

Verfahren zur hochgenauen Ableitung von Methan-Säulengehalten mit der solaren FTIR-Spektrometrie im mittleren Infrarotbereich: Nutzung für die Satellitenvalidierung und Trendanalyse

Frank Forster

Angaben zur Veröffentlichung / Publication details:

Forster, Frank. 2019. "Verfahren zur hochgenauen Ableitung von Methan-Säulengehalten mit der solaren FTIR-Spektrometrie im mittleren Infrarotbereich: Nutzung für die Satellitenvalidierung und Trendanalyse." Augsburg: Universität Augsburg.

Nutzungsbedingungen / Terms of use:

licgercopyright

Dieses Dokument wird unter folgenden Bedingungen zur Verfügung gestellt: / This document is made available under the following conditions:

Deutsches Urheberrecht

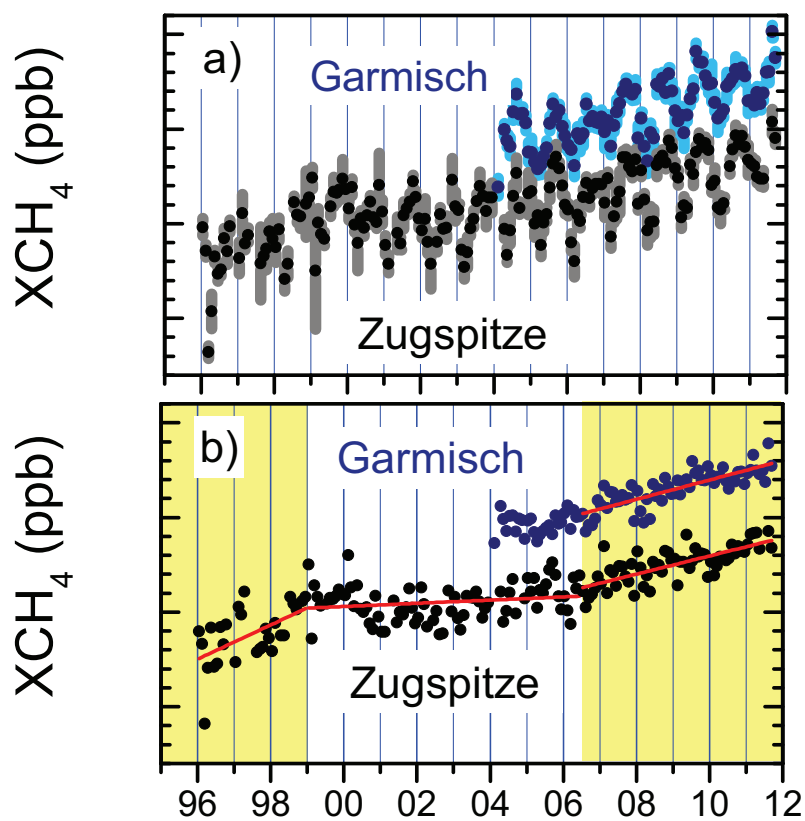
Weitere Informationen finden Sie unter: / For more information see:

<https://www.uni-augsburg.de/de/organisation/bibliothek/publizieren-zitieren-archivieren/publiz/>



Frank Forster

Verfahren zur hochgenauen Ableitung von Methan-Säulengehalten mit der solaren FTIR-Spektrometrie im mittleren Infrarotbereich: Nutzung für die Satellitenvalidierung und Trendanalyse



Erstgutachter: Priv.-Doz. Dr. Ralf Sussmann
Zweitgutachter: Prof. Dr. Michael Bittner

Tag der mündlichen Prüfung: 27.06.2016

Verfahren zur hochgenauen Ableitung von Methan-Säulengehalten mit der
solaren FTIR-Spektrometrie im mittleren Infrarotbereich: Nutzung für die
Satellitenvalidierung und Trendanalyse

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades an der
Fakultät für Angewandte Informatik
der Universität Augsburg

vorgelegt von

Frank Forster

2015

Erstgutachter: Priv.-Doz. Dr. Ralf Sussmann
Zweitgutachter: Prof. Dr. Michael Bittner

Tag der mündlichen Prüfung: 27.06.2016

Für meine Eltern

KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Bestimmung des atmosphärischen Spurengases Methan (CH_4) aus solaren FTIR-Spektren im mittleren Infrarotbereich innerhalb des Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC).

Für dieses existierte bisher keine einheitliche Strategie bezüglich der Methanauswertung, wodurch sowohl die Vergleichbarkeit der Ergebnisse innerhalb des Netzwerks als auch die Möglichkeiten hinsichtlich der Validierung von Modellen und Satelliten-Messungen stark einschränkt war. Erstmals wird in dieser Arbeit ein Verfahren vorgestellt, das für zwölf FTIR-Stationen aus dem NDACC-Netzwerk die Auswertung von Methan vereinheitlicht. Dabei werden die Resultate sowohl in Hinblick auf die Präzision der Ergebnisse als auch auf systematische Unterschiede zwischen den Stationen deutlich verbessert. Der so gewonnene Datensatz wird für eine Validierung des Satelliteninstruments ENVISAT/SCIAMACHY herangezogen. Dabei zeigen sich auf einer globalen Skala Unterschiede von etwa 2–2.5 % zwischen den bodengebundenen und Satellitenmessungen.

Die Bestimmung von Methan im mittleren Infrarotbereich wird durch Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen, insbesondere zu atmosphärischem Wasserdampf, stark beeinflusst. Die aktuelle Version der gängigen spektroskopischen Datenbank HITRAN2008 zeigt fehlerhafte Molekülabsorptionsparameter sowohl für CH_4 als auch für die beiden wichtigsten Wasser-Isotopologe HDO und H_2O . Es wird daher eine empirische Methode vorgestellt, durch die sich der störende Einfluss des atmosphärischen Wasserdampfes auf etwa 0.2 % reduzieren und gleichzeitig Methan mit einer Präzision von etwa 0.3 % bestimmen lässt. Dazu werden verschiedene Kombinationen von Spektralbereichen zur Auswertung ("micro windows") und HITRAN-Versionen für drei NDACC-Standorte – Zugspitze/Deutschland (47.42 °N, 10.98 °O, 2964 m ü. NN), Garmisch/Deutschland (47.48 °N, 11.06 °O, 745 m ü. NN) und Wollongong/Australien (34.41 °S, 150.88 °O, 40 m ü. NN) – verglichen. Die drei Stationen stehen aufgrund ihrer deutlich unterschiedlichen Niveaus an atmosphärischem Wasserdampf repräsentativ für das gesamte NDACC-Netzwerk.

Nach einer Phase ohne signifikantes Wachstum zu Beginn dieses Jahrhunderts, begannen die Konzentrationen atmosphärischen Methans in den Jahren 2006 und 2007 wieder zu steigen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals mittels einer bodengebundenen Fernsodierungsmethode gezeigt werden, dass dieser Trend an den Standorten Zugspitze und Garmisch über diese Jahre hinaus anhält. Die Stärke des Trends beträgt an beiden Standorten etwa 5 ppb/Jahr und ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von SCIAMACHY.

Neben dem NDACC existiert seit 2007 das TCCON-Netzwerk, das sich FTIR-Messungen im nahen Infrarotbereich zur hochgenauen Ableitung von atmosphärischen Methan- und Kohlendioxid-Säulengehalten widmet. Eine Kombination der Datensätze aus beiden Netzwerken hätte enorme Vorteile für Trend- und Validierungsstudien, da sich eine größere räumliche und längere zeitliche Abdeckung mit Daten ergibt, als es jedem Netzwerk für sich allein möglich wäre. Es ist daher von enormer Bedeutung zu wissen, wie sich die Messungen beider Netzwerke zueinander verhalten. Es wird ein Konzept vorgestellt, um für die Standorte Garmisch und Wollongong durch eine

Eliminierung von störenden Apriori-Einflüssen für quasi-koinzidente FTIR-Messungen im mittleren und im nahen Infrarotbereich eine Interkalibration der Messungen beider Netzwerke in die Wege zu leiten.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Aufbau der Troposphäre und Stratosphäre	7
2.1.1	Die Schichtung der Atmosphäre	8
2.1.2	Vertikaler Druckverlauf	10
2.1.3	Strahlungstransport	11
2.2	Messung solarer IR-Spektren	14
2.2.1	Aufbau und Funktion eines FTIR-Spektrometers	14
2.2.2	Interferogramm und Spektrum	16
2.2.3	Spektrale Auflösung	17
2.2.4	Die FTIR-Stationen Zugspitze und Garmisch	19
2.3	Vorwärtsmodell	20
2.3.1	Molekulare Absorptionslinien	22
2.3.2	Linienverbreiterungsmechanismen	29
2.4	Profilinversion von Spurengasen	33
2.4.1	Inverses Problem	33
2.4.2	Regularisierung	36
3	Harmonisierung der Methan-Auswertung innerhalb des NDACC-Netzwerkes zur Validierung von SCIAMACHY	37
3.1	Einleitung	37
3.2	Die Harmonisierungsstrategie	38
3.2.1	Die beteiligten FTIR-Stationen	38
3.2.2	ENVISAT/SCIAMACHY	42
3.2.3	Harmonisierung	45
3.3	Auswertung der Daten	52
3.4	Resultate	56

3.4.1	Präzision	56
3.4.2	Biase	60
3.4.3	Saisonale Zyklen	60
4	Optimierung der Methan-Auswertung	65
4.1	Einleitung	65
4.2	Ausgangslage	67
4.2.1	Spektrale Information und Interferenzgase	67
4.2.2	Spektroskopische Linienparameter und spektrale Residuen	70
4.2.3	Qualitätskontrolle	71
4.3	Eigenschaften der Microwindows und Analyse der Interferenzfehler . . .	73
4.3.1	Untersuchungsmethode	73
4.3.2	Informationsgehalt	75
4.3.3	Interferenzfehler	75
4.3.4	Tagesschwankungen	80
4.3.5	Vergleich HIT08 MW(1234) und HIT00 MW(135)	81
4.3.6	Validierung der absoluten Interferenzfehler	82
4.3.7	Die optimierte Retrievalstrategie	83
4.4	Die Saisonalität des optimierten Datensatzes im Vergleich zu SCIAMACHY	84
5	Methan-Trends an den Standorten Zugspitze und Garmisch im Vergleich mit SCIAMACHY	87
5.1	Einführung	87
5.2	Trendbestimmung	88
5.3	Diskussion	91
6	Erste Konzepte zur Interkalibrierung der Daten aus den NDACC– und TCCON-Netzwerken	95
6.1	Einführung	95
6.2	Vergleichsmethode	97
6.3	Qualitative Effekte der Korrektur des Apriori-Einflusses	98
7	Zusammenfassung und Ausblick	101
	Literaturverzeichnis	105
	Abbildungsverzeichnis	121
	Tabellenverzeichnis	123

Abkürzungsverzeichnis	125
A Ergänzungen zu Kapitel 3	129
A.1 Validierungsplots	129
A.2 Vergleich der Präzisionen	139
A.3 Biase zwischen FTIR und SCIAMACHY	149
B Veröffentlichungsliste	151
C Danksagung	157

1

EINLEITUNG

Die globale Erwärmung gilt als eine der größten Herausforderungen der Menschheit. Seit dem 20. Jahrhundert wird ein Anstieg der atmosphärischen und maritimen Durchschnittstemperaturen beobachtet, der sich auf anthropogene Ursachen zurückführen lässt. Durch den Verbrauch fossiler Brennstoffe und die zunehmende Umwandlung von Waldgebieten in land- und viehwirtschaftliche Nutzflächen werden die Konzentrationen von Spurengasen, insbesondere Kohlenstoffdioxid (CO_2), Methan (CH_4) und Distickstoffmonoxid (Lachgas, N_2O), zunehmend erhöht, wodurch die Abstrahlung der von der Sonne aufgenommenen Wärme von der Erde zurück in den Weltraum erschwert wird. Zwar lassen die für diesen Effekt verantwortlichen Gase die von der Sonne eintreffende – hauptsächlich kurzwellige – Strahlung nahezu ungehindert bis zur Erdoberfläche dringen, jedoch absorbieren sie die von dieser wieder abgestrahlte Infrarotstrahlung. Durch diese Energieaufnahme erwärmen sie sich und geben selbst wieder – hauptsächlich langwellige – Strahlung ab. Diese wird in alle Richtung emittiert, und somit trifft auch ein gewisser Teil auf die Erdoberfläche, die sich daraufhin erwärmt. Diesem sogenannten natürlichen Treibhauseffekt ist es zu verdanken, dass sich auf der Erde Leben bilden konnte, denn ohne diesen betrüge die Durchschnittstemperatur auf unserem Planeten etwa -18 Grad Celsius (Roedel, 2000). Durch die zunehmende Emission von Treibhausgasen wird dieses natürliche Gleichgewicht jedoch verschoben und es kommt zu einer weiteren Erwärmung.

Das atmosphärische Spurengas Methan leistet einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag von 0.48 Wm^{-2} zum anthropogenen Strahlungsantrieb von 2.43 Wm^{-2} (Forster et al., 2007). Darüber hinaus leistet Methan durch seinen Einfluss auf den Wasserdampf in der Stratosphäre und andere infrarot-aktive Spurengase sowie durch seine Rolle bei der Bildung troposphärischen Ozons einen indirekten Beitrag von 0.13 Wm^{-2} (Lelieveld et al., 1998). Es ist damit trotz seiner verhältnismäßig geringen absoluten Konzentration nach Kohlenstoffdioxid (CO_2) das zweitwichtigste anthropogene Treibhausgas, weshalb es auch im sogenannten Kyoto-Protokoll in die Liste der sechs Treibhausgase aufgenommen wurde, deren Emissionen reduziert werden sollten (United Nations Framework Convention on Climate Change, 1997). Die wichtigste Quelle von Methan besteht in Einzellern der Archaea-Domäne, die es in sauerstofffreien Medien durch Vergärung cellulosehaltigen Materials erzeugen (Nazaries et al., 2013). Solche Umgebungen finden sich in natürlichen Feuchtgebieten, Reisfeldern und den Verdauungstrakten wiederkäuender Tiere. Eine wei-

tere wichtige Quelle besteht in der Verbrennung von Biomasse und der Nutzung fossiler Brennstoffe. Weltweit werden jährlich 500–600 Tg Methan freigesetzt (*Patra et al.*, 2011; *Dlugokencky et al.*, 2011; *Spahni et al.*, 2011), wovon 60–70 % menschlichen Ursprungs sind (*Conrad*, 2009; *Denman et al.*, 2007). Der Abbau von Methan in der Atmosphäre erfolgt zu etwa 90 % durch die Reaktion mit Hydroxyl-Radikalen (OH). Weitere Senken bestehen in der Aufnahme durch bestimmte Bodensorten und durch die Reaktion mit Chlor-Radikalen (*Denman et al.*, 2007) sowie durch den Abbau durch bestimmte Proteobakterien an den Grenzflächen von sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Medien (*Conrad*, 2009).

Eine wirksame Reaktion auf die globale Erwärmung und ihre Folgen ist nur auf internationaler Ebene durch multilaterale Abkommen möglich. Ein Beispiel für ein derartiges Abkommen ist das "Montrealer Protokoll über Stoffe, die zu einem Abbau der Ozonschicht führen", welches 1989 in Kraft trat. Es war eine Antwort auf die Beobachtung des fortschreitenden Abbaus der stratosphärischen Ozonschicht, die uns vor schädlicher UV-Strahlung schützt. Für die Entstehung des Ozonlochs konnte der Gebrauch von FCKWs in Spraydosen und Kühlschränken verantwortlich gemacht werden (*Chubachi*, 1985). Durch die Beschlüsse des Montreal-Protokolls wurde die Verwendung der FCKWs zunächst reduziert und schließlich vollständig verboten (*WMO*, 2007). Heute lässt sich feststellen, dass das Montreal-Protokoll erste messbare Effekte zeigt (*Newman et al.*, 2004, 2006; *Mäder et al.*, 2010). Jedoch gilt mittlerweile Distickstoffmonoxid (N₂O) als wichtigstes ozonschädliches Gas (*Ravishankara et al.*, 2009).

Im Jahre 2005 trat das Kyoto-Protokoll¹ – benannt nach dem Ort der Konferenz in Kyoto, Japan – in Kraft, welches die Emission von Treibhausgasen in den Industrienationen begrenzen soll. Es sieht vor, innerhalb einer ersten Verpflichtungsperiode 2008–2012 die jährlichen Emissionen um 5.2 % gegenüber den Emissionen von 1990 zu reduzieren. Die beschlossenen Emissionsreduktionen wurden sowohl von Umweltschützern, denen die Reduktionsziele nicht ehrgeizig genug waren (*Greenpeace*, 2006) als auch durch Vertreter von Industrie und Wirtschaft, die hohe Kosten befürchteten (*Deutsche Umwelthilfe*, 2005), kritisiert. Es ist zwar nicht gelungen, die Ländern mit den größten Emissionen – USA, China und Indien – in das Kyoto-Protokoll einzubinden, dennoch ist es insofern als Erfolg anzusehen, als dass die Emissionsraten in zumindest einigen Ländern reduziert werden konnten. Die vielleicht wesentlichste Leistung des Abkommens ist aber, die Frage des Klimawandels in das Bewusstsein der Menschen gerückt zu haben. Auf der Klimakonferenz von Doha (2012) wurde eine zweite Verpflichtungsperiode von 2013–2020 vereinbart, ohne jedoch eine Einigung über die inhaltlichen Ziele zu erlangen. Zu denen im Kyoto-Protokoll reglementierten Spurengasen gehören neben Kohlenstoffdioxid (CO₂), Methan (CH₄) und Distickstoffoxid (Lachgas, N₂O) auch teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe

¹<http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpger.pdf>

und perfluorierte Kohlenwasserstoffe sowie Schwefelhexafluorid (SF_6) (*United Nations Framework Convention on Climate Change*, 1997).

Die Durchsetzung der Zielvorgaben aus dem Kyoto-Protokoll erfordert eine Kontrolle der quantitativen Veränderungen (Monitoring) in der Zusammensetzung der Atmosphäre und eine Klärung ihrer Ursachen. Dazu gehört auch die Lokalisierung und Quantifizierung von Quellen und Senken der verschiedenen Treibhausgase. Einige Treibhausgase wie CO_2 , CH_4 und N_2O sind bereits in so großen Mengen in der Atmosphäre vorhanden, dass Quellen und Senken nur geringfügige Änderungen gegenüber diesem Hintergrund bewirken. Daher sind Messungen mit sehr hoher Präzision unabdingbar. Andererseits wird zur Identifikation von lokal begrenzten Quellen und Senken eine möglichst große räumliche Abdeckung benötigt, die nur durch Satelliten möglich ist. Um solche Satellitendaten zuverlässig nutzen zu können, ist es unablässig, deren Qualität ständig zu validieren und zu verbessern. Eine gute Möglichkeit dafür bietet ein Vergleich der Satellitendaten mit bodengebundenen Messungen, die eine höhere Genauigkeit erzielen können, aber eben lokal eingeschränkt sind, wie beispielsweise die solare Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR)-Spektrometrie.

Damit Abkommen wie die von Montreal oder Kyoto wirkungsvoll umgesetzt werden können, ist es nötig, die Konzentrationen der betrachteten Spurengase stetig und weltweit zu kontrollieren. Am besten eignen sich hierfür Satelliten, die eine globale Abdeckung der Messungen ermöglichen. Um die auf diese Weise gewonnenen Daten vernünftig nutzen zu können, ist es nötig, sie ständig zu validieren und die Qualität der Daten zu verbessern. Eine wesentliche Forderung an jede wissenschaftliche Datengewinnung ist ihre Reproduzierbarkeit. Bei der Erfassung von Zeitreihen in den beobachtenden Wissenschaften ist diese natürlich nicht möglich. Daher ist es wichtig, die erhobenen Daten durch den Vergleich mit anderen Messmethoden und Instrumenten zu bestätigen. Man spricht in diesem Fall von einer Validierung.

Zur bodengebundenen Bestimmung des atmosphärischen Gehalts eines Treibhausgases wie Methan stehen prinzipiell zwei unterschiedliche Herangehensweisen zur Verfügung. In-situ-Messungen werden punktuell und sehr präzise für einen bestimmten Ort erhoben, liefern jedoch keine Information über die vertikale Verteilung des betrachteten Gases, die für die Satellitenvalidierung oder die Modellierung der Atmosphäre notwendig ist. Diese vertikalen Säulen können aber durch fernerkundende Messmethoden wie die FTIR-Spektroskopie ermittelt werden. Eine bodengebundene Messung von beispielsweise Methansäulen steht dabei repräsentativ für größere geographische Gebiete als eine in-situ-Messung (*Keppel-Aleks et al.*, 2011), und ist in diesem Sinne als Ergänzung zu dieser zu sehen. Es lässt sich sogar nachweisen, dass eine einzelne Station, die Gesamtsäulen eines Treibhausgases misst, signifikant mehr Informationen über dessen Quellen und Senken gewinnen kann als mehrere in-situ-Stationen (*Olsen und Randerson*, 2004). Um die Daten

einer Satellitenmission zu validieren bieten sich Methoden wie die FTIR-Spektroskopie an, da sie wie die Satelliten selbst Säulenmessungen vornehmen. Es ist dabei von Vorteil, die auf globaler Skala vorliegenden Satellitendaten nicht nur mit einer Bodenstation an einem einzigen Standort zu validieren, sondern mit einem Netzwerk an Bodenstationen, das sich möglichst auf einer globalen Skala erstreckt. Um eine Vergleichbarkeit der Daten der unterschiedlichen Bodenstationen sowohl untereinander als auch im Hinblick auf die Satellitendaten zu gewährleisten, ist es notwendig, dass die Auswertungen von allen Bodenstationen in einer einheitlichen Art und Weise vorgenommen werden. In Kapitel 3 wird eine solche Harmonisierung der Auswertung für ein Netzwerk von zwölf FTIR-Stationen aus dem Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC, <http://www.ndacc.org>) vorgestellt und die gewonnenen Daten zu einer Validierung des SCIAMACHY-Instruments auf dem ENVISAT-Satelliten herangezogen.

Bei der Auswertung von FTIR-Spektren spielen die Einflüsse von Interferenzgasen eine enorme Rolle, da die Flanken von Absorptionslinien theoretisch bis ins Unendliche reichen und es somit zu Überlagerungen der Linien verschiedener Absorber kommt und das Ergebnis des zu untersuchenden Gases beeinflusst wird. Bei diesen sogenannten Interferenzfehlern handelt es sich um eine Art von Fehlern, wie sie durch die klassische Fehleranalyse nach *Rodgers* (2000) nur unzureichend erfasst wird. Diese klassische Fehleranalyse umfasst vier verschiedene Klassen von Fehlern: i) "Smoothing-Fehler", die durch die limitierte, vertikale Auflösung der Messung und der mathematischen Inversion, verursacht werden; ii) "Modellparameterfehler", die durch fehlerhafte spektroskopische Parameter entstehen; iii) "Vorwärtsmodellfehler", d.h. Fehler im Vorwärtsmodell selbst, wie bei der Berechnung von Linienformen; und schließlich iv) "Rauschfehler" durch das spektrale Rauschen während der Messung. Andere Ansätze unterschätzen die Größe der Interferenzfehler und sind zudem nicht auf alle Inversionsverfahren anwendbar (*Rodgers und Connor*, 2003). Der Ansatz von *Sussmann und Borsdorff* (2007) erweitert die klassische Fehleranalyse um die Klasse der Interferenzfehler und ermöglicht eine korrekte Abschätzung seiner Größe, anwendbar für alle Techniken der infraroten Fernsondierung.

In Kapitel 4 wird eine empirische Methode vorgestellt, um Interferenzfehler unter Berücksichtigung der verfügbaren spektroskopischen Datenbanken und einer geeigneten Auswahl der auszuwertenden Spektralbereiche zu minimieren. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf den störenden Einflüssen von H_2O und HDO , die in den spektralen Bereichen, die im mittleren Infrarot relevant für Detektion und Auswertung von Methan sind, die wichtigsten Interferenzgase sind. Für drei verschiedene Standorte mit deutlich unterschiedlichen Luftfeuchtigkeitsgehalten wird gezeigt, dass es möglich ist, die Interferenzfehler, auf unter 0.3 % zu reduzieren.

Auf diese Weise lässt sich eine hochpräzise Zeitreihe von Methan gewinnen, die in Kapitel 5 für eine Trendstudie an den Standorten Zugspitze und Garmisch genutzt wird. Seit dem Beginn der Industrialisierung hat sich die Konzentration von Methan in der Atmosphäre mehr als verdoppelt (*Etheridge et al.*, 1998). Zu Beginn dieses Jahrhunderts gab es jedoch einen Zeitraum, in dem die weitere Zunahme der Konzentration stagnierte (*Dlugokencky et al.*, 2003; *Bousquet et al.*, 2006). Ab dem Jahr 2006 begann die Methankonzentration wieder anzusteigen (*Rigby et al.*, 2008; *Dlugokencky et al.*, 2009). Nun kann erstmals mittels bodengebundener FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass der neuerliche Anstieg des atmosphärischen Methangehalts der Jahre 2007 und 2008 in den mittleren nördlichen Breitengraden seit mindestens fünf Jahren anhält und dabei eine jährliche Zuwachsrate von etwa 5 ppb aufweist.

Neben dem Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC, <http://www.ndacc.org>), das seit über zwei Jahrzehnten Messungen diverser Treibhausgase im mittleren infraroten Spektralbereich (MIR) an 22 Standorten durchführt, existiert seit 2004 das Total Carbon Column Observing Network (TCCON, <http://www.tccon.caltech.edu/>), das im nahen infraroten Spektralbereich (NIR) hochpräzise Messungen klimarelevanter Gase (z.B. CO₂, CH₄ und N₂O) durchführt (*Wunch et al.*, 2011). Die Daten werden zur Validierung von Satelliten (*Sussmann et al.*, 2005a; *Sussmann und Buchwitz*, 2005; *Morino et al.*, 2011; *Schneising et al.*, 2011) und Modellen (*Houweling et al.*, 2010), sowie zur Bestimmung von Quellen und Senken der Treibhausgase genutzt (*Wunch et al.*, 2009; *Chevallier et al.*, 2011; *Keppel-Aleks et al.*, 2012). Für Trendstudien, wie sie im NDACC-Netzwerk möglich sind (*Angelbratt et al.*, 2011a,b; *Sussmann et al.*, 2012), sind die Zeitreihen aus dem TCCON-Netzwerk aktuell noch zu kurz. Es ist daher von großer Bedeutung zu wissen, wie sich die Messungen beider Netzwerke zueinander verhalten, und ob eine Interkalibration zwischen ihnen möglich ist. Durch eine Kombination der Daten beider Netzwerke ist eine größere räumliche und längere zeitliche Abdeckung möglich als durch jedes Netzwerk für sich genommen. Dies ist von Vorteil sowohl für die Satellitenvalidierung als auch für Trendstudien, die bis zu 15 Jahre in die Zeit vor Gründung des TCCON-Netzwerkes zurück reichen. In Kapitel 6 wird die Möglichkeit einer Interkalibration zwischen dem NDACC-Netzwerk und dem TCCON-Netzwerk untersucht. Für die zwei FTIR-Stationen Garmisch (Deutschland) und Wollongong (Australien), an denen sowohl Messungen für das NDACC-Netzwerk als auch für das TCCON-Netzwerk durchgeführt werden, erweist es sich dabei als möglich einen einzigen, zeit- und ortsunabhängigen Interkalibrationsfaktor zu bestimmen. Eine Studie mit allen FTIR-Stationen, die beide Netzwerke mit Daten bedienen, könnte daher einen einzigen globalen Interkalibrationsfaktor ergeben.

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Aufbau der Troposphäre und Stratosphäre

Die Atmosphäre der Erde besteht aus einem Gasgemisch, das sich zu 78.084 % Volumenanteil aus Stickstoff (N_2), zu 20.950 % aus Sauerstoff (O_2), zu 0.934 % aus dem Edelgas Argon (Ar) und einer Reihe sogenannter Spurengase, die zusammen weniger als 0.05 % der Luft ausmachen. Dieses Gemisch bezeichnet man als trockene Luft, welches bei Betrachtungen von Spurengasen üblicherweise herangezogen wird, da der in der Atmosphäre enthaltene Wasserdampf wegen seiner großen Variabilität deren Konzentrationen – also das Verhältnis der Teilchenzahl des betrachteten Gases zur Gesamtteilchenzahl innerhalb eines definierten Volumenelements – stark variieren lassen würde, ohne dass das eigentliche Spurengas einer Veränderung unterliegt (Roedel, 2000). Daher wird, auch bei Betrachtungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit, meist der Anteil der vorhandenen Wassermoleküle rechnerisch eliminiert.

Trotz ihrer geringen Konzentrationen – etwa ein Teilchen innerhalb einer Million (ppm^1) oder gar einer Milliarde Teilchen (ppb^2) – haben die Spurengase einen enormen Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre. Kohlenstoffdioxid (CO_2), Methan (CH_4) und Lachgas (N_2O) sind relevant für den Treibhauseffekt, Kohlenstoffmonoxid (CO) gibt Auskunft über Quellen, Transport und Abbau von Luftverschmutzungen (Borsdorff und Sussmann, 2009) und stratosphärisches Ozon (O_3) ist mit seiner Schutzfunktion gegen solare UV³-Strahlung wichtig für die bisherige und die weitere Entwicklung des Lebens auf der Erde.

Neben den Gasen enthält die Atmosphäre Aerosole, kleine Schwebpartikel in der Größenordnung von 10 nm bis 10 μm . Diese sind bedeutsam für die Strahlungsbilanz der Erde, da sie abhängig von ihrer Größe Sonnenstrahlung reflektieren, aber auch von der Erde kommende Wärmestrahlung absorbieren können, und zudem als Kondensationskeime bei der Wolkenbildung auch indirekt Einfluss ausüben können (IPCC, 2007). Aerosole tragen zudem als Katalysator zur Bildung der polaren Ozonlöcher bei, indem sie als Keime zur Bildung der polaren stratosphärischen Wolken dienen, an deren Oberflächen die

¹(engl.) parts per million

²(engl.) parts per billion

³Ultraviolette Strahlung, 200-380 nm

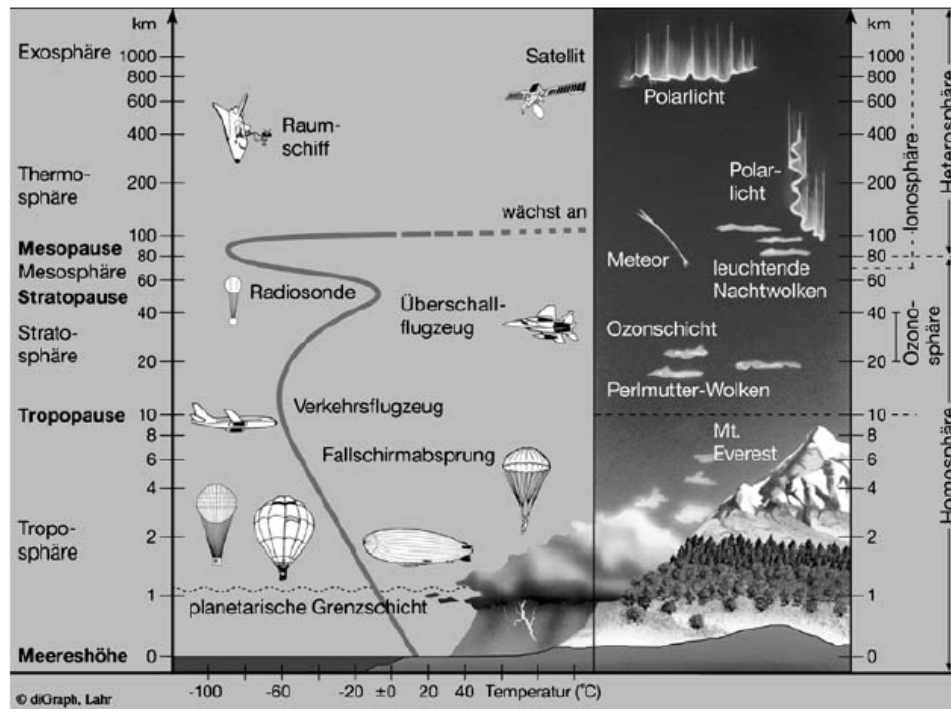


Abbildung 2.1: Die Schichtung der Atmosphäre. Die Atmosphäre ist in verschiedene aufeinander folgende Schichten gegliedert, die sich durch ihre unterschiedlichen Temperaturverläufe definieren (Klose, 2008).

wichtigsten Prozesse zum Ozonabbau mit einer entscheidenden Reaktionsgeschwindigkeit stattfinden können (Carslaw et al., 1997).

2.1.1 Die Schichtung der Atmosphäre

Die Erdatmosphäre hat eine Masse von etwa $5.15 \cdot 10^{18}$ kg, wovon sich 75 % in den unteren 11 km konzentrieren. Ihre vertikale Temperaturverteilung wird durch unterschiedliche Mechanismen der Energieaufnahme und -abgabe und des Energietransports geprägt. Dadurch treten mehrere Temperaturinversionen, d.h. Umkehrungen im Temperaturverlauf, auf, durch die sich die Atmosphäre in unterschiedliche Schichten einteilen lässt, die durch sogenannte Pausen getrennt werden (Liljequist und Cehak, 1984).

Der Temperaturverlauf vom Erdboden bis in Höhen von 17 km am Äquator und 8 km an den Polen ist durch die Aufwärtskonvektion der am Erdboden durch Strahlung erwärmten Luft bestimmt. Dies führt dazu, dass die Temperatur mit der Höhe typischerweise um $6.5^\circ\text{C}/\text{km}$ abnimmt. Diese unterste Schicht der Atmosphäre nennt man Troposphäre. Ihr Bereich vom Erdboden bis in Höhen von 1–2.5 km heißt planetare Grenzschicht, in welcher der Einfluss der Erdoberfläche eine starke Variation von Temperatur, Windgeschwindigkeit und Luftfeuchtigkeit bewirkt. Die Troposphäre ist daher für alle wetterrelevanten Phänomene verantwortlich. Sie enthält den Großteil der atmosphärischen Gesamtmasse und nahezu

den gesamten Wasserdampf, dessen Anteil im Bereich der Tropopause sprunghaft abnimmt. Dies führt dazu, dass Energie nicht mehr konvektiv transportiert, sondern durch Strahlung abgegeben wird. Hier finden sich auch sich dynamisch verlagernde Starkwindbänder mit Windgeschwindigkeiten von bis zu 500 km/h, die als Jetstreams bezeichnet werden. Sie verursachen eine vertikale Aufspaltung und Neubildung der Tropopause.

An der Tropopause ist die Temperatur bereits auf -60°C abgefallen. Jedoch wird oberhalb der Tropopause das kurzwellige UV-Licht der Sonne von der Ozonschicht absorbiert, was dazu führt, dass die Temperatur in den mittleren Breitengraden zunächst annähernd konstant ist, um dann bis in Höhen um 50 km wieder auf etwa 0°C anzusteigen. Diese Schicht nennt man Stratosphäre. Aufgrund ihres Temperaturgradienten ist sie stabil geschichtet. Die Tropopause bildet daher eine Barriere für den Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre (*Brasseur et al.*, 1999).

