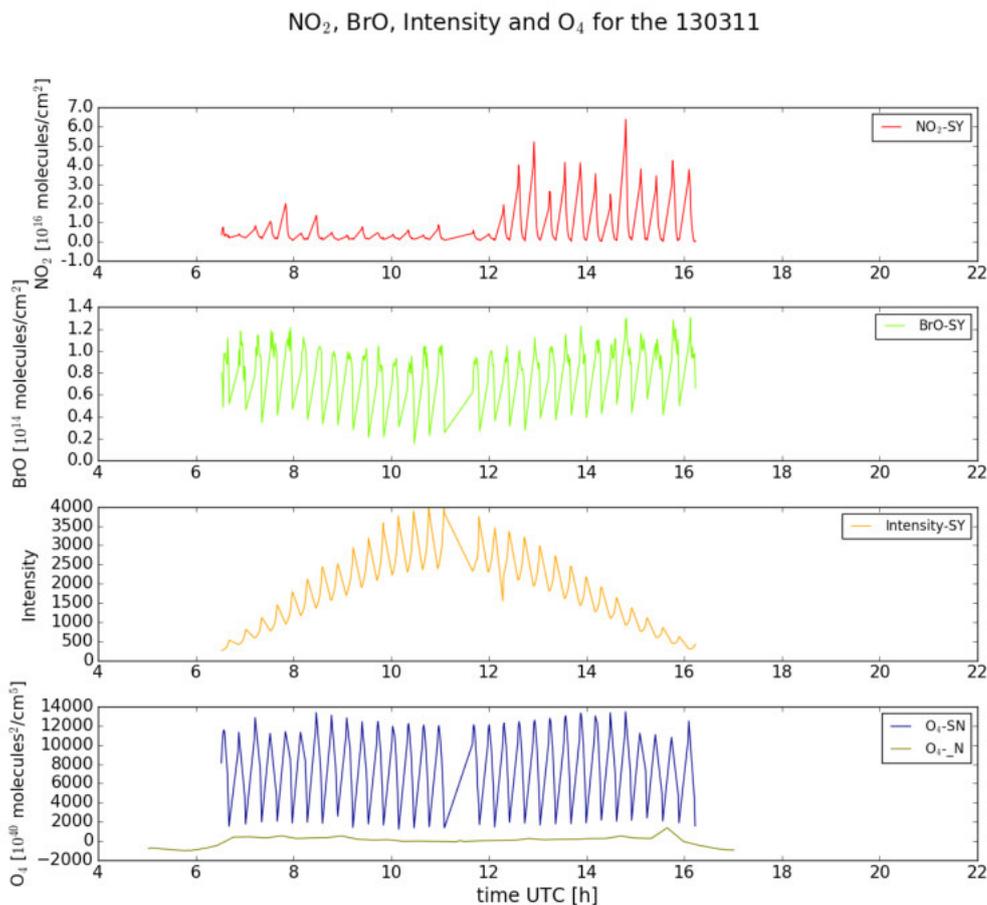


Abb. 6.5: SC von NO_2 , BrO und die Intensität der SY(Scan)- und .Y(Zenit)-Dateien für den 11.03.2013. Gezeigt ist zudem die SC der SN- und _N-Datei von O_4 .

Zeitgleich konnten am selben Tag leicht erhöhte BrO-Säulen festgestellt werden. Am selben Tag konnte durch Sichtung der Ankunft und Abfahrtszeiten der Schiffe in Ny-Ålesund gesehen werden, dass die Aufenthaltszeit der "KV Svalbard" mit erhöhtem NO_2 übereinstimmt. Diese lag von 14 Uhr bis 18 Uhr im Hafen von Ny-Ålesund (*private Kommunikation*).

Es gibt jedoch auch Tage, an denen hohe BrO-Säulen detektiert wurden, obwohl das O_4 zur selben Zeit äußerst gering war bzw. keine nennenswerte Amplitude zeigte oder die Amplitude der Intensität nicht gleichmäßig war [Wagner et al., 2004]. Eine Möglichkeit die Ursachen derartiger Events und generell das Auftreten der troposphärischen BrO-Events zu erklären, ist die Verwendung meteorologischer Daten. Hilfreiche Parameter sind beispielsweise Windgeschwindigkeit, Temperatur

und Druck (Kapitel 2.2.2 und 6.5).

Die Tage, an denen troposphärisches BrO nach den genannten Ausschlusskriterien vorhanden ist, wurden in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die Tage wurden farblich in drei Kategorien eingeordnet, wobei mit Grün Tage markiert werden, bei denen die Amplitude der O₄-SC größer als $5000 \cdot 10^{40}$ Moleküle²/cm⁵ ist. Mit einer Amplitude zwischen 2000 und $5000 \cdot 10^{40}$ Moleküle²/cm⁵ wurden die Tage entsprechend gelb markiert. Tage, an denen die Amplitude der O₄-SC kaum vorhanden war und unter $2000 \cdot 10^{40}$ Moleküle²/cm⁵ war, wurden mit roter Farbe markiert. Für Tage, die nicht farblich markiert werden konnten, traf kein Kriterium zu oder es war keine O₄-SC im VIS vorhanden. Für die BrO-Events des Frühjahrs 2002 standen keine O₄-SC zur Verfügung, weswegen keine Abschätzung über die Sichtverhältnisse möglich war. Daher wurden die BrO-Events des Jahres 2002 nicht für alle Vergleiche zu meteorologischen Daten oder zu den Daten von O₃-Sonden berücksichtigt.

Tabelle 6.2: Tage mit möglicherweise erhöhter troposphärischer BrO-SC von 2002 bis 2016. Um die Licht bzw. Sichtverhältnisse der jeweiligen Tage zu beschreiben, wurde als Qualitätskriterium die Amplitude zwischen dem niedrigsten und dem größten Elevationswinkel der O₄-SC betrachtet. Ist die Amplitude größer als 5000·10⁴⁰ Moleküle²/cm⁵, wurde der Tag mit grün markiert. Liegt die Amplitude zwischen 2000 und 5000·10⁴⁰ Moleküle²/cm⁵ wurden die entsprechenden Tage gelb markiert. Tage mit einer Amplitude niedriger als 2000·10⁴⁰ Moleküle²/cm⁵ wurden mit roter Farbe versehen. Alle Kriterien sollten für mehr als die Hälfte der Differenzen erfüllt sein. Somit erfüllen alle nicht markierten Tage keines der genannten Kriterien oder es standen keine Horizont-SCs des O₄ im VIS zur Verfügung.

	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
19. Mrz.		8. Mrz.	7. Mrz.	16. Mrz.	14. Mrz.	1. Mrz.	24. Mrz.	13. Mrz.	5. Mrz.	11. Mrz.	12. Mrz.	3. Mrz.	21. Mrz.	10. Mrz.	16. Mrz.
20. Mrz.		9. Mrz.	16. Mrz.	18. Mrz.	15. Mrz.	2. Mrz.	25. Mrz.	14. Mrz.	10. Mrz.	12. Mrz.	13. Mrz.	5. Mrz.	22. Mrz.	18. Mrz.	17. Mrz.
24. Mrz.		18. Mrz.	17. Mrz.	20. Mrz.	19. Mrz.	3. Mrz.	26. Mrz.	15. Mrz.	12. Mrz.	13. Mrz.	30. Mrz.	7. Mrz.	23. Mrz.	19. Mrz.	18. Mrz.
25. Mrz.		19. Mrz.	28. Mrz.	21. Mrz.	20. Mrz.	26. Mrz.	27. Mrz.	19. Mrz.	13. Mrz.	14. Mrz.	31. Mrz.	9. Mrz.	24. Mrz.	21. Mrz.	19. Mrz.
		22. Mrz.		25. Mrz.	22. Mrz.		28. Mrz.	30. Mrz.	30. Mrz.	23. Mrz.		10. Mrz.	25. Mrz.	23. Mrz.	20. Mrz.
				31. Mrz.			29. Mrz.		24. Mrz.	24. Mrz.		11. Mrz.	28. Mrz.	24. Mrz.	21. Mrz.
							31. Mrz.		25. Mrz.	26. Mrz.		13. Mrz.	29. Mrz.		22. Mrz.
									26. Mrz.	31. Mrz.		14. Mrz.	30. Mrz.		26. Mrz.
									31. Mrz.			15. Mrz.	31. Mrz.		31. Mrz.
												16. Mrz.			
												23. Mrz.			
												24. Mrz.			
												25. Mrz.			
												30. Mrz.			
11. Apr.		1. Apr.	3. Apr.	2. Apr.	26. Apr.	2. Apr.	10. Apr.	8. Apr.	12. Apr.	6. Apr.	1. Apr.	5. Apr.	11. Apr.	2. Apr.	8. Apr.
12. Apr.		9. Apr.	8. Apr.	3. Apr.		5. Apr.	11. Apr.	9. Apr.	13. Apr.	7. Apr.	2. Apr.	6. Apr.	12. Apr.	3. Apr.	10. Apr.
23. Apr.		20. Apr.	10. Apr.	24. Apr.		6. Apr.	17. Apr.	11. Apr.	21. Apr.	12. Apr.	3. Apr.	7. Apr.	17. Apr.	21. Apr.	11. Apr.
24. Apr.		21. Apr.	11. Apr.	25. Apr.		7. Apr.	18. Apr.	12. Apr.	23. Apr.	14. Apr.	4. Apr.	8. Apr.	18. Apr.	22. Apr.	12. Apr.
		22. Apr.	25. Apr.	26. Apr.		8. Apr.	20. Apr.	13. Apr.	24. Apr.	17. Apr.	5. Apr.	9. Apr.	19. Apr.	23. Apr.	13. Apr.
		23. Apr.	29. Apr.	27. Apr.		16. Apr.	21. Apr.	14. Apr.	25. Apr.	18. Apr.	6. Apr.	10. Apr.	22. Apr.	24. Apr.	14. Apr.
		28. Apr.	30. Apr.			17. Apr.	22. Apr.	15. Apr.	30. Apr.		7. Apr.	15. Apr.	27. Apr.	25. Apr.	15. Apr.
		29. Apr.				19. Apr.	23. Apr.	16. Apr.			13. Apr.	27. Apr.	28. Apr.	26. Apr.	19. Apr.
		30. Apr.				20. Apr.	24. Apr.	17. Apr.			14. Apr.	28. Apr.	30. Apr.	27. Apr.	20. Apr.
						21. Apr.	25. Apr.	18. Apr.			16. Apr.	29. Apr.		28. Apr.	21. Apr.
						24. Apr.		19. Apr.			17. Apr.				
						26. Apr.		20. Apr.			18. Apr.				
						27. Apr.		21. Apr.			19. Apr.				
								22. Apr.			20. Apr.				
								23. Apr.			21. Apr.				
								24. Apr.			22. Apr.				
3. Mai.		1. Mai.	2. Mai.	17. Mai.	8. Mai.	7. Mai.	9. Mai.	1. Mai.	9. Mai.	2. Mai.	2. Mai.		1. Mai.	17. Mai.	
13. Mai.		2. Mai.	10. Mai.	18. Mai.	9. Mai.	8. Mai.	10. Mai.	7. Mai.	23. Mai.	3. Mai.	3. Mai.		2. Mai.	22. Mai.	
18. Mai.		3. Mai.	13. Mai.	19. Mai.	10. Mai.	14. Mai.	17. Mai.	17. Mai.	26. Mai.	26. Mai.	27. Mai.		10. Mai.	23. Mai.	
19. Mai.		26. Mai.	18. Mai.	23. Mai.	15. Mai.	15. Mai.	18. Mai.	24. Mai.			28. Mai.		11. Mai.	31. Mai.	
30. Mai.		29. Mai.	19. Mai.	30. Mai.	23. Mai.	24. Mai.	19. Mai.	26. Mai.			29. Mai.		12. Mai.		
31. Mai.		30. Mai.				25. Mai.	31. Mai.	29. Mai.			30. Mai.		13. Mai.		
						27. Mai.					31. Mai.		14. Mai.		
						30. Mai.							15. Mai.		
													20. Mai.		
													21. Mai.		
													22. Mai.		
													25. Mai.		

Insgesamt lässt sich sagen, dass die troposphärischen Events in den untersuchten Monaten unterschiedlich häufig auftreten, was sich in der Abbildung 6.6 erkennen lässt. Zudem können sie bei niedriger als auch bei hoher O_4 -Amplitude auftreten [Wagner et al., 2004]. Im Allgemeinen waren im Mai wenig Events oder gar keine zu sehen. Im April sind meistens mehr Events als im März zu beobachten gewesen. Besonders in den Jahren 2007, 2008 und 2009 konnten recht viele Tage mit troposphärischem BrO im April und Mai festgestellt werden. Eine mögliche Ursache könnte die rapide Eisschmelze des mehrjährigen Meereis in den vorangegangenen Sommermonaten gewesen sein, welches durch junges salzhaltiges Meereis ersetzt wurde [Nghiem et al., 2012]. Ebenso sind einige BrO-Events in den Monaten April 2012, im März 2013 und im Mai 2014 verzeichnet worden. Hingegen waren in Monaten Mai der Jahre 2010, 2011, 2013 und 2016 gar keine BrO-Events zu verzeichnen. Dadurch ist es möglich, dass der Tagesgang für die jeweiligen Monate durch die troposphärischen BrO-Events oder in Abwesenheit des troposphärischen BrO durch das stratosphärische BrO dominiert wurde. Nur ein einziges BrO-Events konnte im April 2006 gefunden werden, was im Vergleich zu den anderen Jahren äußerst ungewöhnlich ist. Eine Ursache für die unterschiedlichen Häufigkeiten der Events könnten unterschiedliche meteorologische Bedingungen der untersuchten Tage bzw. Monate sein. Diese können das Zustandekommen des BrO maßgeblich beeinflussen (Kapitel 2.2.2). Ende Februar 2007 konnten auch zwei Events ausgemacht werden. In Abbildung 6.6 sind die Tagesmittelwerte der in Tabelle 6.2 aufgeführten Tage hellgrün markiert.

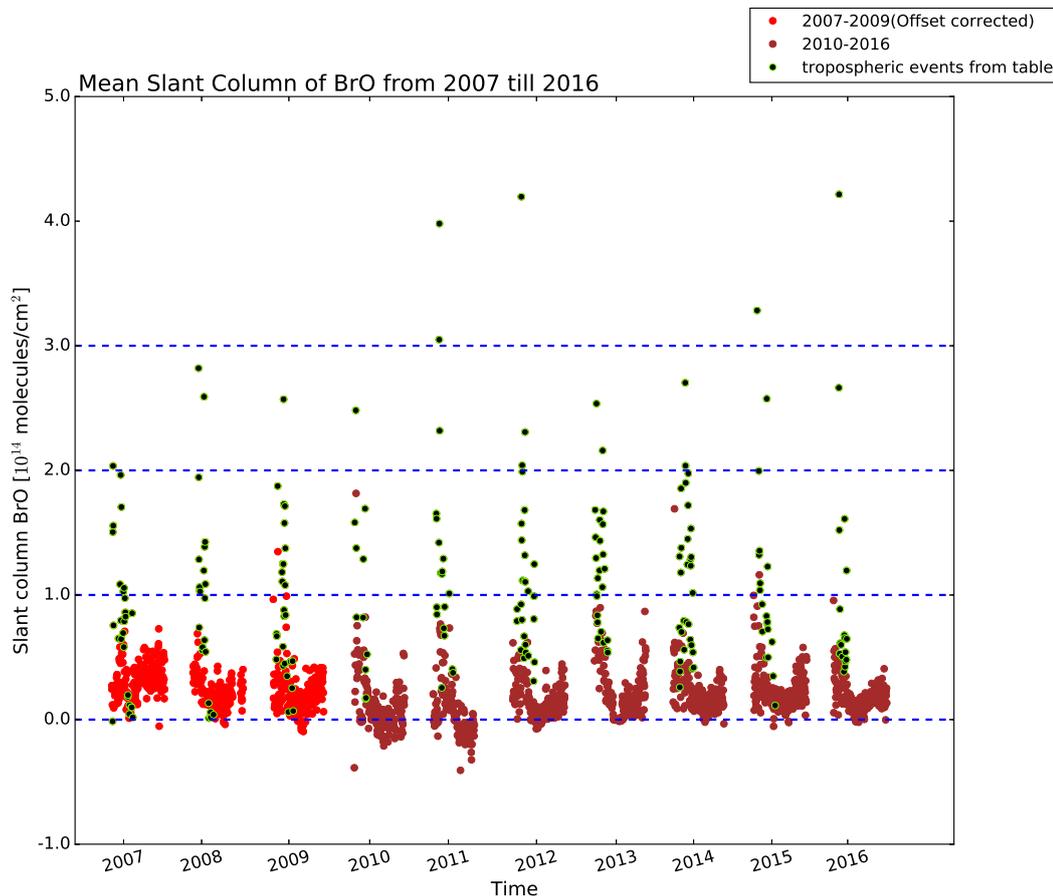


Abb. 6.6: Wie Abbildung 6.2 nur mit dem Tagen aus Tabelle 6.2. Diese Tage wurden hellgrün markiert. Zu sehen ist, dass diese mit besonders hohen Tagesmittelwerten im Frühjahr übereinstimmen.

Stellt man die Tagesmittelwerte der troposphärischen BrO-Events zusätzlich graphisch dar (Ab-

bildung 6.6), ist eine Übereinstimmung der Tagesmittelwerte aus Tabelle 6.2 mit den äußerst hohen Tagesmittelwerten der aufgeführten Jahre erkennbar. Daraus lässt sich schließen, dass hohe BrO-SCs, die Frühjahr beobachtet werden, troposphärischen Ursprungs sein können. Die meisten troposphärischen BrO-Events zeigen SCs im Bereich von etwa 0.5 bis $2 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm². Einige Tage zeigen Werte im Bereich von 2 bis $3 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm². In wenigen Fällen konnten sogar bis zu $4 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² erreicht werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass 305 Tage ermittelt worden waren, die möglicherweise erhöhtes troposphärisches BrO zeigen. Diese wurden mittels des O₄ hinsichtlich ihrer Sichtbedingungen beurteilt. Es wurden durch das O₄ 190 Tage selektiert, die eher wenig durch Wolken und/oder Aerosole beeinflusst waren, und sich für Vergleiche, beispielsweise mit meteorologischen Daten, eher eignen als die anderen Tage. Ein generelles Ausschlusskriterium für ein BrO-Event ist das O₄ jedoch nicht. Sowohl bei niedrigen als auch bei hohen O₄-SC konnte BrO beobachtet werden. Auffällig sind auch die unterschiedlichen Häufigkeiten der BrO-Events in den untersuchten Monaten bzw. Jahren. Beide Beobachtungen können durch die Meteorologie beeinflusst sein. Daher wird in Kapitel 6.5 untersucht, inwieweit die Meteorologie auf das BrO eingewirkt hat. Hierfür muss aber zunächst aus der SC das vertikale Profil des BrO bestimmt werden.

6.3. Berechnung von BrO-Profilen unter Anwendung von BREAM mit und ohne Aerosole

Für einen Vergleich mit meteorologischen Daten einer Bodenstation oder Satellitendaten muss aus den SC das vertikale Profil des BrO bzw. die VC bestimmt werden. Hierzu eignet sich das in Kapitel 5.2 beschriebene Profilretrieval BREAM. Mittels BREAM lassen sich Profile, VMR und VC bestimmen. Die Höhe des Profilretrievals beträgt 4 km. Es wird angenommen, dass sich das meiste troposphärische BrO unterhalb dieser Grenze befindet. Die Schichtung der Atmosphäre wird in eine Grenzschicht, welche sich bis in eine Höhe von 1 km ausdehnt und in eine Bodenschicht, die sich von der Oberfläche bis in 200 m Höhe erstreckt, unterteilt. Festzulegen ist noch eine Albedo, die für Ny-Ålesund auf 0.7 gesetzt wird und A-priori Werte für das VMR, welche möglichst gering angesetzt werden, um einen Einfluss des A-priori auf das VMR zu vermeiden. Die zeitliche Auflösung des Retrievals wurde auf 30 Minuten gesetzt. Eine höhere zeitliche Auflösung ist nicht zu empfehlen, da sich bei einer höheren zeitlichen Auflösung als 30 Minuten der Einfluss der Elevationswinkel bzw. des Scans auf die Retrievalergebnisse zunehmend bemerkbar macht. Folglich bildet sich die Struktur der SC des BrO auf die Resultate des Retrievals ab. Die Berechnungen mit BREAM wurden für die BrO-Events aus Tabelle 6.2 und für die Monate März bis Mai der Jahre 2010 bis 2016 durchgeführt. Um den Einfluss der Aerosole auf die Retrievalergebnisse zu ermitteln, wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Aerosolszenarien auf einige der in Tabelle 6.2 aufgelisteten Tage angewendet.

Für die Jahre von 2002 bis 2009 wurde auf eine Berechnung mit BREAM verzichtet. Um Berechnungen mit den SC-Dateien, die mit der 30°-Referenz, erstellt wurden, mit BREAM zu vollziehen, müssten Veränderungen im Programmcode durchgeführt werden, welche aber nicht realisierbar erschienen. Deshalb wurde auch auf eine Berechnung mit Aerosolen verzichtet. Nichtsdestotrotz ist ein Vergleich des BrO zu Satellitendaten, zu meteorologischen und strahlungsspezifischen Daten und zu O₃-Sonden für einen größeren Zeitraum möglich.

Um trotzdem VMR und VC bzw. die VCD für den genannten Zeitraum zu erhalten, wird die geometrische Approximation 3.11 verwendet. Um zunächst den troposphärischen Anteil der SC bzw. der SCD zu erhalten, wird von den Horizontmessungen, die abhängig vom Elevationswinkel (Φ) sind, die Referenzmessung subtrahiert. Für die Subtraktion wird angenommen, dass die Lichtwege für den stratosphärischen Anteil dieselben sind.

$$DSCD_{\text{tropos}} = SCD_{\Phi} - SCD_{30^{\circ}} \quad (6.1)$$

Mit Gleichung 3.11 und 6.1 lässt nach 3.10 die VC des BrO bestimmen.

$$\text{VCD} = \frac{\text{SCD}_\Phi - \text{SCD}_{30^\circ}}{\text{AMF}_\Phi - \text{AMF}_{30^\circ}} \quad (6.2)$$

Um das VMR zu bestimmen, wird das ideale Gasgesetz verwendet. Aus Luftdruck p_{Luft} und der Lufttemperatur T_{Luft} lässt sich die Dichte der Luftmoleküle n_{Luft} bestimmen

$$n_{\text{Luft}} = \frac{p_{\text{Luft}} N_A}{T_{\text{Luft}} R} \quad (6.3)$$

R ist die universelle Gaskonstante und N_A Avogadro-Konstante. Das VMR ist definiert als

$$\text{VMR} = \frac{n_{\text{gas}}}{n_{\text{Luft}}}$$

Um die Dichte an Gasmolekülen mit der geometrischen Approximation zu beschreiben, ist eine Annahme über die Höhe einer gut durchmischten Schicht (*Mixed Layer Height*, MLH) nötig. Um die Höhe einer derartigen oder gleichwertigen Schicht wie der Grenzschicht (*Boundary Layer Height*, BLH) zu erhalten, werden Messungen der Temperatur von Radiosonden verwendet. Die Daten hierzu entstammen [Maturilli and Kayser, 2016]. Abgeschätzt wurde die Höhe mittels des Gradienten, welcher, falls er positiv wird, eine Änderung der Richtung des Temperaturgradienten und damit eine Grenze der Schichtung aufzeigt. Dieser sollte dabei möglichst maximal sein. Falls für den gesuchten Tage keine Radiosondendaten zur Verfügung stehen, wurde eine Höhe von 1000 m angenommen. Damit gilt für das VMR

$$n_{\text{gas,geom}} = \frac{\text{VCD}_{\text{tropos}}}{\text{BLH}} \quad \text{damit :} \quad \text{VMR}_{\text{geom}} = \frac{\text{VCD}_{\text{tropos}}}{\text{BLH}} \cdot \frac{T_{\text{Luft}} R}{p_{\text{Luft}} N_A} \quad (6.4)$$

Mittels dieser Methode lässt sich die VC und das VMR unter Voraussetzung guter Sichtverhältnisse bestimmen. Problematisch wird es, wenn die Referenzrichtung teilweise höhere Werte als die SC in Richtung Horizont zeigt, wodurch VC und damit die VMR negativ werden. Derartige negative Werte werden ausgeschlossen. Für die Jahre 2002 bis 2006 wurde als Referenz die SC mit einem Elevationswinkel von 18° gewählt, für die Jahre 2007 bis 2009 war es die SC mit dem Elevationswinkel 30° . Die Ergebnisse der Approximation zeigten für die Daten vor 2007 oftmals negative Werte der VCD und VMR. Eine Erklärung für dieses Phänomen ist, dass die Referenzrichtung teilweise höhere SC-Werte als die SC bei niedrigeren Elevationswinkeln zeigte. Für die SCs ab 2007 konnte diese Beobachtung nicht bestätigt werden. Die Ursache kann messtechnisch begründet sein oder das BrO befand sich zur Zeit der Messung größtenteils nicht in Bodennähe. Für die Auswahl der Elevationswinkel wurde sich der Konsistenz halber auf Elevationswinkel bis 10° beschränkt.

In SCIATRAN 2.2 lässt sich der Einfluss der Aerosole durch das Modell GOMETRAN++ berücksichtigen (Kapitel 5.2.1). Unter der Berücksichtigung von Aerosolen ist es möglich, sich die Standardabweichung und Korrelation des O_4 (Kapitel 5.2) ausgeben zu lassen. Für die zu analysierenden Tage sollte die von SCIATRAN modellierte O_4 -SC gut mit der gemessenen O_4 -SC von MAX-DOAS übereinstimmen, falls die Standardabweichung der Differenz der modellierten SC zu der O_4 -SC von MAX-DOAS gering und Korrelation der SCs des O_4 hoch ist. Liegt keine Übereinstimmung der modellierten und der gemessenen O_4 -SC vor, lagen wohl noch höhere Aerosolkonzentrationen vor oder andere Faktoren, die zu einer Reduzierung der O_4 -SC führen. Beispielsweise ist unter dichter Bewölkung eine stark verringerte O_4 zu registrieren. Folglich ist es anhand von Standardabweichung und Korrelation des O_4 möglich zu beurteilen, ob BrO-VCs und BrO-VMRs unter hohem Aerosol- oder Wolkeneinfluss gestanden haben können. Solche Werte lassen sich herausfiltern.

Da die Berechnungen mit BREAM unter Annahme von Aerosolen sehr zeitintensiv sind, wurde die zeitliche Auflösung auf eine Stunde erhöht. Ebenfalls ist unter Berücksichtigung von Aerosolen eine Erhöhung der VC und des VMR erwartbar. Durch eine Zunahme der Aerosole nimmt die

Sichtweite ab. Eine Verringerung der Sichtweite geht mit einer Reduzierung der AMFs einher, wodurch sich die VC und das VMR erhöht.

In Abbildung 6.7 sind die VC und das VMR des BrO für die verschiedenen Aerosolszenarien des 01.04.2012 gezeigt.

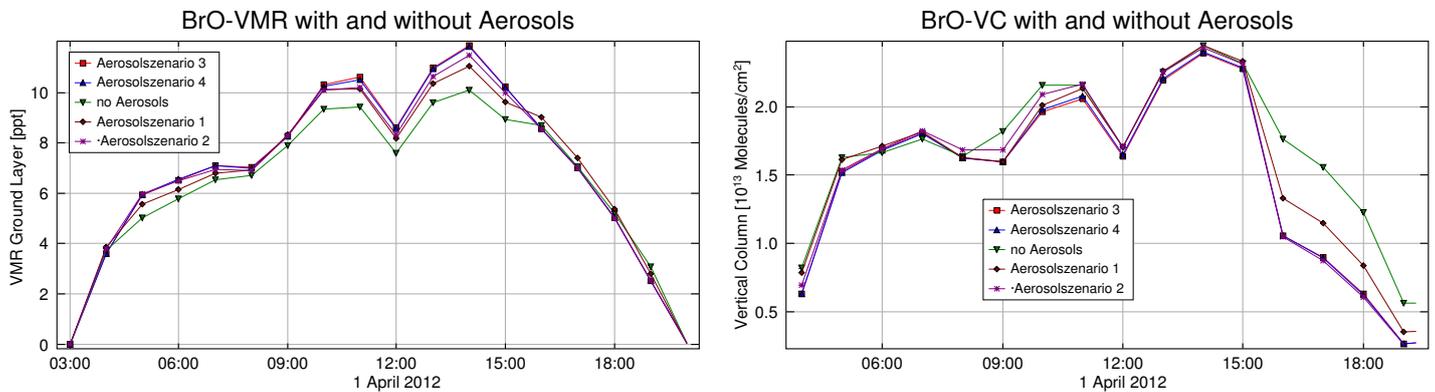


Abb. 6.7: Von BREAM ermitteltes VMR in der bodennahen Schicht (bis 200 m) (links) und VC (rechts) des BrO (0 bis 4 km). In der Abbildung sind die Aerosolszenarien 1 bis 4 gezeigt. Zum Vergleich ist der Fall ohne Berücksichtigung der Aerosole zusätzlich dargestellt. Beispielhaft werden die Ergebnisse für den 01.04.2012 gezeigt.

In den Abbildungen ist zu sehen, dass die Differenz zwischen den verschiedenen Aerosolszenarien und gegenüber dem Fall ohne Einbeziehung der Aerosole eher gering ausfällt. Hauptsächlich bewirkt eine Berücksichtigung von Aerosolen eine Erhöhung der Werte. Die Erhöhung der VC ist eher gering. Diese Beobachtung ist auf die Verteilung der Aerosole zurückzuführen, wobei die Aerosolkonzentration in Bodennähe am höchsten ist. Deshalb wirkt sich eine Berücksichtigung der Aerosole nur geringfügig auf die VC aus. Ebenfalls ist zu sehen, dass der zeitliche Verlauf von VC und VMR nahezu für alle gezeigten Szenarien nahezu gleich bleibt.

Das VMR erhöht sich um etwa 1 bis 2 ppt im Vergleich zu dem Fall ohne Berücksichtigung der Aerosole. Auffällig ist, dass höhere Extinktionswerte eine größere Änderung des VMR bewirken als Änderungen der Aerosolzusammensetzungen bei gleicher Extinktion. Diese Beobachtung wird beim Vergleich der Szenarien 1 und 2 mit 3 und 4 ersichtlich. Die getätigten Beobachtungen für den gezeigten Tag lassen sich für alle ausgewerteten Tage bestätigen.

In Abbildung 6.8 sind die Ergebnisse des O₄-Fits von BREAM für denselben Tag gezeigt. Es ist die Standardabweichung und die Korrelation des O₄ über der Zeit dargestellt. In Abbildung 6.8 sind Aerosolszenarien für unterschiedliche Extinktionen und für unterschiedliche Zusammensetzungen mit gleicher Extinktion aufgeführt. Für eine Beschreibung der Aerosolszenarien sei auf Kapitel 5.2.1 hingewiesen.

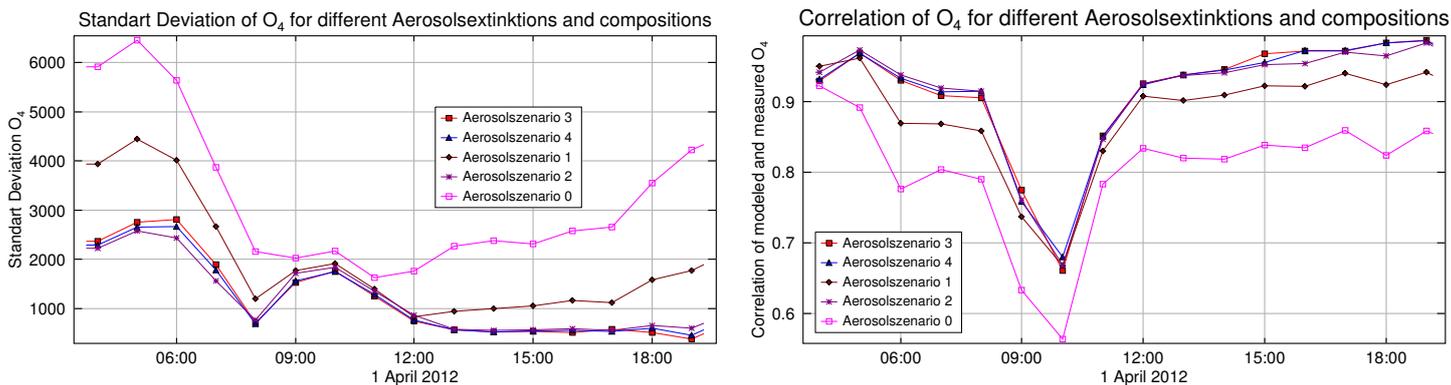


Abb. 6.8: O₄-Korrelation und Standardabweichung für den 01.04.2012. Dargestellt sind die Aerosolszenarien 0,1 und 3 (unterschiedliche Extinktionen) und 2,3 und 4 (gleiche Extinktion, aber verschiedene Aerosolzusammensetzungen).

Zu sehen ist, dass sich eine Änderung der Extinktion der Aerosole maßgeblich auf eine Verringerung der O₄-Standardabweichung und eine Erhöhung der O₄-Korrelation auswirkt. Es sind teilweise große Differenzen zwischen den einzelnen Szenarien erkennbar. So zeigt das Szenario 0 die höchsten Standardabweichungen und die niedrigsten Korrelationen im Vergleich zu den anderen Szenarien. Szenario 2, 3, und 4 zeigen bei gleichen Extinktionswerten nur geringere Unterschiede in Standardabweichung und Korrelation zueinander, weisen aber eine Standardabweichung auf, die um den Faktor 2 bis 3 niedriger ist als die von Szenario 1 und 0. Der Vergleich der Korrelationen der Szenarien 2, 3 und 4 mit 0 und 1 zeigt, dass die Korrelationen Unterschiede von etwa 10 bis 15% aufweisen. Hieraus lässt sich schließen, dass eine Erhöhung der Extinktionswerte zu einer besseren Übereinstimmung der modellierten und gemessenen O₄-SC führt. Eine Änderung der Zusammensetzung der Aerosole macht sich kaum bemerkbar.

Insgesamt lässt sich sagen, dass eine Berechnung der VC und VMR ohne Berücksichtigung von Aerosolen vollkommen ausreichend ist, um die Konzentration an BrO zu ermitteln, da bei einer Berücksichtigung der Aerosole der zeitliche Verlauf der BrO-Konzentration nahezu gleich bleibt. Ebenso ist unter Berücksichtigung der Aerosole nur eine geringe Erhöhung des VMR um 1 bis 2 ppt im Vergleich zu Tagen ohne Einbeziehung von Aerosolen zu sehen.

Falls eine Berechnung mit Aerosolen erforderlich ist, lassen sich durch eine Erhöhung der Extinktion Unterschiede zwischen der von BREAM modellierten O₄ und der gemessenen O₄-SC merklich verringern. Eine Änderung der Zusammensetzung der Aerosole in SCIATRAN trägt kaum zur Verbesserung der Übereinstimmung des O₄ bei. Jedoch lassen sich Situationen, die extrem durch Wolken oder Aerosole beeinflusst sind, nicht verbessern. Ist beispielsweise die O₄-SC generell sehr niedrig und sind kaum Unterschiede zwischen den SC der einzelnen Elevationswinkel auszumachen, zeigen alle Szenarien nahezu dieselben hohen Standardabweichungen und geringe Korrelationen. Um die ungeeigneten Fälle zu verwerfen, lässt sich aus der O₄-Standardabweichung und der Korrelation ein Wolken bzw. Aerosolfilter konstruieren. Beispielsweise könnte die Standardabweichung kleiner als 1000 und die Korrelation größer als 0.9 für einen bestimmten BrO-Wert von BREAM sein. Derartige Berechnungen sind für alle Tage durchzuführen und sehr zeitintensiv.

Um dennoch einen gewissen Eindruck über die Wolken- und Aerosolverteilung und die Sichtbedingungen zu gewinnen, ist eine Anwendung der Abschätzung der O₄-SC aus Tabelle 6.2 möglich. So können für Vergleiche mit den Daten der BSRN-Station beispielsweise die rot markierten Tage aussortiert werden.

6.4. Vergleich des BrO-Messungen von GOME-2A

Aus Messungen der Spektrometer GOME-2A/B lässt sich das atmosphärische BrO ableiten. Für die Auswertung der Satellitendaten wurden Tagesmittelwerte der troposphärischen VC (VC_{trop})

des BrO betrachtet. Die (VC_{trop}) von GOME-2 wird nach dem Verfahren von Theys et al. [2011] bestimmt. Unter anderem wird das Verfahren in Blechschmidt et al. [2016] angewendet. Die in dieser Arbeit verwendeten (VC_{trop}) des Instruments GOME-2A sind für die Jahre 2007 bis 2016 verwendet worden und wurden wie die in Blechschmidt et al. [2016] diskutierten troposphärischen VC berechnet. Um die VC_{trop} zu erhalten, wird nach der folgenden Gleichung verfahren

$$VCD_{\text{trop}} = \frac{SCD_{\text{total}} - VCD_{\text{stratos}} \cdot AMF_{\text{stratos}}}{AMF_{\text{trop}}} \quad (6.5)$$

Zunächst wird die "gesamte" SCD (SCD_{total}), bestehend aus troposphärischem und stratosphärischem BrO, mit der DOAS-Methode bestimmt. Danach werden stratosphärische VCDs des BrO (VC_{stratos}) mittels einer Klimatologie nach Theys et al. [2011] abgeschätzt. Die Klimatologie beruht auf Simulationen von stratosphärischem BrO mit dem chemischen Transportmodell BASCOE [Errera et al., 2008, Viscardy et al., 2010]. Die ermittelten VC_{stratos} werden durch Anwendung eines stratosphärischen AMFs (AMF_{stratos}) in SCDs umgewandelt und von SCD_{total} subtrahiert. Das Ergebnis der Subtraktion wird durch einen troposphärischen AMF (AMF_{trop}) dividiert. Zur Bestimmung von AMF_{trop} wird angenommen, dass sich das gesamte troposphärische BrO unterhalb von 400 m Höhe über Schnee oder Eisflächen befindet. Die ausgewiesenen Flächen weisen für mögliche Betrachtungswinkel eine Reflektivität von 0.9 auf. Durch diese Methode wird das BrO abseits von Schnee- und Eisflächen, also hauptsächlich in mittleren Breiten, unterschätzt. Die Verwendbarkeit der BrO-Pixel wird damit auf die polaren Regionen beschränkt. BrO-Pixel, die durch Wolken beeinflusst wurden, wurden nicht aussortiert. Es wurde kein Wolkenfilter verwendet, da sich Wolken über Schnee- und Eisflächen schwer identifizieren lassen. Des Weiteren werden durch Anwendung eines Wolkenfilters beispielsweise Fronten und Zykone aussortiert, die für die Entstehung und den Transport von BrO (BCTEs) wichtig sind. Ebenfalls wird das BrO, das sich unterhalb der Wolken über Schnee und Eisflächen befindet, nicht allzu sehr unterschätzt. Für weitere Einzelheiten sei auf Blechschmidt et al. [2016] verwiesen.

Für den Vergleich der VC von MAX-DOAS mit der von GOME-2A werden nur Satellitendaten verwendet, die nahe Ny-Ålesund zur Verfügung stehen. So werden Satellitendaten im Umkreis von $(78.92 \pm 1.0)^\circ\text{N}$ und $(11.95 \pm 1.0)^\circ\text{E}$ verwendet. MetOP-A überquert Ny-Ålesund bzw. Spitzbergen recht häufig. Der Satellit überfliegt Spitzbergen mehrmals zwischen 8 und 14 Uhr. Daher werden bei der Mittlung der MAX-DOAS-VC nur BrO-Säulen im genannten Zeitraum berücksichtigt. Wird die BrO-VC von GOME-2A über der Zeit dargestellt (hier nicht gezeigt), bestätigen sich die Beobachtungen aus Abbildung 6.2. Vor allem im Frühjahr sind erhöhte Werte der VC_{trop} des BrO zu sehen. In den Sommermonaten ist am wenigsten BrO zu sehen. Gegen Ende des Jahres sind etwas zunehmende Werte zu sehen, was durch das stratosphärische BrO erklärt werden kann. Ebenfalls nimmt zum Winter durch fallende Temperaturen die Meereiskonzentration zu, wodurch potentiell mehr troposphärisches BrO zu erwarten ist. Das troposphärische BrO von GOME-2 wie auch das von MAX-DOAS zeigt von 2007 bis 2016 keinen zunehmenden Trend.

Generell können in den Frühjahrsmonaten VC-Werte von 1 bis $4 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm² erreicht werden (Abbildung 6.9). Im Jahr 2011 konnten besonders hohe BrO-Werte zwischen 6 bis $7 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm² erzielt werden. Das in Tabelle 6.2 vorgestellte O_4 -Kriterium wurde verwendet, um die rot markierten Tage, also Tage mit schlechten Sichtbedingungen, auszusortieren. Für solche Tage ist die Bedingung der geometrischen Approximation des AMF nicht erfüllt.

In Abbildung 6.9 sind die VC des MAX-DOAS-Instrumentes und die VC von GOME-2A für den Zeitraum von 2007 bis 2016 gezeigt, wobei nur die VC für die Monate März bis Mai der jeweiligen Jahre gezeigt sind.

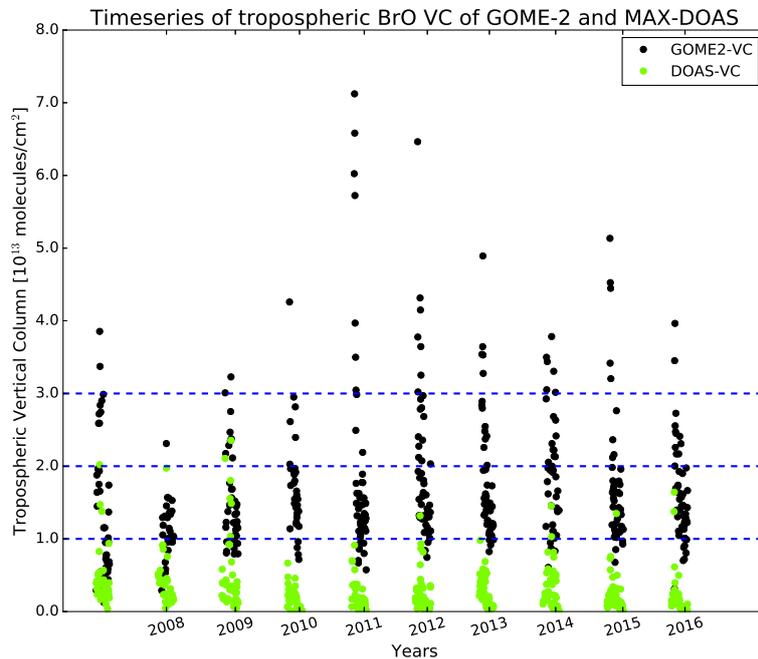


Abb. 6.9: BrO-VC von MAX-DOAS (grün) und BrO-VC von GOME-2A (schwarz) für die Monate März bis Mai der Jahre 2007 bis 2016. Es ist zu erkennen, dass die VC von GOME-2A generell höher als die VC von MAX-DOAS ist.

Es ist zu sehen, dass teilweise eine Übereinstimmung zwischen den VC von MAX-DOAS und GOME-2A vorliegt. Im Allgemeinen ist die VC von GOME-2A aber höher als die VC von MAX-DOAS. So erreichen die VC von MAX-DOAS Werte im Bereich von etwa $2 \cdot 10^{12}$ Moleküle/cm² bis etwa $3 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm² und die VC von GOME-2A nimmt Werte im Bereich von $1 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm² bis $5 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm² an (Abbildung 6.9). Da Ny-Ålesund im Vergleich zu anderen Stationen wie Alert oder Eureka weiter entfernt vom Meereis liegt, sind die Transportwege des BrO deutlich länger und in Abwesenheit von Meereis und anderen Quellen des BrO wird Reaktionszyklus der BEE schwächer oder kommt gar zum Erliegen. Deshalb werden in Ny-Ålesund mitunter niedrigere BrO-Werte gemessen und die absolute Häufigkeit der registrierten BrO-Events ist im Gegensatz zu anderen Stationen geringer. Ebenfalls erreichen die BrO-Wolken Ny-Ålesund nicht immer vollständig. In den allermeisten Fällen streifen diese Ny-Ålesund bzw. Spitzbergen nur. Die Topographie verhindert möglicherweise ein Eindringen BrO-reicher Luft in den Fjord.

Die MAX-DOAS-Werte sind in Regel, je nach Sichtverhältnissen, für eine kleinere horizontale Fläche gültig als die VC-Werte eines GOME-2 Pixels. Daher lässt sich ein größerer Teil einer BrO-Wolke mit einem GOME-2 Pixel beschreiben. So ist es möglich, dass innerhalb eines GOME-2 Pixels höhere BrO-Werte vorliegen, die nicht durch das MAX-DOAS erfasst werden können. Ebenso können BrO-Wolken schon vor dem Erreichen von Ny-Ålesund mit GOME-2A registriert werden. Haben die BrO-Wolken Ny-Ålesund nach der Detektierung durch GOME-2A erreicht, ist es möglich, dass deren VC geringer ist oder dass die BrO-Wolke schon dissipiert ist. Unsicherheiten können auch in der Berechnung der VCs von GOME-2A und von MAX-DOAS vorliegen. So sind Unsicherheiten in durchzuführenden Stratosphärenkorrektur (Gleichung 6.5) möglich. Unsicherheiten in den DOAS-Retrievals zur Berechnung der BrO-SC für MAX-DOAS und GOME-2 können auch zu Unterschieden führen. Das MAX-DOAS ist vor allem gegenüber Spurengasen in Bodennähe sensitiv [Hönninger et al., 2004b]. Daher sind die Ergebnisse des Profilretrievals BREAM vor allem durch Spurengasen in der Grenzschicht beeinflusst. Dadurch ist anzunehmen,

dass die vertikale Abdeckung in den meisten Fällen nicht der von GOME-2 entspricht. Wolken und Aerosole können sich ebenfalls auf das Profilretrieval auswirken, wodurch sich die Abweichungen zwischen MAX-DOAS und GOME-2 erklären lassen können. Außerdem ist es möglich, dass MAX-DOAS die BrO-Werte bei BrO-Events während dichter Bewölkung oder im Falle von aufgewirbeltem Schnee systematisch unterschätzt. Hierzu wird auf Kapitel 6.5 verwiesen. So ist vor allem im Frühjahr eine Übereinstimmung zwischen den VC gegeben. Zum Monat Mai ist die Differenz der VC deutlicher sichtbar. Möglicherweise ist gegen Frühjahrseende mehr BrO in der freien Troposphäre anstatt in Bodennähe vorhanden. Es ist möglich, dass die Differenzen der VC auf BrO der freien Troposphäre oder der Stratosphäre zurückzuführen sind. Der beobachtete Offset zwischen den MAX-DOAS und den Satellitendaten variiert jedes Jahr kaum.

In der Abbildung 6.10 wird die VC von GOME-2A über der VC von MAX-DOAS dargestellt. Dazu wird der Mittelwert Δ und die Standardabweichung σ der Differenz der VC von MAX-DOAS zu der VC von GOME-2 ausgewertet. So lässt sich ein Maß für den Offset und die Streuung der Daten ermitteln.

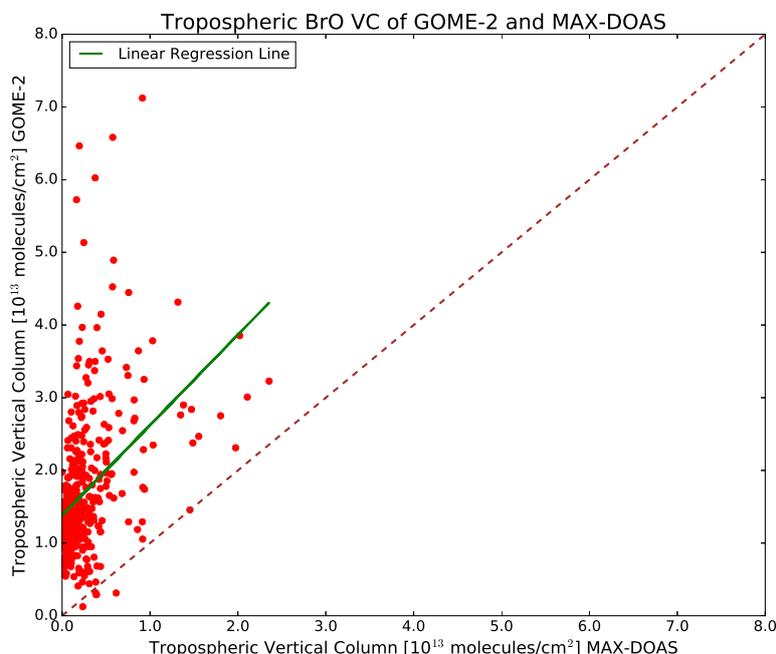


Abb. 6.10: Vergleich der BrO-VC von MAX-DOAS mit der von GOME-2A für die Monate März bis Mai der Jahre 2007 bis 2016. Die braune gestrichelte (1:1)-Linie stellt den Fall der Gleichheit der BrO-VC von MAX-DOAS und GOME-2A dar. Die grüne Linie ist mittels einer linearen Regression der BrO-VC von MAX-DOAS und GOME-2A erzeugt worden. Aus der linearen Regression ergab sich eine Steigung von 1.25 und ein y-Achsenabschnitt von $1.4 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm²

Die Korrelation zwischen den VC von MAX-DOAS und den troposphärischen VC von GOME-2 beträgt 0.41. Werden die VC, die mit der geometrischen Approximation bestimmt wurden, außer Acht gelassen, ergibt sich eine Korrelation von 0.56. Jedoch wird sichtbar, dass die VC von GOME-2A nahezu immer größer ist als die VC von MAX-DOAS. Der Offset zwischen den VCs wurde schon zur Abbildung 6.9 diskutiert. In Abbildung 6.10 wird diese Beobachtung nochmals bestätigt. Es ist zu erkennen, dass die Werte der VC größtenteils nicht in der Nähe der (1:1)-Linie liegen, sondern eher oberhalb der gedachten Markierung. Der Mittelwert der Differenzen

der VC (Δ) ergibt einen Wert von $1.4 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm². Eine lineare Regression der VC aus Abbildung 6.10 ergibt einen Schnittpunkt mit der y-Achse bei $1.4 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm², wodurch der Wert für Δ bestätigt wird.

In der Abbildung ist zudem zu sehen, die sich die meisten VCs unterhalb der Regressionslinie befinden und deren Streuung deutlich geringer ist als die der VCs oberhalb der Regressionslinie. Die Standardabweichung der Differenzen der VC (σ) beträgt $8.7 \cdot 10^{12}$ Moleküle/cm² für $1\text{-}\sigma$ bzw. $1.7 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm² für $2\text{-}\sigma$. Die Steigung der linearen Regression ergibt den Wert 1.25.

Hieraus lässt sich schließen, dass BrO-VC für die meisten Tage ähnliche Säulenwerte zeigt und dass nur wenige Tage höhere Säulenwerte aufweisen. Troposphärische BrO-Events, die wohl den hohen BrO-VC zuzuordnen sind, treten nicht allzu häufig auf, sodass sie den Wert für σ nicht allzu stark beeinflussen.

Insgesamt ist zu sagen, dass die BrO-VC zueinander zwar eine Korrelation zeigen, aber einen Offset aufweisen. Dieser Offset ist möglicherweise durch das BrO der freien Troposphäre durch stratosphärisches BrO geschuldet. Wird über einen längeren Zeitraum eine Korrelation berechnet, ist ein höherer Wert zu erwarten, da im Sommer und Herbst die troposphärische BrO-VC für beide Instrumente nahezu konstante Werte zeigt.

Generell können die Unterschiede der VCs auch durch Unsicherheiten in den Retrievals erklärt werden. Die größten Unsicherheitsfaktoren in den Retrievals sind Wolken und Aerosole. Der Offset kann auch durch Unsicherheiten in den Retrievals verursacht sein. Die stratosphärische Korrektur, die in Gleichung 6.5 durchgeführt wird, kann Ungenauigkeiten aufweisen, sodass ein Einfluss der Stratosphäre nicht ausgeschlossen werden kann. Zur Durchführung der Korrektur sind Annahmen, beispielsweise über die die Höhe der Tropopause, zu treffen. In Zhao et al. [2015] wurde ein Vergleich der BrO-VC von MAX-DOAS mit der von GOME-2A durchgeführt. Im Vergleich zu dem in dieser Arbeit durchgeführten Vergleich lag sowohl eine geringere Differenz zwischen den VCs als auch eine deutlich höhere Korrelation vor. Für die Berechnungen wurde dieselbe Version der troposphärischen VC von GOME-2 verwendet. Jedoch sollte erwähnt werden, dass in Zhao et al. [2015] nur wenige Tage verglichen wurden. Interessant wäre zu wissen, wie ein Vergleich des troposphärischen BrO von MAX-DOAS mit GOME-2A über mehrere Jahre in Eureka oder an anderen MAX-DOAS-Stationen in der Arktis aussieht.

6.5. Vergleich mit meteorologischen und strahlungsspezifischen Daten der BSRN-Station

In Kapitel 2.2.2 wurde hervorgehoben, dass vorherige Studien Zusammenhänge zwischen BrO und meteorologischen Parametern gezeigt haben. Es wurde beispielsweise eine Abhängigkeit von BrO zu Temperatur und Windgeschwindigkeiten festgestellt, die jedoch nicht eindeutig sind. So wurden BrO-Events in einem breiten Temperaturspektrum unterhalb des Gefrierpunktes [Tarasick and Bottenheim, 2002, Bottenheim et al., 2009, Jacobi et al., 2010, Koo et al., 2012] und sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Windgeschwindigkeiten beobachtet [Jones et al., 2006, 2009] beobachtet. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass der Reaktionszyklus einer BEE durch niedrigere Temperaturen gefördert wird [Sander et al., 2006]. Zur Verifizierung der dargelegten Zusammenhänge zwischen BrO und meteorologischen Parametern, wird im Folgenden ein Vergleich des BrO, insbesondere des BrO in einer bodennahen Schicht (200 m), mit den an der BSRN-Station gemessenen meteorologischen und strahlungsspezifischen Daten durchgeführt.

Für den Vergleich mit den meteorologischen Daten wird zunächst ein Überblick über die Temperatur, Windgeschwindigkeit, Druck, relative Luftfeuchtigkeit und Windrichtung gegeben. Es wurden Tagesmittelwerte der genannten Variablen berechnet und in entsprechenden Darstellungen zusammengefasst. Die Tage mit troposphärischem BrO sind in den Abbildungen, wie beispielsweise in 6.11, hervorgehoben. Aufgrund der Fülle an Daten wird eine Zusammenfassung aller Beobachtungen der untersuchten Jahre gegeben. Einzelne Besonderheiten einiger Jahre werden erwähnt. Für das aktuelle Jahr sind die Tagesmittelwerte für die Frühjahrsmonate dargestellt. Berücksichtigt wurden die Parameter Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit

und Druck.

Mean meteorological parameters from March until May 2016

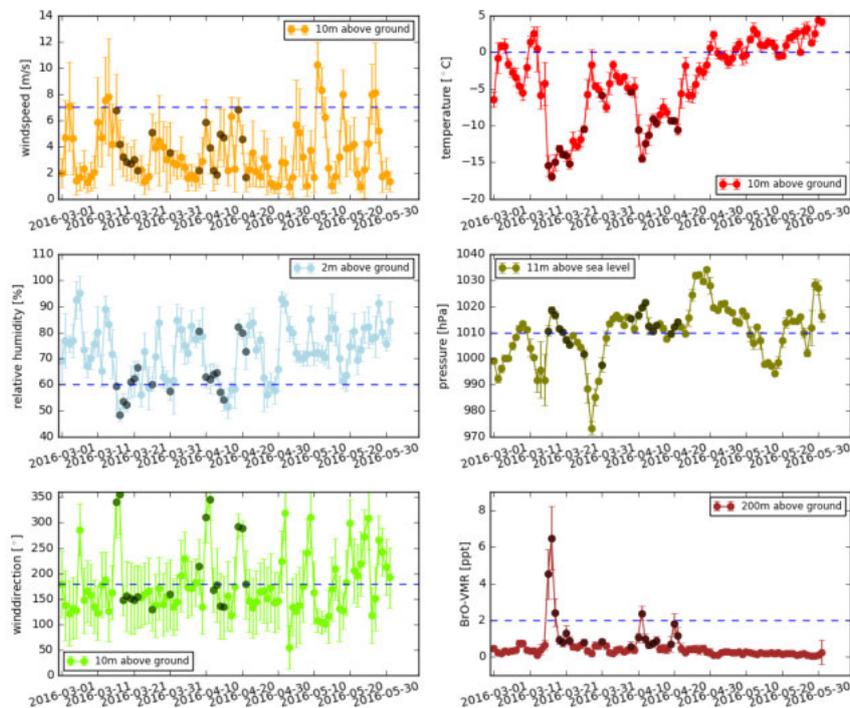


Abb. 6.11: Tagesmittelwerte der Windgeschwindigkeit, der Windrichtung, der relativen Luftfeuchtigkeit und des Druckes für die Monate März bis April 2016. Die eingezeichneten Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Messungen für den jeweiligen Tag. Die blauen gestrichelten Linien sind als Orientierungshilfe gegeben und entsprechen der Windgeschwindigkeit 7 m/s, der Temperatur 0°C, der relativen Luftfeuchtigkeit 60%, dem Druck 1010 hPa und der Windrichtung 180°. Die Unsicherheiten entsprechen der Standardabweichung der Mittelwerte und sind mit 1σ angegeben. Die Windrichtung gibt die Richtung des Windes an, aus welcher der Wind kommt. 0 bzw. 360° wird als Windrichtung Nord definiert, 90° entsprechen der Windrichtung Ost, 180° der Windrichtung Süd und 270° der Windrichtung West.

Allgemein war festzustellen, dass die meisten Events bei Windgeschwindigkeiten unter 7 m/s registriert wurden. Jedoch ließen sich auch einzelne Events erhöhten Windgeschwindigkeiten über 10 m/s zuordnen. Die Idee der Separierung der Windgeschwindigkeit ist auf Jones et al. [2009] zurückzuführen, so dass eine Unterscheidung in Events möglich ist, die bei einer ruhigen Wetterlage und niedrigen bis moderaten Windgeschwindigkeiten entstehen und in solche, die bei hohen Windgeschwindigkeiten und eher unruhigen Wetterverhältnissen entstehen. Bei Windgeschwindigkeiten zwischen etwa 8 bis 12 m/s können Schneeflocken von der Oberfläche angehoben werden, bei über 12 m/s können sie in höhere Schichten aufsteigen und zu heftigen Verwirbelungen führen. Je höher die Windgeschwindigkeit vor allem in der Vertikalen ist, desto stärker fallen die Verwirbelungen des Schnees aus, wodurch die Sichtweite abnehmen kann. In der Literatur wird im Falle von Schneeverwirbelungen oft von *“blowing snow“* gesprochen. So wird bei eher moderaten Windgeschwindigkeiten von leichten Schneeverwirbelungen, bei Windgeschwindigkeiten von mehr als 10 m/s von heftigen Schneeverwirbelungen gesprochen.

Bei der Temperatur wurde die 0°C-Marke verwendet, da die Bildung von BrO auf Oberflächen

wie Eis und Schnee stattfindet und die BrO-Bildung für Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes begünstigt ist [Sander et al., 2006]. Aus den mittleren Temperaturwerten war ersichtlich, dass in der Regel keine BrO-Events bei Temperaturen über 0°C vorlagen. Für das Jahr 2016 ist zu sehen, dass es im Mai 2016 ungewöhnlich warm war und keine BrO-Events gefunden wurden (Abbildung 6.11). Die BrO-VMRs waren den gesamten Mai nahe bei 0 ppt. Ähnliches gilt für die Jahre 2010 und 2011, die im Mai deutlich erhöhte Temperaturen zeigten. Temperaturen über dem Gefrierpunkt sind keineswegs auf den Mai beschränkt. Sprunghafte Anstiege der Temperatur über bzw. um 0°C können auch in den Monaten März oder April (Abbildung 6.11) auftreten. Im April 2006 lag die Temperatur weitestgehend über 0°C . Erst als im Mai die Temperatur auf etwa -5°C fiel, konnte erhöhtes troposphärisches BrO gesehen werden. Es war auffällig, dass nach Eintreten eines kurzen Temperaturanstiegs und eines ebenso schnellen Temperatursturzes BrO-Events gesehen werden konnten, falls die Temperatur in den Folgetagen weitestgehend stagnierte. Große Temperaturschwankungen können hinderlich für die Bildung von BrO sein und Phasen konstanter Temperatur eher begünstigend. Wie schon erwähnt, konnten in den Monaten März und April die meisten BrO-Events gesehen werden (Tabelle 6.2). Generell ist es schwierig einen bestimmten Schwellwert für die Temperatur festzulegen, da BrO-Events bei unter -15°C , aber auch bei -10°C und bis knapp unterhalb des Gefrierpunktes beobachtet wurden.

An der BrO-VMR ist zu erkennen gewesen, dass besonders hohe Werte BrO, etwa zwischen 4 bis 8 ppt, bei moderaten bis hohen Windgeschwindigkeiten ($> 7\text{ m/s}$) und bei Temperaturen zwischen -10°C und -2°C vorlagen. So konnten beispielsweise Ende Mai 2012 und 2014 hohe BrO-Werte bei einer mittleren Windgeschwindigkeit über 8 m/s dokumentiert werden. Die Temperaturen lagen unter -5°C . Die Bildung von Schneeverwirbelungen ist daher möglich. Diese Wettersituation beschreibt eine eher instabile Schichtung der Grenzschicht, welche durch Zyklone bzw. Fronten verursacht wird. Bei instabilen Wetterverhältnissen tritt eine Grenzschichthöhe von mehr als 1 km auf. Die Grenzschichthöhe hängt beispielsweise von der Stärke durchziehender Zyklone ab. So ist hinter der Kaltfront eines Zyklons eine niedrigere Grenzschicht aufgrund absinkender stratosphärischer Luft zu erwarten.

Ähnlich hohe Werte können bei einer gänzlich anderen Wetterlage erzielt werden. Die Windgeschwindigkeiten waren mit 2 bis 7 m/s eher niedrig bis moderat. An solchen Tagen war die Temperatur unter -15°C und damit deutlich niedriger als im ersten Fall. Sogar Temperaturen um -20° waren möglich. Eine derartige Wetterlage trat deutlich häufiger auf als die zuvor Beschriebene. Im Frühjahr 2016 lässt sich diese Wetterlage Mitte März und Mitte April ausmachen. In den relativ kurzen Zeitspannen ist eine deutlich erhöhte BrO-VMR zu erkennen, die sich deutlich von der VMR der anderen Tage unterscheidet. Vergleichbare Beobachtungen trafen auch für die Monate März und April der Jahre 2011 und 2013 zu. Diese Wettersituation beschreibt eher stabile Schichtung, welche mit der Bildung einer Inversionsschicht in einhergehen kann. Bei stabilen Wetterverhältnissen, welche wesentlich durch Antizyklone verursacht werden, beträgt die Höhe der Grenzschicht meist weniger als 1 km.

Beide Wetterlagen werden durch unterschiedliche Druckverhältnisse charakterisiert. Wie schon angedeutet, zeichnen sich stabile Verhältnisse durch Druck über Normalniveau aus. Instabile Verhältnisse werden anhand Druckes unter Normalniveau erkannt. Zunehmende und fallende Druckwerte weisen ebenso auf eine Änderung der Wetterverhältnisse hin. BrO-Events konnten sowohl unter als auch über Normaldruck beobachtet werden. Die meisten BrO-Events konnten bei etwa $1010 \pm 10\text{ hPa}$ detektiert werden. In der gezeigten Abbildung 6.11 lassen sich die erhöhten VMRs Druck über Normalniveau zuordnen. Generell waren die Schwankungen des Druckes in den Monaten März und April deutlich stärker als Mai, so dass BrO-Events niedrigen Druckes eher in den Monaten März und April zu finden waren. Eine Erklärung können polare Tiefdruckgebiete sein, deren Entstehung auf die Saison Oktober bis April beschränkt ist. Zudem ist der Temperaturunterschied zwischen Landmassen und Meeren in den Monaten März und April höher als im Mai, da aufgrund des Polartages kein Tag/Nacht-Wechsel stattfindet. Interessant ist, dass kurz nach Phasen äußerst niedrigen Druckes oft BrO-Events zu sehen sind.

Zur relativen Luftfeuchtigkeit lässt sich keine allgemeingültige Aussage zur Häufigkeit von BrO-Events treffen, da diese beispielsweise durch Temperatur, Windgeschwindigkeit und Druck mit beeinflusst wird. Die relative Luftfeuchtigkeit ist eher ein indirekter Parameter, der bei einer stabilen Schichtung eher geringer ist als bei einer instabilen Schichtung. Da vorrangig stabile Verhältnisse vorlagen, die um Normaldruck auftraten, konnten die meisten BrO-Events bei einer Luftfeuchtigkeit von 60 bis 70% beobachtet werden. Tendenziell waren die relativen Luftfeuchtigkeiten im Monat Mai etwa 10 bis 20% höher, was mit den höheren Temperaturen im Vergleich zu den Monaten März und April begründet werden kann. Bei besonders stabilen Verhältnissen sind durch die geringen Temperaturen und niedrigen Windgeschwindigkeiten recht niedrige Luftfeuchtigkeiten um 50% beobachtet worden. Entsprechend sind bei besonders instabilen Verhältnissen Luftfeuchtigkeiten um 90% möglich. Demnach konnten sowohl bei hohen Luftfeuchtigkeiten um 90% als auch bei recht niedrigen Luftfeuchtigkeiten um 50% BrO-Events gesehen werden. In Abbildung 6.11 lässt sich erkennen, dass die niedrigen Luftfeuchten zwischen 50 und 60% auf eine stabile Wetterlage zurückgeführt werden können. Den geringen Luftfeuchtigkeiten lassen sich daher BrO-VMRs von 2 bis 6 ppt zuordnen.

Generell weht der Wind in Ny-Ålesund hauptsächlich aus zwei Windrichtungen. Im Folgenden wird die Windrichtung als Windrichtung definiert, aus welcher der Wind weht. 0 bzw. 360° wird als Windrichtung Nord definiert, 90° entsprechen der Windrichtung Ost, 180° der Windrichtung Süd und 270° der Windrichtung West. Der Wind kommt hauptsächlich aus Richtung Nord/Nordwest und aus Süd/Südost. Daher waren in diesen Richtungen häufig BrO-Events mit VMRs zwischen 4 bis 8 ppt zu beobachten gewesen. In Nord/Nordwest-Richtung liegt der Fjord und arktisches bzw. grönländisches Meereis. In Süd/Südost-Richtung liegt zum einen Meereis und zum anderen offenes verschneites Gebiet. In den anderen Richtungen wurden kaum Events gesehen, was möglicherweise durch die Gebirgszüge zu erklären ist. Diese können ein Eindringen der BrO-reichen Luftmassen verhindern. Die Windrichtung ist aber keine notwendige Bedingung für ein BrO-Event. So wehte der Wind im Mai 2016 oft aus Nord/Nordwest. Jedoch konnte für den gleichen Zeitraum keine erhöhte BrO-VMR ermittelt werden, da es in Ny-Ålesund mit Temperaturen über der 0°C-Marke zu warm gewesen ist.

Vergleichbare Schlussfolgerungen lassen sich für Windgeschwindigkeit und Druck und damit auch für die relative Luftfeuchtigkeit ziehen. Sind die Temperaturen nur knapp unter bzw. oberhalb der 0°C-Marke lassen sich auch bei hohen Windgeschwindigkeiten und äußerst niedrigen Druck, also einer instabilen Schichtung, nahezu keine BrO-Events sehen. Auch bei einer stabilen Schichtung, die sich durch eher höhere Temperaturen um den Gefrierpunkt auszeichnet, lassen sich nur wenig BrO-Events beobachten. Es lässt sich erstmal feststellen, dass sich eine stabile Schichtung (sehr niedrige Temperaturen, Druck über Normalniveau, moderate bis niedrige Windgeschwindigkeiten) und eine instabile Schichtung (moderat niedrige und niedrige Temperaturen, Druck unter Normalniveau, hohe Windgeschwindigkeiten) häufig mit BrO-Events assoziieren lassen. Ebenfalls lassen sich unter hohen Windgeschwindigkeiten, Druck über Normalniveau und niedrigen bis moderat niedrigen Temperaturen BrO-Events beobachten. Des Weiteren nehmen die Temperatur und die Windgeschwindigkeit wohl eine wichtige Rolle für das Auftreten eines BrO-Events ein.

Die Luftfeuchtigkeit wird für die Korrelationsberechnungen und die in Abbildung 6.13 gezeigten Darstellungen nicht berücksichtigt, da sie, wie zuvor erwähnt, ein eher indirekter Parameter ist. Zudem ist es aufgrund der Lage von Ny-Ålesund eher schwierig eine Aussage zur relativen Luftfeuchtigkeit zu treffen, da durch den maritimen Einfluss generell hohe Werte in der Luftfeuchtigkeit zu erwarten sind, die auch über Tag konstant bleiben können, wodurch Schwankungen des BrO nicht beschrieben werden können. Wegen des Nordatlantikstroms, genauer des Norwegischen Stroms, kann warmes Wasser in Richtung Spitzbergen gebracht werden, wodurch sich hohe Luftfeuchtigkeiten auch bei sehr niedrigen Temperaturen einstellen können.

Um die zuvor beschriebenen Abhängigkeiten von Windgeschwindigkeit, Druck und Temperatur für die BrO-Events besser erfassen zu können, werden X-Y-Darstellungen (Abbildung 6.13) von Windgeschwindigkeit mit Temperatur, Druck mit Windgeschwindigkeit und Druck mit Tempera-

tur gezeigt. In allen Darstellungen wird farblich das BrO-VMR veranschaulicht. Da die meteorologischen Daten eine zeitliche Auflösung von einer Minute besitzen, werden diese auf die Zeiten der ermittelten BrO-VMR interpoliert. Für die Darstellungen werden sowohl negative Retrievalergebnisse als auch BrO-VMRs unterhalb von 1 ppt aussortiert. Ergebnisse unterhalb von 1 werden ausgeschlossen, da sie unterhalb der Nachweisgrenze des Profilretrievals für BrO liegen. Tage, deren O_4 -SC nach Tabelle 6.2 der roten Kategorie zuzuordnen waren, wurden für die Darstellungen ausgeschlossen, da für derartige Tage schlechte Sichtbedingungen vorlagen und sich damit kein vertrauenswürdigen Profil bestimmen lässt.