Oberhalb der Stratopause befindet sich im Bereich von etwa 50 – 85 km die Mesosphäre, die wieder durch eine kontinuierliche Abnahme der Temperatur von etwa $3^{\circ}\text{C}/\text{km}$ charakterisiert ist. Dies ist auf die abnehmende Strahlungsheizung durch die Ozonschicht zurückzuführen. An ihrem oberen Ende – der Mesopause – befindet sich das Temperaturminimum von fast -100°C . In der Mesosphäre existieren außerdem infolge der geringen Dichte und der damit verbundenen geringen Strahlungsabsorption ausgeprägte Tages- und Jahresgänge der Temperatur (*Klose*, 2008).

In der Thermosphäre – von etwa 85 km Höhe an – kommt es durch den molekularen Sauerstoff und Stickstoff zu einer Absorption kurzwelliger Strahlung, was zu einem erneuten Anstieg der Temperatur auf etwa 1000°C führt. Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass wegen der geringen Dichte diese Temperaturen keinen messbaren Wärmetransport mehr feststellen lassen, sondern sich nur durch die individuellen Teilchenenergien ändern. Aufgrund der geringen Dichte haben die Teilchen eine sehr große mittlere freie Weglänge, so dass sich Teilchen kilometerweit bewegen können, ohne mit anderen Teilchen zusammenzustoßen und somit Energie auszutauschen. Durch Absorptionen kurzwelliger UV-Strahlung, Röntgen- und kosmischer Höhenstrahlung liegt das Gasgemisch in einem plasmaartigen Zustand aus Ionen, Elektronen und neutralen Teilchen vor. Dieser enorme Einfluss der Strahlungsabsorption bewirkt Tagesschwankungen der Temperatur von mehreren 100°C (*Klose*, 2008).

Oberhalb von 500 km, in der Exosphäre, ist die Dichte der Atmosphäre bereits so gering, dass von einem Vakuum gesprochen werden kann. In ihr beginnen die verschiedenen Gase sich zu entmischen und entsprechend ihrer Massen zu schichten⁴. So gibt es hier eine Schicht aus Helium-Ionen und am äußeren Rande eine Schicht aus Wasserstoffatomen.

⁴Entsprechend lässt sich die Atmosphäre auch in eine Homosphäre, in der eine gleichmäßige Durchmischung der verschiedenen Gase vorliegt, und eine Heterosphäre, in der die Gase entmischt vorliegen, aufteilen.

Schnelle ungeladene Teilchen können aus der Atmosphäre entweichen, während geladene Teilchen dem Erdmagnetfeld folgen (Klose, 2008).

2.1.2 Vertikaler Druckverlauf

Zur Untersuchung des vertikalen Druckverlaufs in der Atmosphäre wird zunächst angenommen, dass die Ausdehnung der Atmosphäre mit etwa 100 km klein ist gegenüber dem Erdradius (ca. 6370 km), so dass die Schwerebeschleunigung

$$g = \frac{GM}{r_E^2} \quad (2.1)$$

innerhalb dieses Bereiches als konstant angenommen werden kann (mit der Gravitationskonstante G , der Erdmasse M und dem Erdradius r_E). Als weitere Annahme lässt sich die Luft der Atmosphäre in guter Näherung als ideales Gas auffassen, weshalb sich die allgemeine Gasgleichung für das ideale Gas anwenden lässt:

$$pV = mRT \quad (2.2)$$

bzw.

$$p = \rho RT \quad (2.3)$$

Hierbei bezeichnet R die spezifische Gaskonstante, T die Temperatur, V das Volumen und m die Masse; entsprechend ist $\rho = m/V$ die Dichte.

Einen wesentlichen Einfluss auf den vertikalen Aufbau der Atmosphäre hat die Schwerkraft, die eine exponentielle Abnahme der Dichte bewirkt. Da selbst bei atmosphärischen Strömungsvorgängen deren Beschleunigungen gegenüber der Schwerebeschleunigung g vernachlässigbar sind, ist die Annahme eines hydrostatischen Gleichgewichts gerechtfertigt:

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g = -\frac{p}{RT} g \quad (2.4)$$

Diese Differentialgleichung lässt sich durch Trennung der Variablen und anschließender Integration lösen, wobei berücksichtigt werden muss, dass auch die Temperatur $T = T(z)$ eine Funktion der Höhe ist. Als Lösung der Gleichung 2.4 ergibt sich somit die barometrische Höhenformel

$$p(z_1) = p(z_0) \cdot e^{-\frac{g}{R} \int_{z_0}^{z_1} \frac{1}{T(z)} dz} \quad (2.5)$$

mit der sich bei Kenntnis des Druckes $p(z_0)$ in der Höhe z_0 – beispielsweise auf Meereshöhe – der Druck $p(z_1)$ in jeder beliebigen Höhe z_1 berechnen lässt. Mit der Skalenhöhe H lässt sich als Näherungsgleichung für die Druckschichtung der Atmosphäre

$$p(z_1) = p(z_0) \cdot e^{-\frac{z_1}{H}}, \quad (2.6)$$

anwenden. Für die Erdatmosphäre beträgt die Skalenhöhe H etwa 8 km. Dies bedeutet, dass alle acht Kilometer der Druck auf ein e-tel des ursprünglichen Wertes absinkt⁵.

2.1.3 Strahlungstransport

Elektromagnetische Strahlung wird entweder durch die Wellenlänge λ oder die Frequenz ν charakterisiert. Diese reziproken Größen sind über die Lichtgeschwindigkeit c miteinander verknüpft:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.7)$$

Allerdings wird die Frequenz ν in der Spektroskopie kaum verwendet. Gebräuchlicher ist die zur Frequenz proportionale Wellenzahl

$$\hat{\nu} := \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2.8)$$

Diese ist wie die Frequenz direkt proportional zur Energie der Strahlung.

Auf dem Weg durch die Atmosphäre wird die Intensität des Sonnenlichts durch Absorption und Streuung geschwächt (*Goody und Young*, 1989). Daher ist es wichtig, die Position der Sonne in Bezug auf den Beobachter genau zu kennen, denn diese bestimmt die Länge L des Lichtweges durch die Atmosphäre mit der Dicke h . Der schematische Strahlengang des Sonnenlichts ist in Abbildung 2.2 zu erkennen. Die Länge des Lichtweges wird im Wesentlichen durch den scheinbaren Sonnenzenitwinkel Θ (SZA⁶) bestimmt. Wie aus Abbildung 2.3 durch trigonometrische Überlegungen zu entnehmen ist, gilt für diesen:

$$\cos(\Theta) = \sin(\delta) \sin(\phi) + \cos(\delta) \cos(\phi) \cos(\omega) \quad (2.9)$$

Er ist eine Funktion des Datums, der Uhrzeit und der geographischen Breite ϕ . Der Stundenwinkel ω ist der Winkel, um den der Längengrad des Beobachtungsortes von jenem Längengrad abweicht, an dem gerade die Sonne an ihrem höchsten Punkt (Zenit) steht. Er ist somit das Maß für die Ortszeit. Die Sonnendeklination δ ist die geographische Breite, in der die Sonne im Zenit steht. Sie variiert über ein Jahr zwischen $23^\circ 27'$ (nördlicher

⁵Es lässt sich auch sagen, dass alle 17 km der Druck auf etwa ein Zehntel absinkt.

⁶(engl.) Solar Zenith Angle

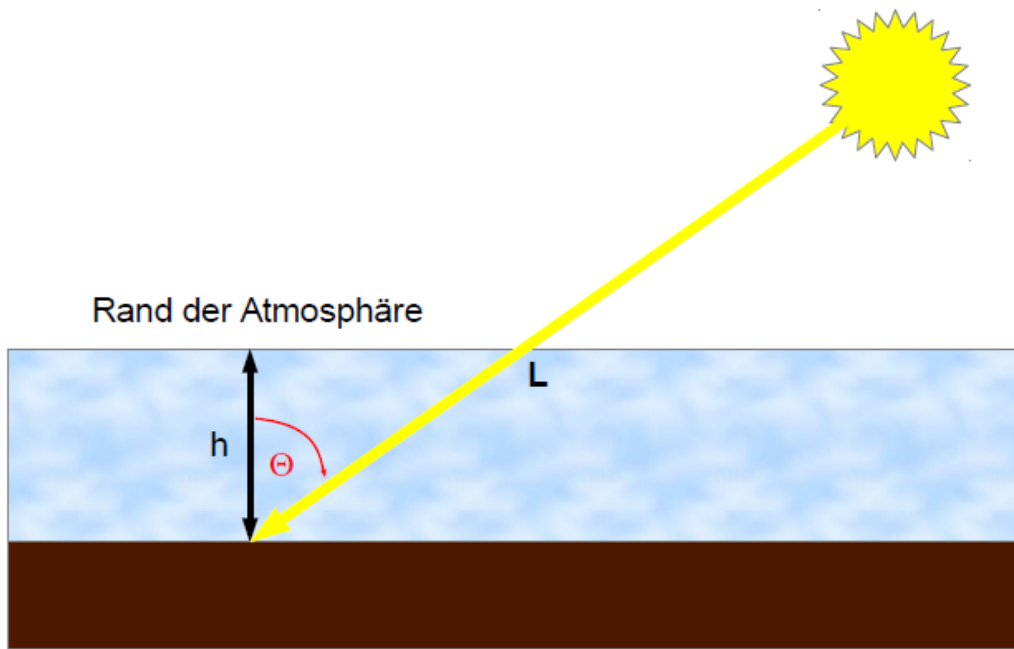


Abbildung 2.2: Der Strahlengang des Sonnenlichts durch die Atmosphäre. Hierbei ist h die Dicke der Atmosphäre, L der Lichtweg und Θ der scheinbare Sonnenzenitwinkel

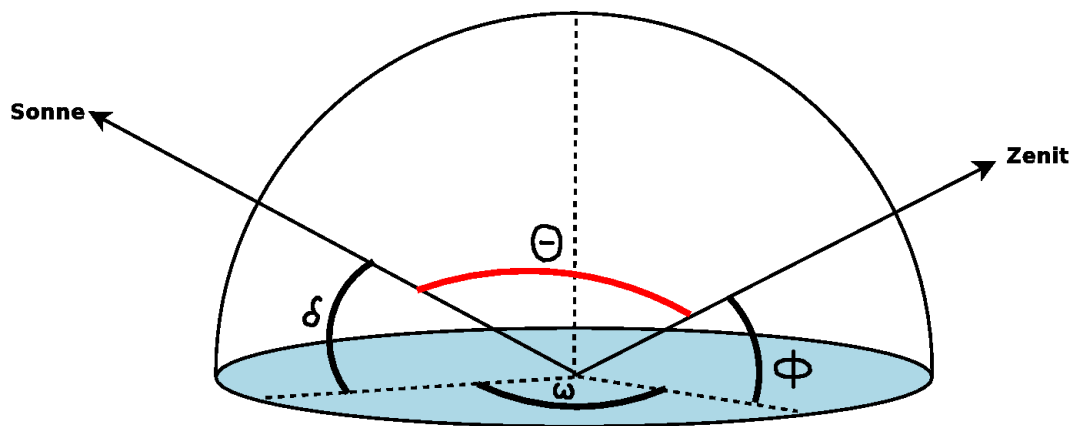


Abbildung 2.3: Zur geometrischen Berechnung des Sonnenzenitwinkels. Der Sonnenzenitwinkel Θ ist abhängig vom Stundenwinkel ω , der Sonnendeklination δ und über diese auch vom Breitengrad ϕ .

Wendekreis am 21. Juni) und $-23^{\circ}27'$ (südlicher Wendekreis am 22. Dezember) und ist eine Funktion des Datums, aber nicht der geographischen Breite. Um zwölf Uhr Mittags Ortszeit ist $\cos(\omega) = 1$, so dass sich nach Gleichung 2.9 der Sonnenzenitwinkel für den höchstmöglichen Sonnenstand eines Tages zu $\Theta_{max} = \phi - \delta$ ergibt. Für die geographische Breite der Standorte Zugspitze und Garmisch beträgt $\Theta_{max/Jahr} = 23.5^{\circ}$ (Jacobson, 2005).

Die Intensitätsschwächung des Sonnenlichts hängt stark vom Sonnenzenitwinkel ab; bei $\Theta = 0$ muss das Sonnenlicht nur die Dicke der Atmosphäre h durchdringen, mit wachsendem Θ dagegen einen immer längeren Weg L (siehe Abbildung 2.2). Je länger

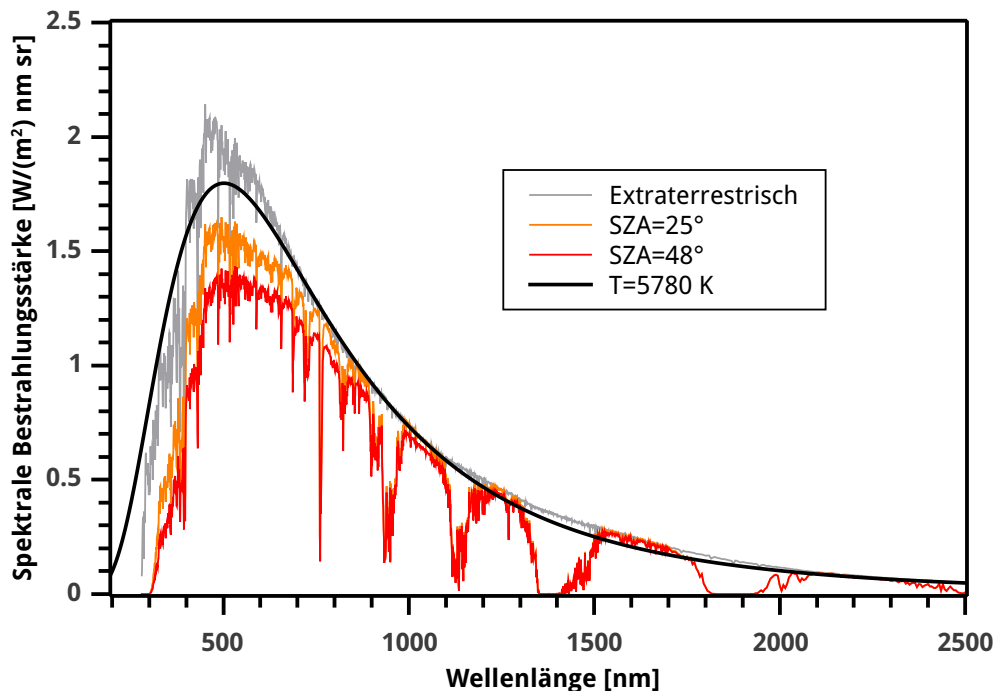


Abbildung 2.4: Spektrale Bestrahlungsstärke des Sonnenspektrums in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel. Die graue Kurve entspricht dem extraterrestrischen Spektrum, das von der Sonne auf die Erdatmosphäre trifft. Sie wird in guter Näherung durch die Strahlung eines Schwarzen Strahlers bei 5780 K beschrieben (schwarze Kurve). Mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel – und damit mit zunehmender Weglänge durch die Atmosphäre – werden die am Erdboden gemessenen Spektren immer schwächer (*Renewable Resource Data Center, 2012*).

aber der Weg durch die Atmosphäre ist, desto stärker ist die Abschwächung der Intensität, wie in Abbildung 2.4 zu erkennen ist (*Horvath, 1993*).

Die Strahlung der Sonne, die die Erde erreicht, entsteht zum Großteil in deren Photosphäre, einer Art Atmosphäre der Sonne von etwa 300 km Dicke. In tiefer liegenden Schichten der Sonne werden die Photonen durch die freien Elektronen im Sonnenplasma gestreut und entziehen sich somit einer direkten Beobachtung. Erst in der Photosphäre ist die optische Dicke der Sonnenatmosphäre gering genug, so dass die Photonen die Sonne verlassen können. Das Spektrum der Sonne stellt ein Kontinuum dar, welches lediglich durch die sogenannten Fraunhofer-Linien unterbrochen wird. Diese Linien entstehen durch Absorptionen der in der Sonne vorhandenen Gase – im Wesentlichen sind dies atomarer Wasserstoff, Sauerstoff (O_2), Kohlenmonoxid (CO) und verschiedene Metalle wie Natrium oder Magnesium bzw. deren Ionen. Das Vorhandensein dieser Gase muss bei einer Auswertung solarer Absorptionsspektren berücksichtigt werden. Das Spektrum der Sonne

entspricht in guter Näherung der Strahlung eines Schwarzkörpers bei der Temperatur $T = 5780 \text{ K}$ (Jones, 2004):

$$U(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)} - 1} \quad (2.10)$$

Hierbei bezeichnet h das Planck'sche Wirkungsquantum, k die Boltzmann-Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit. Man spricht dabei von der effektiven Temperatur der Sonne. Darunter versteht man die Temperatur, die ein Schwarzer Körper haben müsste, um dieselbe Strahlungsleistung abzustrahlen wie die Sonne.

Die Absorption durch Spurengase beim Gang des Sonnenlichts durch die Erdatmosphäre bewirkt – zusätzlich zu den solaren Fraunhofer-Linien – eine Schwächung der solaren Strahlung in bestimmten Wellenlängenbereichen, die von der speziellen Beschaffenheit der Spurengase abhängig sind, wohingegen die Streuung an Aerosolen und Molekülen eine Reduzierung der Intensität über das gesamte solare Spektrum hinweg verursacht.

Diese verschiedenen Prozesse werden in der Strahlungstransportgleichung zusammengefasst, welche die Intensitätsänderung $dI(\hat{\nu})$ bei der Wellenzahl $\hat{\nu}$ entlang der Wegstrecke dz beschreibt:

$$\frac{dI(\hat{\nu})}{dz} = -(K_a(\hat{\nu}) + K_s(\hat{\nu})) \cdot I_0(\hat{\nu}) + K_a(\hat{\nu}) \cdot U(\hat{\nu}, T) + I_s(\hat{\nu}) \quad (2.11)$$

Hierbei ist $I_0(\hat{\nu})$ die Intensität des Sonnenlichts, das auf die Atmosphäre trifft. Der erste Term von Gleichung 2.11 beschreibt die Abschwächung der solaren Strahlung durch Absorption und Streuung an Molekülen und Aerosolen, mit dem Absorptionskoeffizienten $K_a(\hat{\nu})$ und dem Koeffizienten der Streuung $K_s(\hat{\nu})$. Der zweite Term beschreibt die thermische Strahlung von Molekülen entlang der Beobachtungsrichtung, die aufgrund ihrer jeweiligen Temperatur T eine entsprechende Schwarzkörperstrahlung $U(\hat{\nu}, T)$ emittieren. Der letzte Term in Gleichung 2.11 bestimmt die Strahlung, die aus der Umgebung in die Beobachtungsrichtung eingestreut wird.

2.2 Messung solarer IR-Spektren

2.2.1 Aufbau und Funktion eines FTIR-Spektrometers

Die solare bodengebundene FTIR⁷-Spektrometrie ist eine Methode, eine Vielzahl von atmosphärischen Spurengasen mit nur einer Messung gleichzeitig zu bestimmen. Das hierzu verwendete Instrument wird FTIR-Spektrometer genannt.

⁷Fourier-Transform-Infrarot

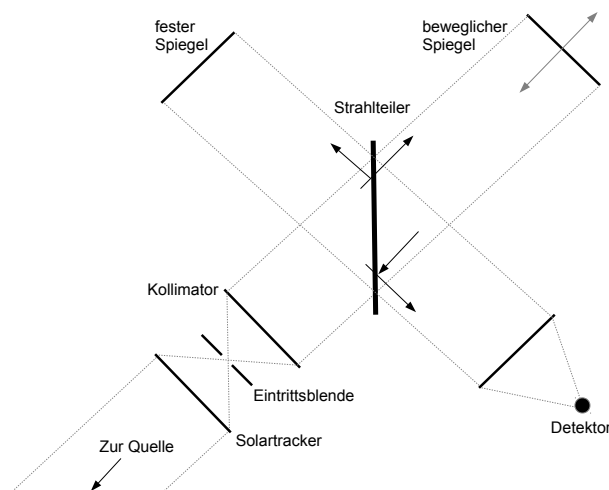


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers. Das Licht der Quelle wird über zwei computergesteuerte Spiegel auf die Eintrittsblende abgebildet. Über die Eintrittsblende wird das Gesichtsfeld des Instruments festgelegt. Durch den Strahlteiler wird die einfallende Strahlung in zwei Hälften aufgeteilt. Eine Hälfte läuft über den fest montierten Spiegel zum Detektor, die andere über den beweglichen Spiegel. Aufgrund des sich durch den beweglichen Spiegels ergebenden Wegunterschieds Δx interferieren die beiden Teilstrahlen am Detektor.

Mit einem FTIR-Spektrometer (Abbildung 2.5) wird direktes Sonnenlicht analysiert, das für diesen Zweck mittels zweier computergesteuerter Spiegel (Solartracker) in ein Michelson-Interferometer geleitet wird. Durch eine Eintrittsblende wird zunächst das Gesichtsfeld reguliert. Dies dient dazu, die Divergenz des Strahlenbündels zu begrenzen und ein paralleles Strahlenbündel zu formen. Dieses wird auf einen Strahlteiler gelenkt, der die eine Hälfte der Strahlung ungehindert in einen Arm des Michelson-Interferometers passieren lässt, die andere Hälfte in den zweiten Arm ablenkt. Am Ende eines Armes befindet sich ein fest montierter Spiegel, am Ende des anderen Armes ein längs der Strahlrichtung beweglicher Spiegel. Die reflektierten Strahlen werden vom Strahlteiler (teilweise) zum Detektor umgeleitet. Zusätzlich wird ein Laserstrahl in den Strahlengang eingebracht, der ebenfalls das Interferometer durchläuft und in einem separaten Detektor eine monochromatische Interferenz erzeugt, wodurch eine hochpräzise Messung der Position des beweglichen Spiegels ermöglicht wird.

Aufgrund der variablen Distanz des beweglichen Spiegels vom Strahlteiler haben die beiden Teilstrahlen der zu untersuchenden Strahlung bei ihrer Überlagerung unterschiedlich lange Wege zurückgelegt. Deshalb kommt es – abhängig von den im Strahl enthaltenen Frequenzen und dem zurückgelegten Lichtwegen – zu Interferenzerscheinungen. Man erhält ein Interferogramm, das ein Maximum an der Stelle besitzt, an der beide Spiegel die gleiche Entfernung zum Strahlteiler haben.

Ein FTIR-Spektrometer misst also nicht direkt das Spektrum der einfallenden Strahlung, sondern eine Funktion der Intensität $I(\Delta x)$, welche von der optischen Wegdifferenz der beiden Teilstrahlen Δx abhängig ist. Man nennt $I(\Delta x)$ auch Interferogramm. Die Hauptinformation eines Interferogramms wird aus dem Hauptmaximum gewonnen, und je länger der optische Wegunterschied Δx gewählt wird, desto mehr Detailinformationen über das Spektrum kommen mit jedem neuen Nebenmaximum hinzu.

2.2.2 Interferogramm und Spektrum

Durch das mathematische Verfahren der Fouriertransformation können periodische Signale in ihre Frequenzkomponenten zerlegt werden (*Bracewell, 2000*). Somit kann aus dem Interferogramm $I(\Delta x)$, d.h. der Intensität der interferierenden Strahlen als Funktion des optischen Wegunterschieds, mittels einer Fouriertransformation das Spektrum $S(\hat{\nu})$ berechnet werden.

Sind E_1 und E_2 die elektrischen Feldstärken zweier Lichtstrahlen bei einer festen Wellenzahl $\hat{\nu}$, so gilt für ein monochromatisches Interferogramm:

$$\begin{aligned}
 I(\Delta x) &= |E|^2 = \\
 &= (E_1 + E_2)^*(E_1 + E_2) = \\
 &= |E_0|^2 (e^{-2\pi i \hat{\nu} x_1} + e^{-2\pi i \hat{\nu} x_2})(e^{+2\pi i \hat{\nu} x_1} + e^{+2\pi i \hat{\nu} x_2}) = \\
 &= 2I_0(1 + \cos(2\pi \hat{\nu} \cdot \Delta x))
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Das Spektrum kann direkt aus dem Interferogramm abgelesen werden, denn die Wellenlänge $\lambda = \frac{1}{\hat{\nu}}$ ergibt sich aus dem Abstand zweier Maxima und die Intensität I_0 kann bei $\Delta x = 0$ abgelesen werden. Der erste Term ist dabei eine von Δx unabhängige Konstante, die als Offset vom Interferogramm abgezogen werden kann.

Für polychromatisches Licht wie dem Sonnenlicht setzt sich das Interferogramm aus (unendlich) vielen monochromatischen Strahlungsbeiträgen zusammen, so dass die gesamte Intensität am Detektor durch eine Superposition gegeben ist:

$$I(\Delta x, \hat{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} I_0(\hat{\nu}) \cdot \cos(2\pi \hat{\nu} \cdot \Delta x) d\hat{\nu} + 2 \int_0^{+\infty} I_0(\hat{\nu}) d\hat{\nu} \tag{2.13}$$

Der zweite Term dieses Interferogramms ist wieder ein konstanter Offset. Unter der Annahme $I(\hat{\nu}) = I(-\hat{\nu})$ kann das Interferogramm auf den Bereich negativer Frequenzen ausgeweitet werden:

$$I(\Delta x, \hat{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\hat{\nu}) \cdot e^{2\pi i \hat{\nu} \cdot \Delta x} d\hat{\nu} \tag{2.14}$$

Die von der Wellenzahl abhängige Strahlungsintensität $I(\hat{\nu})$ ist das Sonnenspektrum $S(\hat{\nu})$. Da es sich bei Gleichung 2.14 um eine Fouriertransformation handelt, lässt sich festhalten, dass das gemessene Interferogramm nichts anderes ist als die Fouriertransformierte des Spektrums. Entsprechend kann durch die inverse Fouriertransformation das Spektrum aus dem Interferogramm berechnet werden:

$$S(\hat{\nu}) = (F)^{-1}(I(\Delta x)) \quad (2.15)$$

Da die Werte eines Interferogramms nur bei bestimmten Spiegelpositionen aufgenommen werden, also nur N diskrete Werte aufgezeichnet werden, müssten die bisherigen Gleichungen durch die Gleichungen der diskreten Fouriertransformation ersetzt werden. In der Praxis wird jedoch anstelle der diskreten Fouriertransformation die Fast-Fourier-Transformation verwendet, da diese mit $3N \log_2 N$ Rechenschritten deutlich schneller ist als die diskrete Fouriertransformation mit $2N^2$ Rechenschritten. Allerdings muss die Anzahl der Stützstellen N dabei eine ganzzahlige Potenz von 2 sein. Dies kann dadurch erreicht werden, dass das Interferogramm bis zur entsprechenden Anzahl mit Nullen aufgefüllt wird (Zero-Filling) (Griffith, 1986).

2.2.3 Spektrale Auflösung

Durch einen unendlich großen optischen Wegunterschied ließe sich das Spektrum $S(\hat{\nu})$ aus dem Interferogramm $I(\Delta x)$ fehlerfrei rekonstruieren. Allerdings besitzt jedes FTIR-Interferometer technisch bedingt einen maximalen Wegunterschied $OPD_{max}^8 = \Delta x_{max}$, der die spektrale Auflösung begrenzt, wodurch immer nur ein Teil des Interferogramms zur Verfügung steht. Um zwei Spektrallinien bei $\hat{\nu}_1$ und $\hat{\nu}_2$ eben noch trennen zu können, muss die OPD_{max} so gewählt werden, dass dem Nyquist-Shannon-Theorem genügt wird:

$$\Delta \hat{\nu} = \hat{\nu}_2 - \hat{\nu}_1 = \frac{1}{2 \cdot OPD_{max}} \quad (2.16)$$

Die spektrale Auflösung eines Interferometers ist also umgekehrt proportional zum doppelten maximalen Wegunterschied.

Jedoch kann Gleichung 2.14 noch als gültig betrachtet werden, wenn die tatsächlich gemessene Intensität mit einer Abschneide- oder Apodisierungsfunktion

$$A(\Delta x) = \begin{cases} 1 & \text{für } \Delta x \leq OPD_{max} \\ 0 & \text{für } \Delta x > OPD_{max} \end{cases} \quad (2.17)$$

⁸(engl.) optical path difference

erweitert wird, so dass gilt

$$\begin{aligned}
 \hat{S}(\hat{\nu}) &= \mathcal{F}^{-1}(I(\Delta X) \cdot A(\Delta x)) \\
 \Leftrightarrow \hat{S}(\hat{\nu}) &= \mathcal{F}^{-1}(I(\Delta x) \otimes \mathcal{F}^{-1}A(\Delta X)) \\
 \Leftrightarrow \hat{S}(\hat{\nu}) &= S(\hat{\nu}) \otimes \mathcal{F}^{-1}A(\Delta x)
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

Das technisch bedingte Ende des Interferogramms kann mathematisch durch die Multiplikation eines idealen Interferogramms mit der Apparatfunktion $A(\Delta x)$ beschrieben werden. Der endliche optische Wegunterschied eines FTIR-Interferometers bewirkt also die Faltung des realen Spektrums $S(\hat{\nu})$ mit der sogenannten ILS⁹-Funktion $\mathcal{F}^{-1}A(\Delta x)$. Unter der Annahme, dass die Apparatfunktion eine ideale Rechteckfunktion ist, gilt

$$ILS(\hat{\nu}) = \mathcal{F}^{-1}(A(\Delta x)) = \frac{\sin(2\pi\hat{\nu} \cdot OPD_{max})}{\hat{\nu}} \tag{2.19}$$

Die ILS beschreibt demnach, wie die Reduktion der idealen spektralen Auflösung zu einer realen spektralen Auflösung aus einer scharfen Spektrallinie einen Kardinalsinus macht. Anders ausgedrückt führt die Faltung des idealen Interferogramms mit einer Apodisierungsfunktion zu einer Verbreiterung der Absorptionslinien im Spektrum und damit zu einer Beschränkung der spektralen Auflösung des Spektrums. Die ILS ist somit ein Maß für die Unvollkommenheit des Instruments.

Die Annahme einer Rechteckfunktion als Apodisierung ist dabei eine Idealvorstellung, da in der Realität die interferierenden Strahlen im Interferometer nicht exakt entlang der optischen Achse des Instruments ausgerichtet sein werden, sondern minimal dazu verschoben, was zu einem Lichtverlust entlang der optischen Achse führt, und somit zu einer Reduktion der Strahlungsintensität. Dieser Verlust ist umso größer, je länger die Differenz des Spiegels zum Strahlteiler ist. Um dieser Verdunklung Rechnung zu tragen, wäre eine Anpassung der Apodisierungsfunktion nötig.

Eine weitere Reduktion erfährt die spektrale Auflösung durch das elektronische Rauschen jeder realen Messung. Dieses kann zwar durch eine Mittelung von mehreren kurz nacheinander erfolgten Messungen reduziert werden, doch ist dies nur möglich, wenn die einzelnen Interferogramme entweder mit einer verkürzten OPD_{max} gemessen werden, oder die Messzeit verlängert wird. Letzteres erweist sich jedoch als ungünstig, da sich während einer langen Messdauer sowohl der Zustand der Atmosphäre als auch der Sonnenzenitwinkel ändern. Daher muss ein Kompromiss zwischen der spektralen Auflösung, der Messzeit und dem elektronischen Rauschen gefunden werden, um die bestmögliche OPD_{max} zu bestimmen. In der Praxis ist beispielsweise für die Messung von stratosphärischen oder mesosphärischen Spurengasen eine größere spektrale Auflösung zu wählen als für Unter-

⁹(engl.) Instrumental Line Shape

suchung in der Troposphäre, da in diesen Bereichen die Gase viel schwächere Signaturen im Spektrum hinterlassen.

Im Vergleich zu dispersiv operierenden Spektrometern – d.h. Geräte, bei denen die spektrale Zerlegung der zu untersuchenden Strahlung durch ein Gitter oder ein Prisma erfolgt – bietet die FTIR-Spektrometrie einige Vorteile. Zum ersten benötigen die FTIR-Spektrometer deutlich kürzere Messzeiten, was in einem erhöhten Signal-Rausch-Verhältnis resultiert. Zum zweiten können anders als bei dispersiven Spektrometern für ein FTIR-Spektrometer Kreisblenden anstelle einer Spaltblende verwendet werden, wodurch eine größere Strahlungsintensität den Detektor erreicht, was wiederum das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert. Zum dritten wird das Spektrum nicht Wellenlänge für Wellenlänge abgetastet, wie es nach einer Zerlegung durch ein Gitter oder Prisma üblich ist, sondern es werden alle Wellenlängen zum gleichen Zeitpunkt gemessen, wodurch sich das Signal-Rausch-Verhältnis bei N Spektralelementen noch einmal um den Faktor $\sqrt{N}$ erhöhen lässt. Schließlich ergibt sich aufgrund der Verwendung eines Lasers zur Bestimmung der Spiegelposition eine höhere Genauigkeit der Frequenz- oder Wellenlängen-Achse im IR-Spektrum im Vergleich zu dispersiven Spektrometern (*Gremlich und Günzler, 2003*).

2.2.4 Die FTIR-Stationen Zugspitze und Garmisch

Auf der Zugspitze (47.42 °N, 10.98 °E, 2964 m ü.N.N.) wurde im Jahr 1995 ein FTIR-System als Teil des NDACC¹⁰-Netzwerkes aufgebaut. Es wird von der Arbeitsgruppe "Variabilität und Trends in der Atmosphäre" am IMK-IFU, Karlsruher Institut für Technologie, zusammen mit einer Vielzahl anderer Fernerkundungssysteme betrieben. Darunter befinden sich ein AERI¹¹-Instrument, ein GPS¹² zur Bestimmung von atmosphärischem Wasserdampf, sowie zwei Wasserdampf-LIDAR-Systeme. Die Arbeitsgruppe untersucht Variabilität und Trends von atmosphärischen Spurenstoffen sowie deren Transport und beteiligt sich an der Validierung von Satellitenmissionen (z.B. *Sussmann et al., 2005a; Sussmann und Buchwitz, 2005; Sussmann und Borsdorff, 2007; de Laat et al., 2010; Morino et al., 2011*). Das FTIR-System besteht aus einem Bruker IFS125HR Interferometer (*Sussmann und Schäfer, 1997*). Die Inferogramme, mit denen die Methan-Auswertungen (Retrievals) durchgeführt werden, werden mit einem InSB-Detektor aufgezeichnet, wobei der optische Wegunterschied typischerweise 175 cm beträgt und sechs Einzelscans gemittelt werden, was eine Integrationszeit von etwa sieben Minuten ergibt.