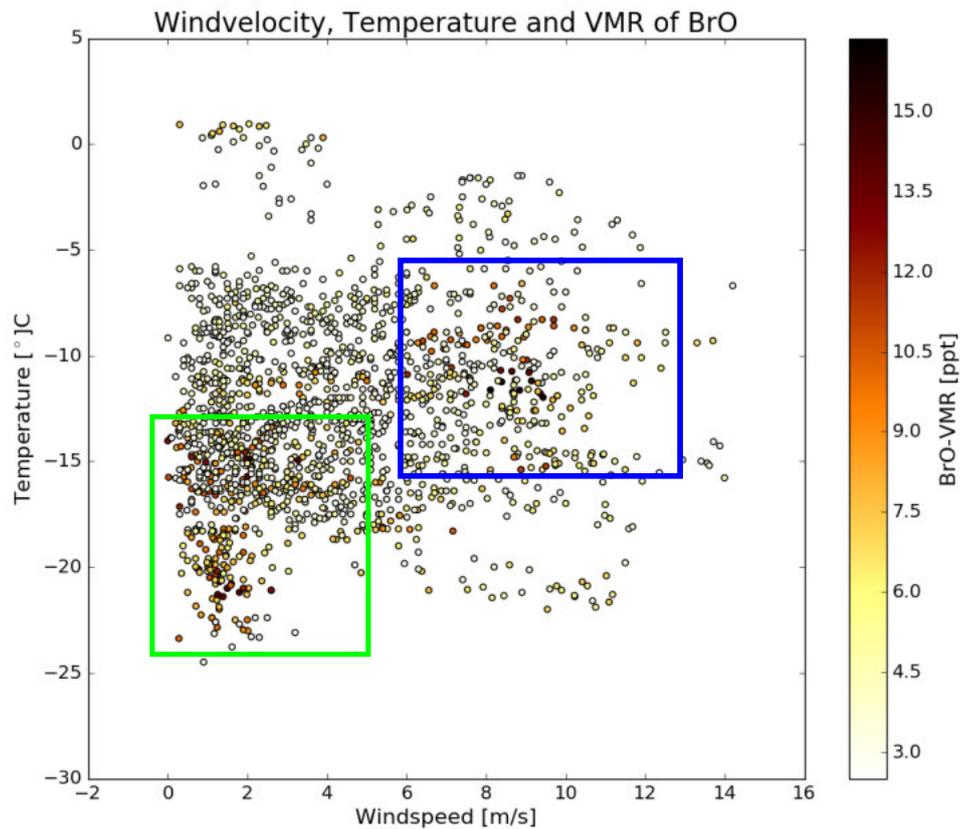


Abb. 6.12: Für Informationen siehe Abb. 6.13

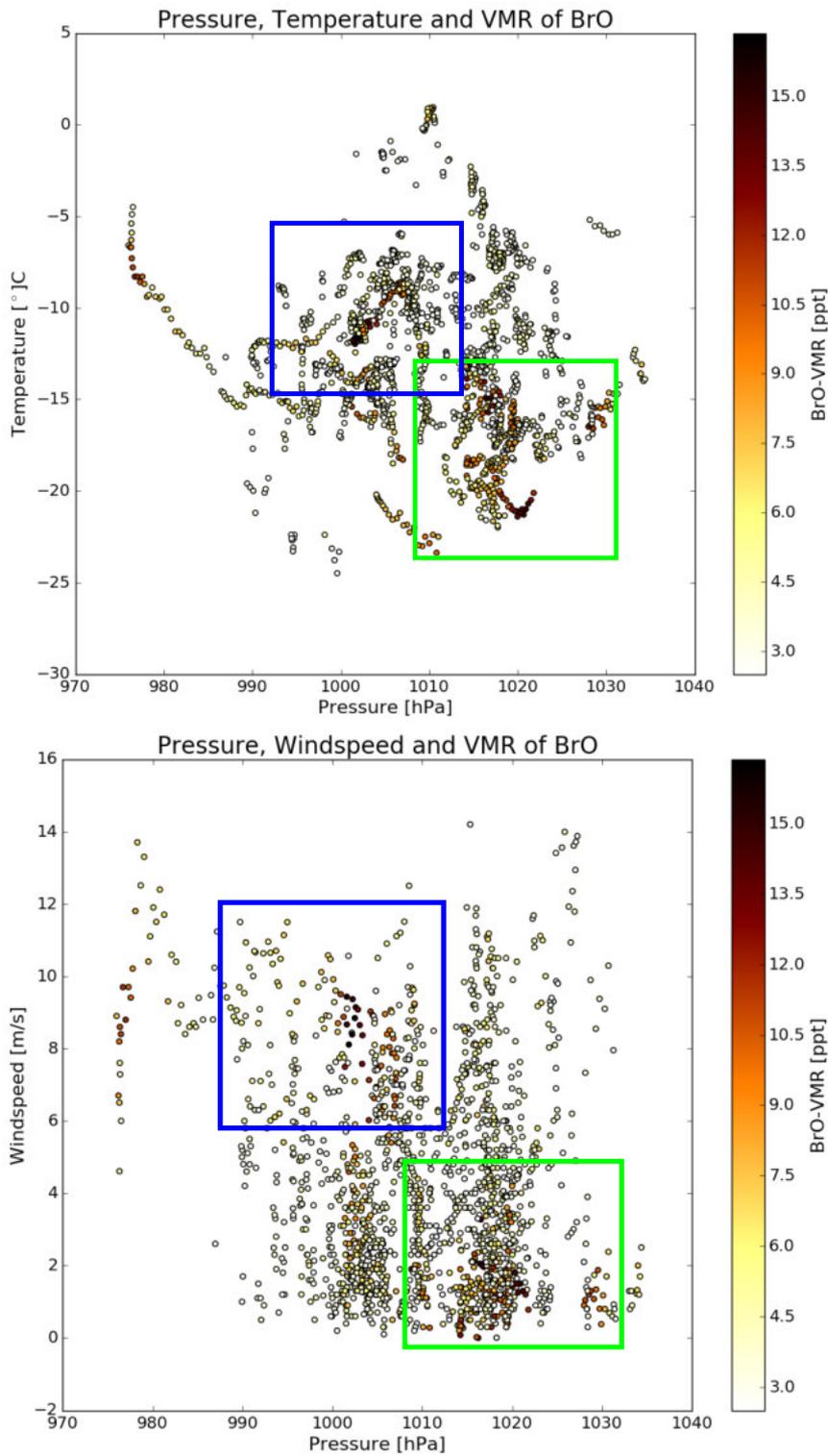


Abb. 6.13: X-Y-Abbildungen von Windgeschwindigkeit mit Temperatur (Abbildung 6.12), Druck mit Temperatur (Mitte) und Druck mit Windgeschwindigkeit (unten). Es ist der Mittelwert der BrO-VMR für eine Schicht von 0 bis 200 m gezeigt. Negative Ergebnisse des Profilretrievals und VMRs unterhalb von 1 ppt wurden nicht berücksichtigt. Ebenfalls wurden VMR-Werte, die geringer als 2.5 ppt aussortiert. VMR-Resultate von Tagen, die nach Tabelle 6.2 der roten Kategorie zuzuordnen sind, wurden ebenso ausgeschlossen. Mit dem blauen Rechteck sind BrO-VMRs eingerahmt, die instabilen Wetterbedingungen zugeordnet werden können. Mit dem grünen Rechteck sind Werte eingerahmt, die eher stabilen Wetterbedingungen zuzuordnen sind.

In allen Abbildungen waren viele BrO-Werte mit einer VMR unterhalb von 2.5 ppt zu sehen, die sich nahezu über den gesamten Druck-, Temperatur- und Windgeschwindigkeitsbereich erstrecken. Derartige niedrige BrO-VMRs treten demnach bei stabiler und instabiler Schichtung der Grenzschicht auf und sind für eine Diskussion der hohen VMR-Werte nicht von Interesse und wurden daher aussortiert. Für die hohen BrO-VMRs lässt sich jedoch eine Differenzierung vornehmen. So lassen sich hohe BrO-VMRs zwischen 10 bis 16 ppt bei $-(20\pm 3)^\circ\text{C}$ identifizieren. Ebenfalls sind die Windgeschwindigkeiten für solche VMRs mit 0 bis 5 m/s eher niedrig. Auch bis -15°C lassen sich noch BrO-Werte mit 8 bis 12 ppt erkennen. Die Windgeschwindigkeiten reichen in diesem Bereich bis etwa 7 m/s. Bei höheren Temperaturen lassen sich bei eher niedrigen bis moderaten Temperaturen kaum noch BrO-VMRs über 4 ppt erkennen. Eine BrO-VMR zwischen 10 bis 16 ppt lässt sich Windgeschwindigkeiten zwischen 7 bis 14 m/s zuordnen. Die Temperaturen liegen im Bereich von $(-10\pm 3)^\circ\text{C}$ bis etwa -5°C . Bei höheren Temperaturen betragen die BrO-VMRs nur noch etwa 4 ppt. Über 0° wurden nur sehr wenige BrO-VMRs gesehen. Meist wiesen diese VMRs weniger als 2 ppt auf. Bei Temperaturen um -20°C und Windgeschwindigkeiten um 10 m/s sind vereinzelt VMRs mit etwa 6 bis 8 ppt zu sehen.

Aus der Darstellung Windgeschwindigkeit über Druck ist abzulesen, dass die bei niedrigen Windgeschwindigkeiten (0 bis 5 m/s) entdeckten BrO-VMRs vermehrt bei Druck über 1020 bis 1030 hPa zu finden sind. Vereinzelt sind BrO-VMRs bei hohen Windgeschwindigkeiten um 10 m/s zu erkennen, die einem Druck von etwa 1020 hPa zugeordnet wurden. Ebenfalls sind zu Windgeschwindigkeiten zwischen 8 bis 12 m/s hohe BrO-Werte zwischen 10 bis 16 ppt zu erkennen. Jedoch ist der Druck mit 990 bis 1000 hPa geringer. Bei sehr niedrigen Druck um 980 hPa werden BrO-VMRs zwischen 8 bis 10 ppt erreicht. Die Windgeschwindigkeiten betragen etwa 10 m/s. Bei ähnlichen Druckverhältnissen können Windgeschwindigkeiten sogar bis 14 m/s erzielt werden. Bei solchen Verhältnissen sind BrO-Werte um 10 ppt sind möglich.

Aus der Darstellung Temperatur über Druck ist zu entnehmen, dass die bei hohem Druck (1010 bis 1030 hPa) entdeckten BrO-VMRs einer Temperatur unter -15° zugeordnet werden können. Die BrO-VMR beträgt etwa 10 bis 16 ppt und erreicht unter -20° bei etwa 1020 hPa sehr hohe Werte. Zu höheren Temperaturen sind die BrO-VMRs im genannten Druckbereich mit unter 4 ppt eher niedrig. Bei Druck von 990 bis 1000 hPa sind BrO-VMRs zwischen 8 bis 16 ppt im Temperaturbereich von -15° bis knapp über -10°C registriert worden. Bei noch geringerem Druck um 980 hPa können zwischen -10°C bis etwa -5°C ebenfalls hohe BrO-Werte beobachtet werden. Diese betragen etwa 10 bis 14 ppt. Bei allen Druckwerten und Temperaturen über 0°C lagen nur sehr wenige BrO-VMRs vor, die ebenfalls geringe VMRs aufwiesen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei Temperaturen nahe der 0°C -Marke die BrO-VMR der BrO-Events mit weniger als 2 ppt äußerst gering ist und über 0°C -Marke nahezu keine BrO-VMRs gegeben sind. Eine BrO-VMR um 2 ppt lässt bei nahezu allen möglichen Windgeschwindigkeiten, Temperaturen und Drücken beobachten. Aus der Diskussion der Plots in Abbildung 6.13 geht hervor, dass besonders hohe VMR-Werte nur bei bestimmten meteorologischen Situationen auftreten. Hohe BrO-VMRs zwischen 10 bis 16 ppt werden bei sehr niedrigen Temperaturen unter -15°C , niedrigen bis moderaten Windgeschwindigkeiten unter 7 m/s und hohem atmosphärischem Druck zwischen 1010 bis 1030 hPa erzielt. Diese meteorologischen Bedingungen beschreiben eher ruhige Wetterlage und eine stabile Schichtung der Grenzschicht. Vergleichbare hohe BrO-Werte ließen sich bei einer zweiten meteorologischen Situation ausmachen. Es herrschten eher hohe Windgeschwindigkeiten über 7 m/s, die Temperaturen lagen um $-(10\pm 3)^\circ\text{C}$ und der Druck lag im Bereich von 980 bis etwa 1000 hPa. Diese meteorologischen Bedingungen beschreiben eine eher unruhige Wetterlage und eine instabile Schichtung der Grenzschicht. Es existieren zwei meteorologisch unterschiedliche Situationen, unter denen das BrO-VMR der BrO-Events deutlich erhöht ist. Damit werden die aus Abbildung 6.11 getätigten Schlussfolgerungen bestätigt.

Eigentlich sollte das BrO bei einer instabilen Schichtung größer als das BrO einer stabilen Schichtung sein. Besonders hohe BrO-Werte lassen sich beim Durchzug eines Zyklons beobachten. In

Blechschmidt et al. [2016] ließen sich die höchsten Werte in Regionen hoher Wolkendichte, also in der Nähe der Fronten eines Zyklons beobachten. Die Wolken können für das MAX-DOAS eher hinderlich sein, da sie das BrO in der Wolke gegenüber Bodenmessungen abschirmen und damit die gemessenen BrO-Werte des MAX-DOAS verringern.

Um nun die Abhängigkeiten des BrO von den meteorologischen Bedingungen einer stabilen und instabilen Schichtung genauer zu untersuchen, werden Korrelationen der meteorologischen Parameter zum BrO-VMR ermittelt. Da zu einer stabilen und instabilen Wetterlage erhöhte VMRs zugeordnet werden konnten, werden verschiedene Kriterien für Windgeschwindigkeit, Temperatur und Druck eingeführt. Um die Meteorologie einer stabilen Wetterlage zu beschreiben, werden Windgeschwindigkeiten unter 7 m/s, Druck über 1010 hPa und Temperaturen unter -15°C berücksichtigt. Für eine instabile Wetterlage werden Windgeschwindigkeiten über 9.0 m/s, Druck unter 1000 hPa und Temperaturen höher als -10°C als Kriterien angesetzt.

Zuerst werden die Tage nach den einzelnen Kriterien für Windgeschwindigkeit, Temperatur und Druck sortiert, um die BrO-Events nach Kategorien hoher und niedriger Windgeschwindigkeiten, niedriger und sehr niedriger Temperaturen und hohem und niedrigem Druck zu unterscheiden. Die genannten Kriterien sollten für mindestens ein Viertel der für den jeweiligen Tag zur Verfügung stehenden Werte erfüllt sein. Die BrO-VMR des zu untersuchten Tages sollte für ein Viertel der gegebenen Werte größer als 2.5 ppt sein, da in Abbildung 6.13 vor allem höhere BrO-VMRs bei besonderen meteorologischen Bedingungen identifiziert werden konnten. So lassen sich auch kurzfristige Erhöhungen des BrO berücksichtigen, die möglicherweise durch meteorologische Bedingungen verursacht wurden. Außerdem werden durch die Einschränkung des VMR Tage, die eine VMR unter und in der Nähe der Nachweisgrenze aufweisen, ausgeschlossen. Tage, für die sich aufgrund schlechter Sichtverhältnisse kein vertrauenswürdiges Profil ermitteln ließ, wurden für die Korrelationsberechnungen ausgenommen. Eine weitere Einschränkung der VMR ist möglich. Jedoch wird hierdurch die Anzahl an Tagen stark reduziert. Eine gleichmäßig hohe BrO-VMR über 4.0 ppt während der gesamten Messzeit eines Tages war in wenigen Fällen gegeben. Abschließend wurde ermittelt, ob Tage existieren, für die alle meteorologischen Kriterien zusammen erfüllt sind. Es wurde ermittelt, ob das zu untersuchende BrO-Event alle vorgehenden Kriterien einer stabilen bzw. instabilen Schichtung erfüllt. Für diese Tage wurde nochmals eine Korrelation zur der vorherrschenden Wetterlage bestimmt. In Tabelle 6.3 sind die Resultate der verschiedenen Kriterien zusammengefasst.

Tabelle 6.3: Korrelationen der BrO-VMR der BrO-Events aus Tabelle 6.2 mit Windgeschwindigkeit (v), Druck (p) und Temperatur (T). Um stabile und instabile Schichtung zu berücksichtigen, werden unterschiedliche Kriterien für Windgeschwindigkeit, Temperatur und Druck verwendet. Tage, an denen schlechte Sichtbedingungen herrschten oder keine O₄-SC im VIS zur Abschätzung der Sichtverhältnisse vorlag, wurden nicht berücksichtigt. Ein BrO-Event wurde in der Analyse berücksichtigt, falls dessen BrO-VMR für ein Viertel der zur Verfügung stehenden VMR-Werte des jeweiligen Tages größer als 2.5 ppt ist. Für eine stabile Schichtung wurden folgende Kriterien angesetzt: Windgeschwindigkeiten bis 7.0 m/s, Temperatur < -15°C und Druck > 1010 hPa. Für eine instabile Schichtung wurden folgende Kriterien angesetzt: Windgeschwindigkeit > 9.0 m/s, Temperatur: -10°C bis -2°C und Druck < 1000 hPa. Für Windgeschwindigkeit, Temperatur und Druck wurden jeweils nach den zuvor genannten Kriterien noch einzelne Korrelationen ausgewertet.

Windgeschwindigkeit [m/s]		Temperatur [°C]		Druck [hPa]	
$0 < v < 7$	$v > 9$	$T < -15$	$-10 < T < -2$	$p > 1010$	$p < 1000$
-0.08	0.32	-0.24	-0.24	-0.07	-0.36
Anzahl an Datenpunkten					
2124	207	819	795	1253	366
stabile Schichtung (452)			instabile Schichtung (45)		
Windgeschwindigkeit	Temperatur	Druck	Windgeschwindigkeit	Temperatur	Druck
-0.19	-0.49	-0.13	0.35	0.16	-0.50

Generell gilt für alle aufgeführten Werte, dass die Korrelationen nicht allzu hoch sind. Es ist daher nicht möglich eine genaue Aussage für die Abhängigkeiten zu fällen. Aus den ermittelten Werten ist bestenfalls eine Aussage über eine Tendenz ablesbar. Es nicht auszuschließen, dass nach meteorologischen Bedingungen eine hohe BrO-VMR hätte vorliegen müssen, die ankommenden Luftmassen jedoch nur noch geringe Mengen BrO aufgewiesen haben. Der umgekehrte Fall ist ebenfalls möglich. Die nach Ny-Ålesund transportierten Luftmassen unterliegen unterschiedlichsten Einflüssen, so dass sich neben den BrO-Werten auch meteorologische Eigenschaften der Luftmassen ändern können. Es ließen sich in Ny-Ålesund deutlich mehr BrO-VMRs mit den Charakteristika einer stabilen Schichtung vergleichen. Es ist zu sehen, dass deutlich mehr Datenpunkte für den Vergleich zu niedrigen Windgeschwindigkeiten, sehr niedrigen Temperaturen und hohem Druck zur Verfügung stehen. Instabile Wetterlagen und die Änderungen der meteorologischen Parameter treten meist eher lokal auf und sind nur für eine kurze Zeitspanne vorhanden. Für die Korrelation zu der instabilen Wetterlage, die alle aufgeführten Kriterien erfüllt, ließen sich nur sehr wenige Datenpunkte finden. Um die Resultate zu bestätigen, sind daher weitere Messungen notwendig. Ein Vergleich mit anderen MAX-DOAS-Stationen in der Arktis ist ebenfalls in Betracht zu ziehen.

Insgesamt ist zu sehen, dass das BrO zu hohen Windgeschwindigkeiten und niedrigerem Druck eine höhere positive bzw. negative Korrelation als zu den niedrigen Windgeschwindigkeiten und hohem Druck zeigt. Die Temperaturkorrelation ist mit -0.24 in etwa gleich. Es ist möglich, dass starke Änderungen meteorologischer Parameter, wie sie in einer instabilen Schichtung auftreten, größeren Einfluss auf das BrO haben. Eine Berechnung der Korrelation zu einer instabilen Wetterlage zeigt, dass vor allem Druck (-0.50) und Windgeschwindigkeit (0.35) besonders hoch sind. Fronten bzw. Zyklone, die mit einer instabilen Schichtung assoziiert werden können, können zu plötzlichen Änderungen Druckes führen und können mit erhöhten BrO-Werten assoziiert werden. Möglich ist daher, dass das BrO in einer instabilen Schicht eher durch die Windgeschwindigkeit beeinflusst wird. Hohe Windgeschwindigkeiten können zu Schneeverwirbelungen führen, womit sich hohe BrO-VMRs erklären lassen können. Starke Temperaturabfälle können nach dem Durchzug eines Zyklons bzw. der Kaltfront auftreten. Währenddessen konnte eine erhöhte BrO-VMR festgestellt werden. Meist beginnt sich die Wetterlage hinter der Kaltfront aber schon zu stabilisieren.

Bei einer stabilen Schichtung treten kaum Variationen der meteorologischen Parameter auf. In

einer stabilen Schichtung stellen sich keine kurzfristigen Änderungen von Windgeschwindigkeit, Temperatur und Druck ein. Eine stabile Wetterlage wird beispielsweise durch eintreffende Antizyklone erzeugt. Meist bleiben die meteorologischen Parameter über den gesamten Tag nahezu konstant oder weisen nur mäßige Erhöhungen bzw. Verringerungen auf, die nicht mit den Änderungen des BrO korrespondieren. Beispielsweise wird bei den in einer stabilen Schichtung vorherrschenden niedrigen Windgeschwindigkeiten die horizontale und vertikale Verteilung des BrO nur wenig beeinflusst. Daher ist die Korrelation generell zu niedrigen Windgeschwindigkeiten (-0.08) und zu den Windgeschwindigkeiten einer stabilen Schicht (-0.19) eher niedrig. Außerdem ist die Korrelation zu hohem Druck (-0.07) bzw. zum Druck einer stabilen Schicht (-0.13) kaum vorhanden. Einzig die Temperatur zeigt mit einer Korrelation von -0.49 vergleichsweise hohe Korrelation. Es deutet darauf hin, dass fallende Temperaturen in einer stabilen Schicht zu steigenden BrO-Werten führen. Steigende Temperaturen sind für die BrO-Bildung eher hinderlich. Diese Aussage wird auch durch die Abbildungen 6.13 und 6.11 bestätigt. Oft ließ sich eine stabilen Schichtung einem Kaltluftausbruch zuordnen, der mit hohen BrO-VMRs in Verbindung gebracht werden konnte. Kaltluftausbrüche sind von fallenden Temperaturen begleitet gewesen.

Zu der gemessenen UV-Strahlung, der direkten solaren Strahlung, der diffusen Strahlung und der gesamten kurzwelligen Strahlung, ließ sich keine Korrelation für alle Wetterlagen zur BrO-VMR der BrO-Events feststellen. Wie für die Berechnung der Korrelationen zu meteorologischen Parametern wurden nur Tage berücksichtigt, deren VMR für mindestens ein Viertel der Werte größer als 2.5 ppt ist. Ebenfalls wurden BrO-Events, zu denen schlechte Sichtverhältnisse vorlagen, von den Korrelationsrechnungen ausgeschlossen. Für das BrO-VMR zur UV-Strahlung wurde eine Korrelation von -0.05, zu direkter solarer Strahlung von 0.03, zur diffusen Strahlung von -0.29 und zur gesamten kurzwelligen Strahlung von 0.04 festgestellt. Alle Korrelationen sind nahezu gleich und sehr niedrig, sodass sich keine Präferenz des BrO-VMR zu einer bestimmten Strahlungsart erkennen lässt. Eine mögliche Erklärung für die niedrigen Korrelationen ist, dass die solare Strahlung ihr Maximum bei sehr niedrigen SZA, also eher kurzem Lichtweg durch die Atmosphäre, zeigt. Zu hohen SZA, also in den Morgenstunden bzw. Abendstunden, werden eher steigende bzw. fallende Strahlungswerte registriert.

Eine analoge Beobachtung ließ sich für die BrO-VMR nicht machen. Beispielsweise zeigen die meisten Tage eine positive Korrelation zum UV, aber die höchsten Werte der BrO-VMR konnten bei hohen SZA, also in den Morgen- und Abendstunden, gesehen werden [Pöhler et al., 2010, Stutz et al., 2011]. Die Beobachtung von Pöhler et al. [2010], Stutz et al. [2011] wird durch Abbildung 6.14 bestätigt. Es sind die vierthöchsten VMR-Werte der BrO-Events aus Tabelle 6.2 gezeigt. Ausgenommen wurden Tage, die durch schlechte Sichtverhältnisse beeinträchtigt waren.

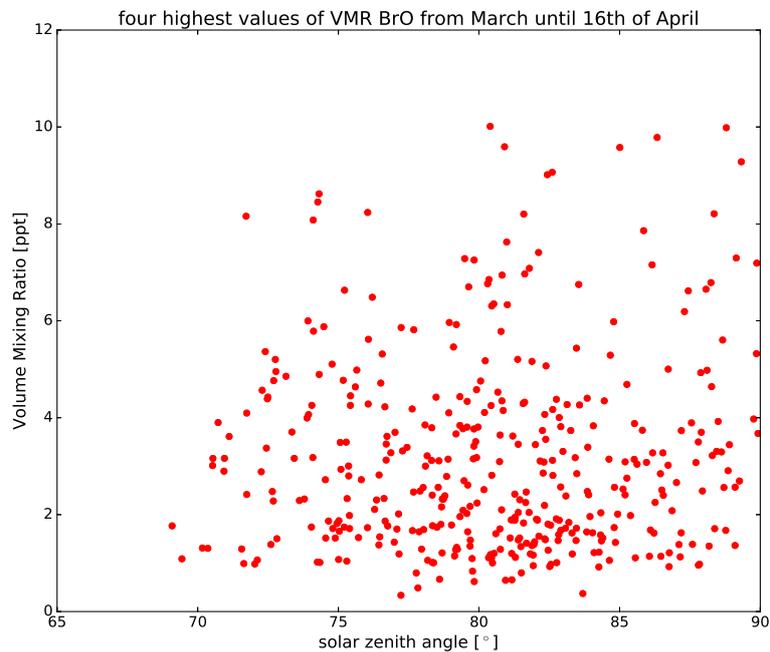


Abb. 6.14: Die vier höchsten VMR des BrO für Tage, die das in Tabelle 6.2 eingeführte O₄-Kriterium erfüllen. Diese sind über dem Sonnenzenitwinkel dargestellt. Auffällig sind die vielen BrO-Werte bei hohen Sonnenzenitwinkel. Es sind nur Tage bis zum Beginn des Polartages berücksichtigt worden.

Hohe BrO-VMRs konnten auch bei niedrigen SZA gesehen werden. Sie traten aber nicht allzu häufig auf (Abbildung 6.14). Die höchsten Strahlungswerte der solaren Strahlung korrespondieren demnach nicht mit den höchsten Werten der BrO-VMR. Werden bei der Korrelationsberechnung ebenfalls nur Strahlungsdaten und BrO-Events bis zum Beginn der Polartages berücksichtigt, ergeben sich ebenfalls nur sehr niedrige Korrelationen.

Ebenfalls konnte kein Zusammenhang zu steigenden Strahlungswerten der solaren Strahlung gesehen werden. So nimmt beispielsweise die UV-Strahlung von Anfang März bis Ende Mai von etwa 3 W/m² auf knapp unter 30 W/m² zu. Ein Zusammenhang zwischen den zunehmenden Irradianzen der solaren Strahlung und den BrO-Events bezüglich höherer VMRs im April oder im Mai als im März oder einer höheren Anzahl an BrO-Events im April oder Mai war nicht zu erkennen.

Solare Strahlung ist jedoch notwendig, um BrO beobachten zu können [Pratt et al., 2013]. Die Strahlungsarten wie die kurzwellige Streustrahlung, die gesamte kurzwellige Strahlung und die direkte Sonnenstrahlung eignen sich, um die Wolkenlage und Aerosolsituation und damit die Sichtverhältnisse zu beschreiben. Bei nahezu wolkenloser Lage zeigen alle vier Strahlungsarten einen parabelförmigen Verlauf, wobei um die Mittagszeit, also bei niedrigem SZA, die höchsten Energiewerte der Strahlung registriert werden. Jedoch herrschte an wenigen Tagen, die mit BrO-Events in Verbindung gebracht werden konnten, eine nahezu wolkenlose Situation. Die niedrige Korrelation zur direkten Sonnenstrahlung, lässt den Schluss zu, dass in sehr wenigen Fällen BrO-Events bei wolkenloser Lage beobachtet werden konnten und dass Wolken bei den BEEs nicht zu vernachlässigen sind. So erreicht die direkte Sonnenstrahlung bei wolkenloser Lage maximale Werte von rund 800 W/m² und die Streustrahlung ist mit 70 bis 80 W/m² entsprechend gering. Ist keine direkte Sonnenstrahlung vorhanden, ist die Streustrahlung maximal und prägt den Verlauf der UV-Strahlung und der gesamten kurzwelligen Strahlung. Für eine zukünftige, möglicherweise genauere, Analyse des bodennahen BrO wäre eine Verwendung der meteorologischen Daten und

Strahlungsdaten in BREAM angebracht. So könnten die Strahlungsdaten als Äquivalent zur O_4 -SC dienen oder es könnten Druck und Temperaturmessungen genutzt werden, um das bodennahe O_4 zu simulieren.

6.5.1. BrO-Event bei stabilen Schichtung

Um den Einfluss der Meteorologie bzw. einer stabilen und instabilen Wetterlage zu veranschaulichen, werden beispielhaft BrO-Events gezeigt, deren VMR mit einer stabilen und instabilen Schicht assoziiert werden konnte. Es werden neben der BrO-VMR Daten zur Windgeschwindigkeit, Windrichtung Temperatur, Druck und relativen Luftfeuchtigkeit gezeigt. Zur Visualisierung der Situation werden Satellitenbilder der Dundee Satellite Receiving Station verwendet, um Wolken und Wettersysteme zu detektieren. Es werden die Aufnahmen des Infrarotkanals 4 des Radiometers AVHRR verwendet, das Bord der NOAA-Satelliten und der MetOp-Satelliten befindet.

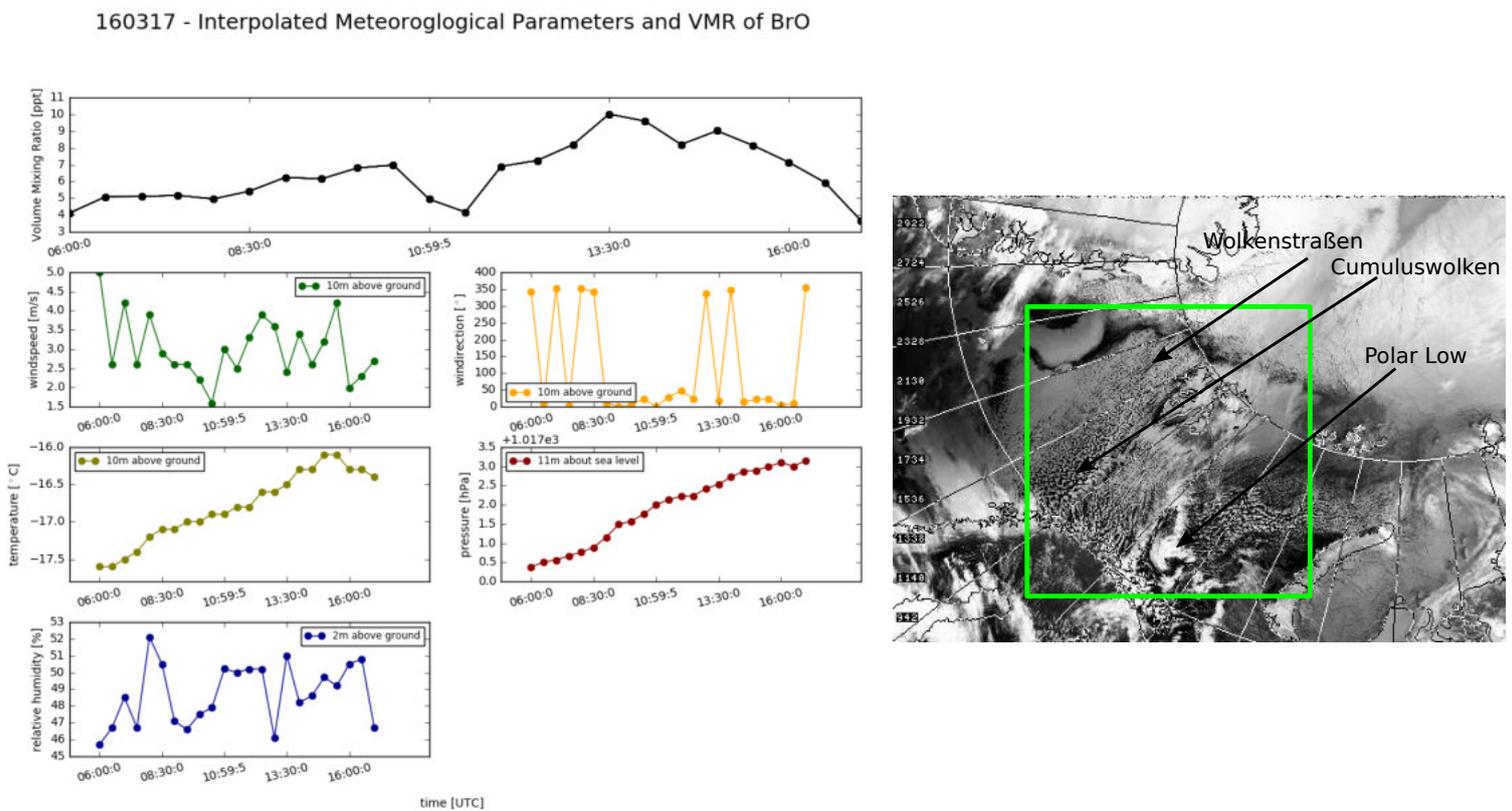


Abb. 6.15: BrO-VMR und zugehörige meteorologische Parameter Temperatur in °C, Windgeschwindigkeit in m/s, Windrichtung in °, Druck in hPa und relative Luftfeuchtigkeit in %. Die meteorologischen Daten wurden auf die Zeit der BrO-VMR interpoliert. Zur Definition der Windrichtung wird auf den Text zu Abbildung 6.11 verwiesen. Der Ausschnitt des Satellitenbilds stammt aus dem Infrarotkanal 4 des AVHRR-Sensors an Bord der NOAA-Satelliten für den 17.03.2016 um 9:55 (UT). Der Kaltluftstrom wird durch das grüne Rechteck beschrieben. Mit den Pfeilen wird auf Wolkenstrukturen hingewiesen, die sich innerhalb des Kaltluftstroms bilden können. Das Bild stammt von der "NERC Satellite Receiving Station, Dundee University, Scotland", Link:<http://www.sat.dundee.ac.uk/>

Am 17.03.2016 ist ein hohes VMR mit maximalen Werten um 8 ppt gegen 13:30 UT ermittelt worden. Es über die gezeigte Messzeit eine Zunahme der BrO-Werte zu sehen. Das Maximum der solaren Strahlung war bei etwa 11:00 UT. Die Position der Maxima stimmt damit zeitlich nicht

überein. Es lagen eher niedrige Windgeschwindigkeiten mit 3 bis 4 m/s vor und der Wind wehte vorwiegend aus nördlicher Richtung. Die Temperatur war über den Messzeitraum recht konstant und zeigte einen geringen Anstieg von etwa 1.4°C. Der Druck lag etwas über Standardniveau und zeigte eine geringe Zunahme von 3 hPa. Die relative Luftfeuchtigkeit war mit etwa 50% sehr niedrig. Das gezeigte BrO-Event spiegelt die Situation einer stabilen Schichtung mit sehr niedrigen Temperaturen, hohem Druck und niedrigen Windgeschwindigkeiten wieder, unter denen in Abbildung 6.13 eine erhöhte BrO-VMR gesehen werden konnte. Auf dem Satellitenbild vom selben Tag um 09:55 ist Wolkensituation zu sehen, die häufig mit einer stabilen Schichtung assoziiert werden konnte. Zu sehen ist ein so genannter Kaltluftausbruch (grünes Rechteck) [Brümmer and Pohlmann, 2000], welcher im vorliegenden Fall eine besonders hohe Ausdehnung von der Norwegischen Küste bis zur Meereiskante besitzt, die am selben Tag etwas nördlich von Spitzbergen lag. Dieser Kaltluftstrom wird durch so genannte Wolkenstraßen (*cloud streets*) [Liu et al., 2004] und Cumuluswolken, die in niedriger Höhe gebildet haben, dominiert. Wolkenstraßen entstehen, wenn kalte kontinentale Luftmassen von Land oder Meereis kommend auf den vergleichsweise warmes Meerwasser treffen. Zwischen Meerwasser und den Luftmassen des Kaltluftstroms kann ein Temperaturunterschied von rund -20 bis mehr als -30°C liegen [Tetzlaff et al., 2014]. Die durch den Temperaturgradienten hervorgerufene Konvektion sorgt für die Bildung von Cumuluswolken, die in nahezu paralleler Anordnung auf Satellitenaufnahmen zu sehen sind (Abbildung 6.15). Innerhalb eines solchen Kaltluftausbruchs können sich verschiedene Typen von Cumuluswolken wie Stratocumulus oder Cumulonimbus bilden. In wenigen Fällen können sich kleine Polar Lows bilden, das im vorliegenden Fall nur eine Lebensdauer von wenigen Stunden besaß. Auf einer späteren Aufnahme um 19:00 UT war es nicht mehr zu sehen.

Häufig ließ sich ein Kaltluftausbruch einem BrO-Event zuordnen. Zugleich konnten dem Kaltluftausbruch Eigenschaften einer stabilen Schichtung zugeordnet werden. Ein Kaltluftausbruch lässt sich auch nach Passieren eines Zyklons, genauer gesagt der Kaltfront, beobachten, da der Wind aus Richtung Nord, also vom Meereis, kam. Nach Passieren einer Kaltfront stabilisiert sich die Wetterlage, was sich anhand eines steigenden Druckes und einer fallenden Temperatur beobachten lässt. Eine beginnende Wolkenauflösung ist die Folge. In Kapitel 6.6 ist ein O₃-Sondenaufstieg gezeigt, der mit einem Kaltluftausbruch assoziiert werden konnte. Während des Aufstiegs der O₃-Sonde ließen sich in einer bodennahen Schicht sehr niedrige O₃-Konzentration feststellen.

6.5.2. BrO-Event bei einer instabilen Schichtung

Vom 27.05.2012 bis zum 31.05.2012 waren erhöhte VMR-Werte über Ny-Ålesund bestimmt worden. Hohe BrO-VMRs für Ende Mai sind recht ungewöhnlich. Für die Tage vom 27.05.2012 bis zum 29.05.2012 herrschten hohe mittlere Windgeschwindigkeiten bis zu 10 m/s und es konnte am 27.05.2012 und 28.05.2012 ein Druck um 985 hPA festgestellt werden. Die mittleren Temperaturen lagen knapp unter 0°C. Diese Beobachtungen sprechen für instabile Wetterlage, verursacht durch einen Zyklon, weswegen eine genauere Untersuchung der meteorologischen Daten und des BrO interessant ist.

120527 - Interpolated Meteorological Parameters and VMR of BrO

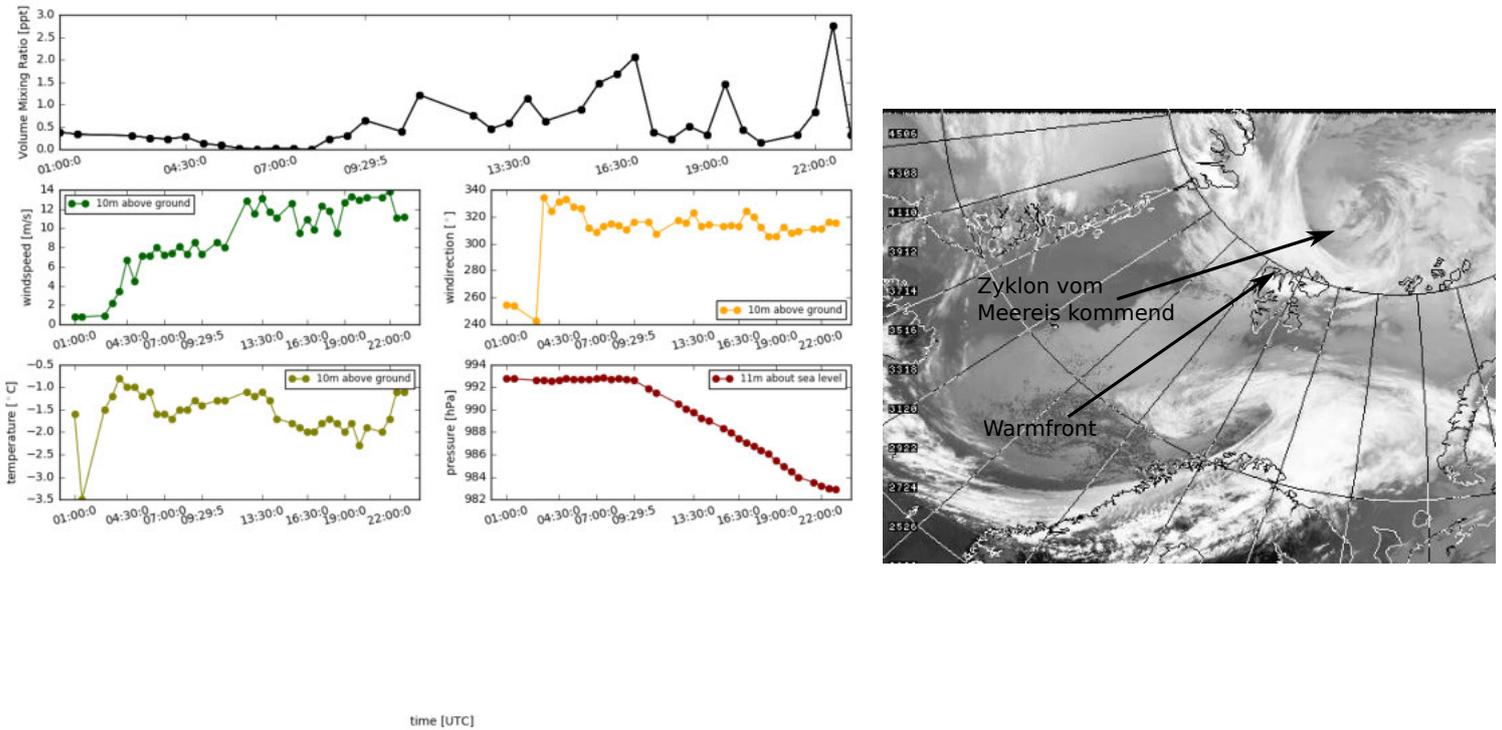


Abb. 6.16: BrO-VMR und zugehörige meteorologische Parameter Temperatur in °C, Windgeschwindigkeit in m/s, Windrichtung in °, Druck in hPa und relative Luftfeuchtigkeit in %. Die meteorologischen Daten wurden auf die Zeit der BrO-VMR interpoliert. Der Ausschnitt des Satellitenbilds stammt aus dem Infrarotkanal 4 des AVHRR-Sensors an Bord der NOAA-Satelliten für den 27.05.2012 um 17:22 UT. Auf den Zyklon, der vom Meereis kommend Spitzbergen trifft, wird mit einem Pfeil hingewiesen. Die ankommende Warmfront ist ebenfalls mit einem Pfeil markiert. Das Bild stammt von der "NERC Satellite Receiving Station, Dundee University, Scotland", Link:<http://www.sat.dundee.ac.uk/>

Auffällig ist, dass bis etwa 9:30 UT nahezu kein BrO vorhanden ist. Erst ab 9:30 UT sind erhöhte Werte der VMR erkennbar. In etwa zeitgleich steigen die Windgeschwindigkeiten von etwa 8 m/s auf mehr als 12 m/s an und der Druck fällt über die beobachtete Zeitspanne ab. Diese Änderung der Wetterlage kündigte sich schon gegen 3:00 UT an, als der Wind von Südwest auf Nordwest drehte und die Windgeschwindigkeit zunahm. Die Temperatur stieg erst nach Änderung der Windrichtung an. Diese Faktoren sprechen für das Eintreffen einer Warmfront, gefolgt vom Zyklon. In der Satellitenaufnahme ist der Zyklon, welcher Spitzbergen trifft, gut zu erkennen.

Am 28.05.2012 erreichte der Kopf der Zyklone Ny-Ålesund, was in etwa zwischen 0:00 und 4:00 UT geschah, da zur selben Zeit ein Druckminimum von etwa 982 hPa bis 984 hPa vorliegt. Bestätigen lässt sich dieses durch eine Satellitenbild um 4:12 UT (Abbildung A.5). Am 28.05.2012 ist über den ganzen Tag BrO registriert worden. Der Zyklon beginnt sich im weiteren Tagesverlauf aufzulösen bzw. weiterzuziehen, da über die Zeit der Messung steigende Druckwerte registriert wurden und eine Verringerung der Temperatur erst gegen 13:00 UT einsetzte. Zur selben Zeit konnten kurz steigende Windgeschwindigkeiten notiert werden. Der Wind änderte seine Richtung nur geringfügig von Nordwest auf Nord. Diese Faktoren sprechen für den Durchzug einer Kaltfront. Diese lässt sich zu einem späteren Zeitpunkt um 10:46 UT (Abbildung 6.17) noch erkennen. Auf späteren Aufnahmen gegen 17:11 UT (Abbildung A.5) ist der Zyklon kaum mehr zu erkennen. Möglich ist, dass sich der vom Meereis stammende Zyklon mit der Zyklone, die südlich von Spitzbergen lag

(Abbildung 6.16 und Abbildung 6.17) vereinigt hat. Ebenso war auf der Aufnahme um 17:11 UT zu sehen, dass nur eine Front dem abgeschwächten Zyklon vorausging. Es hat sich eine Okklusion gebildet. Eine Okklusion bildet sich, wenn die Kaltfront die Warmfront eingeholt hat. In der Abbildung 6.17 ist zu sehen, dass die Okklusion am Kopf der Zyklone schon begonnen hat. Hat die Okklusion das Ende der Warm- und Kaltfront erreicht, beginnt der Zyklon sich aufzulösen (Abbildung A.5).

120528 - Interpolated Meteorological Parameters and VMR of BrO

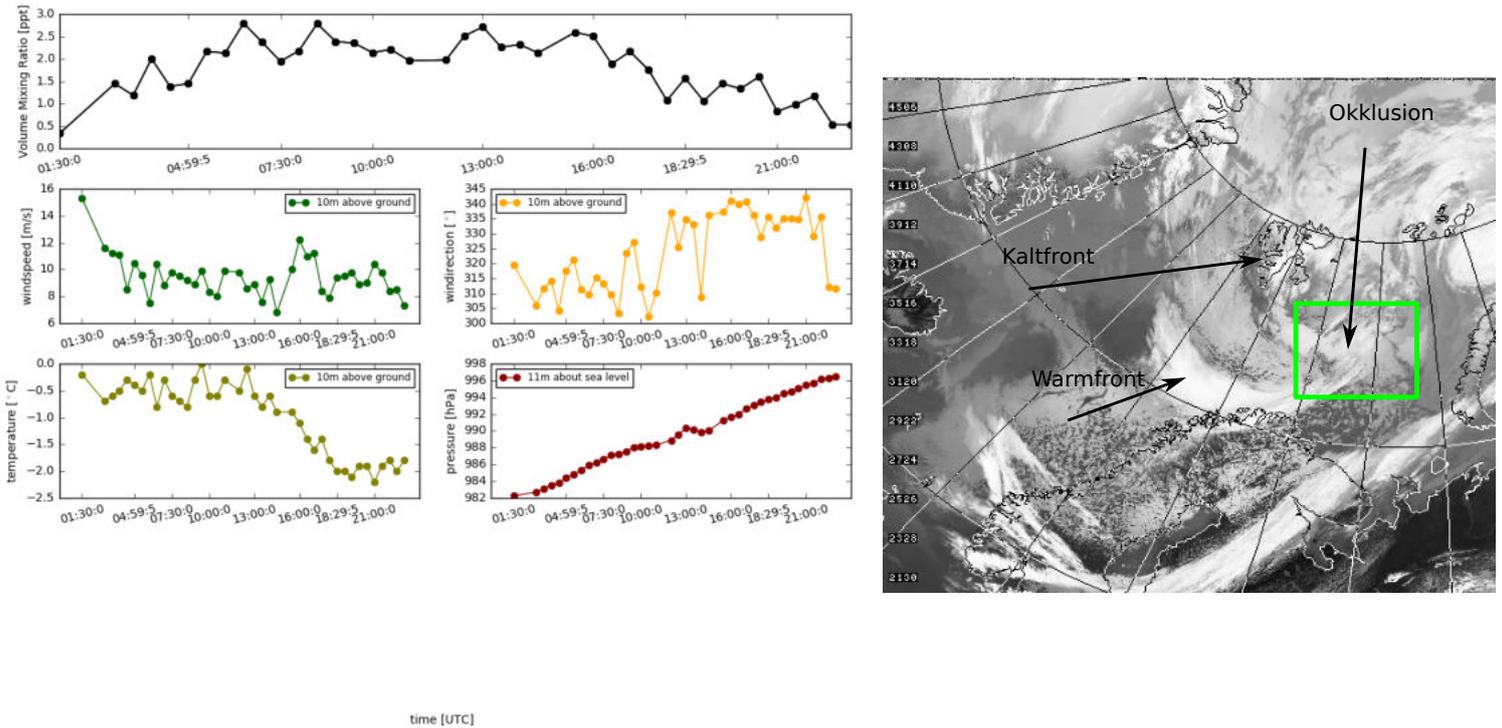


Abb. 6.17: Wie Abbildung 6.16, aber mit Ausschnitt einer Satellitenaufnahme vom 28.05.2012 um 10:46 UT. In dem Satellitenbild wird mittels Pfeilen auf die Position der Warm- und Kaltfront und auf die voranschreitende Okklusion hingewiesen, die zusätzlich durch ein grünes Rechteck hervorgehoben wird. Das Bild stammt von der "NERC Satellite Receiving Station, Dundee University, Scotland", Link:<http://www.sat.dundee.ac.uk/>

Am 29.05.2012 trat die erwartete Wetterverbesserung ein. Vor allem in den Abendstunden ist erhöhtes BrO von über 4.0 ppt zu sehen. Zur selben Zeit stabilisierten sich die Druckverhältnisse und die Temperatur zeigte einen abnehmenden Trend von etwa 0°C auf etwa -2.5°C. Die Windgeschwindigkeit hatte sich im Laufe des Tages von etwa 10 m/s auf 7 bis 8 m/s leicht verringert. Dieses Beobachtung lässt sich durch die abziehende Okklusion erklären. Der Abzug der Okklusion hatte ein Kaltluftausbruch zur Folge. Diese Situation dominierte noch in bis etwa in den Morgenstunden des 31.05.2012, an welchem noch bis etwa 7:00 UT BRO-Werte über 1.0 ppt zu sehen waren. Danach stieg die Temperatur auf etwa 3.0°C und es war kaum noch BrO auszumachen. Eine O₃-Sonde verzeichnete am selben Tag noch am Nachmittag gegen 14:24 UT desselben Tages bis etwa 200 m Höhe O₃-Abbau, obwohl die Temperaturen zur selben Zeit über 0°C lagen. Vermutlich ist der geringe O₃-Wert den Nachwirkungen der vergangenen Tage geschuldet.

Das BrO-Event vom 27.05.2012 und 28.05.2012 wird durch instabile Schichtung beschrieben. Interessant ist, dass erst ein BrO-SC und eine BrO-VMR registriert wurde, als sich die Warmfront

Ny-Ålesund näherte. Es spricht dafür, dass das BrO innerhalb der Wolken war. Auch nach dem Durchzug des Zyklons, also vor und nach der Kaltfront, ließ sich BrO beobachten. Inmitten des Zyklons war, also eher zu Beginn des 28.05.2012 (Abbildung 6.17), eher weniger BrO auszumachen. Anhand der geringen O_4 -SC am 27.05.2012 nach 10:00 lässt und den hohen Windgeschwindigkeiten lässt sich vermuten, dass Schneeverwirbelungen die Sicht eingeschränkt haben. Ein weiteres Indiz für eine geringe Sichtweite und eine hohe Partikelzahl in der Luft ist die gemessene direkte Sonnenstrahlung und die kurzweilige gestreute Strahlung. Ist kaum direkte kurzweilige Strahlung gemessen worden und die diffuse Streuung entsprechend hoch, lässt sich folgern, dass die Sichtweite extrem gering war und Licht durch Partikel in der Luft in alle Richtungen zerstreut wurde. Webcambilder eignen sich ebenfalls und bestätigen die getätigten Vermutungen. Durch die Schneeverwirbelungen ist auch kein Unterschied zwischen den BrO-SCs der unterschiedlichen Elevationswinkel auszumachen. Das BrO wird durch die starken Winde in horizontale und vertikale Richtung homogen verteilt. Generell ist für solche Events eine Rechnung mit der geometrischen Approximation und auch eine Verwendung von BREAM nicht angebracht, da durch die homogene Verteilung des BrO kein vertrauenswürdige Profil bestimmt werden kann. Statistische Ergebnisse wie die Korrelation könnten hierdurch verfälscht werden. Daher wird das in Tabelle 6.2 aufgeführte Kriterium verwendet, um derartige Events aus der Statistik auszuschließen. Daher ist es auch mitunter schwierig unter strengen Auswahlkriterien Events zu finden, die zur Korrelationsberechnung zur instabilen Wetterlage verwendet werden können.

Meist stabilisieren sich die Wetterverhältnisse schnell, so dass die gewohnten Strukturen der troposphärischen BrO-SC beobachtet werden können. Strukturen der BrO-SC wie am 27.05.2012 sind recht typisch für Events, für welche moderate bis hohe Windgeschwindigkeiten und dichte Bewölkung bzw. schlechte Sichtverhältnisse vorherrschen. Ähnliche Strukturen wie die beobachtete ließen sich auch an anderen Tagen identifizieren. Selbes geschah beispielsweise am 27.02.2007, 24.04.2007, 11.04.2009, 30.03.2010, 02.05.2012, 24.03.2014 und am 21.05.2014. Alle diese Tage haben gemein, dass sie hohe Windgeschwindigkeiten von etwa 10 m/s und mehr zeigen. Derartige hohe Windgeschwindigkeiten ließen sich mit dem Durchzug von Fronten oder Zyklonen erklären. Ist ein BrO-Event auf Schneeverwirbelungen zurückzuführen und mit MAX-DOAS kein Ergebnis zu erzielen, ist eine Betrachtung der VC des Satelliten ebenfalls hilfreich.

Zum Abschluss soll der in Abbildung 2.11 gezeigte Fall diskutiert werden, der ebenfalls eine instabile Schichtung beschreibt. Dafür wird zunächst die Wetterlage am vorherigen Tag analysiert. So fiel am 10.04.2009 über den ganzen Tag der Druck von 1010 hPa auf etwa 990 hPa. Der Druckverlust intensivierte sich ab 13:00 UT und die Windgeschwindigkeiten stiegen von 1 bis 2 m/s auf über 10 m/s, teilweise bis 13 m/s, fielen gegen Ende des Tages wieder auf 5 m/s ab. Die Temperatur stieg den ganzen Tag von etwa -12°C auf etwa -2°C . Der Wind drehte um etwa 13:00 von Südwest auf Ost. Später gegen gegen 1:00 UT dreht der Wind dann wieder auf Südwest und die Temperatur war danach mit etwa 0° nahezu konstant. Zuvor konnte gegen 23:00 UT plötzlicher Anstieg der Temperatur auf 1°C gesehen werden. Auf Satellitenbildern ließ sich erkennen, dass Ny-Ålesund am 10.04.2011 ab etwa 13:00 in der frühen Entstehungsphase des Zyklons lag, in welcher der Abstand von Warm- und Kaltfront noch recht groß ist. Daher dominierte zu dieser Zeit noch die Hauptwindrichtung. Mit fortschreitender Entwicklung des Zyklons begann die Krümmung der Fronten einzusetzen, sodass die Warmfront Ny-Ålesund erst am 11.04.2009 um 1:00 traf. Der nun entwickelte Zyklon lässt sich in Abbildung 6.19 erkennen.



Abb. 6.18: Videobild der Kamera des MAX-DOAS vom 27.05.2012 in Richtung Kongsfjord (Azimutwinkel=328° bzw. -32°, Elevationswinkel=0°)

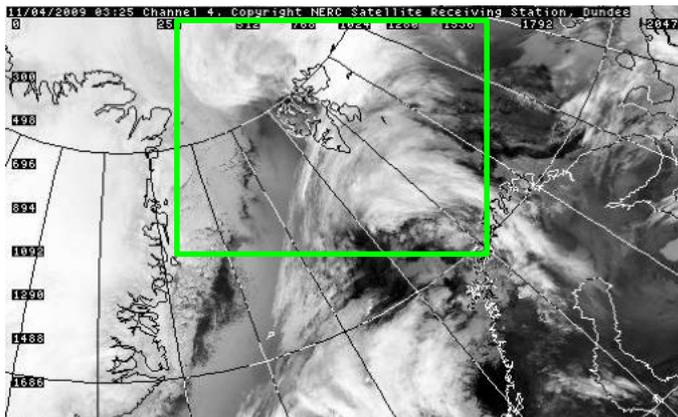


Abb. 6.19: Ausschnitt des Satellitenbildes des Infrarotkanals 4 des AVHRR-Sensors an Bord der NOAA-Satelliten für den 11.04.2009 um 03:25. Innerhalb des grünen Rechtecks befindet sich der Zyklon, der sich über Ny-Ålesund entwickelt hat. Das Bild stammt von der "NERC Satellite Receiving Station, Dundee University, Scotland", Link: (<http://www.sat.dundee.ac.uk/>)

Am 10.04.2009 konnte kein troposphärisches BrO in der SC ausgemacht werden. Aus Satellitenbildern konnte geschlossen werden, dass sich die Luftmassen aus Richtung Süd/Südwest näherten und vor bzw. über Ny-Ålesund die Zyklonbildung einsetzte. Die durch den Zyklon bewegten Luftmassen hatten keinen Kontakt zu BrO-Quellen, wodurch ein Transport von BrO nicht möglich war.

In der Abbildung 6.19 ist zu sehen, dass sich Ny-Ålesund bzw. der nordwestliche Teil von Spitzbergen zur Zeit der Satellitenaufnahme im Zentrum des Zyklons (grünes Rechteck) befand. Zwischen 2 und 4

Uhr lag das Auge des Zyklons über Ny-Ålesund. Dieses ist an den konstant niedrigen Druckwerten von etwa 988 hPa und Temperaturen um 0°C erkennbar. Gegen 8:00 UT ist eine Änderung der Windrichtung von Südwest auf Nordwest zu sehen. Kurz vor der Änderung der Windrichtung stiegen die Windgeschwindigkeiten nochmals auf 12 m/s an und blieben danach bis etwa 20:00 UT bei 8 m/s. Die Temperaturen zeigten bis etwa 4 Uhr konstante Werte und fielen ab etwa 8 Uhr. Der Druck stieg ab etwa 4 Uhr wieder an und erreichte gegen Tagesende Werte um 1000 hPa. Diese Anzeichen sprechen für eine durchziehende Kaltfront und eintreffende Kaltluft. Auf dem Satellitenbild (Abbildung 2.11) ist zu sehen, dass der Zyklon nach Nordosten gezogen ist und in Kontakt mit einer größeren Fläche Meereis kam. Erst nach bzw. kurz vor dem Durchzug der Kaltfront ist mit dem MAX-DOAS ein troposphärisches Signal in der BrO-SC zu erkennen, welches sich in

einer erhöhten VMR des BrO widerspiegelt. Zuvor zeigt die BrO-SC keine erhöhten Werte, was vermutlich an dem ungenügenden Kontakt der transportierten Luftmassen zum Meereis gelegen hat (Abbildung A.3). Im Unterschied zum 27.05.2012 kam die Luftströmung am 11.04.2009 aus Richtung Südwesten und nicht aus Richtung Nord, also vom Meereis. Daher ist am 11.04.2009 bei der Bildung des Zyklons keine erhöhte BrO-SC zu erkennen.

An den Folgetagen beruhigte sich die Wetterlage weitestgehend. Kaltluftströme (Abbildung 2.12 und Abbildung 2.13) dominierten die Satellitenbilder. Dieses macht sich in den meteorologischen Parametern sichtbar. Es herrschten Temperaturen zwischen -15°C und -16°C , der Wind wehte mit Geschwindigkeiten von 3 bis 6 m/s aus West/Nordwest und der Druck stieg nahezu kontinuierlich auf bis 1015 hPa an. Es stellte sich eine stabile Wetterlage ein.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die BrO-Events im wesentlichen zwei meteorologisch unterschiedlichen Wetterlagen zugeordnet werden konnten, einer stabilen und einer instabilen Wetterlage. Besonders hohe BrO-VMRs konnten unter niedrigen bis moderaten Windgeschwindigkeiten (2-7 m/s), moderat niedrigen bis sehr niedrigen Temperaturen (weniger als -15°C) und hohem atmosphärischen Druck (über 1010 hPa) beobachtet werden. Solche meteorologischen Eigenschaften konnten einer stabilen Schicht zugeordnet werden. Auf Satellitenbildern ließ sich eine stabile Schicht mit einem Kaltluftausbruch in Verbindung bringen. Die Luft in einem Kaltluftausbruch stammt vom Meereis, weswegen in der Regel sehr niedrige Temperaturen verzeichnet werden können. Ein Kaltluftstrom ließ sich anhand von Wolkenstraßen und Cumuluswolken erkennen. Korrelationsuntersuchungen zu niedrigen Windgeschwindigkeiten und hohem Druck, die mit einer stabilen Schicht assoziiert werden können, waren sehr gering. Einzig die Temperatur war etwas höher. Bei der Auswertung der Korrelation zu der stabilen Wetterlage konnte der Einfluss der Temperatur bestätigt werden. So ergab die Korrelation des BrO zur stabilen Wetterlage für die Temperatur einen Wert von -0.49. Hieraus ließ sich schließen, dass die Temperatur in einer stabilen Schicht für das BrO nicht unerheblich ist. Zu höheren Windgeschwindigkeiten ließ sich feststellen, dass die Werte in einer stabilen Schicht bei gleichen Temperaturen eher abnehmen.

Ebenfalls war es möglich hohe BrO-VMRs bei hohen Windgeschwindigkeiten (mehr als 9 m/s), moderat niedrigen und niedrigen Temperaturen (um -10°C und höher) und niedrigem Druck (unter 1000 hPa) zu beobachten. Solche meteorologischen Eigenschaften zeichnen eine instabile Schicht aus. Satellitenbilder zeigten Fronten und Zyklone, die mit dem Auftreten einer instabilen Schicht einhergingen. Besonders hohe BrO-Werte konnten in Regionen der Kalt- und Warmfront eines Zyklons entdeckt werden. Die hohen Windgeschwindigkeiten führten zu Schneeverwirbelungen, die für eine homogene Verteilung des BrO sorgten. Schneeverwirbelungen und die damit verbundene geringe Sicht ließen sich anhand der SC des O_4 , an Strahlungsdaten der BSRN-Station und auf Bildern der Videokamera des MAX-DOAS erkennen. Aufgrund der nahezu homogenen Verteilung des BrO bei Schneeverwirbelungen ist es nicht möglich mit BREAM ein vertrauenswürdiges Profil zu erzeugen. Die Korrelation zu hohen Windgeschwindigkeiten und niedrigem Druck waren mit 0.32 und -0.36 höher als die Korrelation zur Temperatur. Die Auswertung der Korrelation zu einer instabilen Wetterlage, zeigte für Windgeschwindigkeit (0.35) und Druck (-0.50) besonders hohe Werte. Da aber nur sehr wenige Tage das Kriterium der instabilen Schicht bei noch ausreichenden Sichtbedingungen erfüllten, standen nur sehr wenige BrO-VMRs für einen Vergleich zur Verfügung. Unter der Berücksichtigung weiterer BrO-Events, die mit instabilen Wetterlagen in Verbindung gebracht werden konnten, nimmt die Windgeschwindigkeit möglicherweise eine wichtige Rolle für das BrO ein, da nicht nur bei niedrigem Druck, sondern auch bei hohem Druck hohe Windgeschwindigkeiten erreicht werden konnten. Schneeaufwirbelungen ließen sich bei derartigen BrO-Events auf Videobildern sehen. Die Temperaturen waren eher niedrig. Ein weiteres Beispiel für eine solche Wetterlage wird in Kapitel 6.6 gegeben.

Bei höheren Temperaturen als -5° bzw. Temperaturen in der Nähe des Gefrierpunktes ließ sich auch bei höheren Windgeschwindigkeiten als 9 m/s kein BrO mehr ausmachen. Folglich sind Temperatur und Windgeschwindigkeit ausschlaggebende Parameter zur Steuerung des BrO.

Interessant ist es, die Anzahl der Tage mit einem Temperaturmittelwert unter -15°C für die Monate März bis Mai zu ermitteln. Ähnliches gilt für den Wert 0°C . So lässt sich die Temperaturänderung

in Ny-Ålesund beschreiben und damit ein Rückschluss auf eine mögliche Erwärmungstendenz geben. Die Ergebnisse werden der Übersicht halber in einer Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tabelle 6.4: Jahre mit zugehörigen Anzahl an Temperaturmittelwerten unter -15°C und über 0°C für die Monate März bis Mai.

Jahr	Tage mit einem Temperaturmittelwert unter -15°C	Tage mit einem Temperaturmittelwert über 0°C
2002	17	10
2003	23	7
2004	5	12
2005	16	9
2006	8	27
2007	5	8
2008	13	2
2009	27	11
2010	7	18
2011	15	14
2012	1	11
2013	14	10
2014	1	9
2015	2	14
2016	3	28

Generell ist erkennbar, dass in Jahren mit wenig Tagen unter -15°C mehr Tage eine Durchschnittstemperatur über 0°C aufwiesen. Bemerkenswert ist, dass in den Jahren nach 2010 nur wenige Tage eine Temperatur unter -15°C aufwiesen. So sind in 2016 nur maximal drei Tage mit einer Temperatur unter -15°C registriert worden. Hieraus die Schlussfolgerung einer Erwärmung der Arktis zu ziehen, sollte mit Bedacht gewählt werden, da nur lokale Messungen für einen begrenzten Zeitraum zur Verfügung stehen. Trotz allem sind diese Zahlen ungewöhnlich, weswegen eine zukünftige Beobachtung der arktischen Temperaturverhältnisse notwendig ist. Auffällig sind vor allem die Jahre 2006 und 2016, die 27 Tage bzw. 28 Tage lang eine Temperatur über 0°C zeigten. Aus den Temperaturdaten der BSRN-Station ließ sich für die Jahre 2006 und 2016 (Abbildung 6.11) erkennen, dass die Temperatur für ein Großteil der Tage des Monats Mai und April über 0°C war. In den genannten Zeitspannen konnten nur sehr wenige oder gar keine BrO-Events gefunden werden.

6.6. Vergleich mit O_3 -Sonden

In Ny-Ålesund werden nach Möglichkeit wöchentlich ein bis zwei Aufstiege von O_3 -Sonden realisiert (<https://www.awi.de/forschung/langzeit-beobachtung/atmosphaere/arktis-awipev/ozonsonden.html>). Die aus den Aufstiegen gewonnenen Daten über das O_3 werden an das Messnetzwerk NDACC übermittelt (<ftp://ftp.cpc.ncep.noaa.gov/ndacc/station/nyalsund/ames/o3sonde/>). Da troposphärische BrO-Events hauptsächlich in den Monaten März bis Mai auftreten, werden O_3 -Aufstiege von 2002 bis 2016 für die genannten Monate betrachtet. Zumeist werden die O_3 -Messungen gegen 12 Uhr gestartet. Aus bisherigen Studien wird ersichtlich (Kapitel 2.2.2, dass der O_3 -Abbau recht unterschiedliche vertikale Ausdehnungen besitzt. Aus den bisherigen Studien wurde geschlussfolgert, dass der O_3 -Abbau typischerweise bis etwa 1 km Höhe reicht. Diese Höhe wurde als Kriterium zur Identifikation von ODEs verwendet. Die vertikale Auflösung beträgt in den untersten 100 m etwa 25 m, in den untersten 1000 m etwas mehr als 30 m. Falls die O_3 -Konzentrationen innerhalb der 1000 m dicke Schicht kleiner als 0.035 ppm sind, wurde der O_3 -Abbau als ODE klassifiziert. Um bodennahen O_3 -Abbau bzw. bodennahe ODEs zu erfassen,

wurde dasselbe Kriterium nochmals angewendet für eine 300 m dicke Schicht. Normalerweise werden im Frühjahr O_3 -Konzentrationen über Ny-Ålesund zwischen 0.040 und 0.050 ppm gemessen. Ein weiteres Kriterium wurde eingeführt, um niedrige O_3 -Konzentrationen unter 0.035 ppm zwischen 1000 m und 2500 m zu erfassen. Ein solches Verhalten der O_3 -Konzentration konnte für wenige Sondaufstiege bestätigt werden.

Im Folgenden werden Ergebnisse einiger Sondaufstiege zusammen mit dem VMR und der SC des BrO für den jeweiligen Tag gezeigt. Ebenso wird eine Zeitreihe O_3 -Konzentrationen im untersten Kilometer und der VMR des BrO gezeigt. In einem Korrelationsplot wird das O_3 gegenüber dem BrO dargestellt. Für beide Plots werden Sondaufstiege der Monate März bis Mai der Jahre 2002 bis 2016 genutzt.

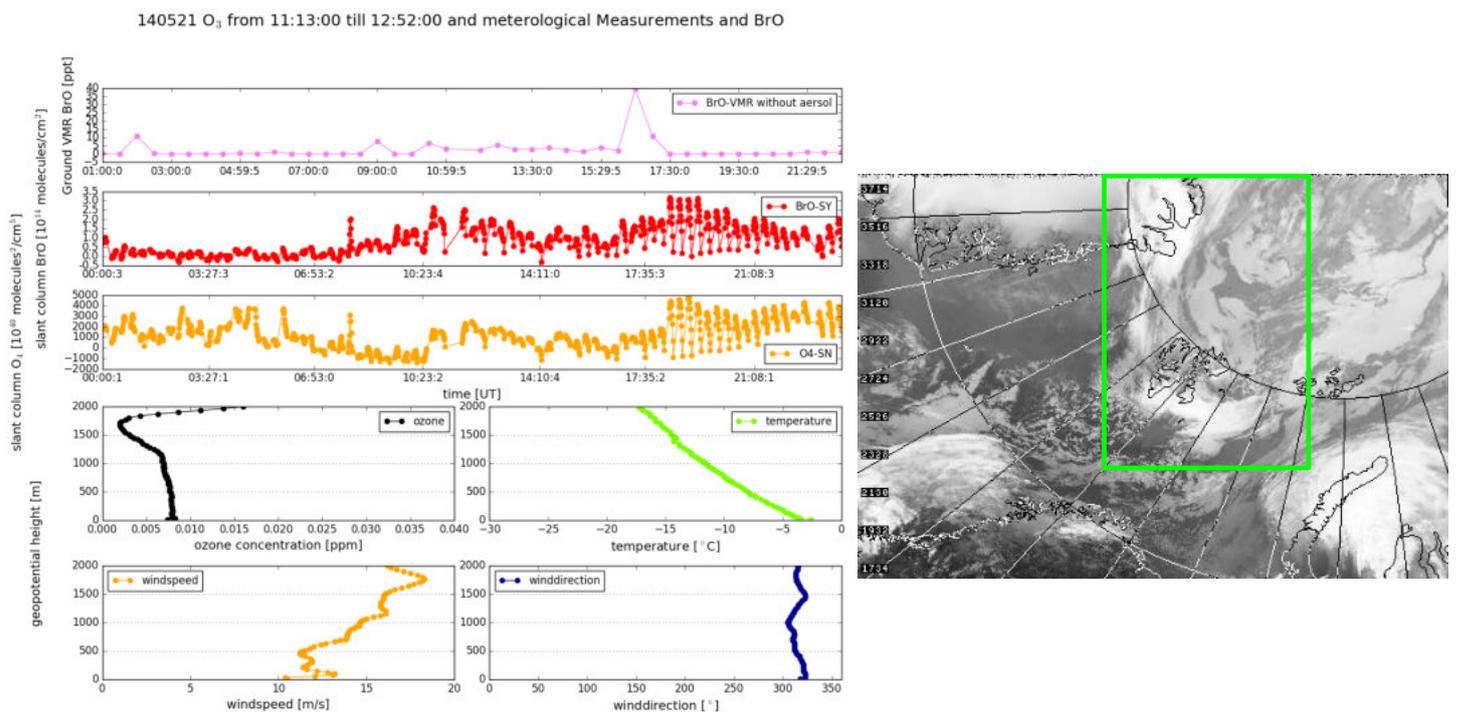


Abb. 6.20: Links: Gezeigt sind die BrO-VMR in ppt vom 21.05.2014. Dazu sind die SC des BrO und des O_4 jeweils in 10^{14} Moleküle/cm² bzw. in 10^{40} Moleküle²/cm⁵ angezeigt. Die O_3 -Konzentration ist in ppm, die Windgeschwindigkeit in m/s, die Windrichtung und die Temperatur in °C dargestellt. Die Daten der O_3 -Sonde wurden in Abhängigkeit von der geopotentiellen Höhe dargestellt. Die Sonde wurde um 11:13 (UT) gestartet. Rechts: Ausschnitt des Satellitenbildes des Infrarotkanals 4 des AVHRR-Sensors an Bord der NOAA-Satelliten für den 21.05.2014 um 09:54 UT. Das Wolkenband, das mit erhöhten BrO-Werten in Verbindung gebracht wurde, ist durch ein grünes Rechteck eingerahmt. Das Bild stammt von der "NERC Satellite Receiving Station, Dundee University, Scotland", Link: (<http://www.sat.dundee.ac.uk/>)

Es ist zu sehen, dass die O_4 -SC nahezu den gesamten Tag mit Werten unter $2000 \cdot 10^{40}$ Moleküle²/cm⁵ äußerst niedrig ist und kaum Unterschiede zwischen den einzelnen Blickrichtungen auszumachen sind, was für äußerst schlechte Sichtbedingungen spricht. Die SC des BrO zeigt zwischen 17:30 und 21:08 die typischen Merkmale eines troposphärischen BrO-Events. So ist eine hohe Amplitude, d.h. ein Unterschied zwischen den BrO-SC der jeweiligen Elevationswinkel auszumachen. Für dieselbe Zeitspanne weist die O_4 -SC Werte um $4000 \cdot 10^{40}$ Moleküle²/cm⁵ auf. So ist davon auszugehen, dass zwischen 17:30 und 21:08 etwas bessere Sichtverhältnisse herrschten.