Im Jahre 2004 wurde das FTIR-System in Garmisch (47.48 °N, 11.06 °E, 743 m ü.N.N.) als Teil des TCCON¹³-Netzwerkes errichtet. Parallel zu den Messungen für das TCCON-

¹⁰Network for the Detection of Atmospheric Composition Change

¹¹Atmospheric Emitted Radiance Interferometer

¹²Global Positioning System

¹³Total Carbon Change Observing Network

Netzwerk im nahen Infrarotbereich werden auch Messungen für das NDACC-Netzwerk im mittleren Infrarot durchgeführt. Neben dem FTIR-System umfasst die Station Garmisch auch ein Aerosol-LIDAR, ein GPS und ein Ozon-LIDAR. Ergänzend zu den Messungen auf der Zugspitze werden die in Garmisch gemessenen Daten zur Satellitenvalidierung und zur Bestimmung von atmosphärischen Variabilitäten und Trends herangezogen (z.B. *Sussmann et al.*, 2005b; *Gardiner et al.*, 2008; *Borsdorff und Sussmann*, 2009; *Sussmann et al.*, 2009; *Vogelmann et al.*, 2011; *Sussmann et al.*, 2012). Das System in Garmisch ist ähnlich aufgebaut zu dem auf der Zugspitze, verfügt zusätzlich aber über InGaAs- und Si-Dioden für die Messungen im nahen Infrarotbereich und hochpräzise Einrichtungen für das Solartracking und Druckmessungen.

2.3 Vorwärtsmodell

Das Vorwärtsmodell simuliert ein solares Spektrum, indem es berechnet, wie das Sonnenlicht auf seinem Weg durch die Atmosphäre durch den Einfluss atmosphärischer Spurengase abgeschwächt wird. Es wird zur Auswertung von FTIR-Spektren benötigt, während der es iterativ an das gemessene Spektrum angepasst wird. In dem für die FTIR-Spektroskopie relevanten infraroten Spektralbereich geschieht diese Abschwächung hauptsächlich durch molekulare Absorption und weniger durch Streuung. Ebenso kann die thermische Strahlung der Moleküle entlang des Beobachtungswegs vernachlässigt werden, da diese viel schwächer ist als das beobachtete direkte Sonnenlicht. Folglich vereinfacht sich die Strahlungstransportgleichung 2.11 zu:

$$dI(\hat{\nu}) = -\epsilon(\hat{\nu}, z) \cdot I_0(\hat{\nu})dz \quad (2.20)$$

Hierbei ist $\epsilon(\hat{\nu}, z)$ die optische Dichte. Diese ist ein Maß dafür, wie die solare Strahlung abhängig von der Wellenzahl $\hat{\nu}$ und der Höhe in der Atmosphäre z geschwächt wird. Diese Abhängigkeiten können im UV-Bereich der solaren Strahlung besonders anschaulich gemacht werden: Während im sichtbaren Bereich kaum eine Absorption stattfindet, und dieses Licht somit ungehindert die Erdoberfläche erreichen kann, wird – bei einer intakten Ozonschicht – nahezu die gesamte UV-Strahlung absorbiert, bevor sie am Boden ankommen kann. Diese Absorption findet vor allem in der Ozonschicht statt; diese Absorption ist also nicht über alle atmosphärischen Schichten gleichverteilt, sondern hauptsächlich in der Stratosphäre. Dies lässt sich durch das Ozon-Profil in Abbildung 2.6 nachvollziehen, worin auch die vertikalen Profile anderer, wichtiger Spurengase in VMR¹⁴ über dem Standort Garmisch nach dem WACCM¹⁵-Modell dargestellt sind.

¹⁴(engl.) volume mixing ratio

¹⁵(engl.) Whole-Atmosphere Community Climate Model

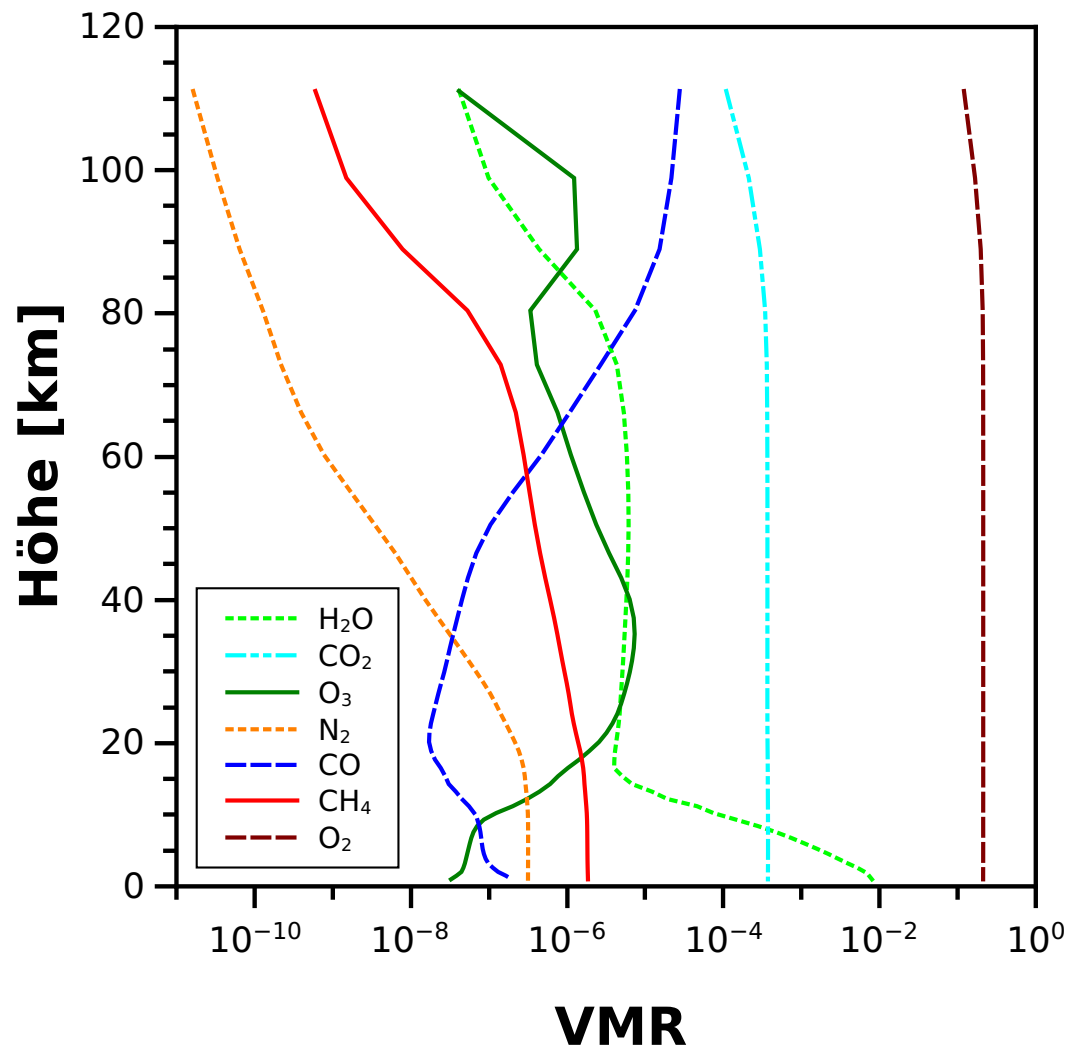


Abbildung 2.6: Vertikale Profile einiger wichtiger atmosphärischen Spurengase in VMR über dem Standort Garmisch nach WACCM.

Durch Lösung der Strahlungstransportgleichung 2.20 erhält man das Lambert-Beer-Gesetz:

$$I(\hat{\nu}, z_0) = I_0(\hat{\nu}) \cdot e^{-\int_{z=z_0}^{+\infty} \epsilon(\hat{\nu}, z) dz} \quad (2.21)$$

Dieses Gesetz beschreibt, wie elektromagnetische Strahlung mit der Weglänge z in Abhängigkeit von der optischen Dichte – und damit von der Konzentration der absorbierenden Substanz – geschwächt wird. Für jede Höhe der Atmosphäre kann die entsprechende abgeschwächte Strahlung $I(\hat{\nu}, z_0)$ berechnet werden. Das Lambert-Beer-Gesetz bildet somit die Grundlage für das Vorwärtsmodell.

Allerdings ergibt sich eine Schwierigkeit bei der Modellierung der optischen Dichte. Diese ist für jedes atmosphärische Spurengas i abhängig von dessen vertikalen Dichteprofil $n_i(z)$ und dessen druck- und temperaturabhängigen – und damit auch höhenabhängigen – Absorptionsquerschnitt $\sigma_i(\hat{v}, T(z), p(z))$. Somit ergibt sich:

$$\epsilon(\hat{v}, z) = \sum_{i=1}^N \sigma_i(\hat{v}, T(z), p(z)) \cdot \frac{n_i(z)}{\cos(\Theta(\hat{v}, z))} \quad (2.22)$$

Mit der atmosphärischen Dichte ändert sich auch der Brechungsindex der Atmosphäre mit der Höhe. Entsprechend ist auch der scheinbare Sonnenzenitwinkel $\Theta(\hat{v}, z)$ eine Funktion der Höhe und der Wellenzahl.

Der Absorptionsquerschnitt $\sigma_i(\hat{v}, T, p)$ ergibt sich im Wesentlichen aus der Struktur der absorbierenden Moleküle. Diese legt fest, welches Spurengas bei welcher Wellenzahl Strahlung absorbieren kann. Somit verursacht jedes Spurengas eine spezielle Signatur von Absorptionslinien, über die es identifiziert werden kann.

2.3.1 Molekulare Absorptionslinien

Die Absorptionslinien entstehen durch die Absorption von Photonen, die mit einer Änderung des Energiezustands des Moleküls einhergeht. Anders als Atome haben Moleküle viele Möglichkeiten, ihren Energiezustand zu ändern, denn neben ihrem elektronischen Zustand können sie zusätzlich ihre Rotations- und Schwingungszustände ändern. Es sind eben diese Änderungen der Rotations- und Schwingungszustände, die im Wesentlichen durch Infrarotstrahlung verursacht werden; wohingegen die Absorption von Strahlung im sichtbaren Bereich die Valenzelektronen eines Moleküls anregt.

Der Übergang von einem Energiezustand E_i zu einem höheren Energiezustand E_j kann nach den Erkenntnissen der Quantenmechanik nur durch eine bestimmte quantisierte Energiemenge ausgelöst werden, die der Differenz der beiden Energieniveaus entspricht:

$$\Delta E_{ij} = E_j - E_i = hc\hat{v} \quad (2.23)$$

Da in jedem Molekül eines bestimmten Spurengases nur bestimmte diskrete Energieniveaus E_i möglich sind, absorbieren Moleküle das einfallende Licht nicht gleichmäßig über den gesamten spektralen Bereich, sondern nur an diskreten Wellenzahlen. Das Absorptionsspektrum eines Moleküls ist dementsprechend eine Folge von scharfen Absorptionslinien.

In dieser Arbeit wird nur die solare Infrarotstrahlung betrachtet. Daher soll im Weiteren die Gesamtenergie E_{tot} eines Moleküls durch dessen Rotationsenergie E_{rot} und seiner Schwingungsenergie E_{vib} gegeben sein. Obwohl der Schwerpunkt dieser Arbeit auf

dem fünfatomigen Molekül Methan (CH_4) liegt, sollen aus Gründen der Anschaulichkeit die Entstehung der Schwingungs- und Rotationsenergieniveaus zunächst am Beispiel eines zweiatomigen, heteroatomaren Moleküls erläutert werden. Auf die Besonderheiten mehratomiger Moleküle wird im Anschluss daran eingegangen.

Schwingungsenergieniveaus

Die Schwingung eines zweiatomigen, heteroatomaren Moleküls kann man als Schwingung der beiden Atomkerne entlang ihrer Bindung betrachten. Da diese Schwingung nur mit verhältnismäßig kleiner Auslenkung erfolgt, kann dieses System als quantenmechanischer Harmonischer Oszillator beschrieben werden, dessen Energieniveaus sich zu

$$E_{\text{vib}}(n) = hc \cdot \hat{\nu}_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.24)$$

ergeben. Hierbei ist $n = 0, 1, 2, \dots$ die sogenannte Schwingungsquantenzahl, die nur ganzzahlige Werte größer oder gleich Null annehmen kann.

Elektromagnetische Strahlung kann nur mit einem oszillierenden Dipol wechselwirken, also mit einer Molekülschwingung, die einen oszillierenden Dipol erzeugt. Da nur eine Änderung des Dipolmoments nötig ist, muss das Molekül nicht zwangsläufig ein permanentes Dipolmoment haben, sondern es reicht ein durch die Schwingung neu entstehendes Moment. Manche Moleküle, wie etwa zweiatomige, homoatomare Moleküle – beispielsweise Sauerstoff O_2 oder Stickstoff N_2 –, können durch ihre Schwingung ihr Dipolmoment nicht beeinflussen, und können entsprechend ihren Schwingungszustand nicht durch die Absorption von Strahlung ändern; man bezeichnet sie als infrarot-inaktiv. Dagegen besitzen heteroatomare zweiatomige Moleküle – beispielsweise Kohlenstoffmonoxid CO – immer ein Dipolmoment, dessen Betrag von der Bindungslänge abhängig ist; diese Schwingungen sind daher immer infrarot-aktiv, d.h. sie können Infrarotstrahlung absorbieren. Entsprechend gilt für solche Moleküle aus Gleichung 2.24 die Auswahlregel der erlaubten Übergänge:

$$\Delta n = \pm 1 \quad (2.25)$$

Der Fall $\Delta n = +1$ entspricht dabei einer Absorption, und $\Delta n = -1$ einer Emission. Für den Energieunterschied zweier benachbarter Energieniveaus gilt somit:

$$\Delta E_{\text{vib}} = E_{\text{vib}}(n) - E_{\text{vib}}(n - 1) = hc \cdot \hat{\nu}_0 \quad (2.26)$$

Für einen quantenmechanischen Harmonischen Oszillator gilt, dass dessen Energieniveaus äquidistant sind. Folglich ist aufgrund der Auswahlregel 2.25 die Energiedifferenz zweier benachbarter Energieniveaus unabhängig von n . Wohl aber ist sie abhängig von

$\hat{\nu}_0$, denn die Schwingungseigenfrequenz $c \cdot \hat{\nu}_0 = \sqrt{k/\mu}$ des Moleküls ergibt sich – in Analogie zum klassischen Harmonischen Oszillator – aus der reduzierten Masse $\mu = (m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$ der beiden Atome des Moleküls (Cohen-Tannoudji *et al.*, 1999).

Rotationsenergieniveaus

Die Rotation eines zweiatomigen Moleküls lässt sich in guter Näherung durch das Modell des starren Rotators beschreiben. Dazu wird die Schwingung der beiden Atome entlang ihrer Bindung vernachlässigt und nur Rotationen um ihren gemeinsamen Massenmittelpunkt betrachtet. Eine weitere Annahme sei, dass der Abstand r_e zwischen beiden Atomen konstant sei und dem Abstand beider Kerne in der stabilen Gleichgewichtslage sei. Damit ergibt sich das Trägheitsmoment des Systems zu:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r_e^2 \quad (2.27)$$

Hierbei handelt es sich bei μ wieder um die reduzierte Masse der beiden Atome. Die Energie dieses Systems ist somit gegeben durch

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (2.28)$$

wobei ω die Winkelgeschwindigkeit der Rotation des Systems ist. Eine quantenmechanische Berechnung ergibt schließlich diese diskreten Energieniveaus:

$$E_{rot}(J) = hc \cdot B \cdot J(J + 1) \quad (2.29)$$

mit der Rotationskonstante

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (2.30)$$

Dabei ist $J = 0, 1, 2, \dots$ die Drehimpulsquantenzahl. Zu jeder Drehimpulsquantenzahl J gibt es $-J \leq m \leq J$ mögliche Werte, die dasselbe Resultat in Gleichung 2.29 ergeben. Man nennt die Zahl m Magnetquantenzahl. Jedes dieser Energieniveaus kann demnach $(2J + 1)$ -fach besetzt werden, ist also entsprechend entartet. Demnach sind nur Übergänge zwischen Rotationsenergieniveaus erlaubt, die die Bedingung

$$\Delta J = \pm J \quad (2.31)$$

erfüllen, woraus zusätzlich

$$\Delta m_J = 0, \pm 1 \quad (2.32)$$

folgt. Der Fall $\Delta J = +1$ entspricht einer Absorption. Die Einschränkung auf diese Auswahlregel ist eine Folge der Drehimpulserhaltung, da es sich bei den absorbierten Photonen

um Spin-1-Teilchen handelt, und der Gesamtdrehimpuls des Systems Molekül-Photon stets erhalten sein muss. Analog lässt sich die Auswahlregel der Magnetquantenzahl auf diesen Erhaltungssatz zurückführen, jedoch muss in diesem Fall noch die Richtung der Absorption bzw. Emission berücksichtigt werden.

Für den Unterschied zwischen zwei benachbarten Energieniveaus erhält man

$$\Delta E_{rot} = E_{rot}(J) - E_{rot}(J - 1) = 2hc \cdot BJ \quad (2.33)$$

Es entsteht also eine äquidistante Folge von Absorptionslinien.

Die Rotationskonstante B nimmt mit steigendem Trägheitsmoment I ab. Daher haben große Moleküle, die entsprechend größere Trägheitsmomente haben, eng benachbarte Rotationsniveaus. Darüberhinaus ermöglicht die Abhängigkeit der Rotationskonstante von der reduzierten Masse μ auch eine Isotopenunterscheidung durch die Infrarot-Spektroskopie (Atkins, 1996).

Rotations-Schwingungsenergieniveaus

Betrachtet man ein mit ausreichender Auflösung gemessenes Schwingungsspektrum eines zweiatomigen Moleküls, so stellt man fest, dass jede Linie aus vielen, eng benachbarten Komponenten besteht. Deren Abstände liegen in der Größenordnung von 10 cm^{-1} . Man bezeichnet solche Molekülspektren daher oft als Bandenspektren. Der Grund für das Auftreten dieser Erscheinung liegt darin, dass bei der Änderung des Schwingungszustands eines Moleküls immer auch die Bindungslänge beeinflusst wird, was wiederum aufgrund der Drehimpulserhaltung zu einer Änderung des Rotationszustands führt, analog zu einer Eiskunstläuferin, die die Geschwindigkeit ihrer Pirouette durch das Anziehen oder Ausstrecken ihrer Arme beeinflussen kann. Die Rotations-Schwingungsenergie eines Moleküls ergibt sich aus der Summe der einzelnen Beiträge:

$$E_{tot}(n, J) = E_{rot}(J) + E_{vib}(n) = hc \cdot BJ(J + 1) + hc \cdot \hat{\nu}_0(n + \frac{1}{2}) \quad (2.34)$$

Dabei sind natürlich die beschriebenen Auswahlregeln 2.25 und 2.31 zu beachten. Bei Raumtemperatur sind nahezu alle Moleküle im Schwingungsgrundzustand $n = 0$, der wahrscheinlichste Übergang ist der von $n = 0$ zu $n = 1$. Dieser Übergang kann mit unterschiedlichen Rotationsübergängen $\Delta J = \pm 1$ kombiniert werden und das Spektrum bildet eine symmetrische Struktur von Absorptionslinien um ν_0 , die in sogenannte Zweige unterschieden werden kann. Die Übergänge $\Delta J = -1$ bilden den P-Zweig, Übergänge $\Delta J = +1$ den R-Zweig, siehe Abbildung 2.7. Der R-Zweig besitzt Wellenzahlen, die größer sind als der reine Schwingungsübergang ν_0 , der P-Zweig entsprechend kleinere Wellenzahlen. Wie bei einem reinen Rotationsspektrum beträgt der Abstand zweier Linien in jedem

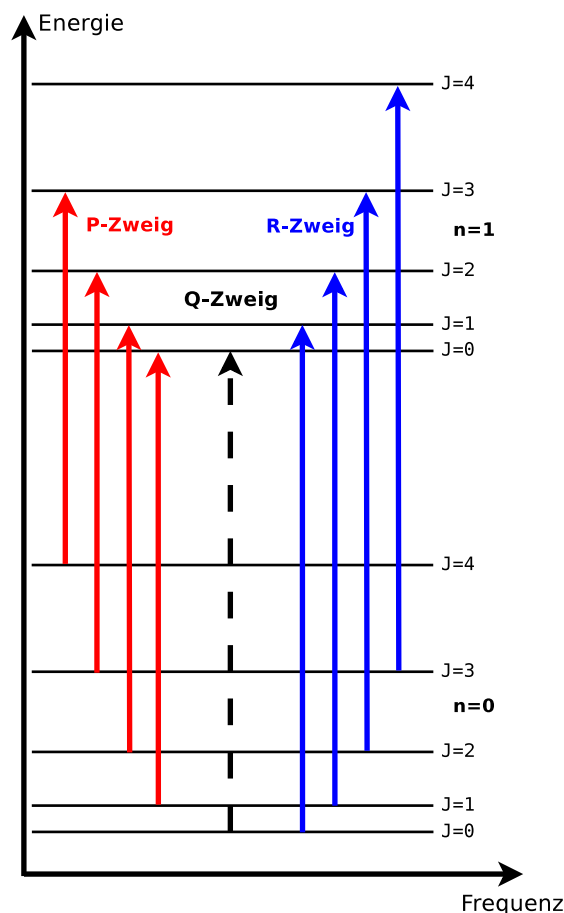


Abbildung 2.7: Rotations-Schwingungsenergieniveaus. Der Übergang der Schwingung $n = 0$ auf $n = 1$ mit seinen erlaubten Kombinationen an Rotationsübergängen. Übergänge mit $\Delta J = -1$ bilden die Linien des P-Zweigs, Übergänge mit $\Delta J = +1$ die des R-Zweigs. Übergänge $\Delta J = 0$ sind nicht erlaubt.

der beiden Zweige $2B$. Übergänge $\Delta J = 0$ würden den Q-Zweig bilden, sind jedoch im Allgemeinen nur für Moleküle erlaubt, wenn auch die Bewegungen der Elektronen einen Beitrag zum Gesamtdrehimpuls liefern. Daher sind die Übergänge des Q-Zweigs für die meisten zweiatomige Moleküle verboten, außer es tritt aufgrund der Elektronenkonfiguration eine Drehimpulskomponente entlang der Längsachse des Moleküls auf¹⁶. Aufgrund des Fehlens des Q-Zweigs beträgt der Abstand zwischen P- und R-Zweig $4B$, wobei B wiederum die Rotationskonstante (Gleichung 2.30) ist.

Bei gemessenen Rotations-Schwingungsspektren ist auffällig, dass die Abstände der Linien im P- und im R-Zweig nicht identisch sind, sondern im P-Zweig mit zunehmendem Abstand von der reinen Schwingungsanregung ν_0 zunehmen, im R-Zweig dagegen mit zunehmendem Abstand ab. Der Grund hierfür ist darin zu finden, dass reale Moleküle nur in einer gewissen Näherung als Harmonischer Oszillator betrachtet werden können.

¹⁶Beispielsweise gibt es beim NO-Molekül aufgrund des ungebundenen Elektrons im antibindenden $2\pi^*$ -Molekülorbital eine solche Drehimpulskomponente und folglich auch Übergänge des Q-Zweigs.

Dessen Potentialfunktion ist symmetrisch zum Gleichgewichtsabstand und somit ist auch der Abstand zwischen den Linien der einzelnen Zweige äquidistant. Mit der realistischeren Beschreibung durch einen Anharmonischen Oszillator kann dieses Phänomen besser erklärt werden, allerdings ist dieser im Gegensatz zum Harmonischen Oszillator nicht exakt lösbar (Wedler, 2004).

Mehratomige Moleküle

In mehratomigen Molekülen ist die Situation komplizierter als bei zweiatomigen Molekülen, da es mehr als nur eine einzige Schwingung zu berücksichtigen gilt. So gibt es neben den bisher betrachteten Valenzschwingungen, bei denen sich zwei Atome gegeneinander bewegen, auch Deformationsschwingungen, bei denen sich die Bindungswinkel ändern.

Für ein Molekül mit N Atomen werden $3N$ Koordinaten benötigt, um den Ort festzulegen. Drei Freiheitsgrade beschreiben den Schwerpunkt und somit die Translation des Moleküls, welche keinen direkten Beitrag zu den Spektren liefert und somit vernachlässigt werden kann. Um die Orientierung des Moleküls im Raum anzugeben, benötigt man bei linearen Molekülen (z.B. CO_2) zwei Freiheitsgrade, die die Richtung der Molekülachse definieren, bei nichtlinearen Molekülen drei, da zusätzlich die Orientierung des Moleküls hinsichtlich der Molekülachse angegeben werden muss. Es verbleiben $3N - 6$ Freiheitsgrade für die Schwingung des Moleküls, bzw. $3N - 5$ für lineare Moleküle.

Die Valenzschwingungen eines mehratomigen Moleküls sind voneinander nicht unabhängig, denn sobald eine Schwingung angeregt wird, beginnen auch die anderen zu schwingen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die Anregung der ersten Schwingung die an dieser beteiligten Atome in Bewegung gesetzt werden und somit auch die anderen möglichen Schwingungen unter Beteiligung dieser Atome angeregt werden. Die Energie fließt zwischen diesen gekoppelten Schwingungen hin und her. Es ist daher ratsam, die Valenzschwingungen nicht einzeln zu betrachten, sondern ihre Linearkombinationen. Es lässt sich dann ein Satz von Linearkombinationen finden, die voneinander entkoppelt sind, d.h. unabhängig voneinander angeregt werden können. Solche Schwingungen nennt man Normalschwingungen. Jede dieser Normalschwingungen verhält sich wie ein vom Rest des Moleküls unabhängiger Harmonischer Oszillator. Ähnlich kann auch bei den Deformationsschwingungen vorgegangen werden. In den allermeisten Fällen werden Normalschwingungen aber nie reine Valenzschwingungen oder Deformationsschwingungen sein, sondern Anteile beider in sich tragen. Die Bezeichnung einer Normalschwingung als Valenzschwingung oder als Deformationsschwingung weist darauf hin, welcher Anteil den wesentlichen Beitrag liefert. Allgemein lassen sich symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingungen unterscheiden. Bei ersterer wird am Zentralatom von beiden Bindungsatomen gleichzeitig gezogen, so dass es letztlich in Ruhe bleibt, bei zweiter bewegen

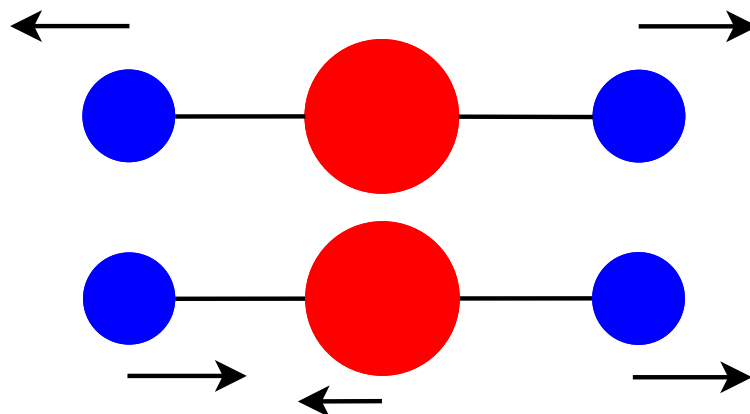


Abbildung 2.8: Die Valenzschwingungen eines dreiatomigen, linearen Moleküls. Bei der symmetrischen Valenzschwingung (oben) bewegen sich die beiden blauen Atome in entgegengesetzte Richtungen, das zentrale rote Atom bleibt in Ruhe. Bei der asymmetrischen Valenzschwingung (unten) bewegen sich die blauen Atome in dieselbe Richtung, das zentrale Atom bewegt sich in die entgegengesetzte Richtung, um den Molekülschwerpunkt zu erhalten.

sich die Partneratome in dieselbe Richtung, so dass das Zentralatom sich so mitbewegt, dass der Molekülschwerpunkt unverändert bleibt (Abbildung 2.8).

Damit ein Molekül IR-aktiv ist, muss sich sein Dipolmoment während einer Normalschwingung ändern. Dass dies nicht immer gegeben ist, zeigt sich am Beispiel des CO_2 -Moleküls, das wie das abstrakte Beispiel in Abbildung 2.8 linear aufgebaut ist. Die symmetrische Valenzschwingung lässt das Dipolmoment unverändert und ist somit IR-inaktiv, wohingegen die asymmetrische Valenzschwingung die Molekülsymmetrie und damit das Dipolmoment ändert und folglich IR-aktiv ist. Durch die möglichen Deformationsschwingungen wird die lineare Symmetrie des Moleküls ebenso geändert, was bedeutet, dass auch diese Normalschwingungen IR-aktiv sind.

Besonders bei komplizierteren Molekülen sind gruppentheoretische Methoden hilfreich zur Untersuchung, welche Schwingungen IR-aktiv sind und welche nicht. Alle Moleküle haben mindestens einen Punkt, der unter jeder möglichen Symmetrioperation – darunter versteht man Rotationen, Spiegelungen an Ebenen oder Punkten, sowie deren Kombinationen¹⁷ – auf sich selbst abgebildet wird. Diesen nennt man Schwerpunkt. Anhand dieser Symmetrioperationen lassen sich die Moleküle in so genannte Punktgruppen klassifizieren. Ein tetraedrisches Molekül wie Methan lässt sich der Punktgruppe T_d mit neun Freiheitsgraden¹⁸ zuordnen. Die räumliche Struktur eines Moleküls – und damit unmittelbar seine räumliche Symmetrie – ist eine Folge der räumlichen Orientierung seiner Molekülorbitale. Um festzustellen, ob sich das Dipolmoment eines Moleküls während einer Normalschwingung ändert, bietet es sich an, die Symmetrien der Molekülorbitale

¹⁷ Aus gruppentheoretischen Gründen muss es noch das Symmetrieelement der Identität geben.

¹⁸ Methan besteht aus $N = 5$ Atomen, so dass gilt: $3N - 6 = 3 \cdot 5 - 6 = 9$ Freiheitsgrade.

zu untersuchen. Für die einzelnen Punktgruppen wurden durch gruppentheoretische Überlegungen so genannte Charaktertafeln angefertigt, denen man entnehmen kann, ob die Molekülorbitale auf die für jede Punktgruppe charakteristischen Symmetrioperationen symmetrisch oder antisymmetrisch reagieren. Auf diese Weise lässt sich feststellen, dass die Normalschwingungen eines Moleküls der Punktgruppe T_d von vier Symmetrierassen – namentlich $A_1 + E + 2T_2$ – aufgespannt werden¹⁹ (Abbildung 2.9). Anschaulich bedeuten diese vier Normalschwingungen folgendes: Zum einen sind dies die symmetrischen Valenzschwingungen aller vier Wasserstoffatome gegen das Kohlenstoffatom. Dabei bleibt das Kohlenstoffatom unbewegt im Molekülschwerpunkt. Diese Schwingung ist nicht IR-aktiv. Zum zweiten gibt es die antisymmetrischen Valenzschwingungen, bei der das Kohlenstoffatom eine Ausgleichsbewegung machen muss, um den Molekülschwerpunkt zu erhalten. Diese Schwingung ist IR-aktiv. Zum dritten gibt es zwei Arten von Deformationsschwingungen; eine, bei der das Zentrum unbeweglich bleibt, und eine, bei der das Kohlenstoffatom wieder Ausgleichsbewegungen vollführt. Nur die letztere ist IR-aktiv. Da jede Schwingung der Symmetrie E aus zwei, und jede Schwingung der Symmetrie T_2 aus drei Komponenten besteht – was gleichbedeutend damit ist, dass das e -Orbital zweifach und die t_2 -Orbitale je dreifach entartet sind –, ergeben sich insgesamt neun Normalschwingungen entsprechend den neun Freiheitsgraden des Methan-Moleküls.

In den Spektren findet man nicht nur die Frequenzen der Normalschwingung, sondern auch deren Oberschwingungen und sogar Linearkombinationen dieser Frequenzen. Zusätzlich sind nun auch Übergänge $\Delta J = 0$ erlaubt, die zwischen dem P- und dem R-Zweig den Q-Zweig entstehen lassen (*Kettle*, 2007; *Atkins*, 1996; *Cotton*, 1990).

2.3.2 Linienverbreiterungsmechanismen

Nach den bisherigen Betrachtungen können Moleküle nur bei diskreten Wellenzahlen Strahlung absorbieren, d.h. die Absorptionslinien wären unendlich schmal auf der Wellenzahl-Achse. Jedoch sind die Energie und die Lebensdauer eines angeregten Zustands über die Heisenbergsche Unschärferelation verbunden, was zu einer Verbreiterung der Absorptionslinien führt. Ebenso können Moleküle mit anderen Molekülen wechselwirken oder sich relativ zur Strahlung bewegen. Auch diese Effekte führen zu einer Verbreiterung der Absorptionslinien.

¹⁹Man bezeichnet die Symmetrierassen mit großen lateinischen Buchstaben, die zugehörigen Orbitale mit kleinen. Die a_1 -, e - und t_2 -Orbitale sind die Analoga mehratomiger Moleküle zu den σ - und π -Molekülorbitalen zweiatomiger Moleküle. Wie bei diesen gilt auch für mehratomige Moleküle, dass nur Atomorbitale gleicher Symmetrie zu einem Molekülorbital überlappen können.

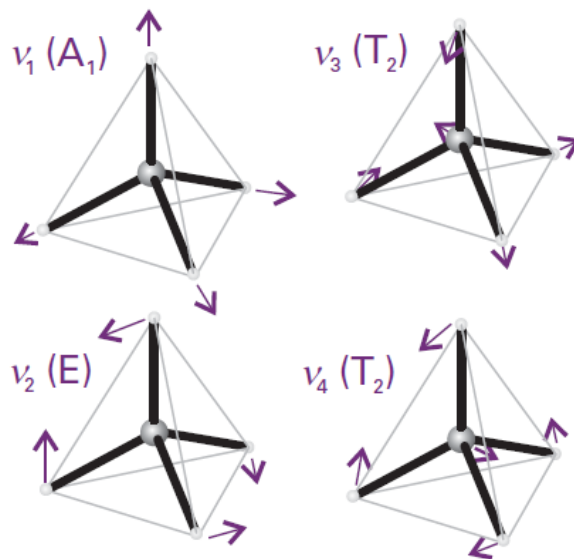


Abbildung 2.9: Dem tetraedrischen Molekül Methan lassen sich vier typische Normalschwingungen zuordnen. Links oben: die symmetrischen Valenzschwingungen aller vier Wasserstoffatome um das zentrale Kohlenstoffatom. Links unten: Deformationsschwingung ohne Ausgleichsbewegung des Kohlenstoffatoms. Rechts oben: Unsymmetrische Valenzschwingungen der vier Wasserstoffatome mit Ausgleichsbewegung des Kohlenstoffatoms. Rechts unten: Deformationsschwingung mit Ausgleichsbewegung des Kohlenstoffatoms. Da in Wirklichkeit jede Schwingung der Symmetrie E aus zwei, und jede Schwingung der Symmetrie T_2 aus drei Komponenten besteht, ergeben sich insgesamt neun Normalschwingungen entsprechend den neun Freiheitsgraden des Methan-Moleküls (Atkins, 1996).

Natürliche Linienbreite (Lorentz-Linienform)

Absorbiert ein Molekül ein Photon, so geht es in einen angeregten Zustand über. Dieser hat jedoch eine endliche Lebensdauer τ , so dass das Molekül durch die spontane Emission eines Photons wieder in seinen Grundzustand zurückkehrt. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation ist die Unsicherheit in der Kenntnis dieser Lebensdauer $\Delta\tau$ mit einer Unsicherheit in der Energie ΔE verknüpft:

$$\Delta\tau \cdot \Delta E \geq \frac{h}{2\pi} \quad (2.35)$$

Demnach kann ein angeregter Zustand nur dann eine exakte Energie besitzen, wenn seine Lebensdauer unendlich wäre. Dies ist aber nie der Fall, die einzelnen Energieniveaus sind nur mit einer bestimmten Unschärfe bekannt, und die Absorptionslinie verbreitert sich um eben diese Unschärfe. Jedoch ist diese natürliche Linienverbreiterung gegenüber den anderen Mechanismen zu vernachlässigen, da ihr Effekt deutlich geringer ist als das Auflösungsvermögen gegenwärtiger Spektrometer.

Druckverbreiterung (Lorentz-Linienform)

In Abhängigkeit von der Teilchendichte in der Umgebung eines angeregten Moleküls – und damit in Abhängigkeit vom Druck – kommt es vermehrt zu Stößen zwischen diesen Teilchen. Solche Stöße können dazu führen, dass angeregte Moleküle unter Emission eines Photons zurück in den Grundzustand fallen, was einer Verkürzung der Lebensdauer entspricht. Dies hat jedoch zur Folge, dass die Unschärfe in der Energie zunimmt, und die Absorptionslinie verbreitert wird. Die Linienformfunktion der Druckverbreiterung ist wie folgt definiert:

$$f_L(\hat{\nu} - \hat{\nu}_0) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\sigma_L}{\sigma_L^2 + (\hat{\nu} - \hat{\nu}_0)^2} \quad (2.36)$$

Hierbei steht die Halbwertsbreite σ_L mit der durchschnittlichen Zeit τ_k zwischen zwei Stößen in diesem Zusammenhang:

$$\sigma_L = \frac{c}{4\pi\tau_k} \quad (2.37)$$

Temperaturverbreiterung (Doppler-Linienform)

Ein gegenüber einem Beobachter ruhendes Molekül absorbiert ein Photon bei der exakten Wellenzahl ν_0 . Jedoch befinden sich nahezu alle Moleküle aufgrund ihrer thermischen Bewegung gegenüber einem Beobachter nicht in Ruhe. Sie bewegen sich relativ zueinander und zum Beobachter, so dass es kein gemeinsames Ruhesystem mehr gibt. Der Beobachter sieht nun aufgrund des Doppler-Effektes verschiedene Frequenzen, für die gilt:

$$\Delta\hat{\nu} = \hat{\nu}_0 \cdot \frac{v}{c} \quad (2.38)$$

Die Teilchen eines idealen Gases, das in guter Näherung auf die Atmosphäre anwendbar ist, bewegen sich mit Geschwindigkeiten entsprechend der Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Diese Verteilung geht davon aus, dass die drei Geschwindigkeitskomponenten der Teilchen im idealen Gas voneinander unabhängig und normalverteilt sind. Entsprechend beträgt der Mittelwert $\mu = 0$ und die Standardverteilung

$$\sigma = \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (2.39)$$

mit der Boltzmann-Konstante k , Teilchenmasse m und Temperatur T . Aufgrund der Normalverteilung der Maxwell-Boltzmann-Verteilung hat die resultierende Absorptionslinie die Form einer Gauß-Kurve mit der Linienformfunktion

$$f_D(\hat{\nu} - \hat{\nu}_0) = \frac{1}{\sigma_d \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\left(\frac{\hat{\nu} - \hat{\nu}_0}{\sigma_d}\right)^2} \quad (2.40)$$

Die zugehörige Standardabweichung ergibt sich aus 2.38 und 2.39 zu

$$\sigma_D = \frac{\hat{\nu}_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (2.41)$$

Die Halbwertsbreite der Doppler-Linienformfunktion ist wie folgt definiert:

$$\Delta_D = \sqrt{\ln 2} \cdot \sigma_D \quad (2.42)$$

Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit wird die Dopplerverbreiterung erst ab einer Höhe von etwa 30 km bedeutsam. Demnach werden die Absorptionslinien von troposphärischen Spurengasen nur geringfügig dopplerverbreitert; für stratosphärische Gase dagegen ist dies der dominante Effekt.

Voigt-Linienform

In der Realität ist jede Linienverbreiterung eine Kombination aus Druck- und Temperaturverbreiterung. Es ist eine Faltung der Doppler- und der Lorentzfunktion möglich, was einer Kombination der beiden Prozesse entspricht. Unter der Annahme, dass beide Prozesse voneinander unabhängig seien, erhält man als Resultat die Voigt-Linienform:

$$f_v(\hat{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_D(\hat{\nu}') \cdot f_L(\hat{\nu} - \hat{\nu}') d\hat{\nu}' \quad (2.43)$$

Ein Vergleich der drei Linienformfunktionen ist in Abbildung 2.10 zu sehen. Während die Druckverbreiterung die Linienflanken erweitert, vertieft die Temperaturverbreiterung die Zentren der Absorptionslinien. Ist der Temperatur- und Druckverlauf in der Atmosphäre bekannt, lässt sich mit dem Voigt-Profil für jede Höhe berechnen, wie eine Absorptionslinie verbreitert wird. Somit ist es möglich, durch den Vergleich eines gemessenen Spektrums mit einem mittels der Voigt-Linienformfunktion berechneten Spektrums auf das vertikale Konzentrationsprofil des betrachteten Spurengases rückzuschließen.

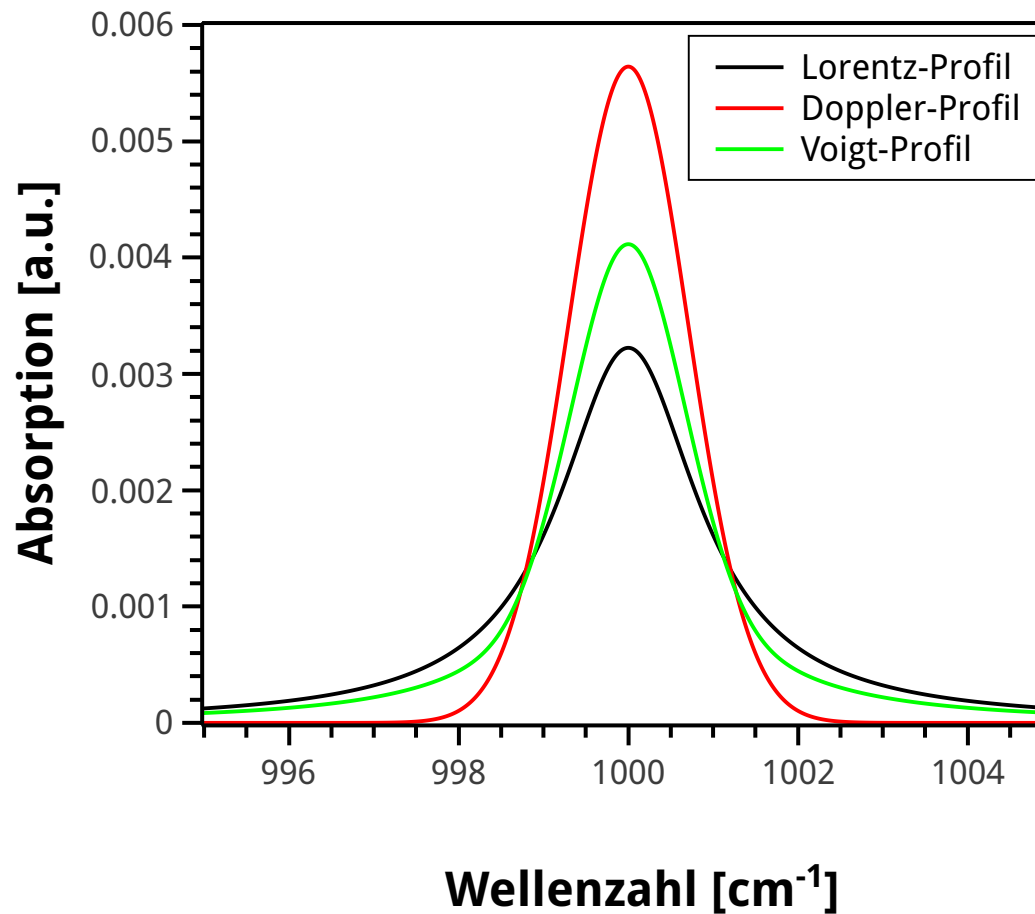


Abbildung 2.10: Verbreiterung von Absorptionslinien durch Druck- bzw. Lorentzverbreiterung und Temperatur- bzw. Dopplerverbreiterung. Die Faltung beider Effekte ergibt die Voigt-Linie. Die drei Funktionen sind mit gleicher Halbwertsbreite und Fläche dargestellt. Die Berechnung der Voigt-Linienform erfolgte nach *Olivero und Longbothum* (1977).

2.4 Profilinversion von Spurengasen

2.4.1 Inverses Problem

Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, kann die Schwächung der solaren Strahlung durch die Spurengase in der Atmosphäre mit hoher Genauigkeit gemessen werden. Dieses solare Absorptionsspektrum ergibt einen sogenannten Messvektor $\vec{y} \in \mathbb{R}^m$, abgetastet an m diskreten Wellenzahlen. Aufgabe der Profilinversion ist es, einen Zustandsvektor $\vec{x} \in \mathbb{R}^n$ zu finden, der das gemessene Absorptionsspektrum möglichst gut erklärt. Dieser enthält alle n Parameter, die für die Vorwärtsrechnung benötigt werden, wie beispielsweise vertikale Apriori-Profile der Gase, Temperatur- und Druckprofile. Die

Auswertung erfolgt dabei allerdings nicht über das gesamte Spektrum, sondern nur für kleine spektrale Bereiche, die "retrieval windows" oder auch "micro windows" genannt werden. Diese Methode hat den Vorteil, die Anzahl der auszuwertenden Gase zu reduzieren, und auf diese Weise – zusammen mit der allgemeinen Verkleinerung des spektralen Auswertungsbereichs – die Rechenzeit deutlich zu verringern.

Den funktionalen Zusammenhang zwischen Messvektor und Zustandsvektor liefert das Vorwärtsmodell:

$$\vec{y} = F(\vec{x}) + \vec{\epsilon} \quad (2.44)$$

Die Tatsache, dass jede reale Messung durch ein Rauschen überlagert wird, welches durch das Vorwärtsmodell nicht erfasst werden kann, wird durch den Vektor $\vec{\epsilon}$ beschrieben.

Um den Zustandsvektor $\vec{x}$ zu bestimmen, betrachtet man die Umkehrabbildung des Vorwärtsmodells F , die als Retrieval oder als Ableitung eines Spurengasprofils bezeichnet wird. Das Vorwärtsmodell, das ein synthetisches Spektrum darstellt, wird dazu in iterativen Schritten immer weiter an das gemessene Spektrum angepasst. Zum einen ist dieser Vorgang durch die endliche Rechenzeit begrenzt, die man gewillt ist, in die Auswertung einer einzelnen Messung zu investieren, zum anderen ist wegen des Rauschens im gemessenen Spektrum und der Mehrdeutigkeit des Vorwärtsmodells F im Allgemeinen keine eindeutige Bestimmung möglich. Zu jedem gemessenen Zustand $\vec{y}$ gibt es mehrere atmosphärische Zustände $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots$, die mit der Messung konsistent sind. Man spricht daher von einem schlecht gestellten Problem. Es ist selbst unter Idealbedingungen nicht möglich, den wahren Zustand $\vec{x}$ der Atmosphäre zu ermitteln. Der wahrscheinlichste atmosphärische Zustand $\vec{x}$ muss folgenden Kostenterm minimieren:

$$\| \vec{y} - F(\vec{x}) \|_{\mathbf{S}_\epsilon}^2 + \| \vec{x} - \vec{x}_a \|_{\mathbf{R}}^2 =$$

$$[\vec{y} - F(\vec{x})]^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} [\vec{y} - F(\vec{x})] + [\vec{x} - \vec{x}_a]^T \mathbf{R} [\vec{x} - \vec{x}_a] \quad (2.45)$$

Hierbei bezeichnet $\| \cdot \|$ die quadratische Norm. Der erste Term beschreibt dabei die Abweichung des gemessenen Spektrums $\vec{y}$ vom synthetischen Spektrum $F(\vec{x})$, die man unter Berücksichtigung der Messfehler-Kovarianzmatrix $\mathbf{S}_\epsilon \in \mathbb{R}^{m \times m}$, die die Ungenauigkeit der Messung, die durch das Rauschen im Spektrum entsteht, bereit ist zu tolerieren. Der zweite Term beschreibt die Abweichung zwischen – dem durch das Vorwärtsmodell berechneten – gesuchten vertikalen Profil und dem Startwert bzw. Apriori-Profil $\vec{x}_a$, welches die beste Schätzung des vertikalen Profils dieses Gases vor der eigentlichen Messung darstellt. Apriori-Profile werden im Allgemeinen aus direkten Messungen mittels Flugzeug oder Ballon oder aus Modellberechnungen gewonnen.

Die Gleichung 2.45 kann wegen der Nichtlinearität des Vorwärtsmodells F nur numerisch mithilfe des Newton-Iterationsverfahrens minimiert werden. Dazu wird die Gleichung über eine Taylor-Entwicklung linearisiert und Terme höherer Ordnung vernachlässigt. Über eine Regularisierung $\mathbf{R} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ können Randbedingungen gestellt werden, die jede Lösung erfüllen muss.

$$x_{i+1} = x_i - (\mathbf{K}_{x,i}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K}_{x,i} + \mathbf{R})^{-1} \times \{ \mathbf{K}_{x,i}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} [y - \mathbf{F}(x_i)] - \mathbf{R}(x_i - x_a) \} \quad (2.46)$$

wobei i den Iterationsindex bezeichnet und x_a das Apriori-Profil. Bei $\mathbf{K} = \frac{\partial y}{\partial x}$ handelt es sich um die Jacobi-Matrix, die einen linearen Zusammenhang zwischen den Modellparametern $\vec{x}$ und der Messung $\vec{y}$ herstellt. Das Ergebnis dieser Minimierung ist der abgeleitete Zustand $\vec{\hat{x}}$.

Die Averaging-Kernel-Matrix $\mathbf{A} = \frac{\partial \hat{x}}{\partial x}$ beschreibt den Zusammenhang zwischen dem wahren Zustand der Atmosphäre $\vec{x}$ und dem abgeleiteten Zustand $\vec{\hat{x}}$:

$$\vec{\hat{x}} - \vec{x}_a = \mathbf{A}(\vec{x} - \vec{x}_a) + \vec{\epsilon} \quad (2.47)$$

Im hochaufgelösten Profil $\vec{\hat{x}}$ ist nicht jede Schicht unabhängig aus der Messung bestimmt worden, da für die Inversion Apriori-Information nötig war. Gleichung 2.47 verdeutlicht, dass der retrieve Value in einer Schicht abhängig ist von den wahren Konzentrationen in allen Schichten. So beschreibt die j -te Spalte der Matrix $\mathbf{A}$, inwieweit eine wahre Störung in der Höhe j durch die Inversion fehlgedeutet wird und sich im Ergebnis $\vec{\hat{x}}$ auf alle anderen Höhen verteilt. Die k -te Zeile von $\mathbf{A}$ dagegen beschreibt, wie das Ergebnis $\vec{\hat{x}}$ in der Höhe k durch Variabilitäten in allen anderen Höhen verfälscht wird. Entsprechend ermöglicht die Averaging-Kernel-Matrix eine Aussage über die vertikale Auflösung eines beliebigen Sondierungssystems, weshalb man sie auch als vertikale Sensitivität bezeichnet. Im Idealfall entspricht der Averaging Kernel der Einheitsmatrix, so dass der retrieve Zustand $\vec{\hat{x}}$ bis auf die zufälligen Messungenauigkeiten $\vec{\epsilon}$ dem wahren Zustand der Atmosphäre $\vec{x}$ entspräche.

Die Spur dieser Matrix ergibt ein Maß für den Informationsgehalt der spektralen Messung, das besagt, wie viele unabhängige Größen über den Zustand der Atmosphäre aus der Messung abgeleitet werden können. Man nennt diese Größe "degrees of freedom for signal" (dofs).

Im Allgemeinen ist die Messfehler-Kovarianzmatrix $\mathbf{S}_\epsilon$ eine diagonale Matrix, die für alle Wellenlängen den gleichen Wert, der sich aus dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis ergibt, auf der Diagonalen trägt. Dieses kann direkt aus der spektralen Messung y abgelesen werden (Rodgers, 1976).

2.4.2 Regularisierung

In den 60er und 70er Jahren des 20. Jahrhunderts haben sich enorme Fortschritte bei der Aufstellung und der Lösung inverser Probleme ergeben (*Ivanov*, 1963; *Lavrent'ev*, 1962). Neben der beginnenden Entwicklung computergestützter Techniken war hauptsächlich die Formulierung der mathematischen Regularisierungstheorie dafür verantwortlich (*Glasko*, 1988).

Prinzipiell gibt es zwei unterschiedliche Ansätze, um die Regularisierungsmatrix $\mathbf{R}$ zu erstellen. Zum einen ist dies die Optimal-Estimation-Theorie nach *Rodgers* (1976) und die Regularisierung nach *Tikhonov* (1963). Im ersten Fall wird eine Apriori-Kovarianzmatrix aufgestellt, die im Idealfall durch ein Ensemble von klimatologischen Profilen konstruiert wird, die alle möglichen Zustände der Atmosphäre umfassen. Jedoch ist diese Methode für eine Vielzahl von Gasen schwer zu realisieren, da die entsprechenden Daten – insbesondere in den höheren Schichten – nicht verfügbar oder unzuverlässig sind.

In dieser Arbeit wurde durchweg die Tikhonov-Regularisierung verwendet, für die man die Regularisierungsmatrix wie folgt wählt:

$$\mathbf{R} = \alpha \mathbf{L}_1^T \mathbf{L}_1 \in \mathbb{R}^{n \times n} \quad (2.48)$$

mit der Regularisierungsstärke α und dem diskreten Operator der ersten Ableitung

$$\mathbf{L}_1 = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 1 & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{(n-1) \times n}, \quad (2.49)$$

durch die doppelte Anwendung der Ableitung wird bei diesem Ansatz die Krümmung des retrieveden Profils und somit dessen Form eingeschränkt. Je größer der Wert der Regularisierungsstärke ist, desto stärker ist die Form des Profils an das Apriori-Profil gebunden. Im Extremfall $\alpha \rightarrow \infty$ sind keinerlei Formabweichungen vom Apriori-Profil mehr erlaubt. Im gegensätzlichen Fall $\alpha \rightarrow 0$ ist das abgeleitete Profil dagegen überhaupt nicht mehr an das Apriori-Profil gebunden. Es ergibt einen perfekten spektralen Fit, jedoch wird das Profil stark oszillieren. Daher ist es von großer Bedeutung, einen optimalen Wert für die Regularisierungsstärke zu finden, der einerseits die wahren Profilveränderungen des vertikalen Profils nicht unterdrückt, andererseits aber auch die unnatürlichen, durch spektrales Rauschen verursachten Oszillationen nicht zur Geltung kommen lässt.

HARMONISIERUNG DER METHAN-AUSWERTUNG INNERHALB DES NDACC-NETZWERKES ZUR VALIDIERUNG VON SCIAMACHY

3.1 Einleitung

Um eine Vergleichbarkeit der Messungen verschiedener FTIR-Bodenstationen zu erreichen, sowohl untereinander als auch gegenüber einem zu validierenden Satelliten, ist es nötig, die Auswertungsverfahren der einzelnen Bodenstationen zu vereinheitlichen. Nur auf diese Weise lassen sich systematische Unterschiede in den Messungen (Biase), wie sie beispielsweise durch die Verwendung unterschiedlicher spektroskopischer Datenbanken entstehen können, beseitigen. Der erste Versuch einer solchen Harmonisierung mit Bezug auf die Spurengase CH_4 und N_2O wurde bereits im Rahmen des EU-Projekts UFTIR¹ (2003–2006) versucht, letztlich konnte sich jedoch nicht auf einheitliche Strategien für diese Gase verstanden werden.

Dieser Arbeit sind zwei Studien von *Dils et al.* (2006) und *Sussmann et al.* (2005a) vorausgegangen. Die Studie von *Dils et al.* (2006) stellt für ein Netzwerk aus elf FTIR-Stationen eine Präzision von 3 % und eine relative Exaktheit von 7 % fest. Unter der Präzision versteht man den Fehler in der Reproduzierbarkeit des Ergebnisses, unter der Exaktheit die Abweichung vom "wahren" Wert. Dies genügt den Anforderungen an eine Satellitenvalidierung nicht, wie *Bergamaschi et al.* (2007) darlegten, wobei sie entsprechende Werte von unter 1-2 % ähnlich zu den Ergebnissen von ENVISAT/SCIAMACHY forderten. Diese geforderte Präzision der Einzelmessungen wurde jedoch bereits 2005 von *Sussmann et al.* (2005a) mit 1.3 % erfüllt, wenn auch nur für den Standort Zugspitze. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieser Wert im Jahre 2007 auf 0.5 % verbessert. Als Ziel der hier vorgestellten Harmonisierung wurde daher der Versuch unternommen, diesen Standard auf die beteiligten FTIR-Stationen zu übertragen.

In dieser Arbeit wird daher die erste Harmonisierung der Ableitung von säulengemitteltem Methan von zwölf FTIR-Bodenstation (siehe Tabelle 3.1) innerhalb des NDACC-Netzwerkes vorgestellt. Der auf diese Weise erhaltene Datensatz wird für eine Validie-

¹Upper Free Troposphere observations from a European ground-based FTIR network; <http://www1.nilu.no/uftir/>

Tabelle 3.1: Die an der Harmonisierungsstudie beteiligten Stationen

Station	Breitengrad	Längengrad	Stationshöhe	Messungen	Tropopause
Spitzbergen	78.92 °N	11.92 °O	20 m	113	8.95 km
Thule	76.53 °N	68.74 °W	225 m	177	8.51 km
Kiruna	67.84 °N	20.41 °O	419 m	338	9.62 km
Harestua	60.22 °N	10.75 °O	596 m	1234	10.20 km
Bremen	53.11 °N	8.85 °O	29 m	179	10.74 km
Garmisch	47.48 °N	11.06 °O	745 m	498	11.25 km
Zugspitze	47.42 °N	10.98 °O	2964 m	999	11.25 km
Jungfraujoch	46.55 °N	7.99 °O	3580 m	702	11.38 km
Toronto	43.66 °N	79.40 °W	174 m	185	13.25 km
Izaña	28.30 °N	16.48 °W	2367 m	207	14.44 km
St. Denis	20.90 °S	55.48 °O	50 m	141	15.66 km
Wollongong	34.41 °S	150.88 °O	40 m	633	12.53 km

rung auf globaler Skala von ENVISAT/SCIAMACHY-Daten für die Jahre 2003 und 2004 verwendet. Dabei werden Messungen des NDACC-Netzwerks aus dem mittleren Infrarotbereich ($2613 - 2922 \text{ cm}^{-1}$) benutzt, obwohl SCIAMACHY im nahen Infrarotbereich ($5714 - 41667 \text{ cm}^{-1}$) misst. Jedoch gibt es von den bodengebundenen Stationen im Rahmen des TCCON-Netzwerkes erst seit 2007 flächendeckende Messungen im nahen Infrarotbereich. Zum Vergleich mit den Datensätzen aus bodengebundenen FTIR-Messungen standen zwei unterschiedliche Datenprodukte von SCIAMACHY-Daten zur Verfügung. Zum einen das WFM-DOAS v1.0, das von der Universität Bremen erstellt wurde, zum anderen das IMAP-DOAS v49 vom Netherland Institute for Space Research (SRON).

3.2 Die Harmonisierungsstrategie

3.2.1 Die beteiligten FTIR-Stationen

Neben den zwei FTIR-Stationen Zugspitze und Garmisch, die von der Arbeitsgruppe "Atmosphärische Variabilität und Trends" des Instituts für Meteorologie und Klimafor-schung (IMK-IFU) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) am Standort Garmisch-Partenkirchen betrieben werden und bereits in Abschnitt 2.2.4 beschrieben wurden, nehmen an der vorliegenden Studie zehn weitere FTIR-Stationen teil. Die geographische Bandbreite reicht dabei von nordpolaren Stationen wie Spitzbergen in Norwegen oder Thule auf Grönland bis zu den südlichen mittleren Breitengraden in Wollongong/Australien.



Abbildung 3.1: Die geographischen Lagen der an der Studie beteiligten FTIR-Stationen.

Kiruna

Im schwedischen Kiruna (67.84°N , 20.41°O , 419 m.ü.N.) leitet das Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK-ASF) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) seit 1996 in Zusammenarbeit mit dem Institut für Weltraumphysik (IRF²)/Kiruna und der Universität Nagoya/Japan den Betrieb eines Bruker-IFS120HR-Instruments. Seit Juli 2004 wird das Instrument ferngesteuert betrieben. Im Juli 2007 wurde es zu einem Bruker-IFS125HR ausgebaut. Der Standort eignet sich zur Untersuchung der Prozesse in polaren Regionen, hat jedoch den Nachteil, dass von Mitte November bis Mitte Januar aufgrund der Polarnacht keine Messungen durchgeführt werden können (Mikuteit, 2007).

Jungfrauoch

Auf dem schweizer Jungfrauoch (46.55°N , 6.99°E , 3580 m.ü.N.) werden seit dem Jahre 1984 durchgehend FTIR-Messungen durchgeführt, zunächst noch mit einem selbst gebauten

²(schwed.) Institutet för rymdfysik

Instrument, ab 1990 ergänzt durch ein kommerzielles Bruker-IFS120HR-Instrument. Beide Geräte werden von der GIRPAS³-Arbeitsgruppe der Universität Lüttich betrieben. Für die vorliegende Arbeit wurden nur Daten des kommerziellen Instrumentes verwendet. Diese wurden mit einer OPD von 125 cm aufgezeichnet, wobei ein Spektrum aus der Mittelung von 6-18 Scans gewonnen wird (*Zander et al.*, 2008).

Wollongong

Das FTIR-System in Wollongong/Australien (34.45 °S, 150.88 °E, 35 m.ü.N.) wird vom Center for Atmospheric Chemistry der Universität Wollongong betrieben. Im Jahre 1995 wurde dort im Rahmen des NDACC-Netzwerkes ein Bomem-DA8-Instrument eingerichtet und von 1995 bis 2007 betrieben (*Griffith et al.*, 1998). Im Laufe des Jahres 2007 wurde dieses schließlich durch ein Bruker-IFS125HR-Gerät ersetzt, um die Anforderungen auch für Messungen für das TCCON-Netzwerk zu gewährleisten (*Wunch et al.*, 2011). Die in diesem Kapitel verwendeten Daten stammen noch aus Messungen des Bomem-Instruments, die in den folgenden Kapiteln verwendeten Daten ausschließlich aus Messungen des Bruker-IFS120HR.

St. Denis

Die Station St. Denis befindet sich auf der Insel La Réunion (20.90 °S, 55.48 °O, 50 m.ü.N.) im Indischen Ozean, etwa 800 km östlich von Madagaskar. Sie wurde im Jahre 2002 von der Belgischen Raumfahrtagentur BIRA in Betrieb genommen. Es waren zu Beginn nur zeitlich begrenzte Messkampagnen mit einem mobilen Bruker-IFS120M-Instrument möglich; erst seit dem Jahr 2009 werden durchgehend Messungen durchgeführt. Die für diese Studie genutzten Daten stammen aus der Messkampagne des Zeitraums August bis Oktober 2004. Da sich die Station zu diesem Zeitpunkt noch in der Start- und Erprobungsphase befand, wurde keine einheitliche OPD – die maximale OPD betrug 250 cm – verwendet, was bei der Auswertung im Rahmen der vorliegenden Arbeit berücksichtigt werden musste (*Senten et al.*, 2008; *Vigouroux et al.*, 2012).

Izaña

Izaña liegt auf der Kanarischen Insel Teneriffa (28.30 °N, 16.48 °W, 2367 m.ü.N.), etwa 300 km westlich des afrikanischen Kontinents. Die Station wird vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK-ASF) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) in Zusammenarbeit dem Spanischen Meteorologischen Dienst (AEMET⁴) betrieben. Seit 1999

³(franz.) Groupe Infrarouge de Physique Atmosphérique et Solaire

⁴(span.) Agencia Estatal de Meteorología

wurde dort ein Bruker-IFS120M-Instrument betrieben, dass 2005 durch ein Bruker-IFS125HR ersetzt wurde (*Sepúlveda et al.*, 2012).

Spitzbergen

Auf der norwegischen Insel Spitzbergen (78.92 °N, 11.92 °O, 20 m) wird seit März 1992 von der Universität Bremen in Zusammenarbeit mit dem Alfred-Wegener-Institut ein Bruker-IFS120M-Gerät betrieben. Auf diesem Breitengrad sind wegen der Polarnacht zwischen Mitte Oktober und Mitte März keine solaren FTIR-Messungen möglich. Deshalb wurde das System bereits im Dezember 1992 derart erweitert, dass auch lunare FTIR-Messungen mit dem Mond als Lichtquelle möglich sind. Im Jahre 1995 wurde das bisherige FTIR-Spektrometer durch ein Bruker-IFS120HR-Gerät ersetzt.

Bremen

Seit dem Jahre 2002 betreibt die Universität Bremen (53.11 °N, 8.85 °O, 29 m) auf ihrem Gelände solare FTIR-Messungen. Das anfänglich genutzte Bruker-IFS120HR wurde zwei Jahre später durch ein Bruker-IFS125HR-Instrument ersetzt.

Thule

Die FTIR-Station in Thule/Grönland (76.53 °N, 68.74 °W, 225 m) wird vom US-amerikanischen NCAR⁵ betrieben. Das autonom laufende Bruker-IFS120M wurde vor der Installation im Jahre 1999 blind vertestet (*Goldman et al.*, 1999). Wegen der Polarnacht sind zwischen Mitte Oktober und Mitte Februar keine Messungen möglich. Ansonsten können täglich bis zu fünf Messungen durchgeführt werden (*Hannigan et al.*, 2009).

Harestua

Die Technische Hochschule aus Göteborg betreibt im südnorwegischen Harestua (60.22 °N, 10.75 °O, 596 m) seit dem Jahr 1994 ein Bruker-IFS120M-Gerät. Aufgrund seiner geographischen Lage wird die Station häufig vom polaren Vortex erfasst. In Folge dessen weisen die gemessenen Gesamtsäulen eine große Variabilität während der Frühlingsmonate auf (*Mellqvist et al.*).

⁵(engl.) National Center for Atmospheric Research

Toronto

Das Atmosphärenobservatorium (TAO⁶) Universität Toronto (43.66 °N, 79.40 °W, 174 m) wurde im Jahre 2001 eingerichtet und mit einem ABB Bomem DA8-Spektrometer ausgestattet. Im folgenden Jahr begannen die regelmäßigen Messungen (*Strong et al.*, 2013).

3.2.2 ENVISAT/SCIAMACHY

Der europäische Umweltbeobachtungssatellit ENVISAT wurde am 1. März 2002 vom französischen Weltraumbahnhof Kourou/Französisch-Guayana in eine sonnen-synchrone Umlaufbahn von 800 km Höhe gebracht. Bei einer Bahnneigung von 98° war es ihm möglich, die Erdoberfläche innerhalb von drei Tagen einmal komplett abzudecken. An Bord befanden sich hochpräzise Instrumente zur Erdbeobachtung.

Eines dieser Instrumente war das in deutsch-niederländisch-belgischer Zusammenarbeit entstandene SCIAMACHY. Es handelt sich um ein Gitterspektrometer, das reflektierte, gestreute und transmittierte Sonnenstrahlung bei einer optischen Auflösung von 0.2–1.4 nm misst (*Burrows et al.*, 1995; *Bovensmann et al.*, 1999; *Schneising et al.*, 2011). Der spektrale Bereich 214–1750 nm wird über sechs verschiedene Aufnahmekanäle erfasst, die Bereiche 1940–2040 nm und 2265–2280 nm jeweils über einen zusätzlichen Kanal. Ursprünglich sollte CH₄ im letztgenannten Spektralbereich (Kanal 8) ausgewertet werden. Jedoch musste aufgrund von Vereisungsproblemen mit diesem Kanal in den Spektralbereich 1630–1671 nm (Kanal 6) gewechselt werden. Jeder Kanal besteht aus einem optischen Gitter und einem eigenen Detektor. SCIAMACHY führte während jedes Umlaufs auf der Tagseite der Erde Messungen abwechselnd in Flugrichtung (Limb) und senkrecht nach unten (Nadir) durch, aus denen die Ableitung atmosphärischer Spurengasprofile von CH₄, CO₂ und anderen möglich ist. Eine Messung, die zunächst im Limb-Modus durchgeführte wurde, konnte so durch eine anschließende Nadir-Messung wiederholt werden, sobald ENVISAT die entsprechende Position erreicht hatte (*Buchwitz et al.*, 2005a; *Schneising et al.*, 2009).

Nach mehr als der doppelten ursprünglich geplanten Lebensdauer riss am 8. April 2012 der Kontakt zu ENVISAT ab. Durch Radarbeobachtungen konnte gezeigt werden, dass er sich noch immer in einer stabilen Umlaufbahn befand und auch sonst intakt erschien. Nachdem sämtliche Versuche, den Kontakt wiederherzustellen erfolglos blieben, wurde am 9. Mai 2012 das offizielle Missionsende verkündet. Die Ursache für den Ausfall der Kommunikation ist bislang unbekannt (*ESA*, 2012a,b,c).

Zur Auswertung der Messungen nutzt SCIAMACHY die differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS). Dabei handelt es sich um ein auf der wellenlängenabhängigen

⁶(engl.) Toronto Atmospheric Observatory

Absorption von Strahlung basierendes Verfahren in der Fernerkundung. Um störende Einflüsse durch Streuung oder die Apparatur zu vermeiden, werden nur Signale betrachtet, die sich schnell mit der Wellenlänge ändern, d.h. Störungen mit schwacher Wellenlängenabhängigkeit werden von den Spurengas-Absorptionen mit ihrer starken Wellenlängenabhängigkeit unterschieden. Es ist daher notwendig, die Messungen mit einer vergleichsweise großen spektralen Auflösung aufzuzeichnen. Das schwach wellenlängenabhängige Spektrum wird anschließend als neues Ausgangsspektrum I_0 (siehe Gleichung 2.21) verwendet, das Lambert-Beer-Gesetz wirkt nur noch auf die schmalbandigen Spurengas-Absorptionen. Das Verhältnis der Intensitäten des breitbandigen Spektrums I_0 zum ursprünglichen Spektrum definiert die differentielle optische Dichte, also den Grad der Intensitätsabschwächung durch Streuprozesse und ähnliches; bereits in Abschnitt 2.1.3 wurde darauf hingewiesen, dass Streuung an Aerosolen, Dunstteilchen, Nebeltröpfchen und Molekülen eine Reduzierung der Intensität über das gesamte solare Spektrum hinweg verursacht. Ist der Lichtweg bekannt, lassen sich über die differentielle optische Dichte und den zeitlich konstanten Wechselwirkungsquerschnitten die gesuchten Spurengas-Säulendichten berechnen.