Für restliche Zeit des Tages sind zwischen den verschiedenen Elevationswinkeln des MAX-DOAS keine Unterschiede auszumachen. Hierdurch lässt sich mit BREAM keine Aussage über das Profil des BrO fällen, d.h. die angegebenen Werte der VMR sind für eine Interpretation nicht zu verwenden. Die O₃-Werte liegen unter 0.010 ppm und nehmen im Falle des 21.05.2014 in der Vertikalen noch weiter ab. Der Aufstieg wurde durch hohe Windgeschwindigkeiten weit über 10 m/s begleitet. Die Temperaturen lagen bei etwa -5°C in Bodennähe. Die hohen Windgeschwindigkeiten können zu heftigen Schneeverwirbelungen geführt haben, wodurch die Sichtweite extrem abnahm und folgerichtig eine sehr niedrige O₄-SC mit Werten unter 2000·10⁴⁰ Moleküle²/cm⁵ erzeugte. Das BrO lässt sich demnach einer instabilen Wetterlage zuordnen. Durch die Schneeverwirbelungen war das BrO in der Höhe gleichmäßig verteilt, wodurch in allen Blickrichtungen eine hohe BrO-SC registriert wurde. Daher ist kein Unterschied zwischen den BrO-SC der einzelnen Elevationswinkel zu erkennen. Es lässt sich schlussfolgern, dass das BrO einer instabilen Wetterlage zuordnen ist, die mit Schneeverwirbelungen einherging. Unter der instabilen Schichtung ließ sich ein starker O₃-Abbau beobachten. Zur Erklärung des O₃-Abbaus am 21.05.2014 ist eine Betrachtung der Wolkensituation zur Zeit des Sondaufstiegs hilfreich (Abbildung 6.20).

So ist etwa am 21.05.2014, kurz vor dem Startzeitpunkt der Sonde, ein durchziehendes dichtes Wolkenband über Spitzbergen (Ny-Ålesund) (grünes Rechteck) zu sehen. Eine Beobachtung der Messdaten der BSRN-Station und der Satellitenbilder zeigte, dass sich die in Abbildung 6.20 gezeigte Wolkensituation schon am 20.05.2014 einstellte. So waren zum Eintreffen des Wolkenbandes am vorherigen Tag hohe Windgeschwindigkeiten und eine Änderung der Windrichtung von Südost auf Nordwest beobachtet worden. Temperatur und Druck blieben nahezu gleich, zeigten aber fallende Tendenz. Diese Faktoren sprechen für ein Eintreffen einer Front. Diese erreicht am 21.05.2014 zwischen 4:30 und 7:30 UT mit hohe Windgeschwindigkeiten um 14 m/s. Es stellte sich nur langsam eine Wetterbesserung ein. So stieg der Druck nach Erreichen des Druckminimums, das bei etwa 1008 hPa lag, wieder an, wobei sich die Temperaturen um 2 bis 3 °C verringerten (Abbildung 6.21). Mit dem Eintreffen der Front ist eine erhöhte BrO-SC zu sehen (Abbildung 6.20). Die schlechten Sichtbedingungen, die der instabilen Wetterlage zugeordnet werden, werden durch Aufnahmen der Videokamera des MAX-DOAS bestätigt. So war die Sicht durch Schneeverwirbelungen stark eingeschränkt (Abbildung 6.21). Erst in den Abendstunden nahm der Bewölkungsgrad kurzzeitig ab.

140521 - Interpolated Meteorological Parameters and VMR of BrO

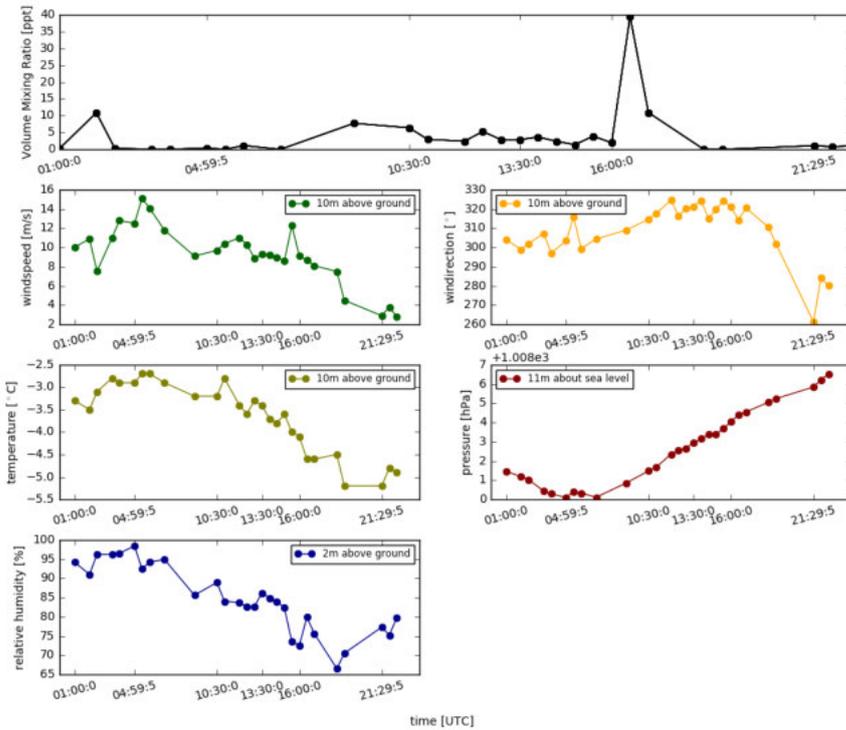


Abb. 6.21: BrO-VMR und zugehörige meteorologische Parameter Temperatur in °C, Windgeschwindigkeit in m/s, Windrichtung in °, Druck in hPa und relative Luftfeuchtigkeit in % für den 21.05.2014. Die meteorologischen Daten wurden auf die Zeit der BrO-VMR interpoliert. Die Videoaufnahme des MAX-DOAS stammt vom selben Tag um 04:56 bei einem Blick-Azimuthwinkel von 328° bzw. -32° und bei einem Elevationswinkel von 0°.

In vielen Fällen konnte ein O₃-Abbau beobachtet werden, dessen vertikale Ausdehnung in Bodennähe durch eine Inversionswetterlage begrenzt war. Die Inversionswetterlage verhindert weitestgehend eine Durchmischung mit darüber befindlichen wärmeren Luftmassen und ermöglicht eine vertikale Ausdehnung des O₃-Abbaus. Die Grenze Inversionsschicht lässt sich anhand einer Temperaturzunahme mit der Höhe erkennen. Änderungen der Windrichtung und Windgeschwindigkeit können ebenfalls an der Grenze der Inversionsschicht auftreten. Eine stabile Inversionswetterlage kann durch Luftströmungen, die hohe Windgeschwindigkeiten in vertikaler Richtung aufweisen (Fronten, Zyklone), beendet werden.

Die Höhe der Inversionsschicht ist jedoch sehr unterschiedlich, wodurch die vertikale Ausdehnung des O₃-Abbaus ebenfalls begrenzt ist. So kann der O₃-Abbau wie zuvor beschrieben bis zu 1500 m Höhe reichen, was bei der Betrachtung aller Tage mit zu der größtmöglich erreichbaren Höhe zählt. Die Inversionsschicht kann auch recht niedrig sein und nur etwa 500 m betragen. Sehr niedrige Inversionsschichten führten dazu, dass der O₃-Abbau bis etwa 300 m reichte. Auch wurden O₃-Profile ermittelt, die durch mehrere Inversionsschichten unterteilt waren. So nahm die O₃-Konzentration beispielsweise mit der Höhe kurzzeitig ab, blieb dann konstant und stieg abschließend wieder an. Innerhalb der Inversionsschicht waren die O₃-Konzentrationen in der Regel konstant. Derartige Situationen waren bei nahezu konstanter Windgeschwindigkeit und gleichbleibender Windrichtung zu beobachten.

In Abbildung 6.22 ist ein Sondenaufstieg und die dazugehörige BrO-VMR gezeigt, die mit einer ruhigen Wetterlage bzw. guten Sichtverhältnissen in Verbindung gebracht werden können.

Es lag eine stabile Schichtung vor. Die guten Sichtverhältnisse spiegeln sich in der großen Amplitude der O_4 -SC wieder. Zudem war die SC des BrO über den ganzen Tag recht hoch und gleichmäßig. Es konnte mit BREAM ein VMR zwischen 3.0 bis 3.5 ppt ermittelt, wobei morgens etwas höhere VMRs mit 4.5 ppt verzeichnet wurden. Ein Grund für die sehr hohen Werte am Morgen des 14.05.2014 lässt sich nicht durch eine besonders hohe BrO-SC oder durch ungewöhnliche Änderungen meteorologischer Parameter erklären.

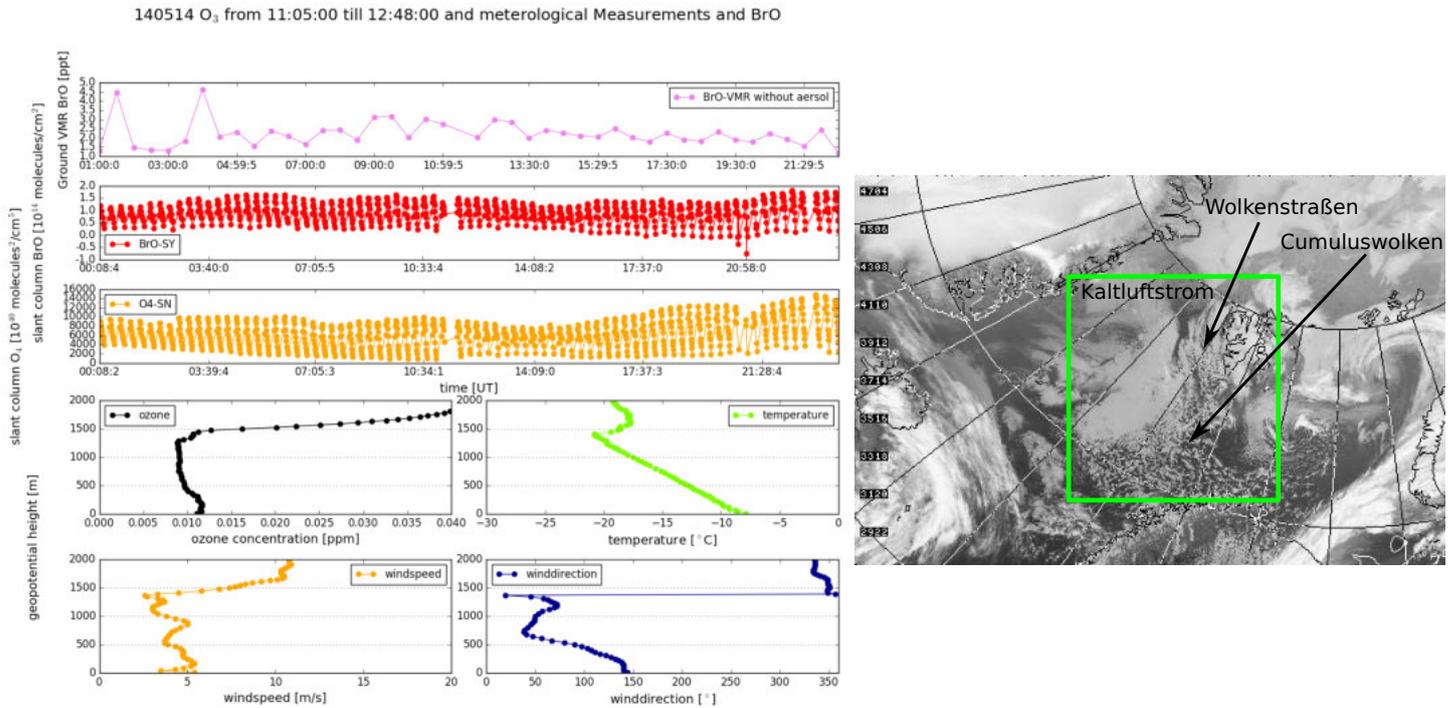


Abb. 6.22: Links: Wie Abbildung 6.20, aber für den 14.05.2014. Die Sonde wurde um 11:05 (UT) gestartet.

Rechts: Ausschnitt des Satellitenbildes des Infrarotkanals 4 des AVHRR-Sensors an Bord der NOAA-Satelliten für den 14.05.2014 um 11:10. Der erkennbare Kaltluftstrom ist durch ein grünes Rechteck hervorgehoben. Markante Wolkenstrukturen (Cumuluswolken, Wolkenstraßen) sind innerhalb des Kaltluftausbruchs zu sehen. Das Bild stammt von der "NERC Satellite Receiving Station, Dundee University, Scotland", Link:<http://www.sat.dundee.ac.uk/>

Am 14.05.2014 ist ein äußerst starker O_3 -Abbau zu sehen, welcher mit der Höhe auch nahezu konstant ist und ab 1500 m durch eine Inversion begrenzt wird. Zu sehen ist, dass unterhalb von 1500 m Höhe nahezu gleichmäßige Windgeschwindigkeiten von etwa 5 m/s herrschten und der Wind aus Südost/Nordost kam. Die stabile Schicht wird durch eine weitere Schicht höherer Temperatur abgrenzt, die eine höhere Windgeschwindigkeit und Wind aus nördlicher Richtung aufweist. An der Inversionsgrenze bei etwa 1500 m ist der erwartete O_3 -Anstieg zu sehen. In Abbildung 6.22 ist noch ein Satellitenbild der Wolkensituation gezeigt. Die Aufnahme stimmt in etwa mit der Startzeit der O_3 -Sonde überein. Es ist zu sehen, dass an Zeitpunkten der Aufnahme nahe Ny-Ålesund ein Kaltluftausbruch stattfand. Dieser Kaltluftstrom wird durch Wolkenstraßen und Cumuluswolken dominiert. Oft konnten beobachtete O_3 -Events einem Kaltluftausbruch ähnlich wie Abbildung 6.22 zugeordnet werden. Ein ausgedehnter Kaltluftausbruch war am 16.03.2016 und am 17.03.2016 zu sehen, der sich von der norwegischen Küste bis zur Meereiskante, welche sich kurz hinter Spitzbergen befand, erstreckte (Abbildung 6.15). So wurde auch am 16.03.2016 ein starker O_3 -Abbau beobachtet.

Es konnte festgestellt werden, dass O_3 -Abbau bei instabilen und stabilen Verhältnissen möglich ist, wobei ähnlich niedrige O_3 -Konzentrationen erzielt werden können. Zeitgleich konnten den Wetterverhältnissen hohe BrO-Werte zugeordnet werden. Niedrige O_3 -Werte können demnach durch erhöhte BrO-Werte erklärt werden. Um den Zusammenhang für eine größeren Zeitspanne zu überprüfen, werden die Mittelwerte der O_3 -Konzentrationen aller Sondenaufstiege der Monate März bis Mai der Jahre 2003 bis 2016 für den untersten Kilometer berechnet. Wie in Kapitel 6.2 erwähnt, standen für das Frühjahr 2002 keine O_4 -SCs im VIS zur Verfügung. Daher werden Sondenaufstiege aus dem Frühjahr 2002 nicht berücksichtigt.

Die Mittelwerte der O_3 -Konzentrationen werden mit dem Tagesmittelwert des BrO für die jeweiligen Tage verglichen. Für den Vergleich wurden Tage ausgeschlossen, an denen sich kein Profil mit BREAM oder mit der geometrischen Approximation bestimmen ließ. Daher wurden mittels des O_4 -Kriteriums Tage ausgeschlossen, an denen die Sichtverhältnisse äußerst schlecht waren, die Amplitude der O_4 -SC also geringer war als $2000 \cdot 10^{40} \text{ Moleküle}^2/\text{cm}^5$. In Abbildung 6.23 ist eine Zeitreihe des mittleren BrO und O_3 für die durchgeführten Sondenstarts gezeigt, die das O_4 -Kriterium erfüllen. In Abbildung 6.24 ist ein Korrelationsplot für dieselben Tage gezeigt. Hellgrün hervorgehoben sind Tage, die eine besonders niedrige O_3 -Konzentration zeigen. Es wurden Tagesmittelwerte gebildet, da die zeitliche Auflösung von der BrO-VMR und der O_3 -Daten sehr verschieden ist. So dauert ein O_3 -Aufstieg bis in 1000 m Höhe etwa 3 Minuten. Mit BREAM ist eine zeitliche Auflösung von 30 Minuten möglich. Selbst ein Scan mit dem MAX-DOAS von dem Elevationswinkel 0° bis zum Elevationswinkel 30° dauert 8 Minuten. In der Regel sind die O_3 -Konzentrationen am Tag jedoch relativ gleich, sodass eine Betrachtung der Tagesmittelwerte gerechtfertigt ist.

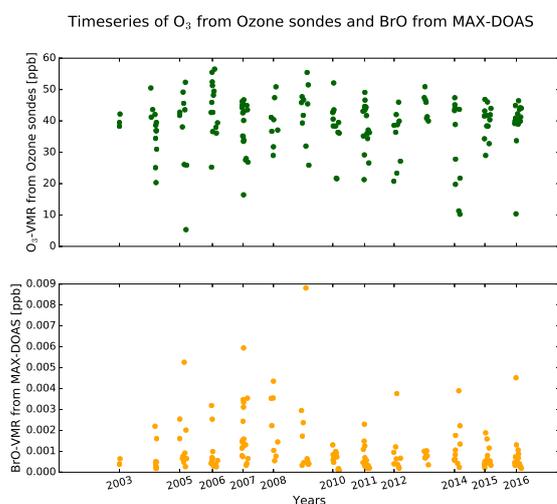


Abb. 6.23: Mittleres O_3 (obere Abbildung) und mittleres BrO in ppb (untere Abbildung) für die möglichen Sondenaufstiege der Monate März bis Mai für die Jahre 2003 bis 2016. Der Mittelwert des O_3 wurde für den untersten Kilometer bestimmt. Die VMR des BrO wurde mit BREAM und der geometrischen Approximation bestimmt. Tage mit schlechten Sichtverhältnissen, also einer Amplitude der O_4 -SC geringer als $2000 \cdot 10^{40} \text{ Moleküle}^2/\text{cm}^5$, wurden ausgeschlossen.

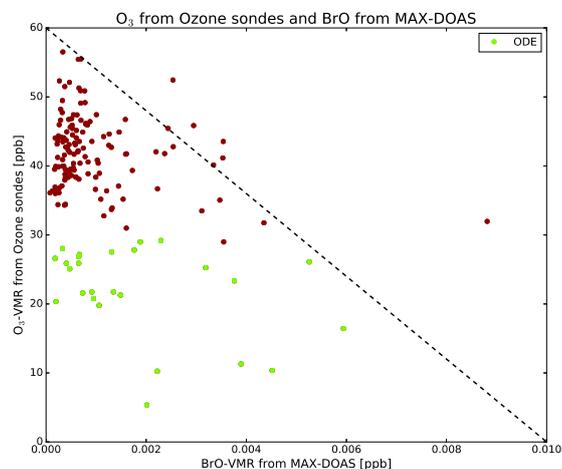


Abb. 6.24: Wie Abbildung 6.23. Aufgetragen ist nun das O_3 -VMR gegen das VMR des BrO. Zusätzlich sind Tage grün markiert worden, die unterhalb von einem Kilometer geringere O_3 -Konzentrationen als 28 ppb zeigen. Die (1:1)-Linie soll den idealen Fall einer negativen Korrelation von -1 zwischen dem O_3 und dem BrO dar.

In Abbildung 6.23 ist zu erkennen, dass in Regel die O_3 -VMR zwischen 40 und 50 ppb liegt. An wenigen Tagen wird eine VMR um 10 ppb registriert. Die meisten ODEs weisen eine VMR von etwa 20 bis 30 ppb auf. Pro Jahr wurden etwa 2 bis 3 Tage registriert, an denen weniger als 30 ppb vorlag. Im Frühjahr 2013 war hingegen gar kein Sondenaufstieg beobachtet worden, der eine Konzentration unterhalb von 30 ppb zeigte. Im Vergleich zeigt das BrO in der Regel für dieselben Tage meist niedrige VMRs unterhalb von 0.001 ppb. Jedoch sind auch VMRs zu beobachten gewesen, die mit 0.002 bis 0.004 ppb deutlich höher sind. Gleichwohl bedeutet ein erhöhtes BrO-VMR nicht eine niedrige O_3 -Konzentration. Die Anzahl der Tage mit besonders hohem BrO-VMR stimmen nicht immer mit der Anzahl an Tagen mit einer O_3 -Konzentration unter 30 ppb überein. Es muss bedacht werden, dass O_3 nicht nur durch BrO abgebaut wird, sondern auch durch andere chemische Verbindungen wie NO_x , HO_x und Cl_x beeinflusst wird. Möglich ist ebenfalls, dass die Schichtdicke des BrO in Bodennähe nicht mit des O_3 übereinstimmt. Es könnte eine Erklärung dafür sein, dass bei eher niedrigen BrO-VMRs um 0.002 ppb O_3 -Werte um 10 ppb festgestellt wurden. Der Korrelationsplot (Abbildung 6.24) des BrO mit dem O_3 zeigt deutlich, dass selbst bei einer BrO-VMR von 0.002 ppb ein O_3 -VMR von 10 ppb erreicht werden kann. Bestätigt wird die vorherige Beobachtung aus Abbildung 6.23. Die meisten Tage zeigen O_3 -Werte zwischen 40 und 50 ppb bei einem BrO-VMR, das geringer als 0.001 ppb ist.

Ungewöhnlich ist ein Tag bzw. Punkt in der Abbildung 6.24, der ein BrO-VMR von etwa 0.009 ppb aufweist, und einem O_3 -VMR von 30 ppb zugeordnet wurde. Der beschriebene Punkt ist dem 24.04.2009 zuzuordnen. Die Höhe der O_3 -armen Schicht war am 24.04.2009 mit etwa 300 m äußerst niedrig. Daher ist der erhöhte Wert bei einer Mittlung bis zu einer Höhe von 1000 m zu erklären. Für die gezeigte Zeitspanne ergibt sich eine Korrelation von -0.39. Wird eine Mittlung der O_3 nur bis etwa 500 m Höhe durchgeführt, ergibt sich einer Korrelation von -0.45. Werden bei der Analyse nur die Frühjahresmonate der Jahre 2010 bis 2016 berücksichtigt, ergibt sich bei einer Höhe von 1000 m eine Korrelation des BrO zum O_3 von -0.65. Eine Verringerung der Höhe auf 500 m hat nur geringe Auswirkungen. Eine negative Korrelation zwischen BrO und O_3 ist erwartet worden. Tage mit einer besonders niedrigen O_3 -VMR unter 0.028 können einer BrO-VMR zugeordnet werden, die über 0.002 ppb liegt (grüne Punkte in Abbildung 6.24).

Lagen die O_3 -Konzentrationen jedoch über 30 bzw. in der Nähe von 35 ppb, ist eine eindeutige Zuordnung zu erhöhten BrO-VMRs nicht möglich. Daher wird ein verschärftes Kriterium zur Klassifizierung der ODEs, ähnliches Kriterium wie in Bottenheim et al. [2002], verwendet. Alle O_3 -Events unterhalb von 15 ppb werden als totale ODEs, Events zwischen 15 und 28 ppb werden als partielle ODEs eingestuft. Der Hintergrund eines verschärften Kriteriums ist, dass in den Sommermonaten O_3 -Konzentrationen nahe 35 oder 30 ppb auftreten und keine Zuordnung zu einer halogen-dominierten O_3 -Chemie möglich ist.

In der Tabelle 6.5 werden nun alle partiellen und totalen ODEs aus der Abbildung 6.24 zusammengefasst. Es ist die Anzahl der ODEs notiert, die dem jeweiligen ODE-Typ zuzuordnen sind. Dazu wird die beiden ODE-Typen ein Mittelwert der Temperatur, der Windgeschwindigkeit, des O_3 -VMR und des BrO-VMR angegeben. ODEs, die schlechten Sichtverhältnissen zugeordnet wurden, wie etwa der 21.05.2014 (Abbildung 6.20, können mit erhöhten BrO-Werten in Verbindung gebracht werden. Die gemittelten Werte, die durch Berücksichtigung derartiger Fälle berechnet wurden, sind zusätzlich in Klammern notiert. Da während dieser Tage eher schlechte Sichtverhältnisse herrschten, wird kein mittleres BrO-VMR notiert.

Tabelle 6.5: Partielle und totale ODEs über Ny-Ålesund. Es ist die Anzahl der jeweiligen ODE-Typen notiert. ODEs mit einer O₃-VMR niedriger als 15 ppb im untersten Kilometer werden als totale, ODEs mit einer O₃-VMR zwischen 15 und 28 ppb im untersten Kilometer werden als partielle ODEs eingestuft. Dazu wird ein Mittelwert der Temperatur [°C], der Windgeschwindigkeit [m/s], des O₃-VMR [ppb] und des BrO-VMR [ppt] für alle partiellen ODEs bestimmt. Die meteorologischen Daten stammen aus Messungen der Radiosonde der O₃-Sonde. Analoges wird für die totalen ODEs durchgeführt. Tage mit schlechten Sichtverhältnissen, also einer Amplitude der O₄-SC geringer als $2000 \cdot 10^{40} \text{ Moleküle}^2/\text{cm}^5$, wurden für die Berechnung ausgeschlossen.

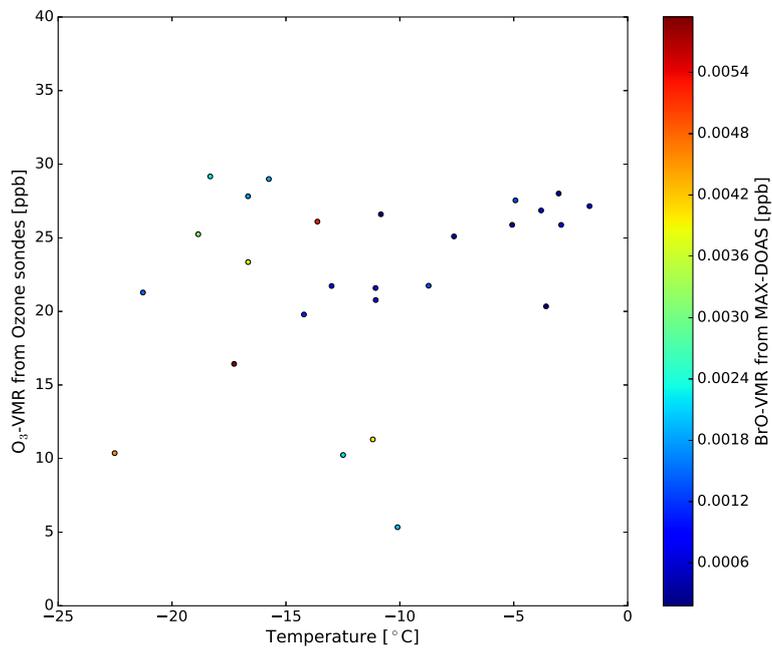
Die Zahlenwerte in den Klammern wurden ohne Berücksichtigung der Sichtverhältnisse am des O₃-Sondenaufstiegs berechnet. Daher wurden für die Werte in den Klammern keine BrO-VMRs bestimmt.

ODE	Anzahl	mittlere Windgeschwindigkeit	mittlere Temperatur	mittleres O ₃ -VMR	mittleres BrO-VMR
Partiell	20 (28)	4.0 (5.1)	-10.7 (-12.8)	25 (24)	1.2
total	5 (11)	4.7 (6.3)	-15.9 (-14.6)	13 (12)	3.5

Besonders niedrig waren die O₃-Konzentrationen an wenigen Tagen, dominiert haben partielle O₃-Events. Die Vielzahl an partiellen ODEs lässt sich durch die Entfernung zwischen Ny-Ålesund und den Ursprungsregionen der ODEs begründen. Beispielweise können durch abnehmende Konzentrationen des BrO in Abwesenheit von BrO-Quellen die niedrigen O₃-Werte, die möglicherweise über dem Meereis vorlagen, nicht aufrechterhalten werden. Es ist zu sehen, dass die mittleren Windgeschwindigkeiten für die totalen und die partiellen ODEs nahezu gleich sind. Die Temperatur der totalen ODEs ist etwa 2 bis 4°C geringer als die der partiellen ODEs. Für die totalen ODEs ließ sich bei geringer O₃-VMR ein höheres BrO-VMR feststellen. Insgesamt ist Anzahl an totalen und partiellen ODE unter 28 ppb jedoch gering, wenn beachtet wird, dass zwischen 2002 und 2016 305 O₃-Sonden gestartet wurden. Dies weist auf die Besonderheit der ODEs hin.

Um die meteorologische Situation zur Zeit des Sondenaufstiegs besser beschreiben zu können, wird das O₃ gegen die Temperatur und Windgeschwindigkeit aufgetragen. Die Daten zu Temperatur und Windgeschwindigkeit stammen aus den Messungen der Radiosonde, die an die O₃-Sonde gekoppelt ist. Es werden Mittelwerte bestimmt, wobei sich bei der Mittlung des O₃ und der meteorologischen Parameter auf den untersten Kilometer beschränkt wird. Dazu wird für jeden Sondenaufstieg der Tagesmittelwert des BrO gezeigt.

O₃ and temperature from Ozone sondes and BrO from MAX-DOAS



O₃ and windspeed from Ozone sondes and BrO from MAX-DOAS

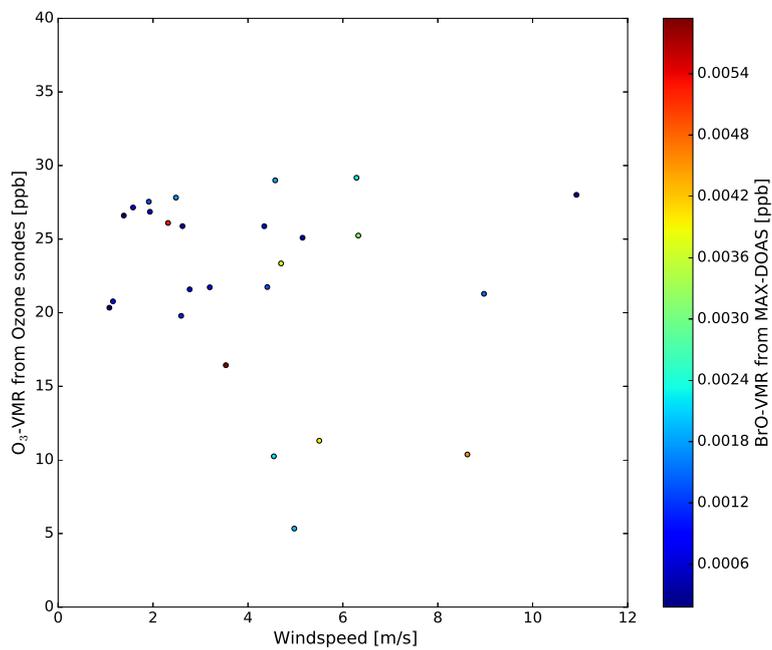


Abb. 6.25: X-Y-Abbildungen von O₃ in ppb mit Temperatur in °C (links) und mit Windgeschwindigkeit in m/s (rechts) zur Zeit des Sondenaufstiegs. Aufgetragen sind Mittelwerte der Temperatur, der Windgeschwindigkeit, der Temperatur und des O₃ für den untersten Kilometer. Das BrO entspricht dem Tagesmittelwert und wird in ppb angegeben.

In den Darstellungen zu 6.25 ist die zuvor schon festgestellte Dominanz der partiellen ODEs zu sehen. Ebenfalls ist zu sehen, dass die hohen BrO-Werte nicht mit den niedrigsten O₃ übereinstimmen. Es ist zu sehen, dass die O₃-Events in einem recht breiten Temperaturspektrum geschehen, wobei die niedrigsten Temperaturen nicht mit den niedrigsten O₃-Konzentrationen übereinstimmen. Auch bei Temperaturen um -10°C liegen niedrige O₃-Konzentrationen vor. Erst unter -10°C ließen sich totale ODEs feststellen, was den Tabellenwert der Temperatur aus Tabelle 6.5 bestätigt. Bei Temperaturen über -10° waren die BrO-VMRs der partiellen ODEs eher niedrig. Erst bei Temperaturen unter -15° konnten bei den partiellen ODEs höhere BrO-Werte gesehen werden. Die mittleren BrO-Werte waren dabei in etwa so hoch wie bei den totalen ODEs um -10°C. Bei Temperaturen unter -20°C und einem BrO-VMR von etwa 0.0042 ppb lässt sich ein totales ODE ausmachen, das etwa 10 ppb O₃ aufwies.

Die meisten der dargestellten ODEs wurden unter Windgeschwindigkeiten unter 8 m/s beobachtet. Niedrige O₃-Werte lassen sich sowohl unter niedrigen Windgeschwindigkeiten als auch bei Windgeschwindigkeiten über 8 m/s beobachten. Die totalen ODEs ließen sich Windgeschwindigkeiten zwischen 4 und 6 m/s zuordnen. Für dieselben Windgeschwindigkeiten ließen sich bei nahezu gleichen BrO-VMRs partielle ODEs finden. Die niedrigen Windgeschwindigkeiten können durch die Topographie geschuldet sein, die für eine Abschwächung der Winde sorgen kann. Die verschiedenen Schichtdicken des O₃ und des BrO können eine Erklärung für die Beobachtung eher hoher BrO-Werte zu hohen O₃-Werten sein. Um den Vergleich und die Ergebnisse zwischen O₃ und BrO zu bestätigen, sind weitere Messungen nötig. Die Häufigkeit der Sondaufstiege in den Frühjahresmonaten zu erhöhen, ist eine weitere Option, um mehr Tage vergleichen zu können.

Insgesamt lässt sich sagen, dass den meisten ODEs Tage mit erhöhten troposphärischen BrO zugeordnet werden konnte. Die meisten ODEs, die in Ny-Ålesund registriert wurden, waren partielle ODEs. An wenigen Tagen wurden niedrige O₃-Werte bis 15 ppb festgestellt. Eine Inversionswetterlage ist ein markantes Zeichen des O₃-Abbaus, welche unterschiedliche Ausdehnungen besitzt und die Höhe des troposphärischen O₃-Abbaus begrenzt. Der O₃-Abbau kann nicht nur oberflächennah geschehen, sondern auch Höhen von bis zu 1500 m erreichen. Typischerweise wurde O₃-arme Luft unterhalb von 1 km beobachtet. Beim Betrachten der Topographie von Spitzbergen, bzw. von der Umgebung von Ny-Ålesund, fällt auf, dass das umgebende Gebirge Höhen von etwa 1 km erreicht. Daher ist es gut möglich, dass die Berge eine Art "Schild" bilden, wodurch ein Aufheben der Inversion durch Abschirmung von Luftmassen aus der Umgebung verhindert wird. O₃-Abbau ließ sich im unter einer stabilen und einer instabilen Wetterlage beobachten. Während stabiler Wetterlagen konnte der O₃-Abbau auf Kaltluftausbrüche zurückgeführt werden. Bei einer instabilen Wetterlage ließ sich der O₃-Abbau eintreffenden Fronten und Zyklonen zuordnen. Der Zusammenhang zwischen stabilen und instabilen Wetterlagen und BrO wurde in Kapitel 6.5 beschrieben. Es konnte zwischen dem O₃-VMR und dem BrO-VMR eine Korrelation von -0.39 festgestellt werden. Für die Jahre 2010 bis 2016 betrug die Korrelation -0.65. Demnach ist es möglich, dass das BrO in den troposphärischen O₃-Abbau der Arktis involviert ist.

6.7. Trajektorien und Meereis

Zuletzt soll untersucht werden, woher die Luftmassen stammen, die Ny-Ålesund während eines BrO-Events oder einer ODE erreicht haben. In den vorherigen Kapiteln wurde herausgearbeitet, dass bei stabilen Wetterlagen BrO-Events mit Kaltluftausbrüchen in Verbindung gebracht werden konnten.

Kaltluftströme lassen sich anhand bestimmter Wolkentypen wie Wolkenstraßen und Cumuluswolken erkennen. Derartige Strukturen bilden sich, wenn kalte kontinentale Luft, beispielsweise vom Meereis kommend, auf das deutlich wärmere Meerwasser trifft. So ließ sich schlussfolgern, dass die BrO-reichen Luftmassen in Kaltluftströmen aus Richtung des Meereis stammten. Um die BrO-reichen Luftmassen genauer zeitlich und räumlich zurückzuverfolgen und Ursprungsregionen des BrO herauszufinden, werden Rückwärtstrajektorien der Luftmassen von BrO-Events erstellt. Als Ursprungsregionen wurden Gebiete definiert, in denen die erstellten Trajektorien erstmals unterhalb von 500 m Höhe lagen und über Meereis waren. In Kapitel 2.2.2 haben Studien gezeigt, dass

BrO in Regionen entsteht, die von Meereis, vor allem einjährigem, salzhaltigem Meereis, bedeckt sind. Um einen Eindruck über Meereiskonzentration in etwaigen Ursprungsregionen und über die Meereiskonzentration entlang der Trajektorie zu gewinnen, werden Meereisdaten des Satelliteninstruments AMSR-E/2 verwendet.

Einjähriges, saisonales Meereis bildet sich während der Polarnacht und beginnt gegebenenfalls mit dem Beginn des Polartages zu schmelzen. Meist ist es im Sommer nicht mehr vorhanden. Übersteht das Meereis die Schmelzsaison, kann das im letzten Herbst gebildete Meereis an Dicke zunehmen. Daher unterscheiden sich einjähriges und mehrjähriges Meereis auch hinsichtlich ihrer Dicke. So ist es möglich, mittels Daten zur Meereisdicke Regionen von einjährigem Meereis und damit potentiellen BrO-Quellen ausfindig zu machen. Daten zur Meereisdicke werden vom Satelliteninstrument SMOS genutzt.

Die Trajektorien wurden für zufällig ausgewählte BrO-Events zwischen 2010 und 2016 erstellt. Es wurden für 31 BrO-Events Trajektorien berechnet. Dabei wurden die Trajektorien zu unterschiedlichen Zeitpunkten gestartet, um mögliche Richtungsänderungen der Trajektorien zu erfassen. Insgesamt wurden 92 Trajektorien berechnet. BrO-Events zwischen 2010 und 2016 wurden bevorzugt, da nur für den genannten Zeitraum Daten zur Meereisdicke vorhanden sind. Die Trajektorien wurden mit dem Webinterface des Modells HYSPLIT [Stein et al., 2015, Rolph, 2016] berechnet. Es werden auf Basis archivierter meteorologischer Daten Bewegungen der Luftmassen über 5 Tage zurückverfolgt, um deren Ursprungsregion zu bestimmen und herausfinden, wo die Trajektorien Meereis kreuzten. In Webinterface von HYSPLIT ließen sich drei Starthöhen eingeben. Gestartet wurden die Trajektorien in 500 m, 1000 m und 1500 m Höhe über Ny-Ålesund und an zwei weiteren Standorten in der Umgebung von Ny-Ålesund. Meteorologische Daten entstammen dem Modell GDAS1 (Global Data Assimilation System) (<http://ready.arl.noaa.gov/gdas1.php>). Das maßgebliche Ziel war, sich einen Überblick über die möglichen Ursprungsregionen und die Meereisbedingungen zu verschaffen.

Bei der Betrachtung aller Trajektorien ließ sich feststellen, dass mehrere Ursprungsregionen für die Luftmassen existieren können. Darunter sind die Queen Elizabeth Islands (Victoria Island, Ellesmere Island) und die Baffin Bay. Auf östlicher Seite dominieren die Kara-See und die Laptev-See. Die Barent-See tritt nicht allzu häufig als Ursprungsregion auf. Diese Beobachtung lässt sich durch geringere Meereiskonzentrationen im Vergleich zu den anderen Regionen begründen. Alle anderen Regionen zeigten im Laufe der Monate schnell abnehmende Meereiskonzentrationen und geringe Meereisdicken, was auf ausgedehnte Flächen einjährigem Meereis schließen lässt. Eine Begutachtung der Meereisdaten in den Sommermonaten zeigte, dass die genannten Gebiete zum großen Teil eisfrei waren.

Die Trajektorien verliefen über Meereis meist in einer geordneten geradlinigen Struktur und zeigten wenig Überschneidungen zu Trajektorien in anderen Höhen. Die Trajektorien bleiben durchweg in einer eher niedrigen Höhe unter 1500 m. Solche Strukturen der Trajektorien werden eher durch stabile Wetterlagen, beispielsweise durch Hochdruckgebiete, verursacht.

Manchmal waren eher spiralförmige Strukturen in den Trajektorien erkennbar. Solche Beobachtungen waren lokal und nicht für alle Startzeiten am Tag eines BrO-Events beobachtbar. Innerhalb der spiralförmigen Strukturen sind Überschneidungen der Trajektorien erkennbar. Spiralförmige Trajektorien entstehen, falls Zyklone, also instabile Wetterlagen, den Weg der Luftmassen kreuzen. Die Trajektorien konnten innerhalb solcher spiralförmigen Strukturen Höhen über 2000 m erreichen. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass die Luftmassen, die BrO transportiert haben, sowohl stabilen Schichtungen mit einer niedrigen Grenzschichthöhe als auch instabilen Schichtungen mit einer hohen Grenzschichthöhe unterlagen.

Im Folgenden werden beispielhaft Trajektorien vom 06.04.2013 und vom 24.03.2013 gezeigt. An den gezeigten Tagen ließ sich um Ny-Ålesund ein ausgedehnter Kaltluftstrom beobachten. Mittels der Trajektorien soll überprüft werden, ob die Luftmassen, die Ny-Ålesund während der Kaltluftströme erreicht haben, aus Richtung Meereis kamen. Die Trajektorien werden auf Karten der Meereiskonzentration und der Meereisdicke dargestellt. Als Startpunkte der Trajektorien wurden die Punkte (78.92°N, 11.93°E), (77.92°N, 10.92°E) und (79.92°N, 12.93°E) gewählt.

Die Daten zur Meereisdicke entstammen der aktuellen Version 3.1 des Meereisdickenretrievals [Tian-Kunze et al., 2016]. Bei der Analyse der Meereisdicken wurden Werte mit einer Unsicherheit größer als 1 m oder mit einem Verhältnis von berechneter zu maximal möglicher Meereisdicke nahe 100% aussortiert (<http://icdc.cen.uni-hamburg.de/daten/cryosphere/13c-smos-sit.html>). Oberhalb von 1 m Meereisdicke sind die Unsicherheiten zu groß, um verlässliche Ergebnisse auszugeben. Meereisdicken, speziell von dünnem Meereis, können nur in der Gefriersaison, also von Oktober bis April, zuverlässig bestimmt werden, da wegen der im Frühjahr zunehmenden Eisschmelze dünnes von dickerem Meereis nicht mehr zu unterscheiden ist. Schmelztümpel, die während des arktischen Sommers hauptsächlich auf einjährigem Meereis entstehen [Rösel et al., 2012], können die Emissionseigenschaften des Eises verändern und die Differenzierung von dünnem und dickem Meereis ebenfalls erschweren. An den Meereiskanten ist häufig dünnes Meereis zu sehen (Abbildung 6.26 und Abbildung 6.28). Solche Randeffekte können, bedingt durch die geringe Auflösung von SMOS im L-Band, durch den "Smearing Effekt" verursacht sein (http://data.meereisportal.de/gallery/index_new.php). Daher können nur Gebiete mit einem hohen Anteil an dünnem Meereis für vertrauenswürdig erachtet werden.

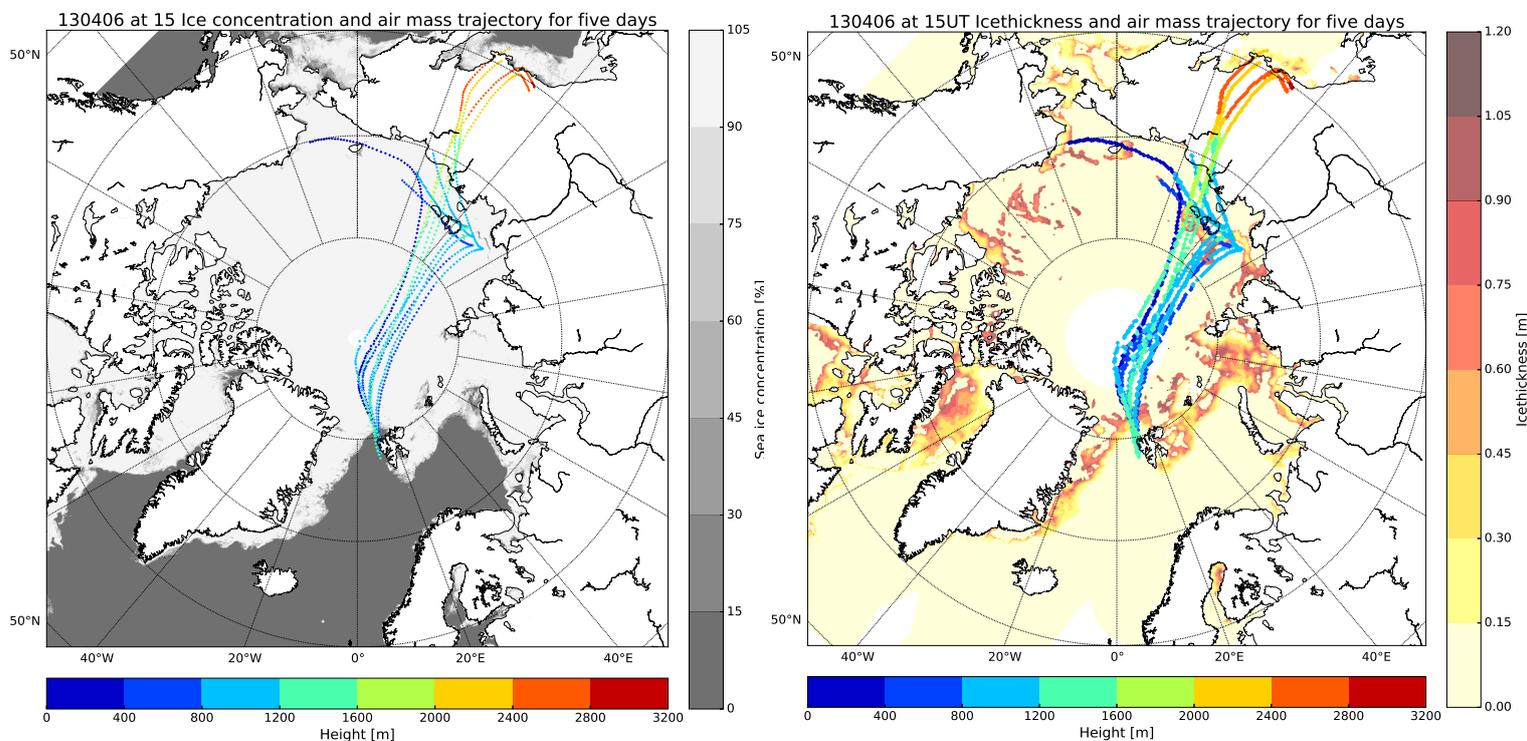


Abb. 6.26: Von HYSPLIT berechnete Rückwärtstrajektorien der Luftmassen vom 06.04.2013 über einen Zeitraum von 120 h. Gestartet wurden die Rückwärtstrajektorien um 15:00 UT von den Startpunkten (78.92°N, 11.93°E), (77.92°N, 10.92°E) und (79.92°N, 12.93°E). Die Trajektorien wurden in den Höhen 500, 1000 und 1500 m gestartet. Zur Berechnung der Trajektorien wurde die GDAS1-Meteorologie (*Global Data Assimilation System*, <http://ready.arl.noaa.gov/gdas1.php>) verwendet. Die Trajektorien wurden auf die Karten zur Meereisdicke (https://icdc.cen.uni-hamburg.de/thredds/catalog/ftp/thredds/smos_sea_ice_thickness/catalog.html) und Meereiskonzentration (<https://seaice.uni-bremen.de/data/>) aufgetragen. Die Meereiskonzentration ist in einer Auflösung von 3.125 km dargestellt und ist in % angegeben, die Meereisdicke steht in der Auflösung 12.5 km zur Verfügung und ist in der Einheit m gegeben. Weiße und beige Flächen, die auf der Karte zur Meereisdicke zu sehen sind, entsprechen Pixeln, für die keine Meereisdicke angegeben werden kann. Die Landflächen sind durch ihre Konturen hervorgehoben.

Es ist zu sehen, dass über dem Meereis alle Trajektorien auf nahezu gleicher Höhe verblieben

und recht geradlinig in dieselbe Richtung führten. Vor allem die Trajektorien, die bei 500 m und 1000 m gestartet wurden, blieben auf dem Level der Starthöhen. Ebenfalls streiften alle Trajektorien das Gebiet der Laptev-See und insbesondere Regionen mit einer Meereisdicke von 30 bis etwa 70 cm. In der Darstellung zur Meereiskonzentration ist zu sehen, dass die Meereisdecke in der gesamten Region der Laptev-See geschlossen war. Die Trajektorien führten bis zum Erreichen der Laptev-See fast nur über geschlossene Meereisflächen. Am 06.04.2013 wurden mit 3 bis 5 ppt am gesamten Tag recht hohe BrO-Werte bestimmt (Abbildung 6.27). Es lagen moderate Windgeschwindigkeiten von 5 bis 7 m/s vor. Die Temperatur lag bei etwa -12.5°C . Der Druck war recht hoch und zeigt fallende Werte von 1026 hPa auf 1016 hPa an. Interessant ist, dass am selben Tag eine Windrichtungsänderung von Südost auf Nord geschah. Sowohl aus Südost als auch Nordost wurden nahezu gleich hohe BrO-Werte registriert. Interessant ist, dass die Feuchtigkeitswerte sehr niedrig waren. Betrachtet man das Satellitenbild der Wolkenformationen um 18:24 ist zu sehen, dass kaum Wolken über dem Eis zu sehen sind und ein Kaltluftstrom Spitzbergen traf. Druckdaten des NCEP/NCAR Reanalysis 1 Projekts [Kalnay et al., 1996] zeigten über der Zentralarktis hohe Druckwerte auf Meereshöhe an. Es konnten um 1030 hPa festgestellt werden. Diese Beobachtung lässt auf ein ausgeprägtes Hochdruckgebiet schließen, dass zur Wolkenauflösung über Zentralarktis beigetragen hat. Es lässt sich schlussfolgern, dass am 06.04.2013 eine stabile Wetterlage über Spitzbergen herrschte, die durch ein ausgeprägtes Hochdruckgebiet über der zentralen Arktis verursacht wurde.

130406 - Interpolated Meteorological Parameters and VMR of BrO

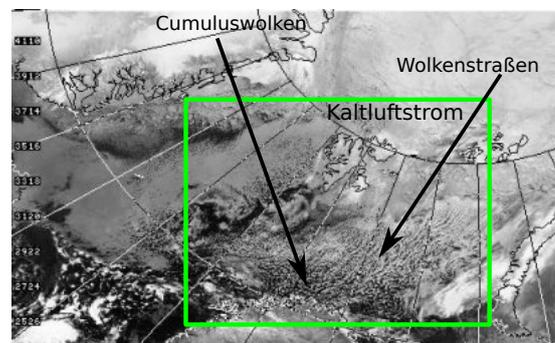
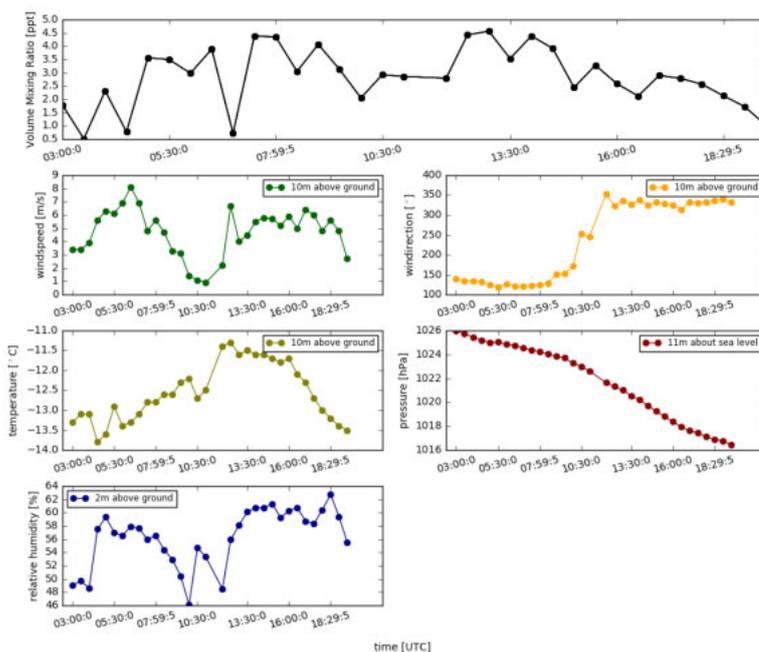


Abb. 6.27: BrO-VMR und zugehörige meteorologische Parameter Temperatur in $^{\circ}\text{C}$, Windgeschwindigkeit in m/s, Windrichtung in $^{\circ}$, Druck in hPa und relative Luftfeuchtigkeit in %. Die meteorologischen Daten wurden auf die Zeit der BrO-VMR interpoliert. Der Ausschnitt des Satellitenbilds stammt aus dem Infrarotkanal 4 des AVHRR-Sensors an Bord der NOAA-Satelliten für den 06.04.2013 um 18:24 UT. Mittels des grünen Rechtecks ist der Kaltluftstrom markiert, unter dessen Einfluss Spitzbergen bzw. NyÅlesund liegt. Mit Pfeilen wird auf die wichtige Wolkenformationen in dem Kaltluftausbruch hingewiesen. Das Bild stammt von der "NERC Satellite Receiving Station, Dundee University, Scotland", Link:<http://www.sat.dundee.ac.uk/>

Durch das Hochdruckgebiet können die kalten und trockenen Luftmassen aus der zentralen Arktis in Richtung Spitzbergen strömen, wodurch sich BrO-Events beobachten lassen. Durch die Hochdrucklage blieben die Trajektorien auf niedriger Höhe und wiesen nur geringe Änderungen in ihrem Verlauf auf. Es erreichten demnach hauptsächlich Luftmassen Ny-Ålesund, die aus einer bodennahen Luftschicht stammten. Ein zweites Fallbeispiel ist der 24.03.2013.

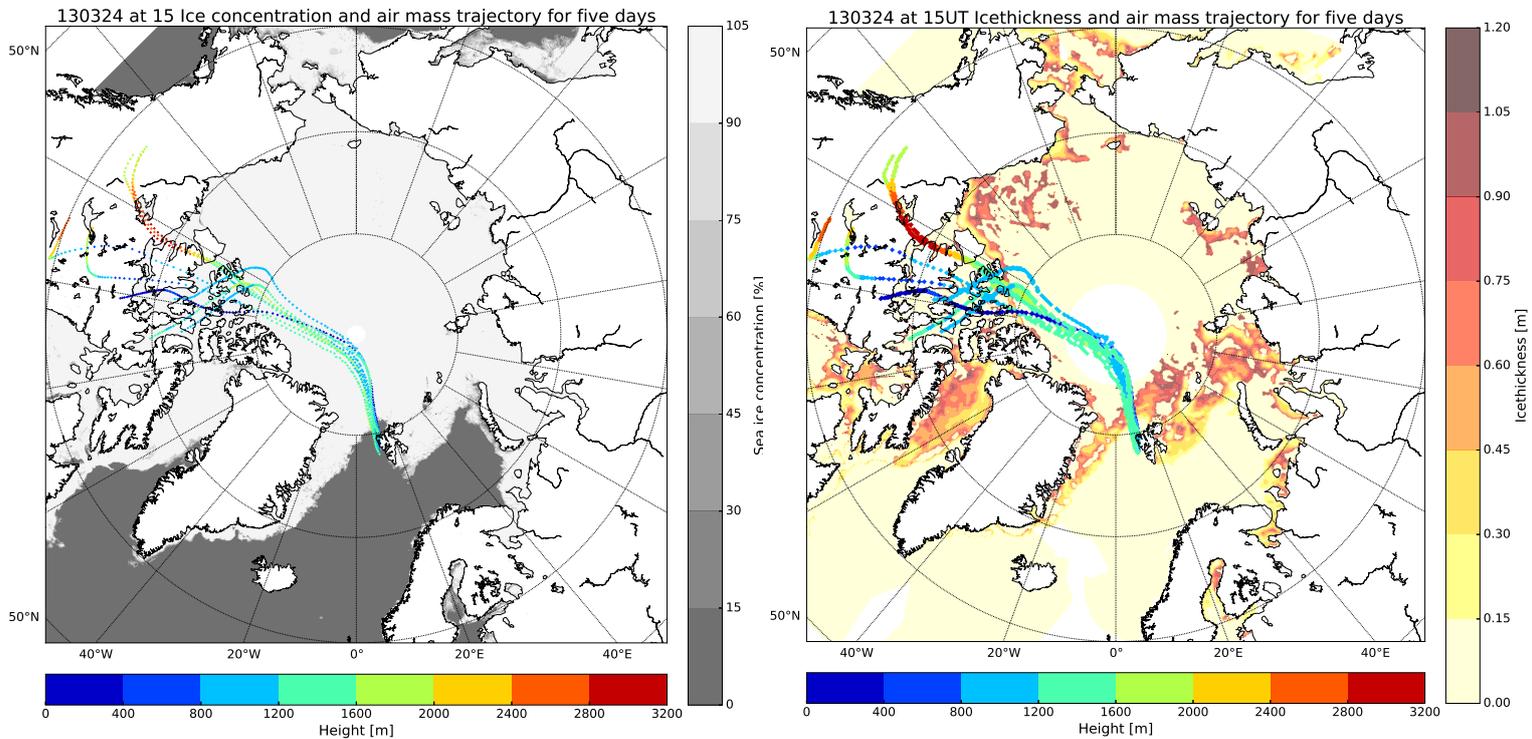


Abb. 6.28: Wie Abbildung 6.26, aber für den 24.03.2013 um 15 Uhr. Ebenfalls betrug die Laufzeit der Trajektorien 120 h.

Im Unterschied zu Abbildung 6.26 ist in Abbildung 6.28 zu erkennen, dass die Luftmassen aus Richtung Westen kamen und ausgedehnte Gebiete von dünnem Meereis auf Höhe der Viktoria-Inseln erreicht haben. Wiederum führten die Trajektorien bis zum Erreichen der Viktoria-Inseln zum großen Teil über Meereis. Die Trajektorien sind eher geradlinig und blieben auf nahezu gleicher Höhe ehe Landmassen erreicht wurden. Ebenfalls waren die Trajektorien, die bei 500 und 1000 m Höhe gestartet wurden, über die gesamte Zeitdauer des Transports auf nahezu derselben Höhe. So erreichten in 500 und 1000 m Höhe vor allem Luftmassen aus bodennahen Schichten Ny-Ålesund. Die Trajektorien streifen Gebiete mit Meereisdicken von etwa 60 bis 70 cm. Die VMR des BrO lag am selben Tag bei 3 bis 4 ppt. Die Windgeschwindigkeiten waren mit rund 3 m/s sehr niedrig. Die Windrichtung zeigt keine konstante Richtung an und schwankte zwischen Südwest und Südost. Die Temperaturen zeigten ein leicht fallenden Trend und es herrschten mit -16°C sehr niedrige Temperaturen. Mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 52% war es ebenfalls recht trocken. Der gemessene Druck lag bei 1027 hPa (Abbildung 6.29).

130324 - Interpolated Meteorological Parameters and VMR of BrO

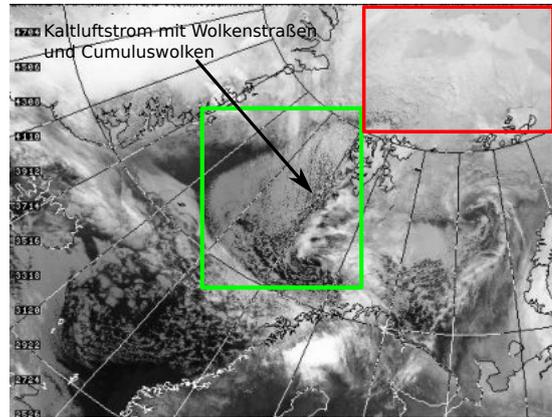
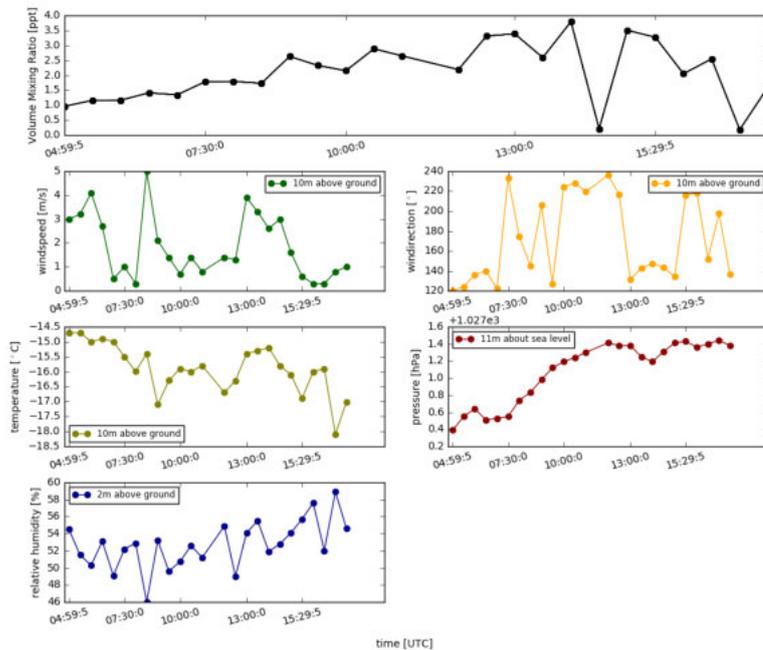


Abb. 6.29: Wie Abbildung 6.27, aber mit dem Ausschnitt einer Satellitenaufnahme vom 24.03.2013 um 10:59 UT. Auch hier wird wiederum mittels eines grünen Rechtecks der Kaltluftstrom hervorgehoben. Mittels des roten Rechtecks wird auf einen Bereich über der Zentralarktis hingewiesen, über dem möglicherweise wenig Wolken wenig vorhanden sind. Das Bild stammt von der "NERC Satellite Receiving Station, Dundee University, Scotland", Link:<http://www.sat.dundee.ac.uk/>

Ähnlich wie am 06.04.2013 ist ein großer, nahezu wolkenloser Bereich über der Zentralarktis auszumachen, was auf den Einfluss eines Hochdruckgebietes zurückzuführen ist (Abbildung 6.27 und 6.29). Die Analyse des Drucks auf Meereshöhe der NCEP Reanalysis 1-Daten [Kalnay et al., 1996] zeigte, dass in der Zentralarktis am 24.03.2013 ein hoher Druck von 1040 hPa herrschte. Es lässt sich sagen, dass wie am 06.04.2013 ein ausgeprägtes Hochdruckgebiet über der Zentralarktis lag, was zu der Wolkenauflösung beigetragen hat. Ebenfalls lässt vor Spitzbergen ein ausgedehnter Kaltluftstrom beobachten, welcher dafür spricht, dass die Luftmassen aus Nordwest kamen, was durch die Trajektorien bestätigt wird.

Auffällig war, dass eine solche Hochdrucklage, wie sie am 24.03.2013 und am 06.04.2013 über der Zentralarktis beobachtbar war, an vielen Tagen im März und Anfang April 2013 vorherrschte. In den BSRN-Daten waren für diesen Zeitraum Luftmassen mit einer niedrigen relativen Luftfeuchtigkeit, niedrigen Temperaturen und hohem Druck registriert worden, was für besonders trockene, kalte Luft spricht. Es ist gut möglich, dass das ausgeprägte Hochdruckgebiet über der Arktis die Ausbildung einer stabilen Wetterlage in Ny-Ålesund gefördert hat. So konnte sich eine stabile Schichtung einstellen, die mit niedrigen Windgeschwindigkeiten und sehr niedrigen Temperaturen einherging. Die stabile Schichtung hat die Ausbildung der BrO-Events begünstigt. Die stabile Schichtung ist möglicherweise für die niedrigen Höhen der Trajektorien und deren geordnete Struktur verantwortlich.

Die Ausbildung dieses Hochdrucksystems ist wohl der arktischen Ozillation (AO) geschuldet. Diese war vom 01.03 bis 09.04 durchgehend negativ, wobei die AO mit Werten um -4 bis -5 zwischen dem 20 März bis 26 März besonders niedrig war. Um den 6 April lag der AO-Index bei -2 bis -3. Für den März 2013 ergab sich ein Wert von -3.185. Normalerweise schwankt der AO-Index

zwischen den Werten ± 1 .

In der negativen Phase des AO konnten recht kalte, trockene Luftmassen (Abbildung 6.29 und 6.27) aus der Zentralarktis strömen. Dies führte zu recht niedrigen Temperaturen bis etwa Mitte April, was aus den Temperaturmittelwerten der BSRN-Daten hervorgeht. Danach stiegen die Temperaturen aber rapide an und befanden sich von Ende April bis Ende Mai 2013 in der Nähe des 0°C -Marke. Für diesen Zeitabschnitt ließen sich keine BrO-Events beobachten. In einer negativen Phase der AO können BrO-Events beobachtet werden, die mit einer stabilen Schichtung zugeordnet werden können.

In einer ausgeprägten positiven Phase des AO, wie sie im März (1.424) und April (2.275) 2011 vorlag (<https://www.ncdc.noaa.gov/teleconnections/ao/>), konnten einige Events bei atmosphärischen Druckverhältnissen von 980 bis etwa 1000 hPa beobachtet werden. Zeitgleich waren die Temperaturen während beobachtbarer Events im März 2011 bei etwa -20 bis -15°C und im April 2011 bei etwa -10°C bis -5°C . In einer positiven Phase des AO wird ein Eindringen warmer, feuchter Luft in die Arktis verhindert. Es hat zur Folge, dass die kalten Luftmassen in der Arktis verbleiben und äußert niedrige Temperaturen herrschen. Ebenfalls werden in positiven Phasen vermehrt instabile Wetterlagen in der Arktis beobachtet. So konnten im März und April 2011 anhand von Satellitenbildern einige Zyklone um Ny-Ålesund ausgemacht werden. BrO-Events ließen sich in den besagten Monaten meist mit einem Kaltluftausbrüchen zuordnen, die Ny-Ålesund nach dem Durchzug eines Zyklons bzw. der Kaltfront erreichten.

In Blechschmidt et al. [2016], Zhao et al. [2015] wurde ein Tiefdruckgebiet studiert, welches mit einem BrO-Event einherging und sich Ende März über der Beaufort-See entwickelt hat. Dieses konnte über mehrere Tage verfolgt werden. Möglich ist, dass erst aufgrund der positiven AO sich der Zyklon entwickeln und damit der BrO-Transport einsetzen konnte.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die AO Auswirkungen auf die Detektierung von BrO-Events hat. Sowohl in einer positiven als auch in einer negativen Phase lassen sich BrO-Events detektieren. Ist die Phase besonders positiv dominieren instabile Wetterlagen, in negativen Phasen eher stabile Wetterlagen.

Durch die Trajektorieanalysen ließen sich unterschiedliche Ursprungsregionen des BrO ausmachen. Ursprungsregionen des BrO sind unter anderem die Queen Elizabeth Island, die Baffin Bay, die Kara-See und die Laptev-See. In den genannten Regionen war dünnes, einjähriges Meereis vertreten, was eine mögliche BrO-Quelle ist. Um genauere Aussagen zu fällen, sind hingegen weitergehende Analysen notwendig. So könnte man für verschiedene feste Zeitpunkte in der Vergangenheit die Ursprünge aller Tage ermitteln. Ebenso könnten zu den Ursprungspunkten die meteorologischen Bedingungen ermittelt und untersucht werden, ob eher stabile oder instabile Wetterverhältnisse herrschten.

Auffällig war, dass die Trajektorien, die in 500 und 1000 m Höhe gestartet wurden, über den zurückverfolgten Zeitraum meist auf dem gestarteten Höhenlevel blieben. Diese Beobachtung war über Meereis eher zutreffend als über Landmassen. Ebenfalls verliefen die Trajektorien in 500 und 1000 m Höhe meist in dieselbe Richtung. In 1500 m Höhe konnten diese Beobachtungen nicht durchgängig bestätigt werden. Es ist daher möglich, dass die Luftmassen, die Ny-Ålesund während BrO-Events erreicht haben, aus bodennahen Schichten stammen. Um den bodennahen Transport genauer zu untersuchen, sind Starthöhen wie 500 m, 300 m und 0 m über Stationshöhe zu wählen. Trajektorien, die einer stabilen Wetterlage zugeordnet werden konnten, verblieben auf dem Niveau ihrer Starthöhe und verliefen in eher geradlinigen, geordneten Strukturen. Ebenfalls war es möglich, dass instabile Wetterlagen die Trajektorien beeinflussten. Spiralförmige Verläufe der Trajektorien deuten auf den Einfluss eines Tiefdruckgebietes hin. Innerhalb der spiralförmigen Strukturen konnten die Trajektorien Höhen über 2000 m erreichen. Derartige Phänomene traten eher lokal auf. Falls besonders ausgeprägte Phasen der AO vorherrschen wie im März 2013 oder Ende März und Anfang April 2011, nimmt die AO Einfluss auf die lokale Meteorologie und begünstigt die Ausbildung von stabilen und instabilen Wetterlagen. Hierdurch nimmt die AO auch Einfluss auf das Zustandekommen von BrO-Events.

Wie schon in Kapitel 6.5 geschrieben, ist es schwierig aufgrund einer hohen Zahl an Tagen mit einer Durchschnittstemperatur um 0°C auf einen Erwärmungstrend zu schließen. Großräumige,

variable Zirkulationen wie die AO erschweren aufgrund ihrer Variabilität genaue Klimaprognosen, weswegen die Weiterentwicklung bestehende Klimamodelle essentiell ist, um möglichst genaue Vorhersagen des arktischen Klimas zu geben und damit möglicherweise eine zukünftige Entwicklung der BrO-Events vorauszusagen.

Ebenfalls bestimmt die zukünftige Entwicklung des Meereis das Entstehen von BrO-Events. Steigende globale Temperaturen wirken sich negativ auf die Ausdehnung des Meereis aus. Damit könnten generell weniger und schwächere BEEs entstehen. Sollte sich die Meereiskante immer weiter von Ny-Ålesund entfernen, könnten weniger BrO gemessen werden, da die BrO-reichen Luftmassen größere Distanzen ohne Meereiskontakt überwinden müssen. Jedoch kann sich, falls die Temperaturen in der Polarnacht niedrig genug sind, junges, salzhaltiges Meereis bilden. Hierdurch könnten mehr und stärkere BEEs auftreten.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Masterarbeit wurden die BrO-Messungen des BrO des MAX-DOAS-Instruments, stationiert in Ny-Ålesund, mittels der DOAS-Methode ausgewertet, um die SCs zu erhalten. Es wurden BrO-Messungen der Monate März bis Mai der Jahre 2002 bis 2016 ausgewertet. Mit dem Profilretrieval BREM ließen sich VCs und VMRs des BrO bestimmen. Für die Jahre 2002 bis 2009 wurde die geometrische Approximation zur Berechnung der VCs und der VMRs genutzt. Die Ergebnisse aus BREM wurden mit troposphärischem BrO vom Satelliteninstrument GOME-2A, mit meteorologischen Daten und Strahlungsdaten der BSRN-Station in Ny-Ålesund und mit O₃ aus ballongetragenen Ozonsonden verglichen. Zusätzlich wurden für ausgewählte Tage Trajektorien mit HYSPLIT erstellt und mit Karten zur Meereisdicke und Meereiskonzentration verglichen. Die Daten zur Meereisdicke stammen vom Satellit SMOS und die Daten zur Meereiskonzentration von den Satelliteninstrumenten AMSR-E und AMSR-2.

Zuerst wurden die Mittelwerte der SC des BrO für einen niedrigen Elevationswinkel berechnet. Die mittlere BrO-SC zeigte im Frühjahr besonders hohe Werte im Vergleich zu anderen Jahreszeiten. Eine kontinuierliche Erhöhung der SC ist für die betrachteten Jahre nicht zu beobachten gewesen. Jedes Frühjahr wurden in etwa dieselben hohen BrO-Werte registriert. Typischerweise werden BrO-Werte zwischen 0.5 bis $2 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² erreicht. Die Anzahl der Tage mit BrO-SCs über $1 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² ist für jedes Jahr unterschiedlich. Es gab eher wenig Tage, die eine BrO-SC größer als $2 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² aufwiesen.