Die Vorteile dieser Technik liegen in ihrer hohen Empfindlichkeit und Trennschärfe, der guten Zeitauflösung und der Möglichkeit, mehrere Spurengase gleichzeitig messen zu können. Da darüber hinaus DOAS ein kalibrationsfreies Messverfahren ist, zeigt ein solches System auch bei langen Messkampagnen keinen Gerätedrift (*Platt und Stutz, 2008*).

IMAP-DOAS

Das ursprüngliche DOAS-Verfahren zur Ableitung atmosphärischer Spurengaskonzentrationen wurde für Anwendungen im sichtbaren und im UV-Bereich des Spektrums entwickelt. Da Instrumente wie SCIAMACHY im nahen Infrarot operieren, ist es nötig, diesen ursprünglichen Ansatz für die Besonderheiten dieser spektralen Region anzupassen. Dazu gehören etwa stärkere Temperatur- und Druckabhängigkeiten der Absorptionsvorgänge. Dies führt dazu, dass die optische Dichte über verschiedene Höhen aufsummiert werden muss, um den vertikalen Druck- und Temperaturprofilen der Atmosphäre Rechnung zu tragen. Entsprechendes gilt auch für die Wechselwirkungsquerschnitte. An der Universität Heidelberg und später am niederländischen SRON wurde daher das IMAP-DOAS⁷-Verfahren entwickelt. Dieses basiert auf der Optimal Estimation-Theorie nach *Rodgers (1976)*. Dabei werden die Säulengaskonzentrationen der untersuchten Spurengase so lange iterativ angepasst, bis die modellierte optische Dichte der gemessenen entspricht. In jeder Iteration werden dabei den möglichen Interferenzen verschiedener Spurengase dadurch Rechnung getragen, dass die modellierte optische Dichte mit der instrumentellen Spaltfunktion gefaltet wird. Ein weiteres Problem, das speziell bei Messungen im infraroten Spektralbereich auftritt,

⁷Iterative maximum a posteriori - Differential Optical Absorption Spectroscopy

ist die Tatsache, dass die Empfindlichkeit gegenüber kleinen Störungen in unteren Atmosphärenschichten aufgrund der Druckverbreiterung bei Absorptionslinien größer ist als bei Störungen in höheren Schichten. Um daraus folgende systematische Fehler zu umgehen, begrenzt IMAP-DOAS den Fit auf die untersten Atmosphärenschichten. Durch den Gebrauch verschiedener Klimatologien können Fehler durch Störungen in den Temperatur- und Druckprofilen auf unter ein Prozent gesenkt werden. Jedoch können durch die Unsicherheiten im Lichtweg, die hauptsächlich durch Streuung an Aerosolen verursacht wird, oder unzureichende Kenntnis der Bodenhöhe und des Wolkenbedeckungsgrades Fehler von einigen Prozent auftreten. Auch eine falsche instrumentelle Spaltfunktion kann systematische Fehler von 1–5% hervorrufen (*Frankenberg et al.*, 2005a). Das säulengemittelte, trockene XCH_4 wird schließlich durch das Verhältnis der CH_4 - und CO_2 -Gesamtsäulen skaliert mit einem aus dem CarbonTracker⁸ ermittelten Volumenmischungsverhältnis von CO_2 berechnet (*Peters et al.*, 2007). Dahinter stehen die Überlegungen, dass einerseits die Gesamtsäulen gut durchmischter Gase wie CH_4 vom Bodendruck abhängen, und andererseits die Gesamtsäule von CO_2 nur wenig variiert. Somit kann man die Gesamtsäule von CO_2 als Näherung für den Bodendruck ansehen. Gleichzeitig ist das Problem der Wolkenbedeckung oder der Unsicherheit in der Bodenhöhe gelöst, da durch beide die Gesamtsäule von CO_2 in entsprechender Weise geändert wird. Durch die nahezu Konstanz der Gesamtsäule ist damit aber eine Skalierung auch für die CH_4 -Gesamtsäule gegeben (*Frankenberg et al.*, 2005b).

WFM-DOAS

Der Algorithmus der WFM-DOAS⁹-Auswertung wurde an der Universität Bremen entwickelt. Er basiert im Wesentlichen auf einem linearisierten Strahlungstransportmodell und verschiedenen Parametern, wie etwa den gesuchten Spurengasprofilen oder atmosphärischen Größen wie Druck, Temperatur, Albedo, Wolkenbedeckung, die logarithmisch an die Nadir-Messung angepasst werden. Dabei wird jeder Parameter gewichtet mit der Ableitung des Modells nach eben diesem Parameter. Der wesentliche Unterschied zwischen IMAP-DOAS und WFM-DOAS liegt darin, dass das WFM-DOAS die unterschiedlichen Höhenschichten der Atmosphäre nicht gesondert betrachtet, worin die Gefahr des Auftretens systematischer Fehler besteht. Die Temperatur wird bei WFM-DOAS durch einen einzigen Parameter beschrieben, der in jeder Höhe eine konstante Temperaturveränderung bewirkt. Auch der Druck wird nur durch einen einzigen Skalierfaktor beschrieben, der auf das gesamte Druckprofil wirkt. Der wichtigste Unterschied zwischen WFM-DOAS und dem "Standard"-DOAS-Verfahren ist, dass die Wechselwirkungsquerschnitte der Spuren-

⁸CarbonTracker ist ein von NOAA entwickeltes System, das auf Basis von Beobachtungen die Variabilität von CO_2 modelliert, um Rückschlüsse auf dessen Quellen und Senken führen zu können.

⁹(engl.) Weighting Function Modified Differential Optical Absorption Spectroscopy

gase durch Wichtungsfunktionen (weighting functions) der Gesamtsäulen ersetzt werden (Buchwitz *et al.*, 2005b).

Zur Einsparung von Rechenzeit bei der Auswertung können verschiedene Strahlungstransportmodelle und deren Ableitungen in Nachschlagetabellen abgefragt werden. Diese wurden für eine US-Standard-Atmosphäre an wolkenfreien Tage erstellt, unter bestimmten Annahmen über das Aerosolverhalten und die Albedo. Sie sind abhängig vom Sonnenzenitwinkel, der Bodenhöhe und des atmosphärischen Wasserdampfgehaltes (Buchwitz *et al.*, 2005a).

Die Berechnung von XCH_4 verläuft analog zu IMAP-DOAS (Schneising *et al.*, 2009).

3.2.3 Harmonisierung

Spektrale Auswertefenster

Zu Beginn der Harmonisierung der Auswertungen (Retrievals) aller beteiligten FTIR-Stationen muss sichergestellt werden, dass alle Stationen zur Auswertung von Methan dieselben Spektralbereiche (Microwindows) verwenden. Erfreulicherweise konnte man sich innerhalb des UFTIR-Projekts zumindest auf fünf als optimal erachtete Microwindows einigen, siehe Tabelle 3.2, die von allen teilnehmenden Gruppen verwendet wurden.

Tabelle 3.2: Die fünf im UFTIR-Projekt als optimal erachteten Microwindows und die darin neben Methan auftretenden Interferenzgase.

	spektraler Bereich	Interferenzgase
MW 1	2613.70–2615.40 cm^{-1}	HDO, CO_2
MW 2	2650.60–2651.30 cm^{-1}	HDO, CO_2
MW 3	2835.50–2835.80 cm^{-1}	
MW 4	2903.60–2904.30 cm^{-1}	NO_2
MW 5	2921.00–2921.60 cm^{-1}	HDO, H_2O , NO_2

In den meisten Microwindows sind neben den spektralen Signaturen des zu beobachtenden Gases (Targetgas) auch solche von anderen Gasen (Interferenzgase) zu finden. Diese können unter Umständen einen großen Einfluss auf das Retrieval des Targetgases haben, weshalb eine vereinheitlichte Handhabung der Interferenzgase unabdingbar ist. Dazu muss zunächst beachtet werden, welche Interferenzgase in den einzelnen Microwindows vorkommen und welche Stärke ihre Signaturen haben.

Wie in Abbildung 3.2 zu erkennen ist, sind die Signaturen der Interferenzgase nur schwach. Es ist daher ausreichend, die Interferenzgase HDO, H_2O , CO_2 und NO_2 durch einfache Skalierretrieval auszuwerten. Dabei wird ein Apriori-Profil des entsprechen-

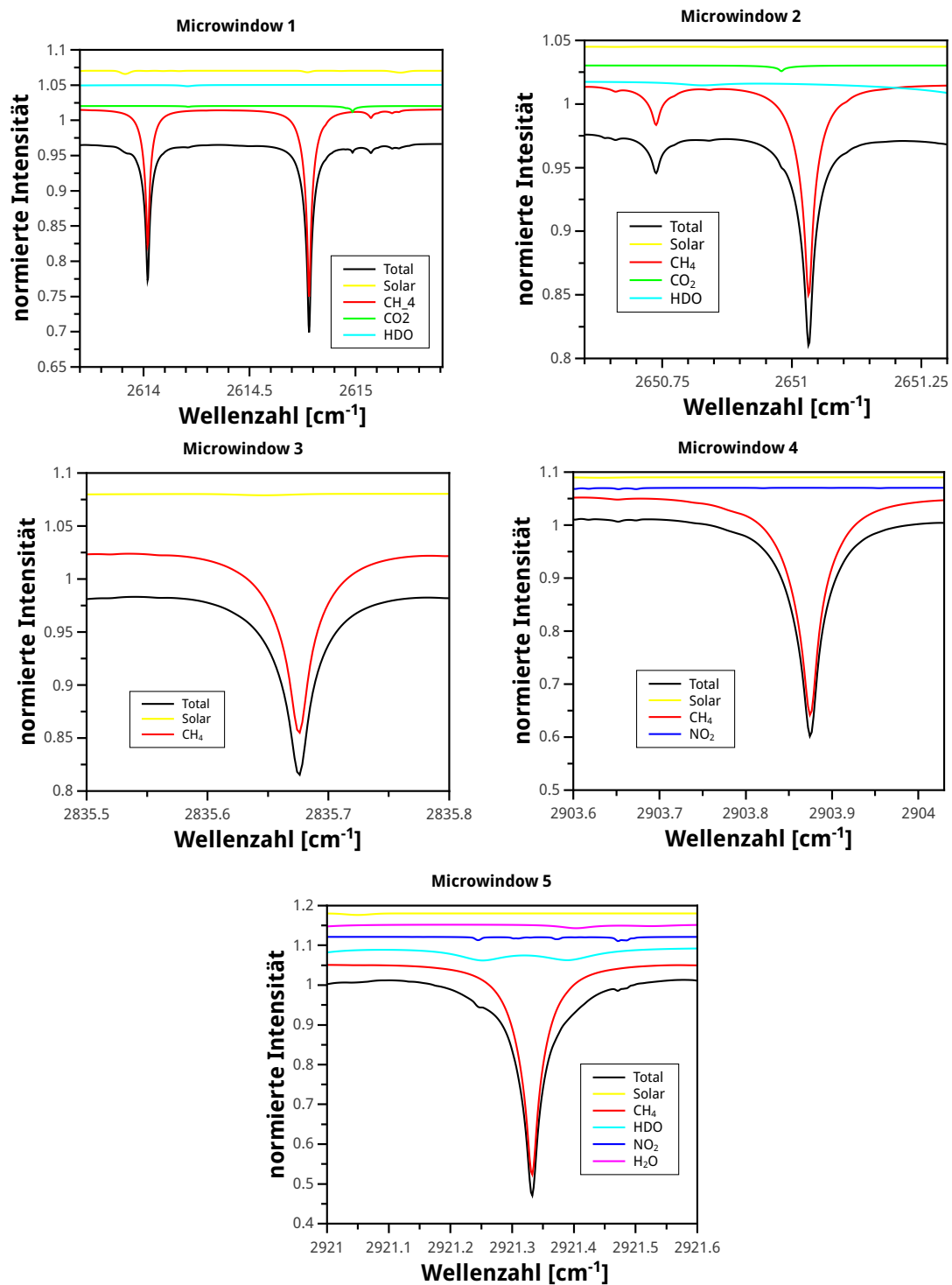


Abbildung 3.2: Die Microwindows der UFTIR-Studie und ihre Interferenzgase.

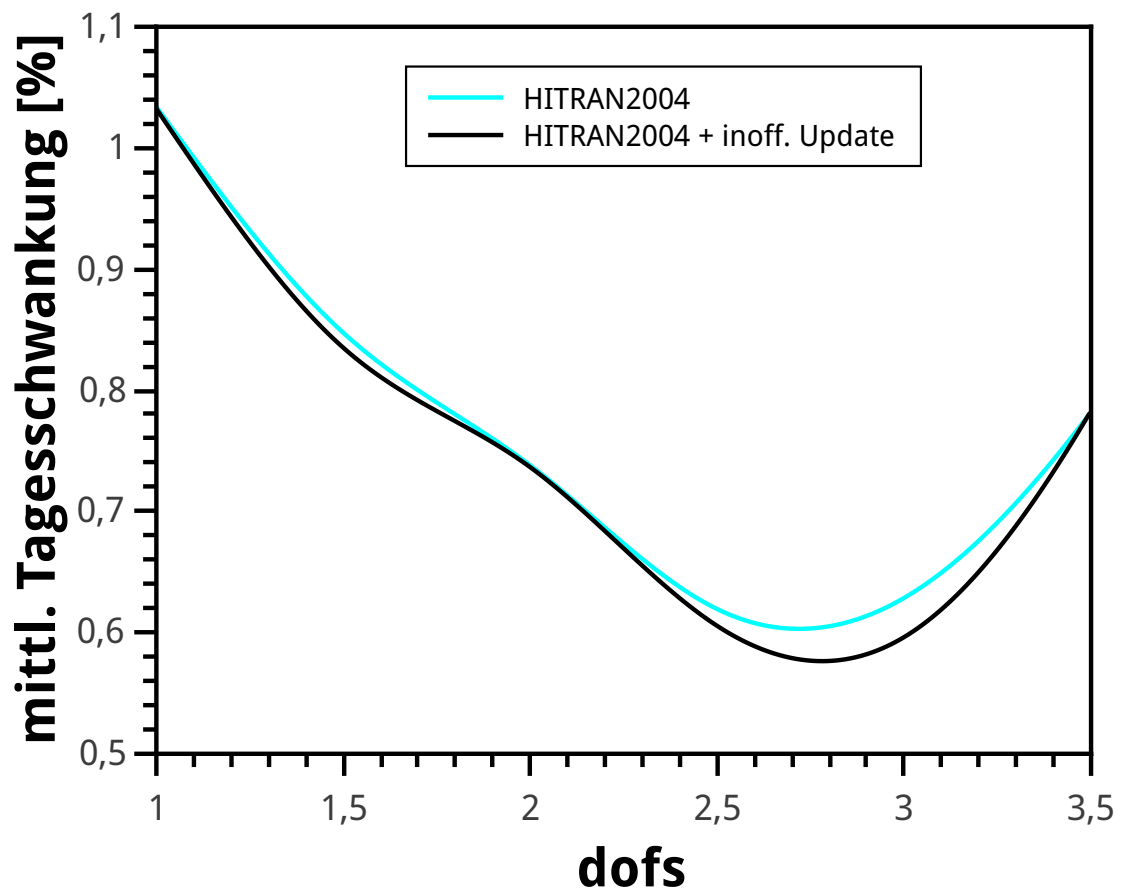


Abbildung 3.3: Vergleich der mittleren Tagesschwankungen von Methan für verschiedene Spektroskopien. Die um ein Update erweiterte HITRAN2000-Datenbank lieferte dabei die geringsten Schwankungen.

des Gases durch einen einzigen Faktor so skaliert, dass durch das erhaltene Profil die entstandenen Signaturen am besten erklärt werden können.

Spektroskopische Datenbasis

Die von den allen an der Studie beteiligten Gruppen verwendete Datenbank für spektroskopische Parameter ist HITRAN. Jedoch sind verschiedene Versionen im Umlauf, was eine der Hauptursachen für das Auftreten systematischer Unterschiede zwischen einzelnen FTIR-Stationen sein kann. Durch vergleichende Studien für den Standort Zugspitze konnte gezeigt werden, dass die Datenbank HITRAN2004, erweitert um ein Update, das Frank Hase (Karlsruher Institut für Technologie) in Zusammenarbeit mit der Universität Bremen durch Labormessungen erstellte, kleinere spektrale Residuen ergibt (Abbildung 3.3). Es wurden daraufhin im Rahmen dieser Arbeit direkt für die Auswertung nutzbare Eingabefiles mit den spektroskopischen Daten erstellt und an die beteiligten Gruppen verteilt.

Temperatur- und Druckdaten

Ein wichtiger Faktor, der in der Vorwärtssimulation eingeht, sind Druck- und Temperaturprofile, da diese die Form einer Linie in Breite und Tiefe beeinflussen (siehe Abschnitt 2.3.2). Von den beteiligten Gruppen wurden zu diesem Zweck Daten verwendet, die entweder vom Deutschen Wetterdienst (DWD), dem European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) oder dem amerikanischen National Centers for Environmental Prediction (NCEP) bereitgestellt wurden. Wegen der allgemeinen Zugänglichkeit und da die meisten Gruppen bereits die Daten des NCEP verwendeten, werden dessen Daten auch für diese Studie verwendet.

Apriori-Profile

Den Apriori-Profilen der Gase kommt eine wichtige Bedeutung zu, da sie den Ausgangspunkt für die Berechnung des synthetischen Spektrums bilden. Ein Vergleich dieser Profile, wie sie von den beteiligten Gruppen vor der Harmonisierung verwendet wurden (Abbildung 3.4), zeigt, dass diese recht uneinheitlich waren. Die Aufstreuung am Fußpunkt ist zu groß, um die wahre Variabilität von Methan wiederzugeben, an der Tropopause ist sie zu klein, um der Breitengradabhängigen Tropopausenhöhe gerecht zu werden. Dies ist nicht nur eine mögliche Fehlerquelle, sondern erschwert auch die Vergleichbarkeit zwischen den Stationen.

Es galt daher zu klären, welches Apriori-Profil am besten geeignet wäre, und wie sich dieses auf alle beteiligten Stationen übertragen lässt. Dazu wurden für den Standort Zugspitze verschiedene Profile nach *Toon et al.* (1999), *Gunson et al.* (1990) und *Stremme* (2006) getestet, von denen das durch Ballon-FTIR-Messungen von *Toon et al.* (1999) ermittelte Profil für mittlere Breiten die geringsten Residuen erzeugte (Abbildung 3.6).

Dafür wurde ein Testensemble von Spektren erstellt, das mit jedem der drei Apriori-Profile für verschiedene Regularisierungsstärken ausgewertet wurde. Aus den auf diese Weise gewonnenen mittleren Tagesschwankungen – die mittlere Abweichung von jeweiligen Tagesmittelwert, gemittelt über alle Tage des Testensembles – konnte nicht nur ermittelt werden, welches Apriori-Profil die geringsten mittleren Tagesschwankungen ergibt, sondern auch, welche Regularisierungsstärke für dieses Ziel optimal ist (siehe Abschnitt 4.1).

Die Tropopausenhöhe ist eine wichtige Komponente, die bei der Erstellung eines Apriori-Profils berücksichtigt werden muss, da sich der Großteil des atmosphärischen Methans unterhalb dieser in der Troposphäre befindet. Sie ist abhängig vom Breitengrad, so dass für alle an der Studie beteiligten Stationen eine Anpassung des Apriori-Profils an die aus NCEP-Daten gewonnene, mittlere Tropopausenhöhe vorgenommen werden musste (Abbildung 3.5). Dies geschah über eine lineare Transformation nach *Meier* (1997).

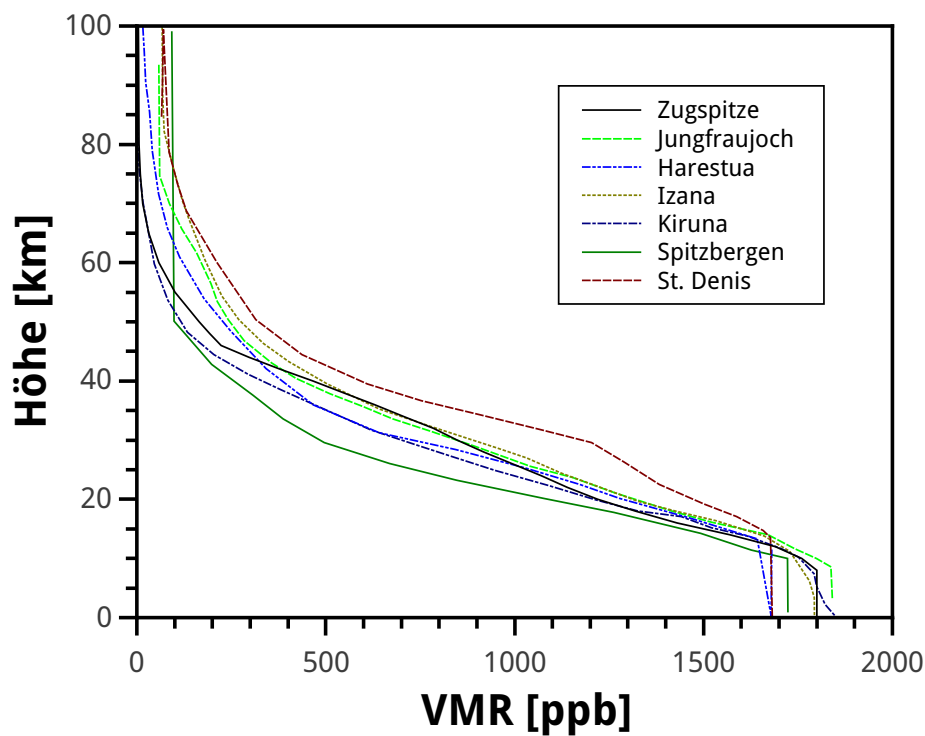


Abbildung 3.4: Die vor der Harmonisierung von den verschiedenen Stationen verwendeten Apriori-Profile. Die Aufstreuung der einzelnen Profile ist am Fußpunkt zu groß und an der Tropopause zu klein, um die wahre Variabilität wiederzugeben.

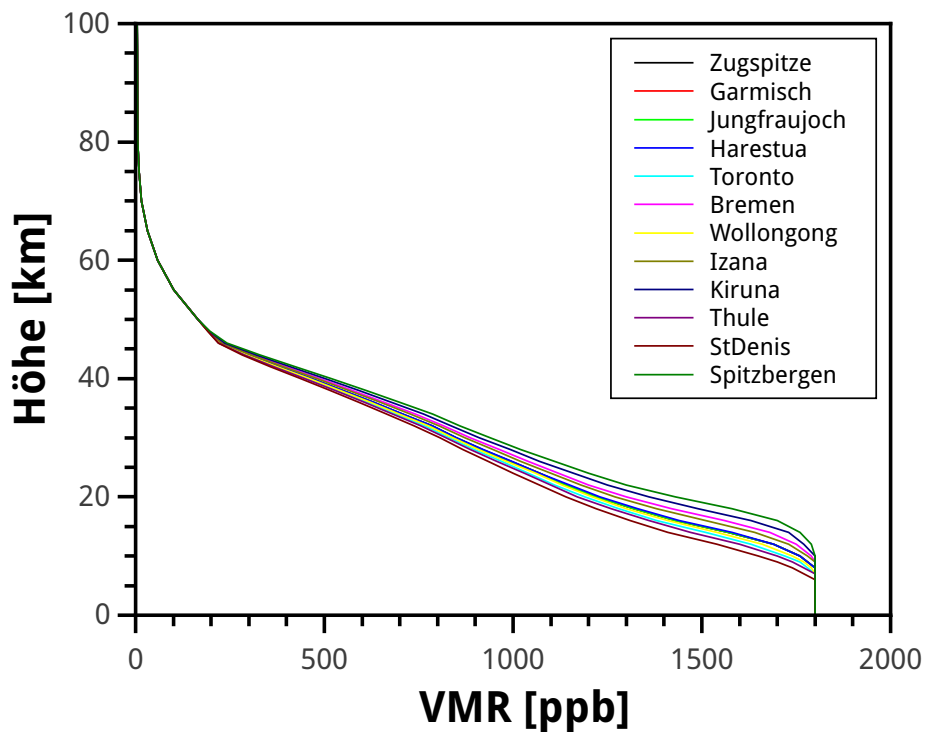


Abbildung 3.5: Harmonisierte Methan-Apriori-Profile für die verschiedenen FTIR-Stationen. Für jede Station wurde entsprechend der mittleren, lokalen Tropopausenhöhe ein Apriori-Profil angefertigt.

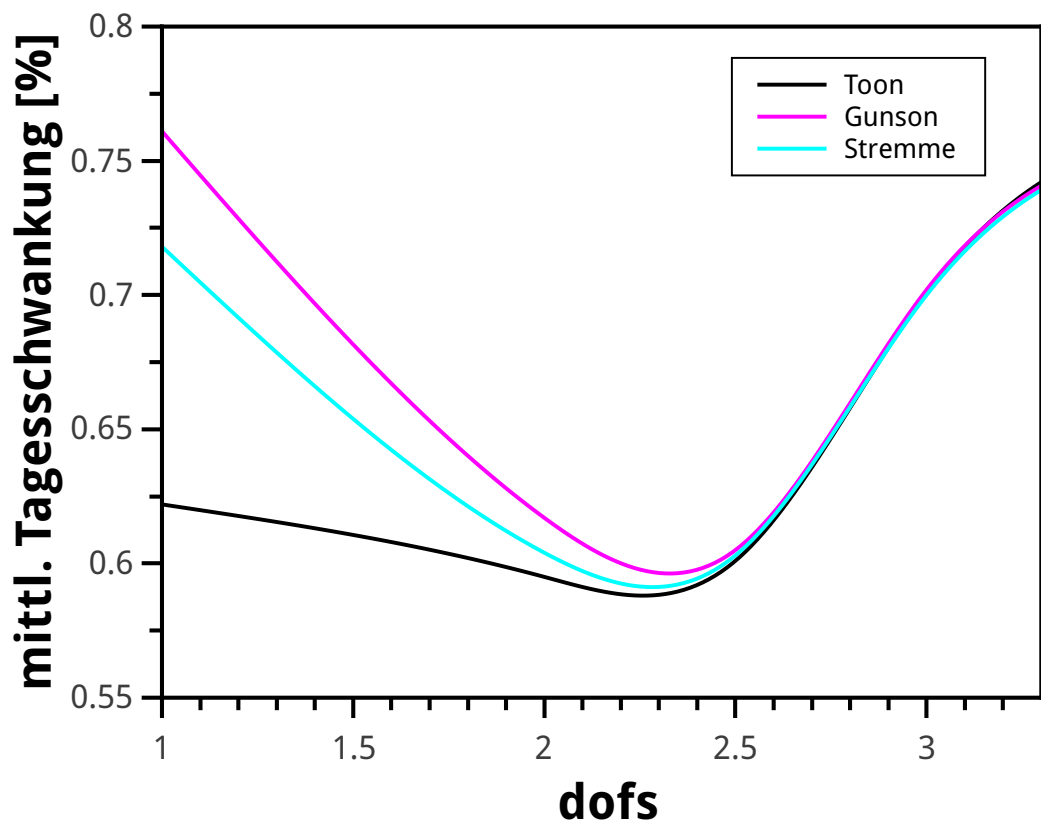


Abbildung 3.6: Vergleich der mittleren Tagesschwankungen der Apriori-Profile für Methan nach *Toon et al.* (1999), *Gunson et al.* (1990) und *Stremme* (2006) am Standort Garmisch. Das durch Ballon-FTIR-Messungen ermittelte Profil für mittlere Breiten von *Toon et al.* (1999) lieferte dabei die geringsten Schwankungen.

Regularisierungsstärke

Wie bereits erwähnt, stellt die iterative Anpassung des synthetischen Spektrums an das gemessene ein inverses Problem dar, das zudem noch schlecht gestellt ist, da es keine eindeutig bestimmte Lösung hat, d.h. viele atmosphärische Zustände können das gemessene Spektrum ähnlich gut erklären. Es ist daher nötig, durch das Stellen von zusätzlichen Bedingungen, unrealistische Ergebnisse zu unterdrücken (Regularisierung). Durch FTIR-Spektrometrie erhaltene Profile spiegeln nie den wahren Zustand der Atmosphäre wider, sondern über- oder unterschätzen diesen in unterschiedlichen Höhen, wobei es abhängig von der Regularisierung ist, wie stark sie dies tun. Deshalb ist es im Rahmen einer Harmonisierung der FTIR-Stationen wichtig, dass diese dieselbe Regularisierungsart verwenden, zugleich aber auch die Möglichkeit haben, die Stärke dieser Regularisierung der Qualität und dem Informationsgehalt der gemessenen Spektren anzupassen, denn abhängig vom Breitengradabhängigen mittleren Sonnenzenitwinkel SZA oder der geographischen Höhe der Station unterscheiden sich die Linientiefen der Absorptionslinien, weshalb es nötig

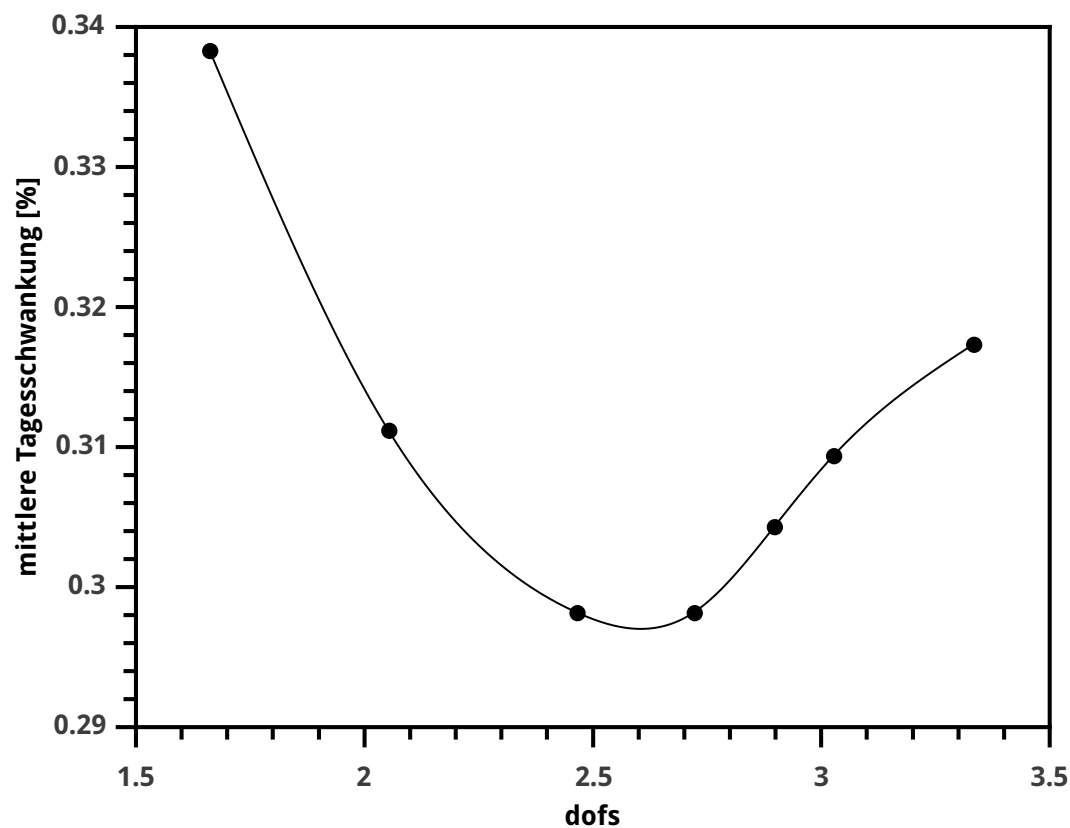


Abbildung 3.7: Am Standort Jungfraujoch wurde das Optimum der Regularisierungsstärke nach der in Abschnitt 2.4.2 beschriebenen Methode selbst eingestellt (nach Pierre Duchatelet, persönliche Kommunikation).

sein kann, die Regularisierungsstärke standortabhängig anzupassen. Auch die Dicke der im Atmosphärenmodell gewählten Schichten spielt dabei eine Rolle, da diese unmittelbar die Höhenabhängigkeit der Regularisierung beeinflussen.

In der vorliegenden Arbeit wurde durchgehend die Tikhonov-Regularisierung verwendet, die bereits in Abschnitt 2.4.2 beschrieben wurde. Es wurde die optimale Regularisierungsstärke auf Atmosphärenmodellen mit äquidistanten Höhenschichten – mit einer Schichtdicke von etwa 1.5 km – für die Standorte Zugspitze und Garmisch bestimmt, und entsprechend die für die Auswertung notwendigen Regularisierungsmatrizen und Atmosphärenmodelle für die an der Studie teilnehmenden Gruppen präpariert und versandt. Aus Abbildung 3.6 ist die optimale Regularisierungsstärke für den Standort Garmisch zu entnehmen. Um anderen Standorten mit ihren besonderen Eigenheiten in Bezug auf Qualität und Informationsgehalt der gemessenen Spektren Rechnung zu tragen, aber dennoch dem Gedanken einer Harmonisierung gerecht zu werden, konnte jeder Partner aus mehreren Regularisierungsmatrizen wählen. Diese unterscheiden sich in ihrer Regularisierungsstärke nur in dem Maße, dass eine Änderung im dofs-Wert von etwa 0.2–0.3 nach oben oder unten möglich ist. Dies ist in guter Übereinstimmung mit einem für die Station Jungfraujoch auf

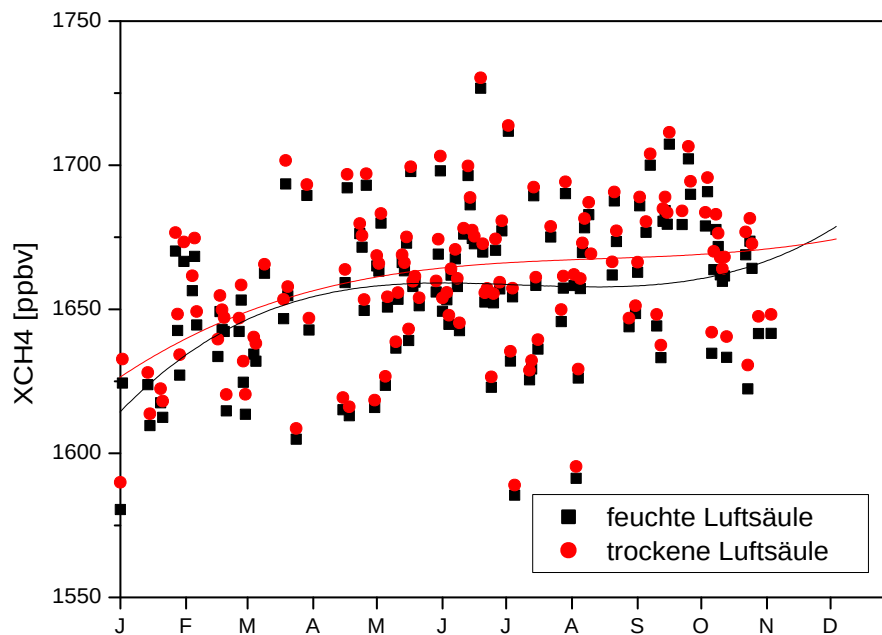


Abbildung 3.8: Der Einfluss von Wasser kann an feuchten Standorten wie Wollongong/Australien einen nicht zu vernachlässigenden Effekt auf das säulengemittelte Methan haben.

die beschriebene Weise ermittelter Wert (Abbildung 3.7). Dadurch ist für alle Stationen ein dofs von 2–2.5 zu erwarten.

3.3 Auswertung der Daten

Berechnung der trockenen Methansäulen

Nach der erfolgreichen Umsetzung der vorgestellten Harmonisierungsstrategie durch die teilnehmenden Gruppen, werden die aus den Auswertungen erhaltenen Methan-Gesamtsäulen zur weiteren Verwendung in das säulengemittelte, trockene Volumenmischungsverhältnis XCH_4 umgerechnet. Dazu wird die Methan-Gesamtsäule durch die trockene Luftsäule, also die Gesamtanzahl von Teilchen in derselben Säule ohne die Anzahl der Wassermoleküle, dividiert. Die trockene Luftsäule wird verwendet, um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den Stationen zu ermöglichen, da ansonsten der stark variable Wassergehalt in der Atmosphäre einen nicht zu vernachlässigenden Effekt auf das Ergebnis haben kann (Abbildung 3.8).

Die gesamte Luftsäule und die Anzahl der Wassermoleküle darin lassen sich aus zeitlich aufgelösten NCEP-Druck-Temperatur-Luftfeuchtigkeitsprofilen berechnen. Da nicht

alle Stationen im NDACC-Netzwerk qualitätskontrollierte Messungen des Bodendrucks durchführen, wie es für Stationen des TCCON-Netzwerkes Standard ist, muss die Qualität der NCEP-Druckprofile und deren Interpolation auf die Koordinaten der entsprechenden Station untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde für die Station Garmisch der von NCEP abgeleitete Druck mit den Messungen des dortigen TCCON-Drucksensors verglichen und ein systematischer Unterschied von -0.21 hPa festgestellt. Die NCEP-Druck-Temperatur-Luftfeuchtigkeitsprofile sind täglich zu vier Zeiten erhältlich (06:00, 12:00, 18:00, 24:00 GMT¹⁰). Es empfiehlt sich dringend, diese auf den Zeitpunkt der jeweiligen FTIR-Messung zu interpolieren, insbesondere wegen der starken Variabilität von atmosphärischem Wasserdampf an den meisten Standorten.

Informationen über den atmosphärischen Wasserdampf könnten alternativ auch aus FTIR-Messungen abgeleitet werden, allerdings in einem anderen Spektralbereich als Methan. Da diese Spektralbereiche nacheinander statt gleichzeitig gemessen werden, kann es sein, dass nicht für alle Tage auch Messungen von Wasserdampf vorliegen oder dass mit dem zeitlichen Versatz eine Änderung der atmosphärischen Parameter einhergeht. Zudem gibt es für H₂O derzeit keine einheitliche und optimierte Retrievalstrategie innerhalb des NDACC-Netzwerkes. Aus diesen Gründen ist der Gebrauch der NCEP-Profile zur Ableitung der Wassersäulen zu bevorzugen.

Qualitätskontrolle

Bei der Auswertung eines FTIR-Spektrums versucht man, wie bereits erwähnt, ein Vorwärtsmodell iterativ dem gemessenen Spektrum anzunähern (Fit). Die verbleibenden Unterschiede zwischen diesem berechneten und dem gemessenen Spektrum bezeichnet man als Fitresiduum. Aus dessen mittlerer quadratischer Abweichung ergibt sich der sogenannte rms-¹¹-Wert. Traditionell wurden nur Spektren für Studien berücksichtigt, die eine entsprechend gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem für die Auswertung berechneten (und iterativ angenäherten) Spektrum erzielten, also einen gewissen rms-Schwellwert nicht überschritten. Bei einem Vergleich mit verschiedenen FTIR-Stationen an verschiedenen Standorten kann dies problematisch werden, da die Qualität von Spektren – und damit auch die Qualität des Fits – vom Standort abhängig sein kann. Die Tiefe einer Spektrallinie ist vom Sonnenzenitwinkel und damit auch vom Breitengrad der Station und der Jahreszeit abhängig (siehe Abschnitt 2.1.3); ebenso hat die Höhe einer Station einen Einfluss auf die Tiefe einer Spektrallinie. Eine Lösung wäre, für jeden Standort einen individuellen rms-Schwellwert empirisch zu ermitteln, doch das würde nicht dem Gedanken einer Harmonisierung entsprechen.

¹⁰(engl.) Greenwich Mean Time

¹¹(engl.) root mean square

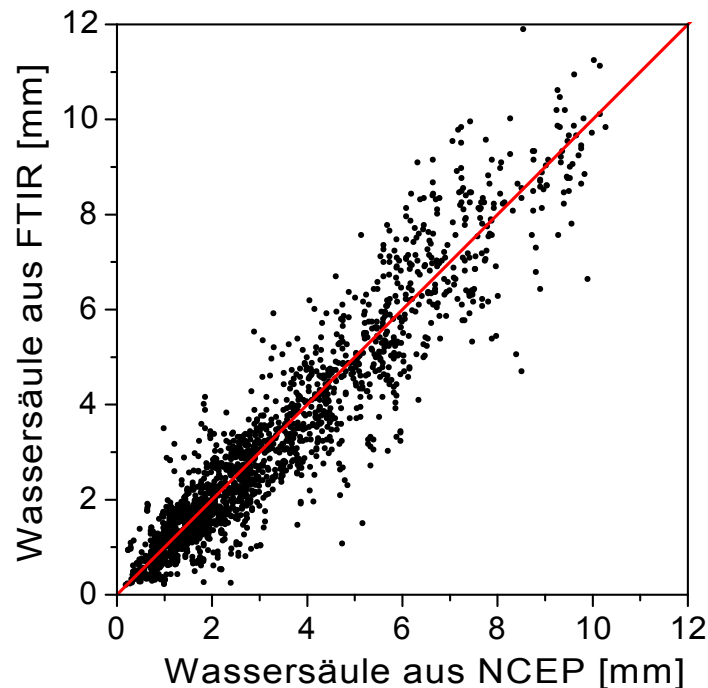


Abbildung 3.9: Vergleich des integrierten Wasserdampfes über dem Standort Zugspitze abgeleitet aus FTIR-Messungen nach *Sussmann et al.* (2009) und dem integrierten Wasserdampf abgeleitet aus NCEP-Profilen. Die NCEP-Profile wurden auf die Zeit der FTIR-Messungen interpoliert.

In einem neuen Ansatz werden daher nicht mehr die *rms*-Werte der einzelnen Messungen betrachtet, sondern die jeweiligen Verhältnisse der Linientiefe einer ausgewählten Absorptionslinie von Methan zum *rms*-Wert im Spektrum (Abbildung 3.10). Auf diese Weise werden Gegebenheiten wie Stationshöhe, Breitengrad, Wolkenbedeckung etc., die die Qualität von Spektren und die Linientiefe beeinflussen können, in dieser neuen Kennzahl mit berücksichtigt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass sich dadurch ein einheitliches Kriterium für alle Stationen anwenden lässt.

Koinzidenzkriterien und Höhenkorrektur

Satelliten- und Bodenmessungen stimmen meist nicht exakt in Zeit und Ort überein, wodurch Differenzen in den Messwerten entstehen können (*miss-time error/miss-distance error*). Um eine Vergleichbarkeit zu erreichen, müssen daher zeitliche und räumliche Koinzidenzkriterien definiert werden, über die die Pixel gemittelt werden können. In früheren Studien war es üblich ad hoc einen Auswahlradius um eine Bodenstation als räumliches Koinzidenzkriterium zu wählen, in der vorliegenden Arbeit werden dagegen verschiedene Auswahlradien (200 km, 500 km und 1000 km) in Betracht gezogen und miteinander verglichen.

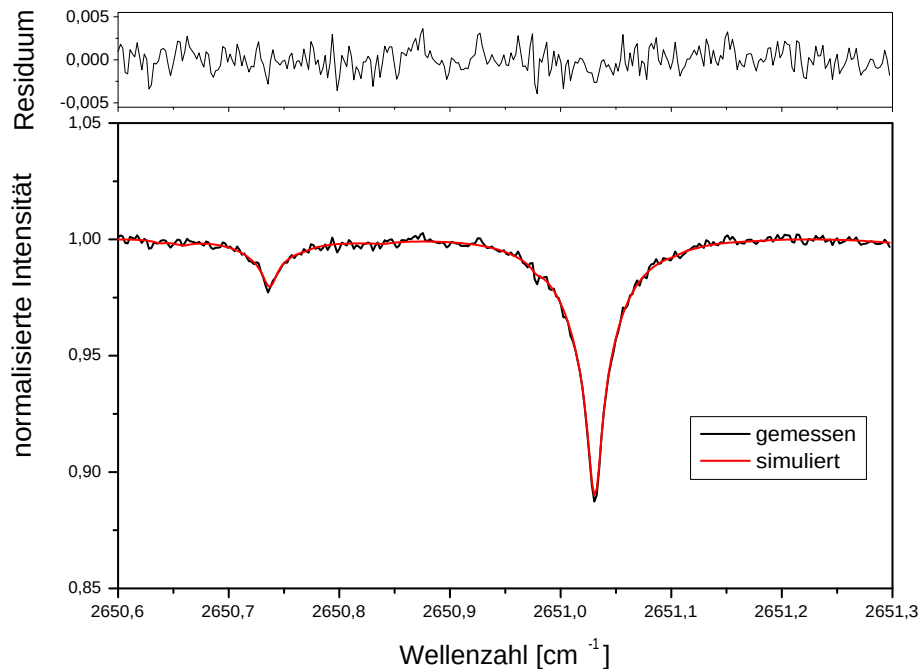


Abbildung 3.10: Zur Qualitätskontrolle werden nicht mehr die rms-Werte der einzelnen Messungen betrachtet, sondern die jeweiligen Verhältnisse der Linientiefe einer ausgewählten Absorptionslinie von Methan zum rms-Wert im Spektrum.

Wegen der Abweichung im Ort und des SCIAMACHY-Footprints von $30 \times 60 \text{ km}$, d.h. der Fläche der vom Satelliten auf dem Erdboden betrachteten Zone, kann die durchschnittliche Bodenhöhe eines Satellitenpixels von der jeweiligen Stationshöhe abweichen, da insbesondere orographische Gegebenheiten wie Berge weggemittelt werden. Dadurch entsteht für auf Bergen gelegene Stationen das Problem, dass die durchschnittliche Bodenhöhe des Satellitenpixels niedriger liegt als die eigentliche Höhe der Bergstation. Aufgrund dieser verschiedenen Bodenhöhen unterscheiden sich die darüberliegenden Methansäulen. Um dies auszugleichen, benötigt es einen Korrekturfaktor, um entweder die kürzeren Säulen der Bergstationen auf die Säulenhöhe der SCIAMACHY-Pixel zu verlängern oder um die längeren Säulen von SCIAMACHY auf die Säulen der Bergstationen zu reduzieren. In einer der Vorläuferstudien (*Dils et al.*, 2006) wurde das Verhältnis der Methanwerte am Boden und auf Stationshöhe aus einem Chemie-Transport-Modell (TM4) genommen, um einen solchen Korrekturfaktor zu erhalten. Der Nachteil dieser Methode wird darin gesehen, dass die räumliche Auflösung dieses Modells mit $2 \times 3^\circ$ deutlich größer ist als der

Footprint der SCIAMACHY-Pixel¹². Zusätzlich besteht die Gefahr, dass durch das Modell eine weitere Fehlerquelle eingeführt wird. In einem neuartigen Ansatz wird für diese Arbeit die Höhenabhängigkeit des SCIAMACHY-Instruments selbst genutzt. Dabei wird die Höhenverteilung der SCIAMACHY-Methanmessungen betrachtet (Abbildung 3.11) und ein linearer Fit eingefügt. Um eine numerische Stabilität dieses Fits zu gewährleisten, werden Pixel von weniger als 2 m Höhe ausgelassen. Der Standort Zugspitze/Garmisch bietet die einmalige Möglichkeit, diese Methode durch FTIR-Messungen zu validieren, da es sich beim Standort Zugspitze um die einzige Bergstation handelt, in deren unmittelbarer Nähe sich eine Talstation (Garmisch) befindet. Aus dem Fit ergibt sich ein Unterschied zwischen säulengemitteltem Methan bei 745 m (Garmisch) und bei 2964 m (Zugspitze) von 0.52 %. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Unterschied von 0.30 %, der sich aus den Messungen der bodengebundenen FTIR-Geräte auf der Zugspitze und in Garmisch ermitteln lässt. Die vorgestellte Methode reflektiert die Höhenabhängigkeit der Methansäulen am Doppelstandort Zugspitze/Garmisch, und es kann davon ausgegangen werden, dass sich die Höhenabhängigkeit von SCIAMACHY auch auf die FTIR-Messungen der Höhenstationen Izaña (2367 m) und Jungfraujoch (3580 m) übertragen lässt. Dazu werden die FTIR-Messungen der Bergstationen von ihrer Stationshöhe auf die mittlere Höhe der SCIAMACHY-Pixel in ihrem Umkreis am jeweiligen Tag umgerechnet.

3.4 Resultate

3.4.1 Präzision

Zu jeder der zwölf FTIR-Bodenstationen ließen sich für jedes Jahr des Untersuchungszeitraums drei zugehörige SCIAMACHY-Datensätze entsprechend der drei Auswahlradien zuordnen. Dies geschah für die beiden Datenprodukte WFM-DOAS und IMAP-DOAS separat, so dass (abhängig von der Verfügbarkeit der FTIR-Daten) 132 Vergleichsdatsätze entstanden, die sich letztlich zu 44 sogenannten Validierungsplots (Abbildung 3.12) gruppieren ließen.

Eine statistische Auswertung der den Validierungsplots zugrundeliegenden Daten ergibt, dass die Anzahl der Datenpunkte von SCIAMACHY innerhalb eines Auswahlradius bei IMAP-DOAS v49 signifikant höher ist als bei WFM-DOAS v1.0, was auf eine strengere Datenselektion bei letzterem Produkt zurückzuführen ist. Die Bandbreite schwankt dabei von Faktor 2-8 für die Station Zugspitze bis 1-2 Größenordnungen für die Polarregionen.

¹²Ein Grad Unterschied in der geographischen Breite bedeutet einen Abstand von etwa 111 km, ein Grad Unterschied in der geographischen Länge bedeutet eine Distanz zwischen 111 km am Äquator und 0 km an den Polen.

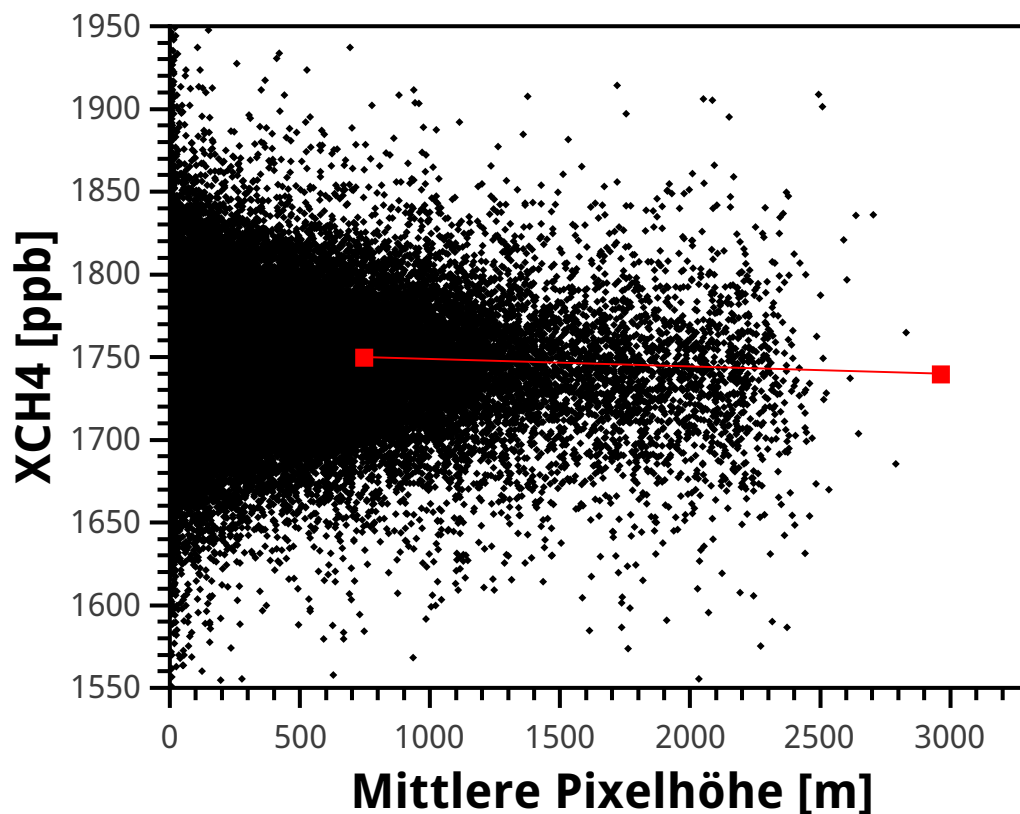


Abbildung 3.11: Veranschaulichung der Methode zur Höhenkorrektur. Für jeden SCIAMACHY-Pixel innerhalb eines 1000 km-Radius um den Standort Zugspitze sind die zugehörige XCH₄-Werte gegen die Bodenhöhe des Pixels dargestellt. Die Höhenabhängigkeit von SCIAMACHY wird mittels eines linearen Fits ermittelt. Der Unterschied der Fit-Werte bei 745 m (Garmisch) und 2964 m (Zugspitze) beträgt 0.52 % und ist in guter Übereinstimmung mit dem von FTIR gemessenen Bias zwischen Garmisch und Zugspitze von 0.30 %.

Die FTIR-Stationen nehmen pro Messtag etwa 2–4 Spektren auf. Es liegen damit ungefähr so viele Messungen vor wie von WFM-DOAS im 200 km-Radius.

Die 1σ -Präzision der Einzelmessungen der FTIR-Stationen liegt typischerweise bei ungefähr 0.5 %. Ein Vergleich dieses Wertes für die Station Zugspitze im Jahre 2003 (0.56 %) mit dem Wert von 1.3 % der Vorgängerstudie *Sussmann et al.* (2005a) zeigt die Verbesserung, die durch die beschriebene Retrievalstrategie erreicht wurde. Diese Verbesserung spiegelt sich auch in einem Vergleich mit der Studie von *Dils et al.* (2006), die für ein FTIR-Netzwerk eine Präzision von etwa 3 % feststellte.

Eine für SCIAMACHY vergleichbare Größe ist die Pixel-zu-Pixel-Variabilität, die typischerweise im Bereich von 1.5-2.5 % liegt. Ein Vergleich des Wertes für WFM-DOAS im 1000 km- Radius um die Zugspitze im Jahre 2003 (1.60 %) mit dem Wert von 5.4 % der Vorgängerstudie *Sussmann et al.* (2005a) verdeutlicht die positive Entwicklung in der Auswertung der Satellitendaten. Die Pixel-zu-Pixel-Variabilität ist für IMAP-DOAS v49 um etwa

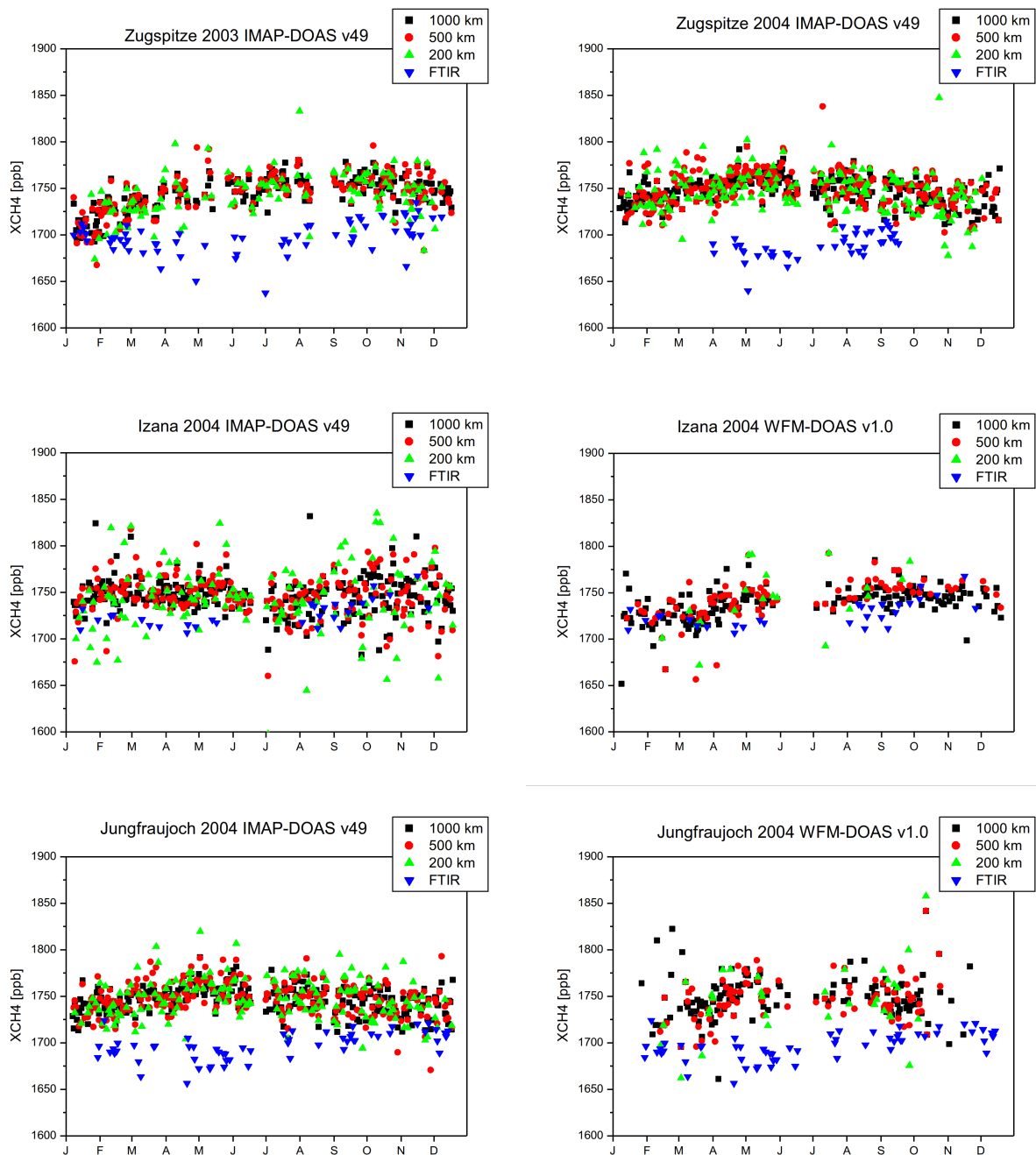


Abbildung 3.12: Die Tagesmittelwerte einer Auswahl von FTIR-Stationen im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der SCIAMACHY-Pixel innerhalb der verschiedenen Auswahlradien um die betreffende Station.

0.5 % größer als für WFM-DOAS v1.0, was wiederum für die strengere Qualitätskontrolle bei letzterem Produkt spricht.

Die Präzision der Tagesmittelwerte der FTIR-Stationen liegt typischerweise im Bereich 0.15-0.5 %, abhängig von der Präzision der Einzelmessungen und der Anzahl der Einzelmessungen auch mit Werten bis 1 %. Die Präzision der Tagesmittelwerte für IMAP-DOAS

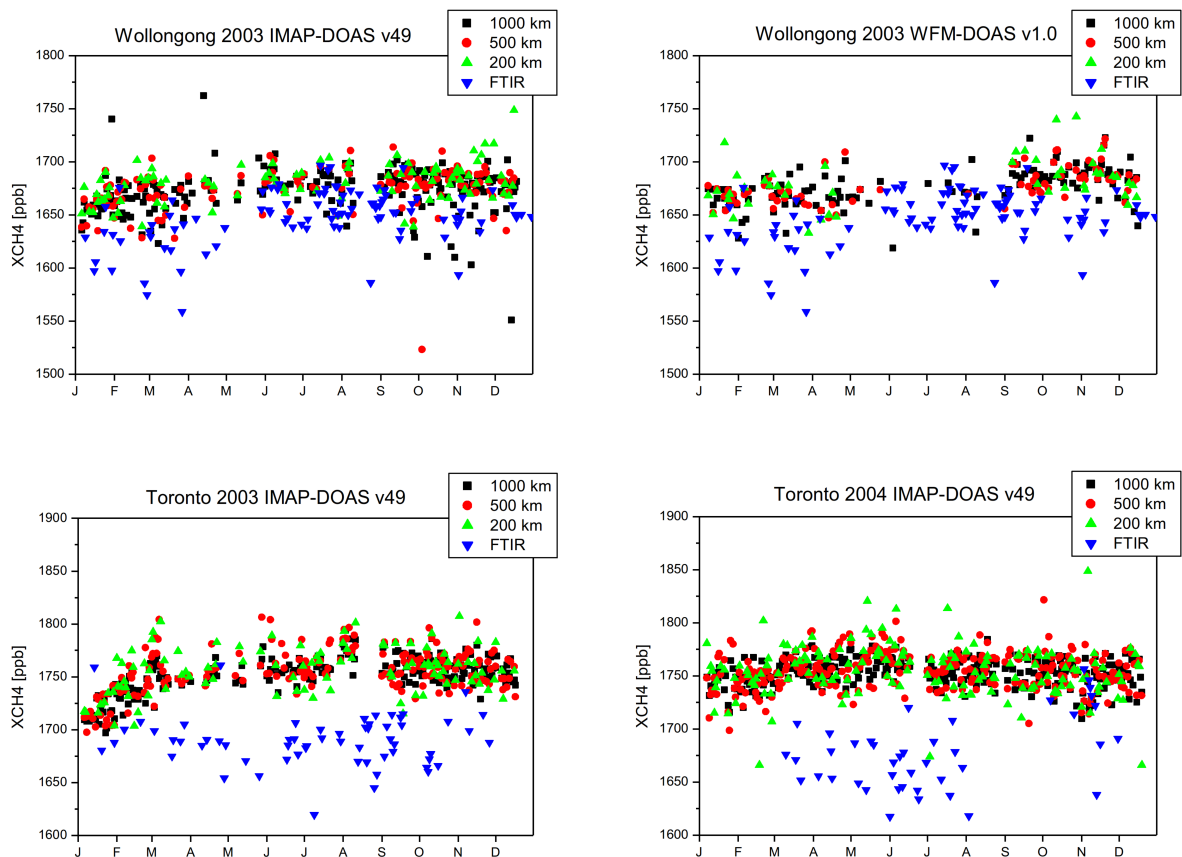


Abbildung 3.13: Die Tagesmittelwerte einer Auswahl von FTIR-Stationen im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der SCIAMACHY-Pixel innerhalb der verschiedenen Auswahlradien um die betreffende Station.

v49 liegt für den 200 km-Auswahlradius unter 0.5 %, für die größeren Radien – aufgrund der höheren Anzahl an Einzelmessungen – noch darunter.

Bereinigt man die einzelnen Zeitserien um ihren Jahresgang, erhält man die Tag-zu-Tag-Schwankung von Methan, die über den FTIR-Stationen 0.7-1.5 % beträgt. Aufgrund der Präzision der Tagesmittelwerte von 0.5 % für IMAP-DOAS v49, ist dieses in der Lage, die wahre Tag-zu-Tag-Schwankung zu erfassen. Tatsächlich zeigen die Werte für die Tag-zu-Tag-Schwankung, die von IMAP-DOAS v49 im 500 km-Radius erhalten werden, eine gute Übereinstimmung mit den Werten über den FTIR-Stationen. Die geringe Präzision der Tagesmittelwerte innerhalb des 200 km-Radius führt zu leicht höheren Werten für die Tag-zu-Tag-Schwankung, die leicht höhere Präzision innerhalb des 1000 km-Radius zu leicht geringeren Werten.

Aufgrund der geringeren Datenpunktzahl bei WFM-DOAS v1.0 ist die Präzision der Tagesmittelwerte etwas schlechter als für IMAP-DOAS v49. Die wahre Tag-zu-Tag-

Schwankung kann daher nur ungefähr widerspiegelt werden und neigt zu leicht überhöhten Werten.

3.4.2 Biase

In den Tabellen A.13 bis A.16 sind die Biase der beiden SCIAMACHY-Datenprodukte zu den Ergebnissen der FTIR-Stationen aufgetragen. Diese systematischen Unterschiede der bodengebundenen Messungen zu beiden SCIAMACHY-Produkten betragen etwa 2–2.5 %, wobei die Werte für WFM-DOAS v1.0 um etwa 0.5 % höher sind als für IMAP-DOAS v49. Die Biase der Stationen Thule und Toronto sind dabei kritisch zu sehen, da sie zum einen zwischen den Jahren 2003 und 2004, zum anderen aber auch zwischen den verschiedenen Koinzidenzradien große Unterschiede zeigen. Die Ursachen dafür konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Ansonsten zeigen sich keine signifikanten Unterschiede für Radien von 200 km, 500 km und 1000 km, was bedeutet, dass räumliche Koinzidenzkriterien innerhalb dieser Grenzen gleichermaßen gut sind. Außerdem zeigt sich, dass die Streuung der monatlichen Biase für alle Stationen (außer den erwähnten) vergleichbar ist, und im Schnitt etwa 40–50 ppb beträgt. Es ist allerdings keine signifikante Abhängigkeit vom Breitengrad zu erkennen (siehe Abbildungen 3.14–3.17). Dies bedeutet, dass SCIAMACHY den breitengradabhängigen Gradienten von Methan erfassen kann. Die Methanverteilung auf der Erde folgt einem Nord-Süd-Gradienten, d.h. auf der Nordhalbkugel sind die Methansäulen größer als auf der Südhalbkugel. Dies hat damit zu tun, dass die bekannten Quellen für Methan (Feuchtgebiete, Reisanbau, ...) landgebunden sind, und die Landmassen der Erde vermehrt auf die Nordhalbkugel verteilt sind. Eine weitere (zusätzliche) Erklärung könnte sein, dass der Methanabbau auf der Südhalbkugel schneller vonstatten geht.

3.4.3 Saisonale Zyklen

Ein Vergleich der FTIR-Datensätze der Standorte Zugspitze und Jungfraujoch für das Jahr 2003 (Abbildung 3.18) zeigt, dass stationsabhängige Biase eliminiert werden konnten. Die beiden Standorte liegen beinahe auf derselben geographischen Breite und sind nur etwa 250 km voneinander entfernt. Zusätzlich gilt es zu beachten, dass beide Stationen zur Berechnung des für die Auswertung benötigten Lichtwegs der Sonnenstrahlung durch die Atmosphäre (ray-tracing) unterschiedliche Algorithmen verwenden. Diese spielen aber offensichtlich keine entscheidende Rolle und resultieren nicht in einem systematischen Fehler zwischen beiden Stationen. In beiden Fällen zeigt sich ein saisonaler Zyklus in Form eines "Minus-Sinus".

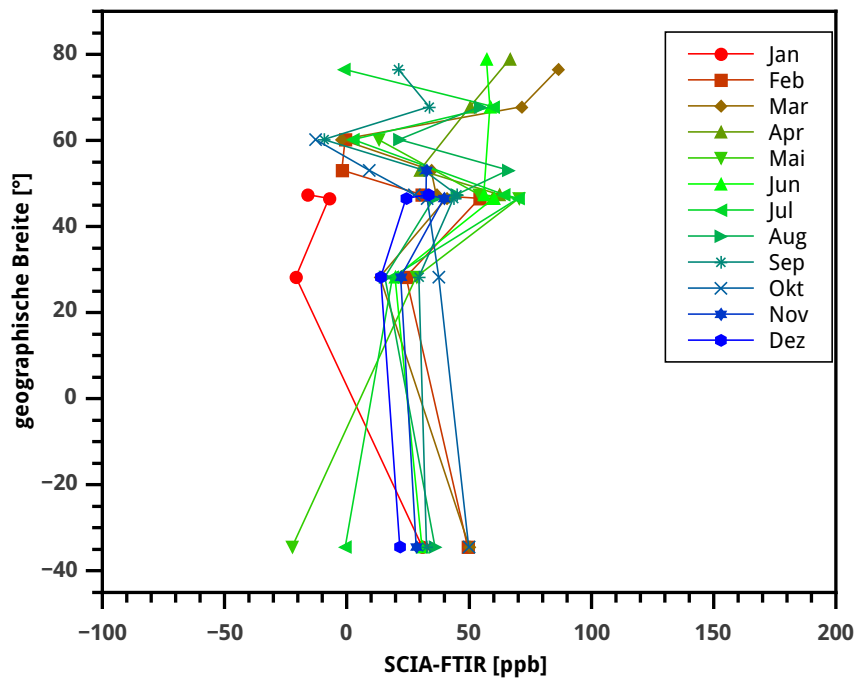


Abbildung 3.14: Dargestellt sind die ermittelten monatlichen Biase für das Jahr 2003 zwischen jeder bodengebundenen FTIR-Station und SCIAMACHY (IMAP-DOAS v49) im 500 km-Radius in Abhängigkeit vom Breitengrad der Station.

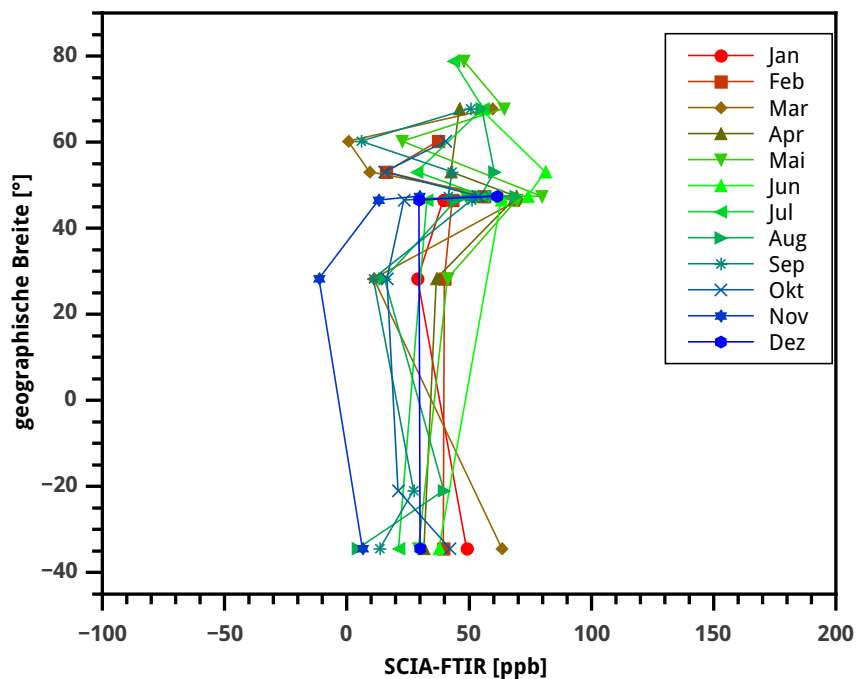


Abbildung 3.15: Dargestellt sind die ermittelten monatlichen Biase für das Jahr 2004 zwischen jeder bodengebundenen FTIR-Station und SCIAMACHY (IMAP-DOAS v49) im 500 km-Radius in Abhängigkeit vom Breitengrad der Station.