In Kapitel 4.1.1 wurde dargelegt, dass die BrO-SC des alten Teleskops des MAX-DOAS im Vergleich zum neuen Teleskop einem negativen Offset unterliegt. Der negative Offset konnte durch die Wahl eines Referenzspektrums mit einem Elevationswinkel von 30° korrigiert werden. Tage mit mittleren BrO-SCs um $1 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² und höheren SC-Werten konnten Tagen mit möglicherweise troposphärischem BrO, den BrO-Events, zugeordnet werden.

Des Weiteren wurde der Tagesgang BrO für die betrachteten Monate März bis Mai bestimmt. Der Tagesgang im Mai war typischerweise eine Größenordnung niedriger. So betrug der Tagesgang des Monats Mai etwa $0.5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² und war im Vergleich zu den Monaten März und April mit $(1 \text{ bis } 1.5) \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² geringer. Der Tagesgang war durch troposphärisches BrO geprägt, falls viele BrO-Events mit einer SC größer als $1 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² im untersuchten Monat vorlagen. So sind hohe SC-Werte unter allen im jeweiligen Monat möglichen SZAs gegeben. Ist hingegen wenig troposphärisches BrO vorhanden, dominiert stratosphärisches BrO den Tagesgang des Monats. Oftmals sind die Tagesgänge im Mai durch stratosphärisches BrO geprägt.

Die Klassifizierung der troposphärischen BrO-Events konnte erfolgreich durchgeführt werden. Insgesamt ließen sich von 2002 bis 2016 305 BrO-Events finden. Um einen Eindruck über die Sichtverhältnisse, die während der BrO-Events vorlagen, vorlagen zu erhalten, wurde die O₄-SC, die aus dem sichtbaren Absorptionsspektrum ermittelt wurde, verwendet. Mittels dieses Kriteriums konnten Tage, an denen sehr schlechte Sichtverhältnisse vorlagen, aussortiert werden. Tage, die schlechte Sichtbedingungen aufweisen, sind für Berechnungen mit BREM und mit der geometri-

schen Approximation ungeeignet. Daher ließen sich für 190 BrO-Events Vergleiche zu meteorologischen Daten durchführen.

Im Allgemeinen waren im Mai wenig oder gar keine BrO-Events zu sehen. Eine Ausnahme bildete der Mai 2014. Im April sind meistens mehr Events als im März zu beobachten gewesen. Eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen Häufigkeiten der Events könnten unterschiedliche meteorologische Bedingungen der untersuchten Tage bzw. Monate sein.

Um genauere Aussagen über das Profil des BrO und die Konzentration des BrO in Bodennähe zu ermitteln, wurde das Modell BREAM verwendet. Für die Jahre 2002 bis 2009 war eine Berechnung mit BREAM nicht möglich und es wurde die geometrische Approximation zur Berechnung der VMR und VC verwendet. Die VMR wurde für eine möglichst bodennahe Schicht ausgewertet. Bei der Berechnung der VMR und VC mit BREAM wurde ein möglicher Einfluss der Aerosole in Betracht gezogen. Hierzu wurden verschiedene Aerosolszenarien entworfen, die sich in den Aerosoltextinktionen und Aerosoltypen unterscheiden. Es stellte sich heraus, dass beide Effekte die Werte der VC und des VMR nur geringfügig ändern. Insgesamt ließ sich feststellen, dass eine Berechnung der VC und VMR ohne Berücksichtigung von Aerosolen vollkommen ausreichend ist.

Die VMR-Werte der BrO-Events lag in den meisten Fällen über 4 ppt. Werte über 10 bis 15 ppt konnten ebenfalls erreicht werden. Die VC-Werte der meisten BrO-Events waren im Bereich von 1 bis $2 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm².

Die von BREAM ausgewerteten VC wurden mit den troposphärischen VC von GOME-2A für die Frühjahrsmonate der Jahre 2007 bis 2016 verglichen. Für den genannten Zeitraum ergab sich eine Korrelation von 0.41. Für die Frühjahrsmonate der Jahre 2010 bis 2016 wurde eine Korrelation von 0.56. Zwischen den MAX-DOAS-VC und den VC von GOME-2A konnte ein Offset festgestellt werden. So ergab der Mittelwert der Differenz der VC (Δ) einen Wert von $1.4 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm². Dieser war für nahezu alle Tage des untersuchten Zeitraums gegeben. Des Weiteren wurde die Standardabweichung der Differenz der VC (σ) bestimmt. Diese betrug $8.7 \cdot 10^{12}$ Moleküle/cm² für 1- σ bzw. $1.7 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm² für 2- σ . Der eher niedrige Wert für σ zeigt, dass die BrO-VC für die meisten Tage ähnliche Säulenwerte zeigt und dass nur wenige Tage höhere Säulenwerte aufweisen.

Die VMR des BrO wurde mit den meteorologischen Daten und Strahlungsdaten der BSRN-Station in Ny-Ålesund verglichen. Zunächst wurden die Mittelwerte der meteorologischen Parameter und der BrO-VMR für die Monate März bis Mai der Jahre 2002 bis 2016 betrachtet. Es ließ sich feststellen, dass große Temperaturschwankungen eher hinderlich für die Bildung von BrO sein können und Phasen konstanter Temperatur eher begünstigend. Waren die Temperaturen jedoch über mehrere Tage nahe der 0°C-Marke oder sogar darüber, waren keine BrO-Events zu sehen. Es wurde zuvor erwähnt, dass im Mai oft keine oder sehr wenige BrO-Events gesehen werden konnten. Die Temperaturmittelwerte der betroffenen Tage waren meist über 0°C. Daher konnte geschlossen werden, dass Temperaturen über der 0°C-Marke hinderlich für die Beobachtung von BrO-Events sind.

Aus der Begutachtung der meteorologischen Parameter Druck, Temperatur und Windgeschwindigkeit ließ sich schlussfolgern, dass hohe mittlere BrO-Werte bei einer stabilen Wetterlage und einer instabilen Wetterlage auftreten. Um diese Beobachtung zu bestätigen, wurden Druck, Temperatur und Windgeschwindigkeit für die BrO-Events betrachtet.

Eine stabile Wetterlage zeichnet sich durch niedrige bis moderate Windgeschwindigkeiten (weniger als 7 m/s), sehr niedrige Temperaturen (unter -15°C) und hohen atmosphärischen Druck (mehr als 1010 hPa). Eine instabile Wetterlage hingegen wird mit hohen Windgeschwindigkeiten (mehr als 8 m/s), moderat niedrigen bis niedrigen Temperaturen (um -10°C, niedriger als -5°C) und niedrigem Druck (980 bis 1000 hPa) verbunden. Diesen Wetterverhältnissen ließen sich besonders hohe BrO-VMRs zwischen 10 bis 16 ppt zuordnen. Stabile Wetterverhältnisse lagen in Ny-Ålesund häufiger vor als instabile Wetterverhältnisse.

Es wurden Korrelationen zu den Wetterlagen und zu den Parametern Windgeschwindigkeit, Temperatur und Druck bestimmt. Das BrO wies geringe Korrelationen zu niedrigen Windgeschwin-

digkeiten und hohem Druck auf. Zu den Temperaturen einer stabilen Wetterlage zeigte das BrO eine Korrelation von -0.49. Die Korrelation zu sehr niedrigen Temperaturen lag bei -0.24. Bei einer stabilen Wetterlage, die beispielsweise durch Hochdruckgebiete verursacht wird oder Kaltluftausbrüchen zuzuordnen ist, zeigen Windgeschwindigkeit und Druck nur geringe Variationen oder sind konstant. Eine Beeinflussung des BrO findet, beispielsweise durch die Windgeschwindigkeit, bei stabilen Verhältnissen eher nicht statt.

Zu einer instabilen Wetterlage hingegen waren die Korrelationen von Windgeschwindigkeit (0.35) und Druck (-0.50) erhöht. Die Korrelation des BrO zu hohen Windgeschwindigkeiten betrug 0.31 und zu niedrigem Druck resultierte eine Korrelation von -0.37. Während instabiler Wetterlagen, die mit durchziehenden Fronten oder Zyklonen verbunden werden, treten deutliche Änderungen von Windgeschwindigkeit, Druck und Temperatur auf, wodurch eine Steuerung des BrO durch die Meteorologie möglich ist. Insgesamt gesehen ist unter einer instabilen Schichtung die Windgeschwindigkeit von Bedeutung, während in einer stabilen Schichtung die Temperatur das BrO eher beeinflusst.

Die Korrelationen zwischen BrO und Strahlungsparametern lagen unter Berücksichtigung aller Wetterbedingungen teilweise unter $\pm 20\%$, woraus sich keine begründete Aussage über einen Zusammenhang zum BrO treffen ließ.

Für den Vergleich zum BrO wurden Vertikalprofile von Ozonsonden für die Frühjahrsmonate der Jahre 2002 bis 2016 berücksichtigt. ODE ließen sich identifizieren, falls in einer bodennahen Schicht bis 1000 m Höhe O_3 -Werte unterhalb von 0.028 ppm festgestellt wurden. Nahezu jeder ODE konnte ein BrO-Event zugeordnet werden. O_3 -Abbau lag sowohl unter einer stabilen als auch unter einer instabilen Wetterbedingungen vor. Stabile Wetterlagen zeichneten sich durch eine Inversionswetterlage aus und gingen mit Kaltluftströmen einher. Oft war die vertikale Ausdehnung der O_3 -armen Schicht in Bodennähe durch die Inversion begrenzt. Bei instabilen Wetterlagen ließ sich O_3 -Abbau mit Schneeverwirbelungen assoziieren. Der O_3 -Abbau kann nicht nur oberflächennah geschehen, sondern auch Höhen von bis zu 1500 m erreichen. Typischerweise wurde O_3 -arme Luft unterhalb von 1 km Höhe beobachtet. Die Topographie von Spitzbergen, bzw. von der Umgebung von Ny-Ålesund, reicht bis etwa 1 km, wodurch sich die typischen Ausdehnungen der O_3 -armen Schicht erklären lassen können. Maximal waren Höhen von 2 km erreichbar. In wenigen Fällen betrug die vertikale Ausdehnung der O_3 -armen Schicht nur 200 bis 300 m. Mehrheitlich dominierten in Ny-Ålesund partielle ODEs mit Konzentrationen unter 0.028 ppm. Insgesamt ließ sich partieller O_3 -Abbau an 28 Tagen feststellen. An 11 Tagen wurde jedoch O_3 unter 0.010 ppm registriert. Insgesamt wurden in den Frühjahrsmonaten von 2002 bis 2016 305 Sondenstarts unternommen. Normalerweise wurden O_3 -Werte unter 1000 m Höhe zwischen 0.030 und 0.050 ppm gemessen. Für die Frühjahrsmonate der Jahre 2010 bis 2016 wurde zwischen dem O_3 und dem BrO für den untersten Kilometer eine Korrelation von -0.65 nachgewiesen. Für die Jahre 2003 bis 2016 konnte zwischen der O_3 -VMR und der BrO-VMR eine Korrelation von -0.39 festgestellt werden.

Durch die Trajektorienanalyse mit HYSPLIT konnten verschiedene Ursprungsregionen des BrO herausgefunden werden. Diese wiesen hohe Konzentrationen an Meereis und Gebiete von dünnem Meereis (< 70 cm) auf. Ursprungsregionen waren unter anderem die Queen-Elisabeth-Inseln, die Baffin Bay, die Kara-See und die Laptev-See. Im Zuge der Trajektorienanalyse wurde festgestellt, dass die arktische Oszillation Einfluss auf die lokale Meteorologie nimmt und dadurch das Zustandekommen von BrO-Events beeinflussen kann. Liegen besonders ausgeprägte Phasen der AO vor, wie im März 2013 oder Ende März und Anfang April 2011, nimmt die AO Einfluss auf die lokale Meteorologie und begünstigt die Ausbildung von stabilen und instabilen Wetterlagen. Satellitenbilder der Dundee Satellite Receiving Station und Druckdaten des Projekts NCEP Reanalysis 1 bestätigten, dass in den genannten Phasen nahezu nur instabile oder stabile Wetterphasen vorherrschten.

Insgesamt lässt sich sagen, dass Zusammenhänge zwischen meteorologischen Parametern und BrO bestätigt werden konnten. Es konnten Zusammenhänge zu Windgeschwindigkeit, Temperatur und Druck gezeigt werden. So ließ sich BrO unter stabilen und instabilen Wetterbedingungen beob-

achten. Zudem war ein Zusammenhang zur arktischen Oszillation erkennbar.

Erstmals wurden im Zuge dieser Arbeit die BrO-Messungen der Station Ny-Ålesund in einem größerem Umfang ausgewertet. Die von vorherigen Studien vorlegten Ergebnisse wurden im Zuge für die Station Ny-Ålesund bestätigt. Um die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen, sind jedoch weitere Messungen und weitere Verbesserungen der Retrieval notwendig. So wäre eine Anwendung von BREAM für die Jahre 2002 bis 2009 der geometrischen Approximation vorzuziehen. Eine Optimierung der MAX-DOAS-Retrieval zur Auswertung SCs ist ebenso möglich. Weitere Verbesserungen der Satellitenretrieval gehören ebenfalls in Betracht gezogen. Durch Verbesserungen der Retrieval lässt sich möglicherweise eine bessere Übereinstimmung der VC von MAX-DOAS und von GOME-2A erzielen. Die Trajektorienanalyse kann ebenfalls weiter spezifiziert werden, um genauer die meteorologischen Bedingungen untersuchen, denen die Luftmassen unterlagen.

Ein Vergleich des BrO an anderen MAX-DOAS-Stationen mit der lokalen Meteorologie über einen längeren Zeitraum ist ebenso möglich. So könnten diese Resultate mit denen von Ny-Ålesund verglichen werden.

Fraglich ist, wie zukünftig die Entwicklung des troposphärischen BrO weitergehen wird. Durch die Zunahme der Temperaturen wird die Fläche des Meereises immer weiter zurückgehen. Dadurch kann sich in Wintermonaten mehr saisonales salzhaltiges Eis bilden, was förderlich für das BrO ist. Bleiben die Winter in der Arktis hingegen eher mild, kann nicht genügend Meereis nachgebildet werden, wodurch wohl nicht mit einer Zunahme des troposphärischen BrO zu rechnen ist. So könnten die Transportwege der Luftmassen vom Meereis nach Ny-Ålesund länger werden, sodass weniger BrO-Events registriert werden könnten. Schmelztümpel, die sich mit zunehmenden Temperaturen hauptsächlich auf einjährigem Meereis bilden, fördern das Abschmelzen von Meereis und verstärken die Schmelze des Meereis durch die Eis-Albedo-Rückkopplung. So könnten Regionen von dünnem, einjährigem Meereis mit Beginn der Polartages schneller verschwinden, was sich negativ auf das BrO auswirkt. Möglicherweise werden im späten Frühjahr zukünftig keine BrO-Events mehr zu beobachten sein. Genauso unklar ist, wie sich die globale Erwärmung auf die AO auswirkt. Deswegen sind ebenfalls weitere Messungen der BSRN-Station notwendig, um mögliche Temperaturentwicklungen zu dokumentieren.

Interessant wäre es, die genauen Verlustraten des O_3 zu ermitteln, die durch BrO verursacht worden sind. Hierzu wäre ein photochemisches Modell von Nöten, wobei sich die Frage nach der Komplexität des Modells stellt. Andere Halogenverbindungen wie Iod oder Chlor oder die Stickoxide NO_x oder Quecksilber Hg nehmen Einfluss auf die troposphärische O_3 -Chemie. Deren Einflüsse gilt es zu berücksichtigen. So ist zum Beispiel fraglich, wie NO_x auf das BrO, beispielsweise durch zunehmenden Schiffsverkehr in der Arktis, Einfluss nimmt. In Kapitel 6.2 wurde gezeigt, dass mit dem MAX-DOAS Schiffsemissionen erfasst werden können. Ankommende Schiffe lassen sich recht gut detektieren. Bei der Identifikation der BrO-Events wurde generell wenig Stickstoffdioxid (NO_2) mit MAX-DOAS gesehen, sodass plötzliche Änderungen der NO_2 -SC sich auf bestimmte Ereignisse zurückführen lassen.

8. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei meiner Masterarbeit im Hinblick auf die Auswahl von Literaturmaterial, Korrekturlesungen und Anregungen zur Auswahl der Themen unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt neben meinem Betreuer Dr. Folkard Wittrock noch Dr. Andreas Richter, Dr. Anne-Marlene Blechschmidt, Dr. Anja Schönhardt, Dr. Enno Peters und Herrn André Seyler danken, die mich im Zuge von Korrekturlesungen und Ratsschlägen zur Auswertung tatkräftig unterstützt haben. Ebenso möchte ich allen Mitgliedern der DOAS-Arbeitsgruppe danken, auch für die wöchentlichen sehr guten Kuchen und für die freundliche, kollegiale Atmosphäre.

Zu großem Dank bin ich Dr. Marion Maturilli und Frau Siegrid Debatin für die Bereitstellung meteorologischer Daten und Strahlungsdaten der AWIPEV-Forschungsbasis in Ny-Ålesund ver-

pflichtet. Ohne deren Arbeit wäre ein Großteil dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Weiterhin möchte ich Herrn Peter von der Gathen und den Mitarbeitern der AWIPEV-Forschungsbasis für die Durchführung Ozonsondenstarts und Aufbereitung der Daten danken. Ebenso danke ich dem Messnetzwerk NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) für freien Zugang zu den Daten meinen Dank aussprechen. Für die interessanten Satellitenbilder zur Wolkenlage über Spitzbergen möchte ich dem Team der NERC Satellite Receiving Station, Dundee University, Scotland <http://www.sat.dundee.ac.uk/> danken und auch dem NOAA Air Resources Laboratory (ARL) für die Bereitstellung des HYSPLIT Transport- and Dispersionsmodells, das auf READY-Website (<http://www.ready.noaa.gov>) frei zugänglich ist. Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Dr. Christian Melsheimer und Herrn Dr. Georg Heygster für die Nutzung der Daten zur Meereiskonzentration und beim Integrated Climate Data Center (ICDC) der Universität Hamburg für die Bereitstellung der Daten zur Meereisdicke. Die freiverfügbaren NCEP Reanalysis Daten wurden der Abteilung Physical Sciences Division (PSD) von NOAA (<http://www.esrl.noaa.gov/psd/>) zur Verfügung gestellt.

Weiterhin möchte ich Prof. Dr. John P. Burrows und Dr. Annette Ladstätter-Weißmayer danken, dass sie sich als Gutachter für meine Arbeit bereiterklärt haben.

Meinen Eltern möchte auch für Ihre tatkräftige Unterstützung während meines gesamten Studiums Danke sagen.

Für die Bearbeitung der in Kapitel 6 vorhandenen Problemstellungen wurde die Software PYTHON (<https://www.python.org/>) verwendet. Zusätzlich wurden die Erweiterungspakete NumPy und SciPy [van der Walt et al., 2011, Oliphant, 2007, Millman and Aivazis, 2011], Matplotlib [Hunter, 2007] genutzt.

A. Anhang

In der Abbildung A.1 ist ein Ausschnitt eines Satellitenbildes von Spitzbergen gezeigt. Die Pfeilrichtungen beschreiben Blickrichtungen des MAX-DOAS. Dazu sind die Blick-Azimuthwinkel des MAX-DOAS aus Tabelle 4.3 mit angegeben. In Abbildung ist ein kleinerer Ausschnitt desselben Satellitenbildes in einer höheren Auflösung dargestellt.



Abb. A.1: Ausschnitt eines Satellitenbildes von Ny-Ålesund (<http://toposvalbard.npolar.no/?lang=en>), die dankenswerterweise vom Norwegischen Polarinstitut (<http://www.npolar.no/en/>) bereitgestellt wurde. Zusätzlich wurden die Blickrichtungen des MAX-DOAS eingezeichnet, die durch die Pfeile dargestellt sind. Für die jeweilige Blickrichtung sind die Blick-Azimuthwinkel notiert. Die unterschiedlichen Farben der Pfeile repräsentieren die unterschiedliche Anzahl der Elevationswinkel und damit die verschiedenen Messmodi des Instruments. Gelb: 11 Elevationswinkel (Scan-Modus), Grün: jeweils ein Elevationswinkel für einen Blick-Azimuthwinkel (Target-Modus), Rot: 2 Elevationswinkel für jeden Blick-Azimuthwinkel (Azimut-Modus). Bei dem Blick-Azimuthwinkel 13° werden noch für zwei weitere Elevationswinkel Messungen durchgeführt.



Abb. A.2: Kleinerer Ausschnitt desselben Satellitenbildes von Ny-Ålesund in einer höheren Auflösung. Durch Pfeile wird auf die ungefähren Positionen des MAX-DOAS, des Starthauses der Ozonsonden und des meteorologischen Turms hingewiesen. Die Ozonsonden werden in der Nähe des Hauses gestartet (Abbildung 4.7). Die Konstruktion mit den Strahlungsmessgeräten ist nicht zu erkennen. Sie ist nur wenige Meter vom meteorologischen Turm entfernt.

In den Tabellen A.1 und A.2 sind Informationen zu den technischen Details der Instrumente der BSRN-Station Ny-Ålesund gelistet.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die BrO-VMRs und die auf die Zeiten der jeweiligen BrO-VMR interpolierten meteorologischen Daten der BSRN-Station in Ny-Ålesund für einige Tage. Dazu sind Bilder der Videokamera des MAX-DOAS gezeigt oder die ermittelten BrO-SC.

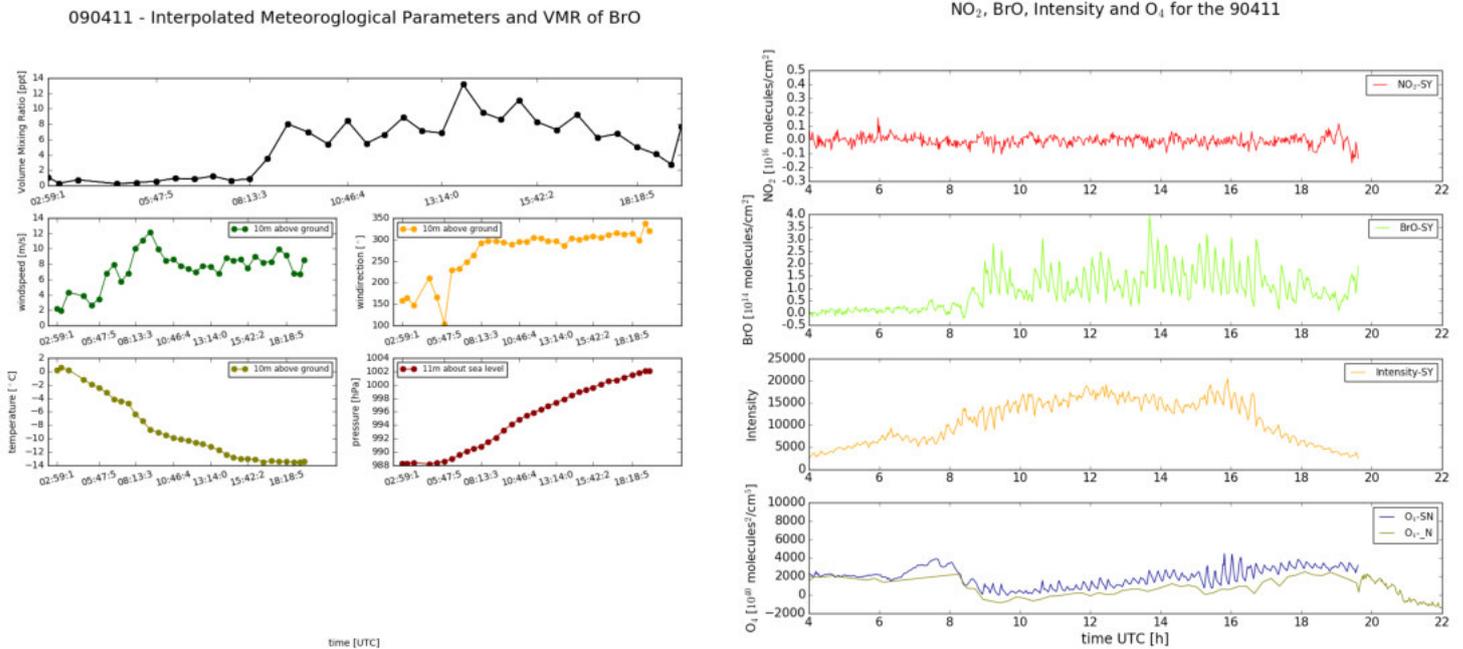


Abb. A.3: BrO-VMR und zugehörige meteorologische Parameter Temperatur in °C, Windgeschwindigkeit in m/s, Windrichtung in °, Druck in hPa und relative Luftfeuchtigkeit in % für den 11.04.2009 dargestellt. Die meteorologischen Daten wurden auf die Zeit der BrO-VMR interpoliert. Die rechte Abbildung zeigt den Übersichtsplot der SC von NO₂, BrO, deren gemessene Intensität und die SC des O₄ in Richtung Horizont und 30°-Richtung. Zu sehen ist, dass die Wolkensituation sich nach 8:00 verbesserte, was an der leicht zunehmenden Amplitude der O₄-SC zu sehen ist.

NO₂, BrO, Intensity and O₄ for the 120527

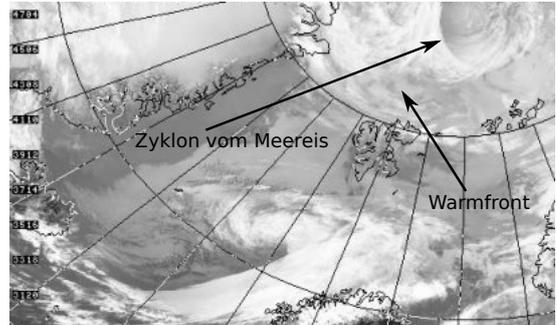
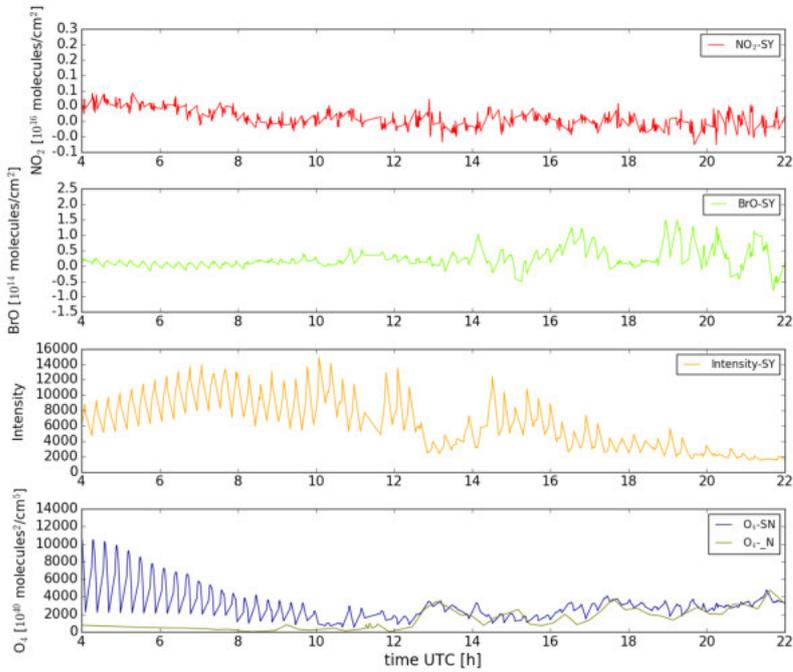


Abb. A.4: Übersichtsplot der SC von NO₂, BrO, deren gemessene Intensität und die SC des O₄ in Richtung Horizont und 30°-Richtung (links). Zu sehen ist, dass die Wolkensituation sich nach 9:00 verschlechterte, was an der abnehmenden Amplitude der O₄-SC zu sehen ist. Der Ausschnitt des Satellitenbilds stammt aus dem Infrarotkanal 4 des AVHRR-Sensors an Bord der NOAA-Satelliten für den 27.05.2012 um 10:57. Das Bild stammt von der "NERC Satellite Receiving Station, Dundee University, Scotland", Link:<http://www.sat.dundee.ac.uk/>

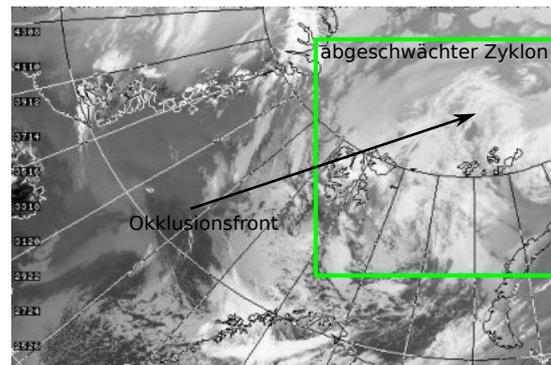
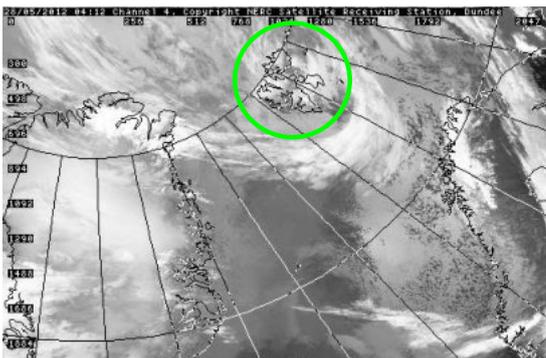


Abb. A.5: Ausschnitte des Satellitenbildes aus dem Infrarotkanal 4 des AVHRR-Sensors an Bord der NOAA-Satelliten für den 28.05.2012 um 04:12 UT (rechts) und 17:11 UT (links). Der grüne Kreis weist auf den Kopf der Zyklone hin. In der linken Abbildung ist der abgeschwächte Zyklon (grünes Rechteck) gezeigt. Es hat sich eine Okklusionsfront gebildet. Die Bilder stammen von der "NERC Satellite Receiving Station, Dundee University, Scotland", Link:<http://www.sat.dundee.ac.uk/>

B. Literaturverzeichnis

Literatur

- J. W. Adams, N. S. Holmes, and J. N. Crowley. Uptake and reaction of HOBr on frozen and dry NaCl/NaBr surfaces between 253 and 233K. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2:79–91, 2002. URL www.atmos-chem-phys.org/acp/2/79/.
- C. D. Ahrens. *Meteorology Today: Weather, Climate, and the Environment*. Brooks/Cole, 9 edition, 2009.
- C. D. Ahrens. *Essentials of Meteorology: An Invitation to the Atmosphere*. Brooks/Cole, 6 edition, 2012.
- D. G. Barber, S. P. Reddan, and E. F. LeDrew. Statistical characterization of the geophysical and electrical properties of snow on landfast first-year sea ice. *Journal of Geophysical Research*, 100:2673–2686, 1995.
- D. G. Barber, M. G. Asplin, Y. Gratton, J. V. Lukovich, Galley. R. J., R. L. Raddatz, and D. Leitch. The International polar year (IPY) circumpolar flaw lead (CFL) system study: Overview and the physical system. *Atmosphere-Ocean*, 48(4):225–243, 2010. doi: 10.3137/OC317.2010.
- L. A. Barrie and U. Platt. Arctic tropospheric chemistry: an overview. *Tellus*, B49:450–454, 1997.
- L. A. Barrie, J. W. Bottenheim, R. C. Schnell, P. J. Crutzen, and R. A. Rasmussen. Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere. *Nature*, 334:138–141, 1988.
- L. A. Barrie, G. den Hartog, J. W. Bottenheim, and S. Landsberger. Anthropogenic aerosol and gases in the lower troposphere at Alert, Canada in April 1986. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 9:101–127, 1989.
- L. A. Barrie, J. W. Bottenheim, and W. R. Hart. Polar Sunrise Experiment 1992 (pse 1992): Preface. *Journal of Geophysical Research*, 99:25313–25314, 1994.
- M. Begoin, A. Richter, M. Weber, L. Kaleschke, X. Tian-Kunze, A. Stohl, N. Theys, and J. P. Burrows. Satellite observations of long range transport of a large BrO plume in the Arctic. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10:6515–6526, 2010. doi: 10.5194/acp-10-6515-2010.
- A.-M. Blechschmidt, A. Richter, J. P. Burrows, L. Kaleschke, K. Strong, N. Theys, M. Weber, X. Zhao, and A. Zien. An exemplary case of a bromine explosion event linked to cyclone development in the arctic. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16:1773–1778, 2016. doi: 10.5194/acp-16-1773-2016.
- K. Bogumil, J. Orphal, T. Homann, S. Voigt, P. Spietz, O. C. Fleischmann, A. Vogel, M. Hartmann, H. Bovensmann, J. Frerick, and J. P. Burrows. Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: instrument characterisation and reference data for the atmospheric remote-sensing in the 230–2380 nm region. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157:157–167, 2003.
- J. W. Bottenheim and E. Chan. A trajectory study into the origin of spring time Arctic boundary layer ozone depletion. *Journal of Geophysical Research*, 111(D19301), 2006. doi: 10.1029/2006JD007055.
- J. W. Bottenheim, A. J. Gallant, and K. A. Brice. Measurements of NO_y species and O₃ at 82°N latitude. *Geophysical Research Letters*, 19:113–116, 1986.

- J. W. Bottenheim, J. E. Dibb, R. E. Honrath, and P. B. Shepson. An introduction to the ALERT 2000 and SUMMIT 2000 Arctic research studies. *Atmospheric Environment*, 36:2467–2469, 2002.
- J. W. Bottenheim, S. Netchva, S. Morin, and S. V. Nghiem. Ozone in the boundary layer air over the Arctic Ocean: measurements during the TARA transpolar drift 2006–2008. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:4545–4557, 2009. doi: 10.5194/acp-9-4545-2009.
- H. Bovensmann, J. P. Burrows, M. Buchwitz, J. Frerick, S. Noël, V. V. Rozanov, K. V. Chance, and A. Goede. SCIAMACHY – Mission Objectives and Measurement Modes. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 56:127–150, 1999.
- B. Brümmner and S. Pohlmann. Wintertime roll and cell convection over Greenland and Barent Sea regions: A climatology. *Journal of Geophysical Research*, 105(D12):15559–15566, 2000.
- J. P. Burrows, E. Hölzle, A. P. H. Goede, H. Visser, and W. Fricke. SCIAMACHY – Scanning imaging absorption spectrometer for atmospheric cartography. *Acta Astronautica*, 35(7):445–451, 1995.
- J. P. Burrows, M. Weber, M. Buchwitz, V. Rozanov, A. Ladstätter-Weissenmayer, A. Richter, R. Debeek, R. Hoogen, K. Bramstedt, K.-U. Eichmann, M. Eisinger, and D. Perner. The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission Concept and First Scientific Results. *Journal of Atmospheric Science*, 56:151–175, 1999.
- J. Callies, E. Corpaccioli, M. Eisinger, A. Hahne, and A. Lefebvre. GOME-2 - Metop’s Second-Generation Sensor for Operational Ozone Monitoring. *ESA Bulletin*, (102):28–36, 2000.
- K. Chance. Analysis of BrO Measurements from the Global Ozone Monitoring Experiment. *Geophysical Research Letters*, 25:3335–3338, 1998.
- S. Choi, Y. Wang, R. J. Salawitch, T. Canty, J. Joiner, T. Zeng, T. Kurosu, K. Chance, A. Richter, L. G. Huey, J. Liao, J. A. Neuman, J. B. Nowak, J. E. Dibb, A. J. Weinheimer, G. Diskin, T. B. Ryerson, A. da Silva, J. Curry, D. Kinnison, S. Tilmes, and P. F. Levelt. Analysis of satellite-derived Arctic tropospheric BrO columns in conjunction with aircraft measurements during ARCTAS and ARCPAC. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12:1255–1285, 2012. doi: 10.5194/acp-12-1255-2012.
- K. D. Custard, C. R. Thompson, K. A. Pratt, P. B. Shepson, J. Liao, L. G. Huey, J. J. Orlando, A. J. Weinheimer, E. Apel, S. R. Hall, F. Flocke, L. Mauldin, R. S. Hornbrook, D. Pöhler, S. General, J. Zielcke, W. R. Simpson, U. Platt, A. Fried, P. Weibring, B. C. Sive, K. Ullmann, C. Cantrell, D. J. Knapp, and D. D. Montzka. The NO_x dependence on bromine chemistry in the Arctic atmospheric boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15:10799–10809, 2015. doi: 10.5194/acp-15-10799-2015.
- F. Domine, A. S. Taillandier, W. R. Simpson, and K. Severin. Specific surface area, density and microstructure of frost flowers. *Geophysical Research Letters*, 32, 2005. doi: 10.1029/2005GL023245.
- T. A. Douglas and M. Sturm. Arctic Haze, mercury and the chemical composition of snow across northwestern Alaska. *Atmospheric Environment*, 38:805–820, 2003. doi: 10.1016/j.atmosenv.2003.10.042.
- Q. Errera, F. Daerden, S. Chabrilat, J. C. Lambert, W. A. Lahoz, S. Viscardy, S. Bonjean, and D. Fonteyn. 4D-Var assimilation of MIPAS chemical observations: ozone and nitrogen dioxide analyses. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8:6169–6187, 2008. doi: 10.5194/acp-8-6169-2008.