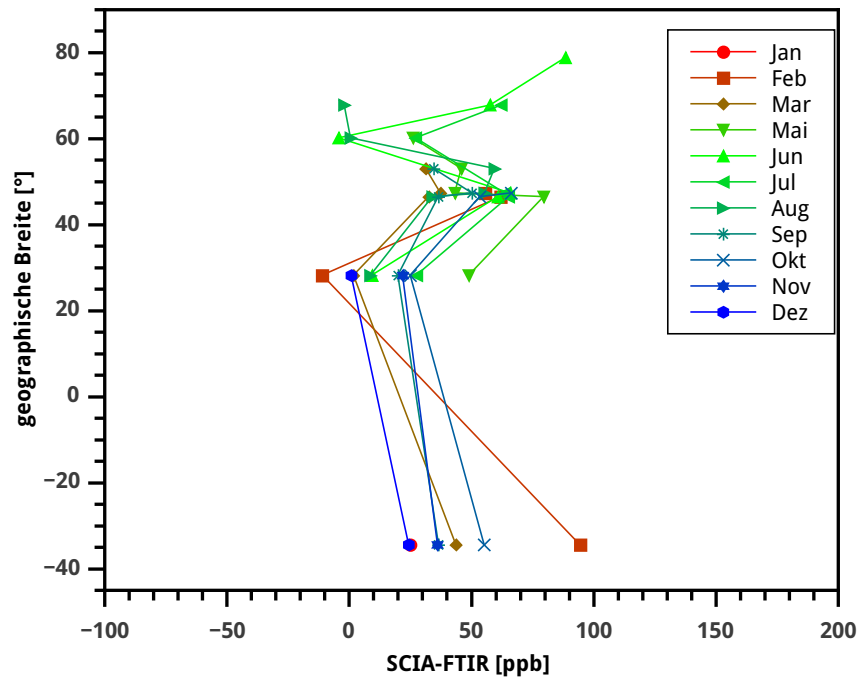


Abbildung 3.16: Dargestellt sind die ermittelten monatlichen Biase für das Jahr 2003 zwischen jeder bodengebundenen FTIR-Station und SCIAMACHY (WFM-DOAS v1.0) im 500 km-Radius in Abhängigkeit vom Breitengrad der Station.

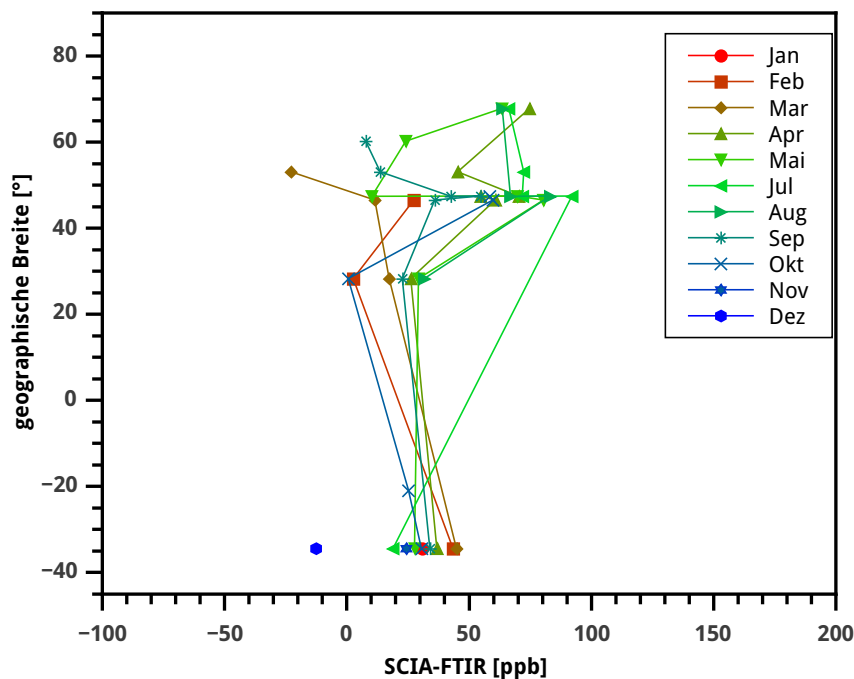


Abbildung 3.17: Dargestellt sind die ermittelten monatlichen Biase für das Jahr 2004 zwischen jeder bodengebundenen FTIR-Station und SCIAMACHY (WFM-DOAS v1.0) im 500 km-Radius in Abhängigkeit vom Breitengrad der Station.

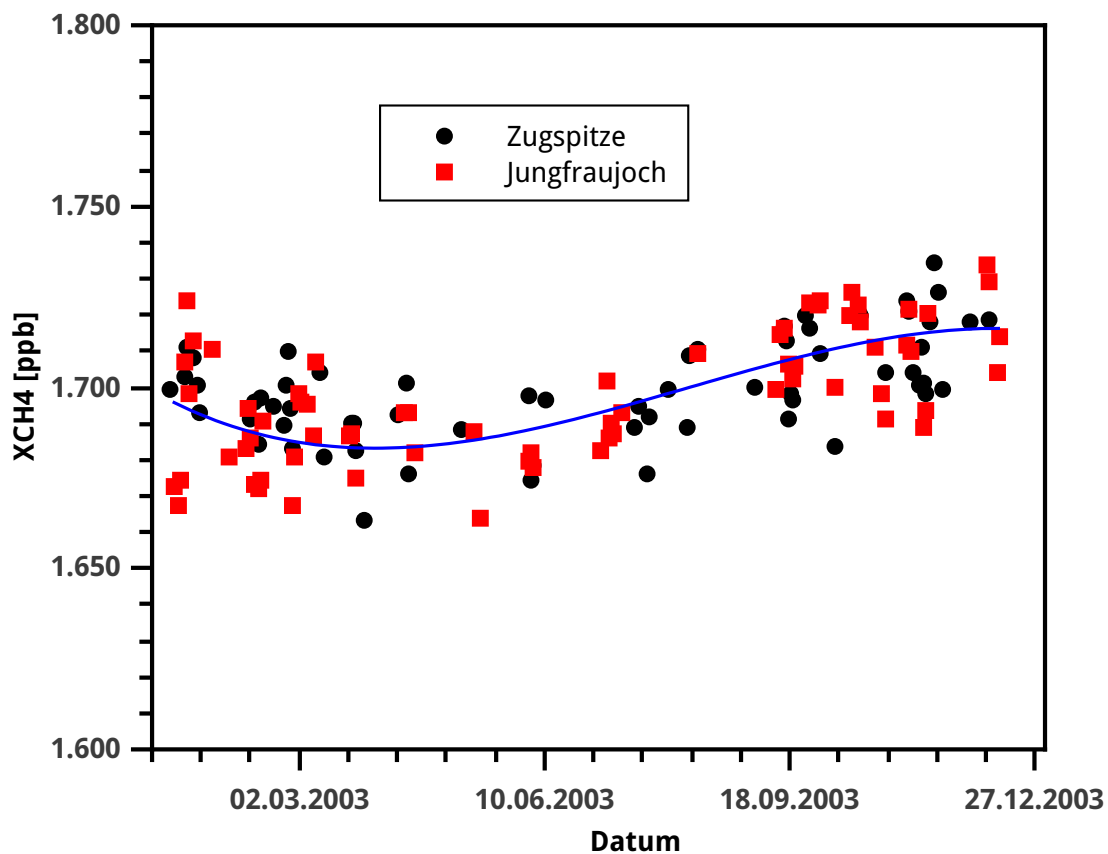


Abbildung 3.18: Die Jahresgänge der FTIR-Datensätze an den Standorten Zugspitze und Jungfraujoch, die ungefähr auf demselben Breitengrad liegen, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Beide Stationen sind nur etwa 250 km voneinander entfernt und durch ihren hochalpinen Charakter ausgezeichnet. Bis auf das Programm zur Berechnung des Lichtweges durch die Atmosphäre werten beide Stationen ihre Daten identisch aus. Daher scheint diese unterschiedliche Berechnung bei der Harmonisierungen der Auswertungen nicht ins Gewicht zu fallen.

Im Jahre 2005 entstand eine erste Studie zur Validierung der CH₄-Säulendichte von ENVISAT/SCIAMACHY im Bezug auf die bodengebundene FTIR-Station auf der Zugspitze (Sussmann *et al.*, 2005a). Dabei wurde ein zeitabhängiger Fehler von etwa 20 % festgestellt, der auf Vereisungen in Kanal 8 des SCIAMACHY-Detektors zurückgeführt werden konnte. Daher wurde von getrennten Arbeitsgruppen der Universität Bremen und des Netherland Institute for Space Research (SRON) eine neue Auswertung der Daten des nicht vereisten Detektorkanals 6 durchgeführt, deren Datensätze für die Jahre 2003 und 2004 für diese Validierungsstudie herangezogen wurden. Zusätzlich wurden durch Labormessungen die spektroskopischen Daten in den für SCIAMACHY relevanten Wellenlängenbereichen verbessert, was eine weitere Qualitätssteigerung der Satellitendaten nach sich zog (Frankenberg *et al.*, 2008a). Durch diese Überarbeitungen wurden saisonale Zyklen in den SCIAMACHY-Daten erkennbar (Abbildung 3.12), wobei jedoch weder IMAP-DOAS v49 noch WFM-DOAS v1.0 die saisonalen Zyklen der FTIR-Messungen zu reproduzieren vermögen. Während die

FTIR-Messungen der Stationen auf der Nordhalbkugel ein Minimum im Frühjahr und ein Maximum im Herbst zeigen, haben sie SCIAMACHY-Messungen in der Regel ihr Minimum im Winter und das Maximum im Sommer. Für die Stationen Thule, Spitzbergen und Kiruna ist es aufgrund der Polarnacht nicht möglich durch solare Spektroskopie-Methoden einen kompletten saisonalen Zyklus zu ermitteln. Die Station St. Denis wurde in den Jahren 2003 und 2004 nur für einzelne Messkampagnen betrieben, so dass auch hier kein saisonaler Zyklus abgeleitet werden konnte.

Die Amplitude der saisonalen Zyklen beträgt für die FTIR-Messungen etwa 1 %, wie man beispielsweise in Abbildung 3.18 für die Stationen Zugspitze und Garmisch erkennen kann. Dies entspricht der zu erwartenden wahren Variabilität von Methan. Durch SCIAMACHY kann diese Amplitude nicht reproduziert werden.

Im Anschluss an die hier präsentierte Studie wurde eine neue Version des Datenprodukts WFM-DOAS veröffentlicht. In dieser Version (v2.0) wurden unter anderem verbesserte spektroskopische Parameter und optimierte Filterkriterien verwendet. Zudem wurde eine neue Version des CarbonTrackers (*Peters et al.*, 2010) zur Korrektur des Volumenmischungsverhältnisses von Methan in Hinblick auf die Variabilität von CO₂ genutzt. In dieser verbesserten Version ist es WFM-DOAS möglich, die von den FTIR-Stationen gemessenen Jahreszyklen von Methan in ihrer Phase und Amplitude zu erfassen (siehe Abbildung 4.10) (*Schneising et al.*, 2011).

Obwohl die vorgestellte Harmonisierung ursprünglich im Rahmen des DLR-Projekts SatVal-A zur Validierung von Satellitenprodukten entwickelt wurde, wurde sie vom EU-Projekt HYMN als offizielle Retrievalstrategie für das Spurengas Methan anerkannt, und wurde somit auch für Trendstudien (*Angelbratt et al.*, 2011a) und Modellvalidierungen verwendet.

Es bietet sich daher an, diese Studie mit den neuen SCIAMACHY-Datenprodukten und weiter verbesserten FTIR-Daten (siehe nächstes Kapitel) zu wiederholen. Neben den überarbeiteten Daten sind auch die inzwischen längeren verfügbaren Zeitserien ein Anreiz für eine solche Studie. Zudem kann die Studie mit FTIR-Messungen aus dem nahen Infrarotbereich erweitert werden. Seit 2007 gibt es im Rahmen des TCCON-Projekts auch ein Netzwerk von FTIR-Stationen, die im nahen Infrarotbereich messen. Für diese ist eine Harmonisierung der Retrievalstrategie bereits umgesetzt, da diese durch die verwendete Auswertesoftware vereinheitlicht ist. Auch ein Quervergleich mit den seit 2008 zur Verfügung stehenden Daten des japanischen GOSAT-Satelliten verspricht interessante Ergebnisse. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird nachweislich gezeigt, dass eine solche Validierungsstudie auf globaler Skala erfolgreich durchgeführt werden kann.

OPTIMIERUNG DER METHAN-AUSWERTUNG

4.1 Einleitung

In der Arbeit von *Sussmann und Borsdorff* (2007) wurde ein allgemeiner Formalismus eingeführt, der die Klasse der Interferenzfehler beschreibt, welche nicht durch die klassischen vier Fehlerkategorien in der Fernerkundung – i) "Smoothing-Fehler", die durch die limitierte, vertikale Auflösung der Messung und der mathematischen Inversion, verursacht werden; ii) "Modellparameterfehler", die durch fehlerhafte spektroskopische Parameter entstehen; iii) "Vorwärtsmodellfehler", d.h. Fehler im Vorwärtsmodell selbst, wie etwa bei der Berechnung von Linienformen; und schließlich iv) "Rauschfehler" durch das spektrale Rauschen während der Messung – erfasst wird (*Connor et al.*, 1995; *Rodgers*, 1990; *Rodgers und Connor*, 2003). Diese Fehlerklassen wurden unverändert von der Fernsondierung im Mikrowellenbereich auf den Infrarotbereich übertragen, ohne jedoch zu berücksichtigen, dass sich im Infrarotbereich Absorptionslinien stärker überlagern als im Mikrowellenbereich. Da die Flanken von Absorptionslinien theoretisch bis ins Unendliche reichen, kommt es zu Überlagerungen der Linien verschiedener Absorber, wodurch das Ergebnis des zu untersuchenden Gases beeinflusst wird.

In der vorliegenden Studie wird eine empirische Methode zur Reduzierung von Interferenzfehlern vorgestellt. Dabei wird nicht zwischen Interferenzfehlern im Sinne von *Sussmann und Borsdorff* (2007) und Fehlern, die durch fehlerhafte Modellparameter verursacht werden und sich in die Auswertung des zu untersuchenden Gases fortpflanzen, unterschieden, obschon letztere bereits durch die klassische Fehleranalyse nach *Rodgers* (2000) erfasst würden. Bei der vorgestellten Methode wird eine Fehlerbestimmung für ausgewählte Testensembles durchgeführt, und dabei die jeweilige Retrievalstrategie variiert, sowohl in Hinblick auf die verwendeten Microwindows als auch auf die verwendete HITRAN-Version. Dies ist notwendig geworden, da in der Version HITRAN2008 fehlerhafte Parameter für Linien von CH_4 , H_2O und HDO enthalten sind, die beispielsweise eine Nutzung des Microwindows 2921.00–2921.60 cm^{-1} in Frage stellen. Es gilt daher zum einen herauszufinden, welche Auswahl von Microwindows bei einem gemeinsamen Retrieval die geringsten Interferenzfehler erzeugt, zum anderen, welche der drei letzten offiziellen HITRAN-Datenbanken am besten für die gewählten Microwindows geeignet sind. Dies sind im einzelnen HITRAN2000 inklusive eines offiziellen Updates vom April 2001 zu den

Linien von CH_4 und H_2O (Rothman *et al.*, 2003), sowie HITRAN2004 (Rothman *et al.*, 2005) und HITRAN2008 (Rothman *et al.*, 2009). Eine geeignete Auswahl von Microwindows ist wichtig, um einerseits möglichst viel spektrale Information über das zu untersuchende Gas, andererseits aber möglichst wenig spektrale Einflüsse durch die Interferenzgase zu erhalten. Dabei sind die spektroskopischen Parameter, die in den HITRAN-Datenbanken zu finden sind, von enormen Bedeutung, da sie letztlich über die Linienform entscheiden.

Das Hauptaugenmerk liegt auf den $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}-\text{CH}_4$ -Interferenzfehlern, welche die dominante Fehlerquelle bei Methanmessungen im mittleren Infrarot darstellen. Ähnlich starke Einflüsse können auch für Kohlenstoffmonoxid nachgewiesen werden (Sussmann und Borsdorff, 2007). Da die Stärke dieses $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}-\text{CH}_4$ -Einflusses von der Luftfeuchtigkeit zum Zeitpunkt der Messung abhängig ist, werden alle Untersuchungen für die drei NDACC-Stationen Wollongong, Garmisch und Zugspitze durchgeführt, die aufgrund ihrer klimatischen Gegebenheiten die gesamte Variabilität von "sehr feucht" bis "sehr trocken" abdecken (Tabelle 4.1), und somit repräsentativ für das gesamte NDACC-Netzwerk sind. Die Stationen werden in den Abschnitten 2.2.4 und 3.2.1 beschrieben.

Für jede der vorgestellten Strategien wird das gesuchte Gas Methan durch eine VMR-Profilinversion mit einer Tikhonov-L1-Regularisierung bestimmt, die Interferenzgase durch eine Skalierinversion mit einem einfachen Skalierfaktor des jeweiligen apriori-Profiles. Die Regularisierungsstärke bei der Methanbestimmung ist dabei derart eingestellt, dass sie einerseits minimale Tagesschwankungen erzeugt, ohne andererseits die Saisonalität von Methan zu unterdrücken. Aus Gründen einer verbesserten Vergleichbarkeit wurde für alle Strategien dieselbe Regularisierungsstärke verwendet.

Um die Regularisierungsstärke α optimal einzustellen, gibt es zwei unterschiedliche Ansätze. Zum einen kann man sich die Güte der linearen Anpassung des simulierten Spektrums an das gemessene Spektrum (Fit) ansehen. Der Quotient der verbliebenen Unterschiede (Residuen) mit dem Messrauschen liefert eine Kennzahl χ^2 für die Qualität dieser Anpassung. In Abbildung 4.1 (a) ist diese Kennzahl – gemittelt über ein Testensemble – für verschiedene Regularisierungsstärken α zu sehen. Um das Optimum dieser L-Kurve zu finden, muss man bestimmen, an welcher Stelle diese die größte Krümmung – den Knick in der L-Kurve – aufweist. Links dieses Punktes ist das Spektrum überangepasst, wodurch auch das Messrauschen erfasst wird, was nicht erwünscht sein kann, rechts dieses Punktes ist das Spektrum noch nicht ideal angepasst. Um die Stelle der größten Krümmung zu bestimmen, bildet man die zweite Ableitung, wie es in Abbildung 4.1 (b) dargestellt ist. Die optimale Regularisierungsstärke ist mit dem Maximum dieser zweiten Ableitung verknüpft. An dieser Stelle ist das simulierte Spektrum optimal an das gemessene angepasst (Hansen, 1999).

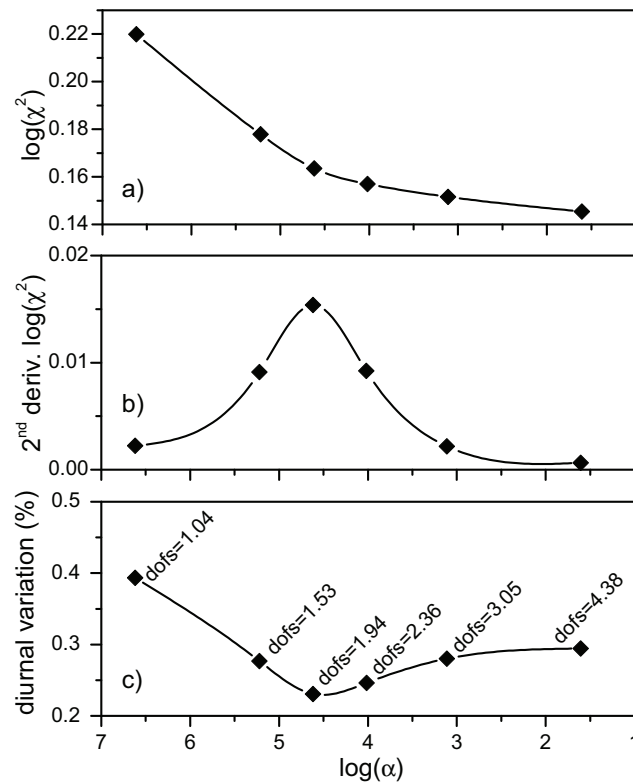


Abbildung 4.1: Zur Einstellung der Regularisierungsstärke. Die Optimierung der Regularisierungsstärke α mittels eines Testensembles aus dem Jahr 2007 für den Standort Garmisch. (a) Die aus den gemittelten Werten erhaltene L-Kurve, d.h. die Güte des Fits (χ^2) als Funktion von α . Der Residuenanteil innerhalb χ^2 ist das gesamte rms^1 -Residuum des jeweiligen spektralen Fits, der Rauschanteil wurde aus dem von spektralen Signaturen freien Wellenzahlbereich $2615.25\text{--}2615.40\text{ cm}^{-1}$ berechnet. (b) Die zweite Ableitung (Krümmung) der L-Kurve. (c) Die mittlere Tagesschwankung der Gesamtsäulen (1σ) als Funktion von α .

Bei der Betrachtung des Spurengases Methan kann man sich zur Bestimmung der Regularisierungsstärke aber auch zunutze machen, dass Methan über einen Tag hinweg nahezu konstant ist. Untersucht man für verschiedene Regularisierungsstärken die mittlere Tagesschwankung eines Testensembles, so findet man die optimale Regularisierungsstärke für den Fall der minimalen mittleren Tagesschwankung. Wie in Abbildung 4.1 (c) zu erkennen ist, resultieren beide Ansätze in derselben optimalen Regularisierungsstärke.

4.2 Ausgangslage

4.2.1 Spektrale Information und Interferenzgase

Die spektralen Beiträge zum gemessenen solaren Absorptionsspektrum von Methan und aller relevanten Interferenzgase innerhalb der betrachteten Microwindows sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

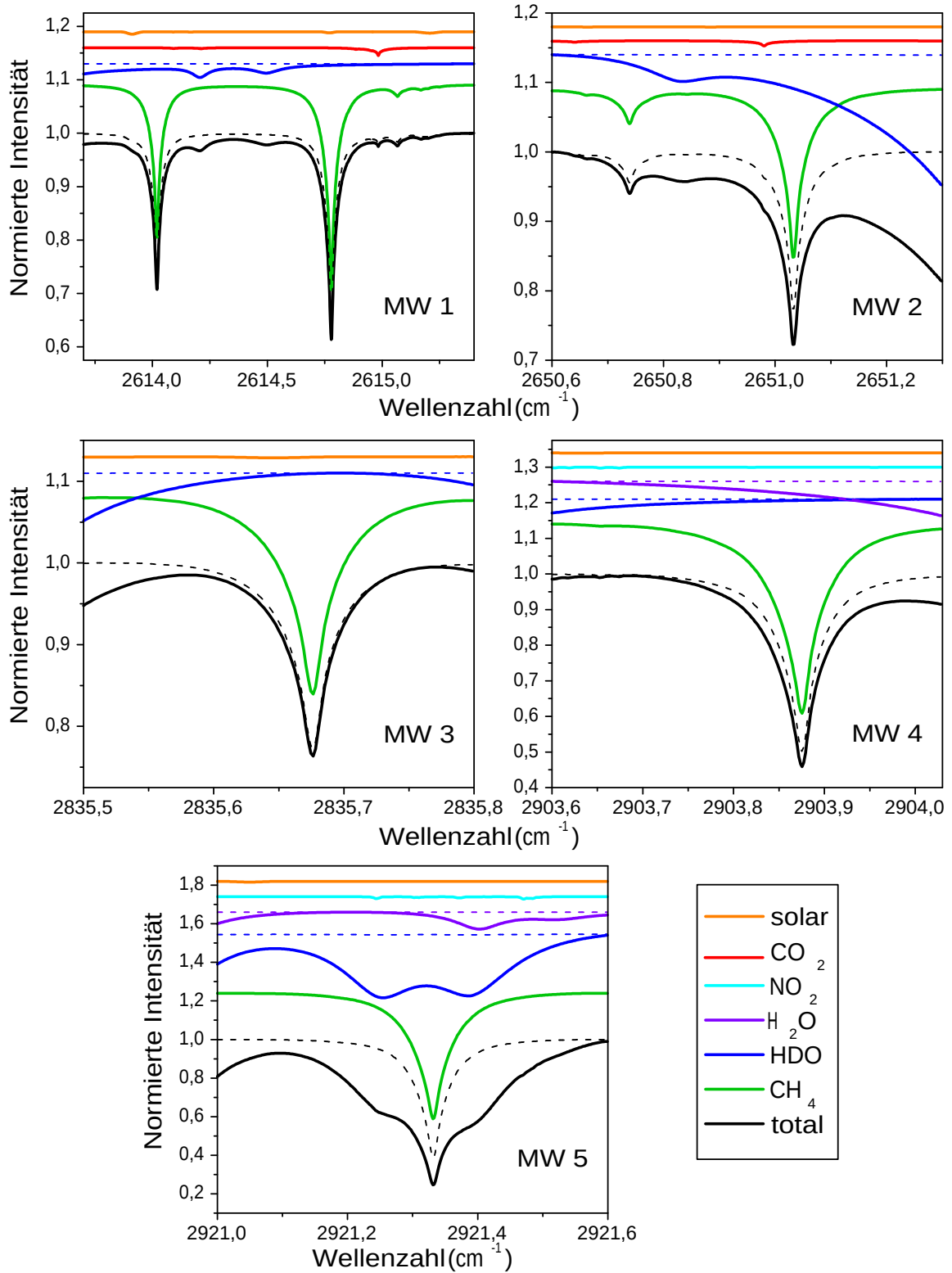


Abbildung 4.2: Spektrale Beiträge aller relevanten Gase innerhalb der betrachteten Microwindows bei einem Sonnenzenithwinkel von 65° . Die durchgezogenen Linien stehen für einen H_2O -Säule von 44.9 mm, dem Maximum in Wollongong und damit dem feuchtesten betrachteten Szenario, die gestrichelten Linien für eine H_2O -Säule von 0.2 mm, dem Minimum auf der Zugspitze und damit dem trockensten Szenario.

Tabelle 4.1: Die an der Optimierungsstudie beteiligten Stationen und ihre Variabilität an Luftfeuchtigkeit entsprechend dem National Center for Environmental Prediction für Tage mit Clear-Sky-Bedingungen.

	Wollongong	Garmisch	Zugspitze
maximale H ₂ O-Säule [mm]	44.9	34.9	12.7
mittlere H ₂ O-Säule [mm]	17.9	14.9	3.3
minimale H ₂ O-Säule [mm]	6.9	1.9	0.2

Tabelle 4.2: Die in dieser Studie berücksichtigten Microwindows und die jeweils beitragenden Gase.

	Spektraler Bereich [cm ⁻¹]	Gase
MW 1	2613.70–2615.40	CH ₄ ,HDO,CO ₂
MW 2	2650.60–2651.30	CH ₄ ,HDO,CO ₂
MW 3	2835.50–2835.80	CH ₄ ,HDO
MW 4	2903.60–2904.03	CH ₄ ,HDO,H ₂ O,NO ₂
MW 5	2921.00–2921.60	CH ₄ ,HDO,H ₂ O,NO ₂

Das wichtigste Interferenzgas ist dabei Wasser mit seinen Isotopologen H₂O und HDO. Es kann um einen Faktor 200 zwischen den trockensten und den feuchtesten Standorten variieren, wie in Tabelle 4.1 zu sehen ist. Den Einfluss, den es dabei auf ein Spektrum ausüben kann, ist Abbildung 4.2 zu entnehmen, wobei der dynamische Bereich durch gestrichelte bzw. durchgezogene Linien dargestellt ist. Es ist daher unumgänglich für mäßig bis stark feuchte Standorte, das Isotopolog HDO in allen Microwindows sowie das Isotopolog H₂O in den Microwindows 4 und 5 (vgl. Tabelle 4.2) mit auszuwerten.

Wird dies versäumt, so können aufgrund von H₂O/HDO-CH₄-Interferenzen Fehler in Größenordnungen von ungefähr 4 % auftreten, was zu sehen ist, wenn man den Quotienten von Zeitserien, die mit und ohne das gemeinsame Fitten von H₂O und HDO gewonnen wurden, gegen die HDO-Säule plottet, wie es in Abschnitt 4.3.3 ausführlich gezeigt wird. Um ohne diese Methode vergleichbare Resultate erzielen zu wollen, ist es nötig, wie bei von *Clarmann und Echle* (1998) und *Dudhia et al.* (2002) beschrieben, die Grenzen der Microwindows so zu beschneiden, dass der Einfluss der spektralen Signaturen von Interferenzgasen einerseits minimiert, andererseits aber die spektralen Eigenschaften des betrachteten Gases unberührt bleiben. Dies kann nötig sein, wenn man Interferenzgase zur Einsparung von Rechenzeit nicht mit auswerten möchte, z.B. bei den großen Datenmengen von Beobachtungssatelliten.

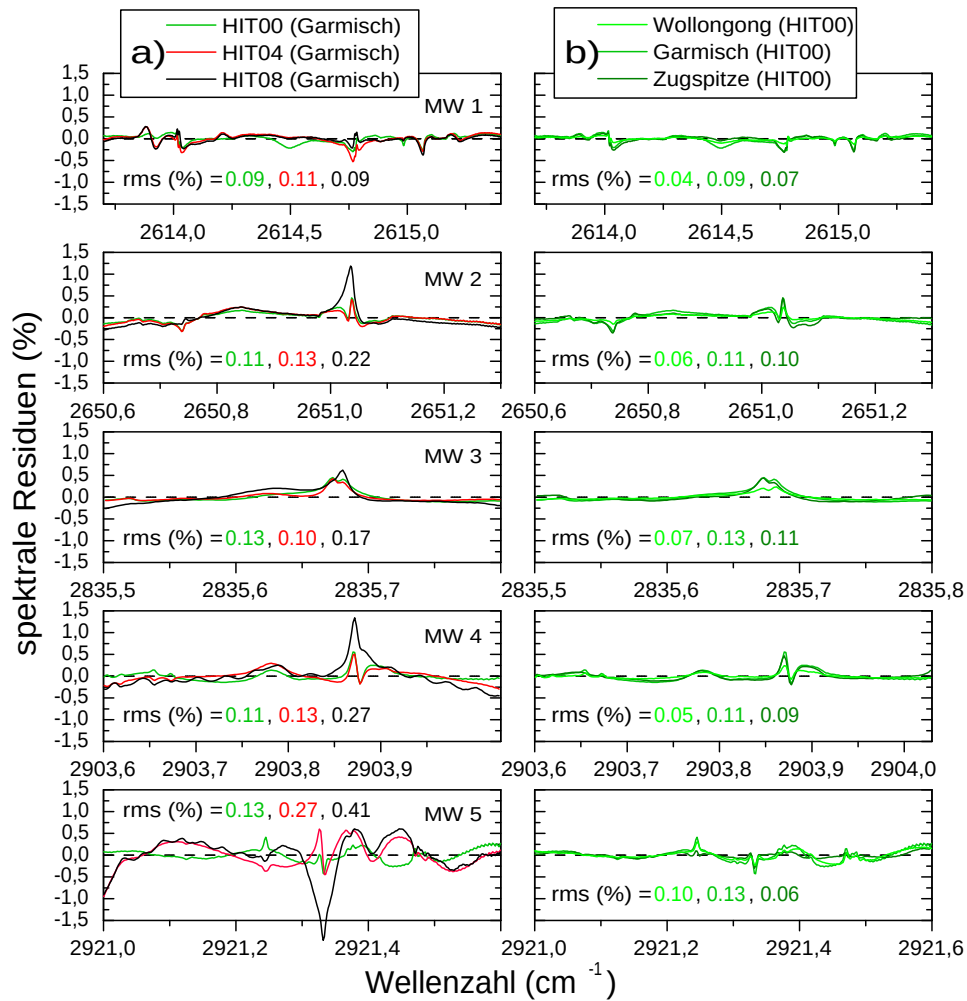


Abbildung 4.3: (a) Die gemittelten Residuen für die unterschiedlichen HITRAN-Versionen am Beispiel der Station Garmisch. (b) Die gemittelten Residuen für die drei Stationen am Beispiel von HITRAN 2000. Die Zahlen geben die mittlere quadratische Abweichung (root mean square) wieder.

4.2.2 Spektroskopische Linienparameter und spektrale Residuen

In Abbildung 4.3 sind die spektralen Residuen von gemessenem zu berechnetem Spektrum zu sehen. Es sind Messungen aus mehr als einem Jahr gemittelt. Die Residuen deuten auf systematische Fehler in den spektroskopischen Linienparametern hin. Dabei ist es interessant festzustellen, dass die HITRAN-Linienparameter für die fünf betrachteten Microwindows von Version zu Version größere Residuen erzeugen.

Wie aus Abbildung 4.3(a) zu sehen ist, ist HITRAN2000 dabei die Version mit den geringsten Residuen. Von dieser zur Version HITRAN2004 wurden die Linienparameter für Methan beibehalten. Allerdings verursacht HITRAN2004 zusätzliche Residuen, die an den linken bzw. rechten Rändern der Microwindows 4 und 5 zu erkennen sind. Ein Vergleich mit Abbildung 4.2 zeigt, dass die Residuen an den linken Rändern HDO zuzuordnen

sind, die Residuen an den rechten Rändern H_2O . HITRAN2008 offenbart ähnliche Probleme wie HITRAN2004, zeigt zusätzlich jedoch gravierende Residuen, verursacht durch die Methanlinien; insbesondere ist dabei die Methanlinie bei 2921.33 cm^{-1} auffällig.

Dagegen ist aus Abbildung 4.3(b) zu entnehmen, dass sich HITRAN2000 für alle drei Stationen, trotz ihrer stark unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten, als geeignet verhält.

4.2.3 Qualitätskontrolle

Die finale Qualitätskontrolle ist entscheidend, um einen Datensatz mit der bestmöglichen Präzision zu erhalten. Dabei ist jede Selektion ein Kompromiss zwischen der allgemeinen Qualität der Daten einerseits und andererseits der Gefahr, zu viele Daten zu verlieren. Die in Kapitel 3 vorgestellte Methode ist aufgrund des systematischen Weglassens einzelner Microwindows nicht anwendbar.