- S.-M. Fan. Modeling of observed mineral dust aerosols in the arctic and the impact on winter season low-level clouds. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118:11,161–11,174, 2013. doi: 10.1002/jgrd.50842.
- S.-M. Fan and D. J. Jacob. Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols. *Nature*, 359:522–524, 1992.
- S. Fickert, J.W. Adams, and J. N. Crowley. Activation of Br_2 and BrCl via uptake of HOBr onto aqueous salt solutions. *Journal of Geophysical Research*, 104(D19):23719–23727, 1999. doi: 10.1029/1999JD900359.
- K. L. Foster, R. A. Plastridge, J. W. Bottenheim, P. B. Shepson, B. J. Finlayson-Pitts, and C. W. Spicer. The Role of Br_2 and BrCl in Surface Ozone Destruction at Polar Sunrise. *Science*, 291: 471–474, 2001.
- U. Frieß, J. Hollwedel, G. König-Langlo, T. Wagner, and U. Platt. Dynamics and chemistry of tropospheric bromine explosion events in the Antarctic coastal region. *Journal of Geophysical Research*, 109(D06305), 2004. doi: 10.1029/2003JD004133.
- U. Frieß, H. Sihler, R. Sander, D. Pöhler, S. Yilmaz, and U. Platt. The vertical distribution of BrO and aerosols in the Arctic: measurements by active and passive differential optical absorption spectroscopy. *Journal of Geophysical Research*, 116:D00R04, 2011. doi: 10.1029/2011JD015938.
- G. D. Greenblatt, J. J. Orlando, J. B. Burkholder, and A. R. Ravishankara. Absorption measurements of oxygen between 330 and 1140 nm. *Journal of Geophysical Research*, 95(D11): 18577–18582, 1990.
- C. M. Hall, G. Hansen, F. Sigernes, and K. M. Kuyeng Ruiz. Tropopause height at 78° N 16° E: average seasonal variation 2007-2010. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11:5485–5490, 2011. doi: 10.5194/acp-11-5485-2011.
- N. Hao, M. E. Koukouli, A. Inness, P. Valks, D. G. Loyola, W. Zimmer, D. S. Balis, I. Zyrichidou, M. Van Roozendaal, C. Lerot, and R. J. D. Spurr. Gome-2 total ozone columns from MetOp-A/MetOp-B and assimilation in the MACC system. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7: 2937–2951, 2014. doi: 10.5194/amt-7-2937-2014.
- M. Hausmann and U. Platt. Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992. *Journal of Geophysical Research*, 99:25399–25413, 1994.
- H. Hegner, G. Müller, V. Nespor, A. Ohmura, R. Steigrad, and H. Gilgen. *Update of the Technical Plan for BSRN Data Management*. World Climate Research Program, 1.0 edition, October 1998.
- C. Hermans. O_4 spectra at 296 k (335.59-666.63 nm). “BIRA-IASB Spectroscopy Lab,” <http://spectrolab.aeronomie.be/index.htm>, 2011.
- J. Hollwedel, M. Wenig, S. Beirle, S. Kraus, S. Kühl, W. Wilms-Grabe, U. Platt, and T. Wagner. Year-to- Year variability of Polar Tropospheric BrO as seen by GOME. *Advances in Space Research*, 34(804-808), 2004.
- J. C. Hollwedel. *Observations of Tropospheric and Stratospheric Bromine Monoxide from Satellite*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 2005.
- J. R. Holton. *An Introduction to Dynamic Meteorology*. Elsevier Academic Press, 4 edition, 2004.
- G. Hönninger and U. Platt. Observations of BrO and its vertical distribution during surface ozone depletion at Alert. *Atmospheric Environment*, 36:2481–2489, 2002.

- G. Hönninger, H. Leser, O. Sebastián, and U. Platt. Groundbased measurements of halogen oxides at the Hudson Bay by longpath DOAS and passive MAX-DOAS. *Geophysical Research Letters*, 31(L04111), 2004a. doi: 10.1029/2003GL018982.
- G. Hönninger, C. von Friedeburg, and U. Platt. Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4:231–254, 2004b. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/4/231/2004/>.
- R. Hoogen. Aerosol Parameterization in GOMETRAN ++, August 1995. University of Bremen, Germany.
- J. D. Hunter. Matplotlib: A 2D Graphics Environment. *Computing in Science & Engineering*, 9: 90–95, 2007. doi: 10.1109/MCSE.2007.55.
- 2013 IPCC. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- H.-W. Jacobi, L. Kaleschke, A. Richter, A. Rozanov, and J. P. Burrows. Observation of a fast ozone loss over frost flowers in the marginal ice zone of the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 111(D15309), 2006. doi: 10.1029/2005JD006715.
- H.-W. Jacobi, S. Morin, and J. W. Bottenheim. Observation of widespread depletion of ozone in the springtime boundary layer of the central Arctic linked to mesoscale synoptic conditions. *Journal of Geophysical Research*, 115(D17302), 2010. doi: 10.1029/2010JD013940.
- AMSR-E Data Users Handbook*. Japan Aerospace Exploration Agency, 4 edition, March 2006.
- Data Users' Manual for the Advanced Microwave Scanning Radiometer 2 (AMSR2) onboard the Global Change Observation Mission 1st - Water "SHIZUKU"(GCOM-W1)*. Japan Aerospace Exploration Agency, 2 edition, March 2013.
- B. J. Johnson, S. J. Oltmans, H. Vömel, H. G. J. Smit, T. Deshler, and C. Kröger. Electrochemical concentration cell (ECC) ozonesonde pump efficiency measurements and tests on the sensitivity to ozone of buffered and unbuffered ECC sensor cathode solutions. *Journal of Geophysical Research*, 107(D19):4393, 2002.
- A. E. Jones, P. S. Anderson, E. W. Wolff, J. Turner, A. M. Rankin, and S. R. Colwell. A role for newly forming sea ice in springtime polar tropospheric ozone loss? observational evidence from Halley Station, Antarctica. *Journal of Geophysical Research*, 111(D08306), 2006. doi: 10.1029/2005JD006566.
- A. E. Jones, P. S. Anderson, M. Begoin, N. Brough, M. A. Hutterli, G. J. Marshall, A. Richter, H. K. Roscoe, and E. W. Wolff. BrO, blizzards, and drivers of polar tropospheric ozone depletion events. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:4639–4652, 2009. doi: 10.5194/acp-9-4639-2009.
- A. E. Jones, P. S. Anderson, E. W. Wolff, H. K. Roscoe, G. J. Marshall, A. Richter, N. Brough, and S. R. Colwell. Vertical structure of Antarctic tropospheric ozone depletion events: characteristics and broader implications. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10:7775–7794, 2010. doi: 10.5194/acp-10-7775-2010.
- A. E. Jones, E. W. Wolff, N. Brough, S. J.-B. Bauguitte, R. Weller, M. Yela, M. Navarro-Comas, H. A. Ochoa, and N. Theys. The spatial scale of ozone depletion events derived from an autonomous surface ozone network in coastal Antarctica. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13:1457–1467, 2013. doi: 10.5194/acp-13-1457-2013.
- L. Kaleschke, A. Richter, J. P. Burrows, O. Afe, G. Heygster, J. Notholt, A. M. Rankin, H. K. Roscoe, J. Hollwedel, T. Wagner, and H.-W. Jacobi. Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry. *Geophysical Research Letters*, 31(L16114), 2004. doi: 10.1029/2004GL020655.

- L. Kaleschke, N. Maaß, C. Haas, S. Hendricks, G. Heygster, and R. T. Tonboe. A sea-ice thickness retrieval model for 1.4 GHz radiometry and application to airborne measurements over low salinity sea-ice. *The Cryosphere*, 4:583–592, 2010. doi: 10.5194/tc-4-583-2010.
- L. Kaleschke, X. Tian-Kunze, N. Maaß, M. Mäkynen, and M. Drusch. Sea ice thickness retrieval from SMOS brightness temperature during the Arctic freeze-up period. *Geophysical Research Letters*, 39:L05501, 2012. doi: 10.1029/2012GL050916.
- E. Kalnay, M. Kanamitsu, R. Kistler, W. Collins, D. Deaven, L. Gandin, M. Iredell, S. Saha, G. White, J. Woollen, Y. Zhu, M. Chelliah, W. Ebisuzaki, W. Higgins, J. Janowiak, K. C. Mo, C. Ropelewski, J. Wang, A. Leetma, R. Reynolds, R. Jenne, and D. Joseph. The NCEP/NCAR 40-Year Reanalysis Project. *American Meteorological Society*, 77, 1996.
- Y. H. Kerr, P. Waldteufel, J.-P. Wigneron, J.-M. Martinuzzi, J. Font, and M. Berger. Soil Moisture Retrieval from Space: The Soil Moisture and Ocean Salinity SMOS Mission. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 39(8), 2001.
- Y. H. Kerr, P. Waldteufel, J.-P. Wigneron, S. Delwart, F. Cabot, J. Boutin, M.-J. Escorihuela, J. Font, N. Reul, C. Gruhier, S. M. Juglea, M. R. Drinkwater, A. Hahne, M. Martín-Neira, and S. Mecklenburg. The SMOS Mission: New Tool for Monitoring Key Elements of the Global Water Cycle. *Proceedings of the IEEE*, 98(5), 2010.
- W. D. Komhyr. Electrochemical concentration cells for gas analysis. *Annales de Geophysique*, 25(1):203–210, 1969.
- W. D. Komhyr, R. A. Barnes, G. B. Brothers, J. A. Lathrop, and D. P. Opperman. Electrochemical concentration cell ozonesonde performance evaluation during STOIC 1989. *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, 100(D5):9231–9244, 1995.
- G. König-Langlo, R. Sieger, H. Schmidhüsen, A. Bücker, F. Richter, and E. G. Dutton. *The Baseline Surface Radiation Network and its World Radiation Monitoring Centre at the Alfred Wegener Institute*. World Meteorological Organization, 2013.
- J.-H. Koo, Y. Wang, T. P. Kurosu, K. Chance, A. Rozanov, A. Richter, S. J. Oltmans, A. M. Thompson, J. W. Hair, M. A. Fenn, A. J. Weinheimer, T. B. Ryerson, S. Solberg, L. G. Huey, J. Liao, J. E. Dibb, J. A. Neumann, J. B. Nowak, R. B. Pierce, M. Natarajan, and J. Al-Saadi. Characteristics of tropospheric ozone depletion events in the Arctic spring: analysis of the ARCTAS, ARCPAC, and ARCIONS measurements and satellite BrO observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12:9909–9922, 2012. doi: 10.5194/acp-12-9909-2012.
- K. Kreher, J. G. Keys, P. V. Johnston, U. Platt, and X. Lui. Ground based measurements of ClO and HCl in austral spring 1993 at Arrival Heights, Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 23:1545–1548, 1996.
- K. Kreher, P. V. Johnston, S. W. Wood, B. Nardi, and U. Platt. Ground-based measurements of tropospheric and stratospheric BrO at Arrival Heights, Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 24:3021–3024, 1997.
- H. Kupfer, A. Herber, and G. König-Langlo. Radiation measurements and synoptic observations at Ny-Alesund, 2006.
- E. Lehrer, D. Wagenbach, and U. Platt. Aerosol chemical composition during tropospheric ozone depletion at Ny Alesund/Svalbard. *Tellus*, B49:486–495, 1997.
- A. Q. Liu, G. W. K. Moore, K. Tsuboki, and I. A. Renfrew. A high-resolution simulation of convective roll clouds during a cold-air outbreak. *Geophysical Research Letters*, 31, 2004. doi: 10.1029/2003GL018530.

- S. Martin, R. Drucker, and M. Fort. A laboratory study of frost flower growth on the surface of young sea ice. *Journal of Geophysical Research*, 100(C4):7027–7036, 1995.
- S. Martin, Y. Yanling, and R. Drucker. The temperature dependence of frost flower growth on laboratory sea ice and the effect of the flowers on infrared observations of the surface. *Journal of Geophysical Research*, 101(C5):12111–12125, 1996.
- M. Maturilli, A. Herber, and G. König-Langlo. Climatology and time series of surface meteorology in Ny-Alesund, Svalbard. *Earth System Science Data*, 5:155–163, 2013.
- M. Maturilli, A. Herber, and G. König-Langlo. Surface radiation climatology for Ny-Alesund, Svalbard (78.9° N), basic observations for trend detection. *Theoretical and Applied Climatology*, 120:331–339, 2014.
- Marion Maturilli and Markus Kayser. Homogenized radiosonde record at station Ny-lesund, Spitsbergen, 1993-2014, 2016. URL <https://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.845373>. Supplement to: Maturilli, M; Kayser, M (2016): Arctic warming, moisture increase and circulation changes observed in the Ny-lesund homogenized radiosonde record. *Theoretical and Applied Climatology*, online first, 17 pp, doi:10.1007/s00704-016-1864-0.
- L. B. J. McArthur. *Baseline Surface Radiation Network (BSRN) - Operations Manual*. World Climate Research Programme, 2.1 edition, April 2005.
- J. C. McConnell, G. S. Henderson, L. Barrie, J. Bottenheim, H. Niki, C. H. Langford, and E. M. J. Templeton. Photochemical bromine production implicated in Arctic boundary-layer ozone depletion. *Nature*, 355:150–152, 1992.
- C. T. McElroy, C. A. McLinden, and J. C. McConell. Evidence for bromine monoxide in the free troposphere during the Arctic polar sunrise. *Nature*, 397:338–341, 1999.
- S. Mecklenburg, M. Drusch, Y. H. Kerr, J. Font, M. Martín-Neira, S. Delwart, G. Buenadicha, N. Reul, E. Daganzo-Eusebio, R. Oliva, and Crapolicchio. ESA’s Soil Moisture and Ocean Salinity Mission: Mission Performance and Operations. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 50(5), 2012.
- K. J. Millman and M. Aivazis. Python for Scientists and Engineers. *Computing in Science & Engineering*, 13:9–12, 2011. doi: 10.1109/MCSE.2011.36.
- M. J. Molina and F. S. Rowland. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine-atom catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249:810–812, 1974.
- S. Morin, G. Hoenninger, R. M. Staebler, and J. Bottenheim. A high time resolution study of boundary layer ozone chemistry and dynamics over the Arctic Ocean near Alert, Nunavut. *Geophysical Research Letters*, 32(L08809), 2005. doi: 10.1029/2004GL022098.
- R. Munro, M. Eisinger, C. Anderson, J. Callies, E. Corpaccioli, R. Lang, A. Lefebvre, Y. Livschitz, and A. P. Albinana. Gome-2 on MetOp. In *The 2006 EUMETSAT Meteorological Satellite Conference*, page p. 48, Helsinki, Finland, June 2006. EUMETSAT.
- R. Munro, L. Rüdiger, D. Klaes, G. Poli, C. Retscher, R. Lindstrot, R. Huckle, A. Lacan, M. Grzegorski, A. Holdak, A. Kokhanovsky, J. Livschitz, and M. Eisinger. The GOME-2 instrument on the Metop series of satellites: instrument design, calibration, and level 1 data processing - an overview. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9:1279–1301, 2016. doi: 10.5194/amt-9-1279-2016.
- P. A. Newman, G. Morris, B. Gage, A. Aikin, W. Heaps, M. F. Crum, D. Larko, R. M. Todaro, E. Celarier, S. Hollandsworth, E. Cordero, C. Weaver, E. Fleming, E. Hilsenrath, R. Stolarski, M. D. Binder, and D. Considine. *Stratospheric Ozone: An Electronic Textbook*. NASA, 2000. URL http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/oz_class.htm.

- S. V. Nghiem, I. G. Rigor, A. Richter, J. P. Burrows, P. B. Shepson, J. Bottenheim, D. G. Barber, A. Steffen, J. Latonas, F. Wang, G. Stern, P. Clemente-Colón, S. Martin, D. K. Hall, L. Kaleschke, P. Tackett, G. Neumann, and M. G. Asplin. Field and Satellite observations of the formation and distribution of Arctic atmospheric bromine above a rejuvenated sea ice cover. *Journal of Geophysical Research*, 117(D00S005), 2012. doi: 10.1029/2011JD016268.
- J. F. Noxon. Nitrogen-Dioxide in Stratosphere and Troposphere Measured by Ground-Based Absorption Spectroscopy. *Science*, 189(4202):547–549, 1975.
- R. W. Obbard, H. K. Roscoe, E. W. Wolff, and H. M. Atkinson. Frost flower surface area and chemistry as a function of salinity and temperature. *Journal of Geophysical Research*, 114(D20305), 2009. doi: 10.1029/2009JD012481.
- H. Oetjen. *Measurement of halogen oxides by scattered sunlight differential optical absorption spectroscopy*. PhD thesis, Universität Bremen, 2009.
- T. E. Oliphant. Python for Scientific Computing. *Computing in Science & Engineering*, 9:10–20, 2007. doi: 10.1109/MCSE.2007.58.
- S. J. Oltmans. Surface ozone measurements in clean air. *Journal of Geophysical Research*, 86: 1174–1180, 1981.
- S. J. Oltmans and W. Komhyr. Surface ozone distribution and variations from 1973 - 1984 at the NOAA Geophysical Monitoring for Climate Change Baseline observatories. *Journal of Geophysical Research*, 91:5229–5236, 1986.
- K.-T. Park, K. Lee, Y.-J. Yoon, H.-W. Lee, H.-C. Kim, B.-Y. Lee, O. Hermansen, T.-W. Kim, and K. Holmén. Linking atmospheric dimethyl sulfide and the Arctic Ocean spring bloom. *Geophysical Research Letters*, 40:155–160, 2013. doi: 10.1029/2012GL054560.
- D. Perner, D. H. Ehhalt, H. W. Pätz, U. Platt, E. P. Röth, and A. Volz. OH - Radicals in the lower troposphere. *Geophysical Research Letters*, 3(8):466–468, 1976. doi: 10.1029/GL003i008p00466.
- D. K. Perovich and J. A. Richter-Menge. Surface characteristics of lead ice. *Journal of Geophysical Research*, 99(C8):16341–16350, 1994.
- E. Peters. *Improved MAX-DOAS measurements and retrievals focused on the marine boundary layer*. PhD thesis, Universität Bremen, 2013.
- U. Platt and E. Lehrer. Arctic Tropospheric Ozone Chemistry, ARCTOC. *Final Report of the EU-Project No. EV5V-CT93-0318*, 1997.
- U. Platt and J. Stutz. *Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Application*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- D. Pöhler, L. Vogel, U. Frieß, and U. Platt. Observation of halogen species in the Amundsen Gulf, Arctic, by active long-path differential optical absorption spectroscopy. *PNAS*, 107(15): 6582–6587, 2010. doi: 10.1073/pnas.0912231107.
- K. A. Pratt, D. C. Kyle, P. B. Shepson, T. A. Douglas, D. Pöhler, S. General, J. Zielcke, W. R. Simpson, U. Platt, D. J. Tanner, L. G. Huey, M. Carlsen, and B. H. Stirm. Photochemical production of molecular bromine in Arctic surface snowpacks. *Nature Geoscience*, 6:351–356, 2013. doi: 10.1038/ngeo1779.
- A. M. Rankin, E. W. Wolff, and S. Martin. Frost flowers – implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation. *Journal of Geophysical Research*, 107, 2002.
- A. Richter. *Absorptionsspektroskopische Messungen stratosphärischer Spurengase über Bremen, 53° N*. PhD thesis, Universität Bremen, 1997.

- A. Richter. *NLIN Manual, Version 7.17*. IUP, University of Bremen, 7.17 edition, June 2015.
- A. Richter, M. Eisinger, F. Wittrock, and J. P. Burrows. Measurements of halogen oxides by GOME. *Earth Observation Quarterly, ESA*, 58:19–20, 1998a.
- A. Richter, F. Wittrock, M. Eisinger, and J. P. Burrows. GOME Observations of Tropospheric BrO in Northern Hemispheric Spring and Summer 1997. *Geophysical Research Letters*, 25: 2683–2686, 1998b.
- A. Richter, F. Wittrock, A. Ladstätter-Weissenmayer, and J. P. Burrows. GOME measurements of stratospheric and tropospheric BrO. *Advances in Space Research*, 29:1667–1672, 2002.
- B. A. Ridley, E. L. Atlas, D. D. Montzka, E. V. Browell, C. A. Cantrell, D. R. Blake, N. J. Blake, L. Cinquini, M. T. Coffey, L. K. Emmons, R. C. Cohen, R. J. DeYoung, J. E. Dibb, F. L. Eisele, F. M. Flocke, A. Fried, F. E. Grahek, W. B. Grant, J. W. Hair, J. Hannigan, B. J. Heikes, B. L. Lefer, R. L. Mauldin, J. L. Moody, R. E. Shetter, J. A. Snow, R. W. Talbot, J. A. Thornton, J. G. Walega, A. J. Weinheimer, B. P. Wert, and A. J. Wimmers. Ozone depletion events observed in the high latitude surface layer during the Topse aircraft program. *Journal of Geophysical Research*, 1008(8356), 2003. doi: 10.1029/2001JD001507.
- C. D. Rodgers. *Inverse Methods for atmospheric Soundings, Theory and Practice*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2000.
- W. Roedel and T. Wagner. *Physik unsere Umwelt: die Atmosphäre*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- G. D. Rolph. Real-time environmental applications and display system (ready), 2016. NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD.
- H. K. Roscoe, B. Brooks, A. V. Jackson, M. H. Smith, S. J. Walker, R. W. Obbard, and E. W. Wolff. Frost flowers in the laboratory: Growth, characteristics, aerosol, and the underlying sea ice. *Journal of Geophysical Research*, 116(D12301), 2011. doi: 10.1029/2010JD015144.
- H. K. Roscoe, N. Brough, A. E. Jones, F. Wittrock, A. Richter, M. Van Roozendaal, and F. Hendrick. Characterisation of vertical BrO distribution during events of enhanced tropospheric BrO in antarctica, from combined remote and in-situ measurements. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 138:70–81, 2014.
- A. Rösel, L. Kaleschke, and G. Birnbaum. Melt ponds on Arctic sea ice determined from MODIS satellite data using an artificial neural network. *The Cryosphere*, 6:431–446, 2012. doi: 10.5194/tc-6-431-2012.
- A. Rozanov, V. Rozanov, M. Buchwitz, A. Kokhanovsky, and J. P. Burrows. SCIATRAN 2.0 - A new radiative transfer model for geophysical applications in the 175-2400 nm spectral region. *Advances in Space Research*, 36:1015–1019, 2005.
- V. V. Rozanov and A. V. Rozanov. *Software package SCIATRAN (Radiative Transfer Model and Retrieval Algorithm)*. Institute of Remote Sensing University of Bremen, 2.2 edition, September 2007.
- V. V. Rozanov, M. Buchwitz, K.-U. Eichmann, R. de Beek, and J. P. Burrows. Sciatran - A new radiative transfer model for geophysical applications in the 240-2400 nm spectral region: The pseudo-spherical version. *Advances in Space Research*, 29(11):1831–1835, 2002.
- V. V. Rozanov, A. V. Rozanov, A. Kokhanovsky, and J. P. Burrows. Radiative transfer through terrestrial atmosphere and ocean: Software package SCIATRAN. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 133:13–71, 2014.

- R. J. Salawitch, T. Canty, T. Kurosu, K. Chance, Q. Liang, A. da Silva, S. Pawson, J. E. Nielsen, J. M. Rodriguez, P. K. Bhartia, X. Liu, L. G. Huey, J. Liao, R. E. Stickel, D. J. Tanner, J. E. Dibb, W. R. Simpson, D. Donohoue, A. Weinheimer, F. Flocke, D. Knapp, D. Montzka, J. A. Neuman, J. B. Nowak, T. B. Ryerson, S. Oltmans, D. R. Blake, E. L. Atlas, D. E. Kinnison, S. Tilmes, L. L. Pan, F. Hendrick, M. Van Roozendael, K. Kreher, P. V. Johnston, R. S. Gao, B. Johnson, T. P. Bui, G. Chen, R. B. Pierce, J. H. Crawford, and D. J. Jacob. A new interpretation of total column BrO during Arctic spring. *Geophysical Research Letters*, 37: L21805, 2010. doi: 10.1029/2010GL043798.
- R. Sander, J. P. Burrows, and L. Kaleschke. Carbonate precipitation in brine – a potential trigger for tropospheric ozone depletion events. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6:4653–4658, 2006. doi: <http://www.atmos-chem-phys.net/6/4653/2006/>.
- A. Schönhardt, P. Altube, K. Gerilowski, S. Krautwurst, J. Hartmann, A. C. Meier, A. Richter, and J. P. Burrows. A wide field-of-view imaging DOAS instrument for continuous trace gas mapping from aircraft. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8:5113–5131, 2015. doi: 10.5194/amt-8-5113-2015.
- Science Pump Corporation Operator’s Manual Model 6A ECC Ozonesonde*. Science Pump Corporation, November 1999.
- J. H. Seinfeld and S. N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, New York, USA, 2006.
- H. Sihler, U. Platt, S. Beirle, T. Marbach, S. Köhl, S. Dörner, J. Verschaeve, U. Frieß, D. Pöhler, L. Vogel, R. Sander, and T. Wagner. Tropospheric BrO column densities in the Arctic derived from satellite: retrieval and comparison to ground-based measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 5:2779–2807, 2012. doi: 10.5194/amt-5-2779-2012.
- W. R. Simpson, D. Carlson, G. Hönninger, T. A. Douglas, M. Sturm, D. Perovich, and U. Platt. First-year sea-ice contact predicts bromine monoxide (BrO) levels at Barrow, Alaska better than potential frost flower contact. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7:621–627, 2007a. doi: 10.5194/acp-7-621-2007.
- W. R. Simpson, R. von Glasow, K. Riedel, P. Anderson, P. Ariya, J. Bottenheim, J. P. Burrows, L. J. Carpenter, U. Frieß, M. E. Goodsite, D. Heard, M. Hutterli, H.-W. Jacobi, L. Kaleschke, B. Neff, J. Plane, U. Platt, A. Richter, H. Roscoe, R. Sander, P. Shepson, J. Sodeau, A. Steffen, T. Wagner, and E. Wolff. Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7:4375–4418, 2007b. URL www.atmos-chem-phys.net/7/4375/2007.
- S. Solomon, A. Schmeltekopf, and R. W. Sanders. On the interpretation of zenith sky absorption measurements. *Journal of Geophysical Research*, 92(D7):8311, 1987. doi: 10.1029/JD092iD07p08311.
- G. Spreen, L. Kaleschke, and G. Heygster. Sea ice remote sensing using AMSR-E 89-GHz channels. *Journal of Geophysical Research*, 113:C02S03, 2008. doi: 10.1029/2005JC003384.
- A. Steffen, T. Douglas, M. Amyot, P. Ariya, K. Aspö, T. Berg, J. Bottenheim, S. Brooks, F. Cobbett, A. Dastoor, A. Domergue, R. Ebinghaus, C. Ferrari, K. Gardfeldt, M. E. Goodsite, D. Lean, A. Poulain, C. Scherz, H. Skov, J. Sommar, and C. Temme. A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8:1445–1482, 2008. doi: 10.5194/acp-8-1445-2008.
- A. F. Stein, R. R. Draxler, G. D. Rolph, B. J. B. Stunder, M. D. Cohen, and F. Ngan. NOAA’s HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *American Meteorological Society*, 96:2059–2077, 2015. doi: 10.1175/BAMS-D-14-00110.1.

- C. Strong, J. D. Fuentes, R. E. Davis, and J. W. Bottenheim. Thermodynamic attributes of Arctic boundary layer ozone depletion. *Atmospheric Environment*, 36:2641–2652, 2002.
- J. Stutz, J. L. Thoma, S. C. Hurlock, M. Schneider, R. von Glasow, M. Piot, K. Gorham, J. F. Burkhart, L. Ziemba, J. E. Dibb, and B. L. Lefer. Longpath DOAS observations of surface BrO at Summit, Greenland. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11:9899–9910, 2011. doi: 10.5194/acp-11-9899-2011.
- P. J. Tackett, A. E. Cavender, A. D. Keil, P. B. Shepson, J. W. Bottenheim, S. Morin, J. Deary, A. Steffen, and C. Doerge. A study of the vertical scale of halogen chemistry in the Arctic troposphere during Polar Sunrise at Barrow, Alaska. *Journal of Geophysical Research*, 112 (D07306), 2007. doi: 10.1029/2006JD007785.
- D. W. Tarasick and J. W. Bottenheim. Surface ozone depletion episodes in the Arctic and Antarctic from historical ozonesonde records. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2:197–205, 2002. doi: 10.5194/acp-2-197-2002.
- A. Tetzlaff, C. Lüpkes, G. Birnbaum, J. Hartmann, T. Nygård, and T. Vihma. Brief Communication: Trends in sea ice extent north of Svalbard and its impact on cold air outbreaks as observed in spring 2013. *The Cryosphere*, 8:1757–1763, 2014. doi: 10.5194/tc-8-1757-2014.
- N. Theys, M. Van Roozendaal, Q. Errera, F. Hendrick, F. Daerden, S. Chabrilat, M. Dorf, K. Pfeilsticker, A. Rozanov, W. Lotz, J. P. Burrows, J.-C. Lambert, F. Goutail, H. K. Roscoe, and M. De Mazière. A global stratospheric bromine monoxide climatology based on the BASCOE chemical transport model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:831–848, 2009. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/9/831/2009/>.
- N. Theys, M. Van Roozendaal, F. Hendrick, X. Yang, I. De Smedt, A. Richter, M. Begoin, Q. Errera, P. V. Johnston, K. Kreher, and M. De Mazière. Global observations of tropospheric BrO columns using GOME-2 satellite data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11:1791–1811, 2011. doi: 10.5194/acp-11-1791-2011.
- X. Tian-Kunze, L. Kaleschke, N. Maaß, M. Mäkynen, N. Serra, M. Drusch, and T. Krumpfen. SMOS-derived thin sea ice thickness: algorithm baseline, product specific and initial verification. *The Cryosphere*, 8:997–1018, 2014. doi: 10.5194/tc-8-997-2014.
- X. Tian-Kunze, L. Kaleschke, and N. Maass. SMOS Daily sea ice thickness Version 3, [March-April,2010-2016], 2016. URL icdc.cen.uni-hamburg.de. Digital media.
- K. Toyota, J. C. McConnell, A. Lupu, L. Neary, C. A. Linden, A. Richter, R. Kwok, K. Semeniuk, J. W. Kaminski, Gong S.-L., J. Jarosz, M. P. Chipperfield, and C. E. Sioris. Analysis of reactive bromine production and ozone depletion in the Arctic boundary layer using 3-D simulations with GEM-AQ: inference from synoptic-scale patterns. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11:3949–3979, 2011. doi: 10.5194/acp-11-3949-2011.
- S. van der Walt, S. C. Colbert, and G. Varoquaux. The NumPy Array: A Structure for Efficient Numerical Computation. *Computing in Science & Engineering*, 13:22–30, 2011. doi: 10.1109/MCSE.2011.37.
- A. C. Vandaele, C. Hermans, S. Fally, M. Carleer, M. F. Merienne, A. Jenouvrier, B. Coquart, and R. Colin. Measurements of the NO₂ absorption cross-section from 42000 cm⁻¹ to 10000 cm⁻¹ (238-1000 nm) at 220 k and 294 k. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 59:171–184, 1998.
- S. Viscardi, Q. Errera, Y. Christophe, S. Chabrilat, and J.-C. Lambert. Evaluation of ozone analysis from UARS MLS assimilation by BASCOE between 1992 and 1997. *Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*, 3:190–202, 2010. doi: 10.1109/JSTARS.2010.2040463.

- R. Vogt, P. J. Crutzen, and P. Sander. A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer. *Nature*, 383:327–330, 1996.
- H. Vömel and K. Diaz. Ozone sonde cell current measurements and implications for observations of near-zero ozone concentrations in the tropical upper troposphere. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3:495–505, 2010. doi: 10.5194/amt-3-495-2010.
- M. Vountas, V. V. Rozanov, and J. P. Burrows. Ring effect: Impact of rotational Raman scattering on radiative transfer in earth’s atmosphere. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 60:943–961, 1998.
- T. Wagner and U. Platt. Satellite mapping of enhanced BrO concentrations in the troposphere. *Nature*, 395:486–490, 1998.
- T. Wagner and U. Platt. Mapping of tropospheric BrO by GOME. *Earth Observation Quarterly, ESA*, 1999.
- T. Wagner, C. Leue, M. Wenig, K. Pfeilsticker, and U. Platt. Spatial and temporal distribution of enhanced boundary layer BrO concentrations measured by the GOME instrument aboard ERS-2. *Journal of Geophysical Research*, 106:24225–24235, 2001.
- T. Wagner, B. Dix, C. v. Friedeburg, U. Frieß, S. Sanghavi, R. Sinreich, and U. Platt. MAX-DOAS o_4 measurements: A new technique to derive information on atmospheric aerosols—Principles and information content. *Journal of Geophysical Research*, 109, 2004. doi: 10.1029/2004JD004904.
- T. Wagner, O. Ibrahim, R. Sinreich, U. Frieß, R. von Glasow, and U. Platt. Enhanced tropospheric BrO over Antarctic sea ice in mid winter observed by MAX-DOAS on board the research vessel Polarstern. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7:3129–3142, 2007.
- J. M. Wallace and P. V. Hobbs. *Atmospheric Science, An Introductory Survey*. Elsevier Inc. , Academic Press, 2006.
- A. Watanabe, Y. Nojiria, and S. Kariyab. Measurement on a commercial vessel of the ozone concentration in the marine boundary layer over the northern North Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 110:D11310, 2005. doi: 10.1029/2004JD005514.
- W. F. Weeks and S. F. Ackley. The growth, structure, and properties of sea ice. *CRREL Monograph 82-1*, 1982. U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, New Hampshire.
- S. Wessel, S. Aoki, P. Winkler, R. Weller, A. Herber, H. Gernandt, and O. Schrems. Tropospheric ozone depletion in polar regions. a comparison of observations in the Arctic and Antarctic. *Tellus*, 50B:34–50, 1998.
- D. M. Wilmouth, F. Hanisco, N. M. Donahue, and J. G. Anderson. Fourier transform ultraviolet spectroscopy of the $A \ ^2\Pi_{3/2} \leftarrow X \ ^2\Pi_{3/2}$ transition of BrO. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(45):8935–8945, 1999. doi: 10.1021/jp991651o.
- F. Wittrock. *The retrieval of oxygenated volatile organic compounds by remote sensing techniques*. PhD thesis, Universität Bremen, 2006.
- F. Wittrock, R. Müller, A. Richter, H. Bovensmann, and J. P. Burrows. Measurements of Iodine monoxide (IO) above Spitzbergen. *Geophysical Research Letters*, 27(10):1471–1474, 2000.
- F. Wittrock, H. Oetjen, A. Richter, S. Fietkau, T. Medeke, A. Rozanov, and J. P. Burrows. MAX-DOAS measurements of atmospheric trace gases in ny-Ålesund - Radiative transfer studies and their application. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4:955–966, 2004.

- X. Yang, J. A. Pyle, and R. A. Cox. Sea salt aerosol production and bromine release: Role of snow on sea ice. *Geophysical Research Letters*, 35(L16815), 2008. doi: 10.1029/2008GL034536.
- X. Yang, J. A. Pyle, R. A. Cox, N. Theys, and M. Van Roozendael. Snow-sourced bromine and its implications for polar tropospheric ozone. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10:7763–7773, 2010. doi: 10.5194/acp-10-7763-2010.
- Y. L. Yung, J. P. Pinto, R. T. Watson, and P. Sander. Atmospheric bromine and ozone perturbations in the lower stratosphere. *Journal of Atmospheric Science*, 37:339–353, 1980.
- X. Zhao, K. Strong, C. Adams, R. Schofield, X. Yang, A. Richter, U. Frieß, A.-M. Blechschmidt, and J.-H. Koo. A case study of a transported bromine explosion event in the Canadian high Arctic. *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, 121(1):2169–8996, 2015. doi: 10.1002/2015JD023711.