In dieser Studie wird zunächst eine Schwelle für χ^2 angewandt, als Maß für die Güte des Fits, siehe auch Abbildung 4.4. Das spektrale Rauschen wurde dem Spektralbereich $2615.25\text{--}2615.40\text{ cm}^{-1}$, der frei von Absorptionslinien ist, bestimmt. Da es dennoch etliche Ausreißer gibt, Spektren mit niedrigem χ^2 aber schlechter Qualität, wird ein zweiter Filter bezüglich des Verhältnisses von spektralem Rauschen und dem Informationsgehalt, ausgedrückt durch *dofs*, zur Anwendung gebracht. Den Grund für die Anwendbarkeit des zweiten Kriteriums ist in Abbildung 4.5 zu erkennen: Die Zeitserie des spektralen Rauschens zeigt eine Saisonalität, welcher den sich jahreszeitlich ändernden mittleren Sonnenzenitwinkel widerspiegelt. Ein einfaches Qualitätskriterium bezüglich des Rauschens würde daher mehr Messungen im Winter aussortieren als im Sommer. Auf der anderen Seite dagegen, zeigt auch der spektrale Informationsgehalt eine Saisonalität, und zwar mit derselben Phase. Dies ist eine Folge der sich ändernden Fläche der Absorptionslinien mit dem Sonnenzenitwinkel, die direkt mit dem Informationsgehalt zusammenhängt. Demnach können Spektren mit einem verhältnismäßig hohem Rauschen noch genügend Informationsgehalt haben, um vernünftige Resultate zu ergeben, wohingegen rauscharme Spektren im Sommer teilweise schlechte Resultate liefern, weil auch ihr Informationsgehalt entsprechend geringer ist. Ein weiterer Vorteil, das Verhältnis von Rauschen zu Informationsgehalt als Kriterium zu verwenden, ist, dass dieses nicht mehr empfindlich vom Sonnenzenitwinkel abhängt. Daher kann derselbe Schwellenwert für unterschiedliche geographische Standorte verwendet werden. In dieser Arbeit wird ein gemeinsamer Schwellenwert von 0.15 % (in Abbildung 4.5(b) durch die rote Linie dargestellt) für alle drei Stationen verwendet. Um letztlich noch ganz offensichtliche Ausreißer zu eliminieren, wurde ein weiterer Schwellenwert eingeführt, der es Gesamtsäulen nur erlaubt, weniger als 1.8 % vom Tagesmittelwert abzuweichen.

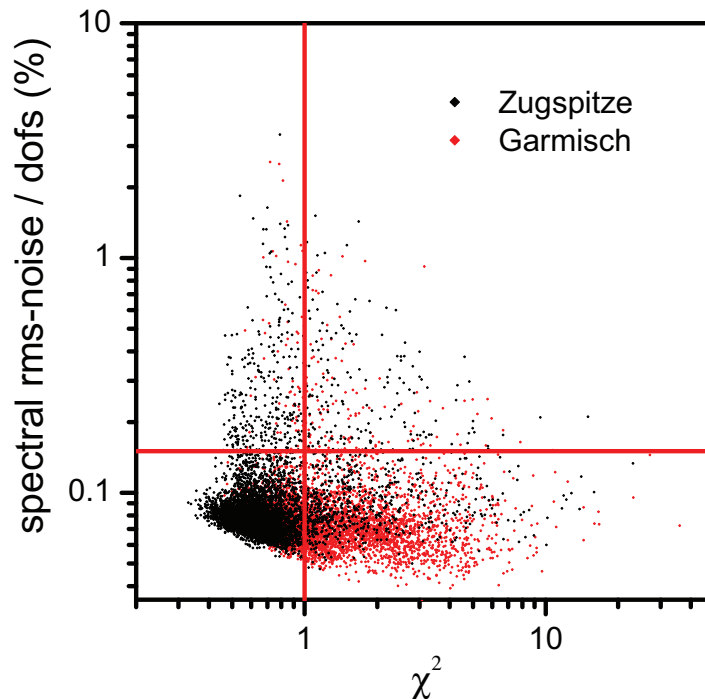


Abbildung 4.4: Kriterien der Qualitätskontrolle und Schwellenwerte für die Güte des Fits (χ^2) und dem Verhältnis von spektralem Rauschen und dem Informationsgehalt.

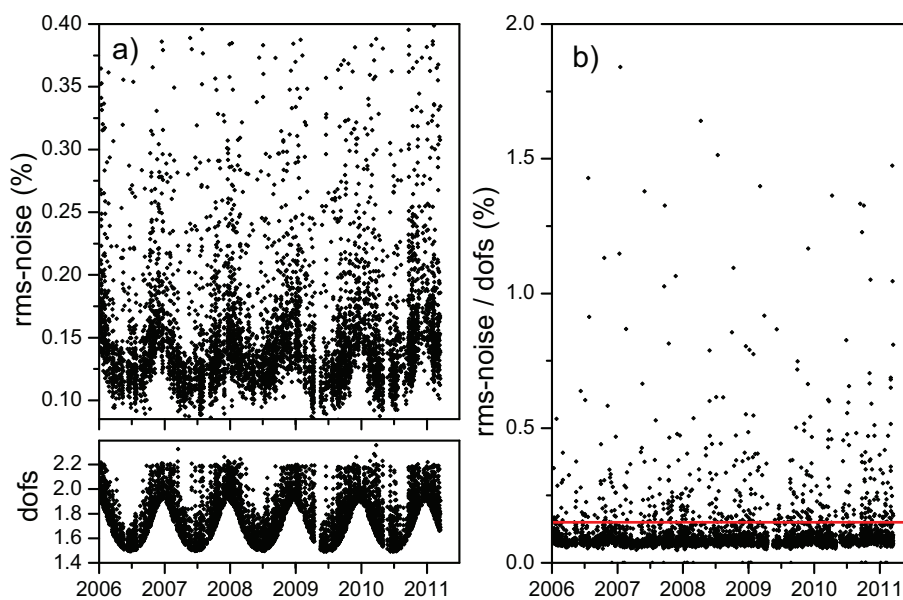


Abbildung 4.5: (a) Oberes Bild: Zeitserie des spektralen Rauschens berechnet aus dem Spektralbereich $2615.25\text{--}2615.40\text{ cm}^{-1}$ für den Standort Zugspitze. Unteres Bild: Zeitserie des spektralen Informationsgehalts (dofs) aus den Microwindows 1,3 und 5 unter Verwendung von HITRAN 2000. (b) Verhältnis von spektralem Rauschen und Informationsgehalt. Die rote Linie zeigt den Schwellenwert der Qualitätskontrolle.

4.3 Eigenschaften der Microwindows und Analyse der Interferenzfehler

4.3.1 Untersuchungsmethode

Es werden für jede Station 24 verschiedene Szenarien untersucht, die sich aus Kombinationen der fünf ursprünglichen Microwindows und den drei zur Verfügung stehenden HITRAN-Versionen ergeben. Es wird zunächst jeweils ein einzelnes Microwindow weggelassen und der Quotientenplot dieser Auswertung und der ursprünglichen Auswertung mit allen Microwindows MW(12345) betrachtet. Aufgetragen wird diese Datenreihe der Quotienten gegen die bei der ursprünglichen Auswertung gleichzeitig mit ausgewertete HDO-Säule (Abbildung 4.6). Es ergeben sich zwei Kennzahlen; der Bias, der angibt, inwiefern das Weglassen eines Microwindows eine systematische Verschiebung des Schwerpunkts der Datenreihe gegenüber der ursprünglichen Auswertung ergibt, und den relativen Interferenzfehler, der die Größe der systematischen Abweichung in Abhängigkeit von der HDO-Säule wiedergibt. Da bei beiden Auswertungen die Bedingung bis auf das fehlende Microwindow identisch sind, können die sich ergebenden Unterschiede diesem Microwindow zugeschrieben werden. Es kann beispielsweise in Abbildung 4.6(d) gesehen werden, dass das Weglassen des vierten Microwindows zu einem gemeinsamen relativen Interferenzfehler von 0.46 % führt, angedeutet durch den blauen Pfeil. Zusätzlich ergibt sich ein mittlerer Bias von 0.27 % gegenüber dem Lauf mit allen fünf Microwindows, angedeutet durch den roten Pfeil. Dieser mittlere Bias setzt sich dabei aus zwei Hauptbeiträgen zusammen; zum einen den mittleren Interferenzfehler, zum anderen ein möglicher Fehler in der Linienstärke von Methan. Der erste Beitrag dominiert beispielsweise in 4.6(d), der zweite dagegen in 4.6(e).

Eine Abschätzung des absoluten Interferenzfehlers einer bestimmten Retrievalstrategie lässt sich als negative Summe der relativen Interferenzfehler jener Strategien berechnen, in denen just jene Microwindows weggelassen wurden, die die betrachtete Strategie ausmachen; so erhält man den absoluten Interferenzfehler der Strategie HIT00 MW(135), indem man die relativen Interferenzfehler jener Strategien aufsummiert, in denen die Microwindows 1,3 und 5 weggelassen wurden, also jene Microwindows, die die betrachtete Strategie MW(135) bilden. Im Beispiel sind dies relativen Interferenzfehler der Strategien MW(2345), MW(1245) und MW(1234), d.h. zuerst wird Microwindow 1 weggelassen, dann Microwindow 3 und schließlich Microwindow 5. Nimmt man die entsprechenden Zahlenwerte aus Tabelle 4.4 erhält man $-[(+0.01 \%) + (+0.12 \%) + (-0.03 \%)] = -0.10 \%$. Ähnliche Werte erhält man für Wollongong und Zugspitze mit +0.14 % bzw. +0.2 %.

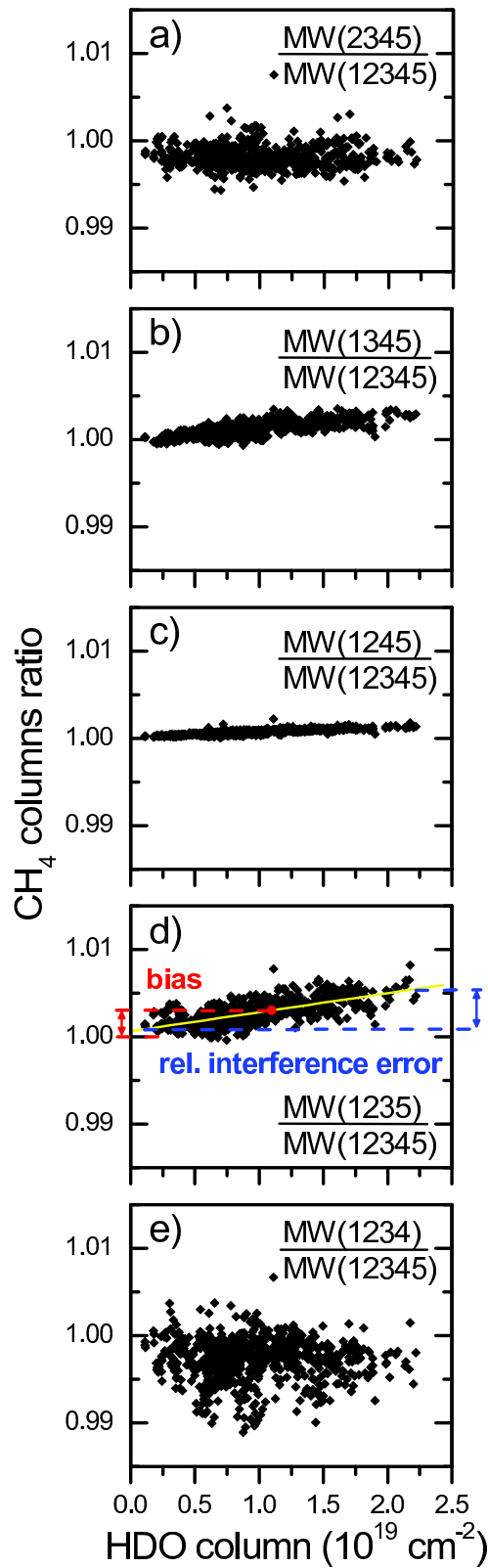


Abbildung 4.6: Quotientenplots der Methansäulen aus Läufen mit jeweils einem weggelassenem Microwindow und dem Lauf mit allen fünf Microwindows als Funktion des HDO-Säule. In allen Fällen wurde HITRAN2000 benutzt. Die Definitionen des relativen Inferenzfehlers und des mittleren Bias sind in blau bzw. rot angedeutet.

Zunächst werden die drei Standorte Garmisch, Wollongong und Zugspitze nach dieser Methode untersucht (Tabelle 4.4); des weiteren auch die drei zur Verfügung stehenden HITRAN-Versionen für einen Standort, in diesem Fall Garmisch. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

4.3.2 Informationsgehalt

Aus den jeweils ersten Reihen von Tabelle 4.4 wird ersichtlich, dass innerhalb der fünf UFTIR-Microwindows das fünfte das Wichtigste ist, denn ein Weglassen desselben führt zu einem größeren Verlust an Informationsgehalt, d.h. dofs, als bei jedem anderen. So fällt der dofs-Wert für Wollongong von 1.94 auf 1.75, für Garmisch von 1.94 auf 1.76 und für die Station Zugspitze von 1.92 auf 1.75. Kein anderes Microwindow und selbst das Weglassen der Microwindows 2 und 4 verursacht einen solch hohen Verlust an Information. Darüber hinaus stabilisiert Microwindow 5 ein Retrieval, da es die Tagesschwankungen gering hält, was nötig ist, um die Variabilität des Methan in der Größenordnung von bis zu 1 % zu erfassen.

4.3.3 Interferenzfehler

In Tabelle 4.4 sind die Zahlenwerte für alle relativen Interferenzfehler der drei betrachteten Stationen angegeben. Es ergibt sich für Wollongong ein großer relativer Interferenzfehler bei Weglassen des Microwindows 2 bzw. des Microwindows 4 von +0.31 % bzw. +0.72 %. Dagegen ist der Effekt beim Weglassen eines der anderen Microwindows mit -0.07 %, +0.10 % bzw. -0.17 % nur klein. Ähnliche Ergebnisse erhält man für die anderen Stationen.

Da das Weglassen der Microwindows 2 und 4 in allen drei Fällen zum größten relativen Interferenzfehler führt, das Weglassen der Microwindows 1,3 und 5 dagegen kaum einen nennenswerten Einfluss hat, wird empfohlen, solange es keine besseren spektroskopischen Daten als HITRAN2000 gibt, nur die Microwindows 1,3 und 5 mit der Datenbank HITRAN2000 zu verwenden. Um diese Empfehlung einzusehen, nehme man zunächst an, die Strategie HIT00 MW(12345) wäre absolut frei von Interferenzfehlern und der relative Interferenzfehler – im Falle von Garmisch beispielsweise +0.91 % – der Strategie HIT00 MW(135) würde allein von dieser verursacht, so müsste man schlussfolgern, die Microwindows 2 und 4 würden einen absoluten Interferenzfehler derselben Größe, aber mit umgekehrten Vorzeichen verursachen; schließlich unterscheiden sich die beiden Strategien nur durch diese beiden Microwindows. Dies bedeutet, dass ein Vergleich der Referenzstrategie HIT00 MW(12345) mit der Strategie HIT00 MW(24) einen relativen Interferenzfehler von ~ -0.9 % ergeben. Dies ist jedoch nicht der Fall. Laut Tabelle 4.4 beträgt dieser relative Interferenzfehler für das Beispiel Garmisch +0.14 %. Daher muss die ursprüngliche

Tabelle 4.3: Der Einfluss des Weglassens einzelner Microwindows auf die Daten der Station Garmisch für die unterschiedlichen HITRAN-Versionen auf den Informationsgehalt, die Interferenzfehler, und die Tagesschwankungen.

benutzte Microwindows	MW (12345)	MW (2345)	MW (1345)	MW (1245)	MW (1235)	MW (1234)	MW (135)	MW (24)
HITRAN 2000								
dofs	1.94	1.85	1.91	1.92	1.84	1.76	1.80	1.52
Tagesabweichung ^a (%)	±0.23	±0.25	±0.24	±0.23	±0.24	±0.27	±0.26	±0.41
rel. IF-Fehler ^b (%)	–	+0.02(3)	+0.30(1)	+0.13(0)	+0.46(2)	-0.03(4)	+0.91(3)	+0.14(8)
abs. IF-Fehler ^c (%)	-0.86	-0.85	-0.56	-0.74	-0.40	-0.89	-0.10	-0.76
rel. Bias ^d (%)	–	-0.18	+0.13	+0.07	+0.27	-0.27	+0.48	-1.05
HITRAN 2004								
dofs	1.92	1.83	1.90	1.90	1.82	1.75	1.79	1.52
Tagesabweichung (%)	±0.27	±0.30	±0.28	±0.27	±0.27	±0.28	±0.29	±0.36
rel. IF-Fehler (%)	–	-0.81(3)	+0.23(1)	+0.07(0)	+0.35(2)	+3.95(5)	+0.66(3)	+3.37(8)
abs. IF-Fehler (%)	-3.79	-4.60	-3.56	-3.72	-3.44	+0.16	-3.21	-0.58
rel. Bias (%)	–	-0.69	+0.09	+0.05	+0.33	+1.70	+0.49	+0.61
HITRAN 2008								
dofs	1.92	1.82	1.89	1.90	1.81	1.75	1.77	1.52
Tagesabweichung (%)	±0.34	±0.39	±0.34	±0.34	±0.36	±0.28	±0.36	±0.37
rel. IF-Fehler (%)	–	-0.64(4)	+0.22(1)	+0.08(0)	+0.74(1)	+3.31(9)	+1.08(3)	2.71(11)
abs. IF-Fehler (%)	-3.71	-4.35	-3.49	-3.63	-2.97	-0.40	-2.75	-0.96
rel. Bias (%)	–	-0.19	+0.32	+0.12	+1.29	+0.14	+1.95	-1.31

^a Die mittleren relativen Abweichungen der Methansäulen vom jeweiligen Tagesmittelwert ($1-\sigma$), gemittelt über alle Tage.

^b Der relative Interferenzfehler ist der $H_2O/HDO-CH_4$ -Interferenzfehler relative zum Szenario MW (12345), siehe Abbildung 4.6; die Unsicherheiten in den Klammern repräsentieren die 96 % Konfidenz.

^c Der absolute Interferenzfehler ist definiert als die negative Summe über die relativen Interferenzfehler in der Zeile darüber.

^d Der Bias ist bestimmt relativ zu Szenario MW (12345), siehe Abbildung 4.6.

Tabelle 4.4: Der Einfluss des Weglassens einzelner Microwindows auf die Daten der drei Messstationen mit deutlich unterschiedlichen Feuchtigkeitsniveaus auf den Informationsgehalt, die Interferenzfehler, und die Tagesschwankungen unter Verwendung der HITRAN2000 Datenbank.

benutzte Microwindows	MW (12345)	MW (2345)	MW (1345)	MW (1245)	MW (1235)	MW (1234)	MW (135)	MW (24)
Wollongong								
dofs	1.94	1.85	1.91	1.92	1.83	1.75	1.80	1.51
Tagesabweichung ^a (%)	±0.25	±0.25	±0.25	±0.25	±0.26	±0.28	±0.27	± 0.31
rel. IF-Fehler ^b (%)	–	-0.07(1)	+0.31(1)	+0.10(0)	+0.72(2)	-0.17(3)	+1.20(3)	+0.34(5)
abs. IF-Fehler ^c (%)	-0.89	-0.96	-0.58	-0.79	-0.17	-1.06	+0.14	-1.03
rel. Bias ^d (%)	–	-0.15	+0.21	+0.09	0.39	-0.43	+0.73	-1.24
Garmisch								
dofs	1.94	1.85	1.91	1.92	1.84	1.76	1.80	1.52
Tagesabweichung (%)	±0.23	±0.25	±0.24	±0.23	±0.24	±0.27	±0.26	±0.41
rel. IF-Fehler (%)	–	+0.01(2)	+0.30(1)	+0.12(0)	+0.46(2)	-0.03(4)	+0.91(3)	+0.14(8)
abs. IF-Fehler (%)	-0.86	-0.85	-0.56	-0.74	-0.40	-0.89	-0.10	-0.76
rel. Bias (%)	–	-0.18	+0.13	+0.07	+0.27	-0.27	+0.47	-1.05
Zugspitze								
dofs	1.92	1.83	1.90	1.90	1.84	1.75	1.80	1.53
Tagesabweichung (%)	±0.29	±0.30	±0.29	±0.30	±0.30	±0.32	±0.30	±0.44
rel. IF-Fehler (%)	–	-0.03(1)	+0.11(1)	+0.02(1)	+0.25(1)	-0.01(4)	+0.41(2)	-0.14(8)
abs. IF-Fehler (%)	-0.34	-0.37	-0.23	-0.32	-0.09	-0.35	-0.02	-0.36
rel. Bias (%)	–	-0.17	+0.02	+0.05	+0.10	-0.23	+0.14	-0.90

^a Die mittleren relativen Abweichungen der Methansäulen vom jeweiligen Tagesmittelwert ($1-\sigma$), gemittelt über alle Tage.

^b Der relative Interferenzfehler ist der $H_2O/HDO-CH_4$ -Interferenzfehler relative zum Szenario MW (12345), siehe Abbildung 4.6; die Unsicherheiten in den Klammern repräsentieren die 96 % Konfidenz.

^c Der absolute Interferenzfehler ist definiert als die negative Summe über die relativen Interferenzfehler in der Zeile darüber

^d Der Bias ist bestimmt relativ zu Szenario MW (12345), siehe Abbildung 4.6.

Annahme falsch sein. Der absolute Interferenzfehler der Strategie HIT00 MW(135) am Beispiel Garmisch ist mit +0.10 % ungefähr so groß wie der relative Interferenzfehler der "komplementären" Strategie HIT00 MW(24). Der relative Interferenzfehler von +0.91 % ist daher hauptsächlich durch einen absoluten Interferenzfehler von ~ -0.9 % der Strategie MW(12345) verursacht. Nimmt man dagegen an, dass die Strategie HIT00 MW(135) frei ist von Interferenzfehlern, würde dies bedeuten, dass die Strategie MW(12345) einen absoluten Interferenzfehler von etwa -0.9 % habe, verursacht durch die Microwindows 2 und 4. Daher müsste der relative Interferenzfehler der Strategie HIT00 MW(24) im Vergleich zu HIT00 MW(12345) etwa bei Null liegen. Der Tabelle 4.4 ist zu entnehmen, dass er in Wirklichkeit bei +0.14(8) % liegt. Somit ist diese Annahme eine gute Näherung, d.h. der Lauf HIT00 MW(135) ist auf einem Niveau von ~ 0.1 % frei von Interferenzen.

Ordnet man die verschiedenen Retrievalstrategien aus Tabelle 4.4 bezüglich ihrer absoluten Interferenzfehler, zeigt sich, dass sich für alle drei betrachteten Stationen dasselbe Ergebnis ergibt. Daher ist es sinnvoll, trotz der teils deutlich unterschiedlichen Mengen an atmosphärischem Wasserdampf, für alle Stationen im NDACC-Netzwerk eine gemeinsame Retrievalstrategie zu nutzen. Diese Strategie ist HIT00 MW(135).

Bislang wurden alle Ergebnisse ausschließlich für die HITRAN2000-Datenbank abgeleitet. Bei Betrachtung von Tabelle 4.3 ist es jedoch offensichtlich, dass sich die Interferenzfehler bei Nutzung von HITRAN2004 oder HITRAN2008 erhöhen. Der Gebrauch von HITRAN2004 führt zu nicht hinnehmbaren absoluten Interferenzfehlern von -3.79 % für die Strategie HIT04 MW(12345) und -3.21 % für HIT04 MW(135). Dies ist offensichtlich das Ergebnis des großen Residuums am linken Rand von Microwindow 5, siehe Abbildung 4.3, und wird bestätigt durch den relativen Interferenzfehler der Strategie HIT04 MW(1234) von +3.95 %, der durch das Microwindow 5 verursacht wird. Ebenso hat der große relative Interferenzfehler von HIT04 MW(2345) seine Ursache in vergrößerten Residuen in Microwindow 1.

Auch der Gebrauch von HITRAN2008 führt zu sehr großen absoluten Interferenzfehlern. Dieser beträgt -3.75 % für HIT08 MW (12345) und -2.75 % für HIT08 MW (135). Der Grund hierfür sieht man deutlich in Abbildung 4.3: das sehr große Residuum der CH₄-Linie bei 2921.33 cm^{-1} in Microwindow 5.

In Abbildung 4.7 ist das Verhältnis zweier Zeitserien in Gesamtsäulen für das Jahr 2007 am Standort Garmisch zu sehen. Zum einen ist dies die Strategie HIT08 MW(12345), bei der alle fünf Microwindows und HITRAN2008 verwendet werden, zum anderen ist es die Strategie HIT00 MW(135), bei der nur die Microwindows 1,3 und 5, sowie HITRAN2000 verwendet werden. Es handelt sich um die Strategien mit dem größten und dem kleinsten Interferenzfehler. Dieser Quotientenplot zeigt die signifikanten saisonalen Unterschiede

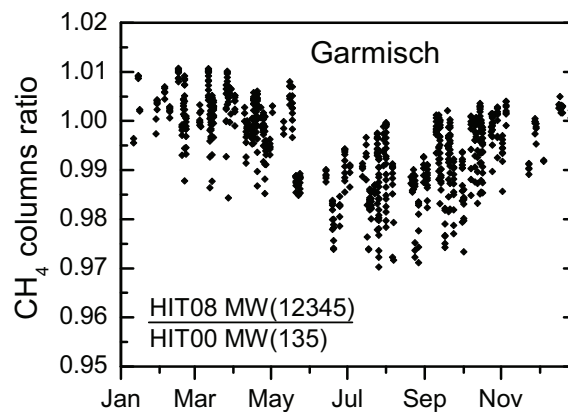


Abbildung 4.7: Verhältnis der Methangesamtsäulen aus dem Jahr 2007 aus Garmisch unter Verwendung zweier unterschiedlicher Retrievalstrategien: alle fünf Microwindows mit HITRAN2008 und die Microwindows 1,3 und 5 mit HITRAN2000.

zwischen diesen beiden Strategien und damit die Auswirkungen einer nicht-optimalen Auswertungsstrategie.

Die Ursache für diese saisonalen Unterschiede lässt sich in Abbildung 4.8 erkennen, in der dieselben Verhältnisse wie in Abbildung 4.7 dargestellt sind, allerdings nicht über der Zeit, sondern über der HDO-Gesamtsäule aufgetragen. Letztere stammen aus dem gleichzeitig ausgewerteten HDO-Werten des HIT00 MW(135)-Laufs. Für alle Stationen zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der HDO-Gesamtsäule, und damit ein großer HDO-CH₄-Interferenzfehler, der entweder von einer oder von allen beiden Retrievalstrategien verursacht sein muss. Die beiden Isotopologen HDO und H₂O sind die stärksten Interferenzgase in den betrachteten fünf Microwindows (siehe Abbildung 4.2). Das saisonale Artefakt in Abbildung 4.7 kann damit als Überlagerung der Interferenzfehler von HDO-CH₄ und H₂O-CH₄ und dem bekannten Jahresgang von HDO und H₂O mit einem ausgeprägten Maximum im Sommer verstanden werden.

Bei Betrachtung von Tabelle 4.3 stellt man fest, dass die Strategie HIT04 MW(1234) eine Alternative zu HIT00 MW(135) sein könnte. Ihr absoluter Interferenzfehler von +0.16 % ist zwar etwas größer aber dennoch in derselben Größenordnung wie die -0.10 % der zu empfehlenden Strategie. Allerdings muss man dabei bedenken, dass der Wert von +0.16 % ein Resultat von verhältnismäßig großen relativen Interferenzfehlern ist, die sich (zufällig) gegenseitig kompensieren: -0.81 % (aus MW(2345)) + 0.23 % (aus MW(1345)) + 0.07 % (aus MW(1245)) + 0.35 % (aus MW(1235)) = -0.16 %. Würde man also die einzelnen Microwindows separat auswerten, wären die Resultate deutlich unterschiedlich; dies kann keine empfehlenswerte, stabile Retrievalstrategie sein.

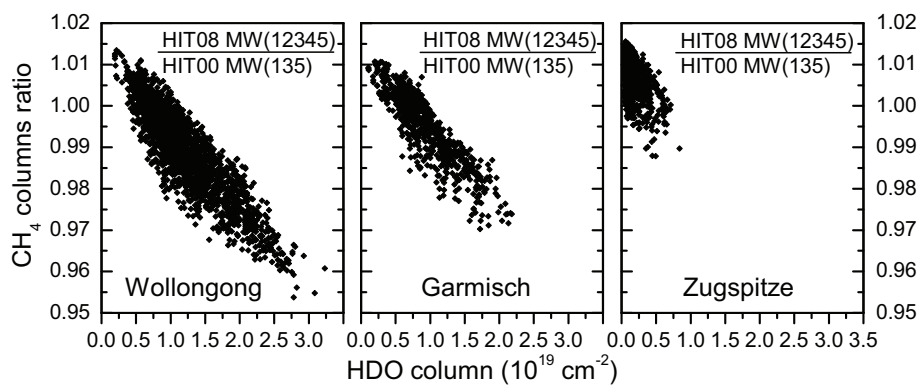


Abbildung 4.8: Verhältnisse der Methangesamtsäulen an den drei untersuchten Standorten, analog zu Abbildung 4.7, jedoch über der jeweiligen HDO-Gesamtsäule aufgetragen. Die HDO-Gesamtsäule stammt aus dem im HIT00 MW(135) mitretrievten HDO. Deutlich sind die unterschiedlichen Feuchtigkeitsniveaus der drei Standorte zu erkennen.

4.3.4 Tagesschwankungen

Die Präzision der abgeleiteten Methansäulen ist hauptsächlich durch den Einfluss von Wolken während der Messung beeinflusst. Sie wird abgeschätzt durch mittlere Abweichung der Methansäulen von ihrem jeweiligen Tagesmittelwert, gemittelt über alle Tage einer Zeitserie. Unter der Hypothese, dass die Methansäulen über einen einzelnen Tag hinweg konstant sein sollten, erhält man eine Schätzung für die Präzision von fernerkundlich gemessenen Methansäulen. Da aber in Wirklichkeit reale Schwankungen des Methans über einen Tag die Tagesschwankung beeinflusst, liefert diese Hypothese nur eine obere Grenze für die Präzision (Warneke *et al.*, 2006). In Tabelle 4.4 erkennt man für das Ausgangsszenario MW(12345) eine durchschnittliche Präzision von 0.23 % für Wollongong, 0.23 % für Garmisch und 0.29 % für die Station Zugspitze. Das Weglassen einzelner Microwindows führt jeweils zu einer leichten Erhöhung der Präzision, welche einhergeht mit einem etwas geringerem Informationsgehalt. Verwendet man anstelle von HITRAN2000 eine der Versionen HITRAN2004 oder HITRAN2008, erhält man ebenfalls einen leichten aber doch signifikanten Anstieg der Präzision (siehe Tabelle 4.3). Damit bestätigt sich auch das Ergebnis aus Abschnitt 4.2.2, wonach die HITRAN-Datenbank mit jeder neuen Version im betrachteten Spektralbereich größere Residuen erzeugt.

Auch nach diesen Gesichtspunkten empfiehlt es sich, nur die Microwindows 1,3 und 5, sowie die Datenbank HITRAN2000 zu verwenden. Wie aus Tabelle 4.4 ersichtlich wird, erhält man mit dieser Strategie eine Präzision von 0.27 % für Wollongong, 0.26 % für Garmisch und 0.30 % für die Zugspitze. Diese Werte aus dem NDACC-Netzwerk sind durchaus vergleichbar mit dem Wert von unter 0.3 % für ein einzelnes Spektrum innerhalb des TCCON-Netzwerkes (Wunch *et al.*, 2011). Dabei muss man allerdings berücksichtigen,

dass die Integrationszeit für ein TCCON-Spektrum bei etwa 1.6 Minuten liegt, wohingegen die NDACC-Messungen in dieser Arbeit Integrationszeiten von 4-7 Minuten aufweisen. Berechnet man die Präzision der TCCON-Spektren für eine Integrationszeit von sieben Minuten nach, würde man eine Präzision von $\approx 0.3 / \sqrt{7/1.6} = 0.14 \%$ erhalten, was um einen Faktor zwei besser wäre als die Präzision der Methansäulen innerhalb des NDACC-Netzwerkes. Bei diesen wird jedoch keine Korrektur für durch Wolken verursachte Störungen durchgeführt. Im TCCON-Netzwerk dagegen wird zur Berechnung der Volumenmischungsverhältnisse eine Normalisierung mittels gleichzeitig zu den Methangesamtsäulen gemessenen Sauerstoffsäulen durchgeführt (*Washenfelder et al.*, 2003; *Wunch et al.*, 2011). Da Störungen durch Wolken sich gleichermaßen auf die Methangesamtsäulen und auf die Sauerstoffgesamtäulen auswirken, ist dadurch der Einfluss der Wolken eliminiert. Zusätzlich führen TCCON-Auswertungen eine Korrektur der solaren Intensitätsschwankungen durch (*Keppel-Aleks et al.*, 2007). Durch diese zwei Korrekturen führen zu einer Reduzierung der Tagesschwankung, sie werden jedoch – wie erwähnt – nur auf die im nahen Infrarotbereich gemessenen Spektren innerhalb des TCCON-Netzwerkes angewandt, und nicht auf die in dieser Studie verwendeten Spektren aus dem mittleren Infrarotbereich des NDACC-Netzwerkes.

Dennoch lässt sich festhalten, dass durch die Optimierung des Tikhonov-Profilretrievals und die engagierte Qualitätskontrolle die Präzision der im mittleren Infrarotbereich gemessenen Spektren von guter Qualität sind.

4.3.5 Vergleich HIT08 MW(1234) und HIT00 MW(135)

Es wäre wünschenswert, eine Retrievalstrategie zu verwenden, welche die HITRAN2008-Datenbank beinhaltet, weil auch bei der Auswertung der Satellitendaten von SCIAMACHY darauf zurückgegriffen wird² (*Schneising et al.*, 2011). Allerdings ist die Strategie HIT08 MW(1234) mit einem Interferenzfehler von -0.40 % für Garmisch schlechter als die Strategie HIT00 MW(135) mit einem Interferenzfehler von +0.10 %. Andere Strategien, die HITRAN2008 verwenden kommen erst gar nicht in Frage, da sie entweder das Microwindow 5 enthalten, welches sehr große Residuen aufweist (siehe Abbildung 4.3) oder durch das Weglassen mehrerer Microwindows zu viel an Informationsgehalt einbüßen.

Bedenkt man darüber hinaus, dass der -0.40 %-Interferenzfehler der Strategie HIT08 MW(1234) sich aus vergleichsweise großen relativen Interferenzfehlern der einzelnen Microwindows zusammensetzt (-0.64 %, +0.22 %, +0.08 % und +0.74 %, siehe Tabelle 4.3), zeigt sich, dass diese Strategie ein "inneres Ungleichgewicht" aufweist. Dagegen zeigen die relativen Interferenzfehler der Strategie HIT00 MW(135) mit +0.01 %, +0.12 %

²Im nahen Infrarotbereich, in dem SCIAMACHY misst, scheinen die Probleme mit HITRAN2008 nicht aufzutreten.

und -0.03 % in etwa die gleiche Größe. Anhand dieser Zahlen kann man sagen, dass letztere Strategie für einen Standort mit mittlerer Luftfeuchtigkeit wie Garmisch zu bevorzugen ist (Tabelle 4.3 zeigt die Daten für diesen Standort). Für einen Standort mit höherer Luftfeuchtigkeit wie Wollongong wird der absolute Interferenzfehler sogar noch größer (etwa 0.8 %). Dies liegt bedenklich nahe an der 1 %-Marke, die die Größe des saisonalen Zyklus von Methan darstellt, der dann nicht mehr erfasst werden könnte. Auch das "innere Ungleichgewicht" der einzelnen, relativen Interferenzfehler erhöht sich an einem feuchten Standort wie Wollongong (zwischen -0.87 % und +1.18 %).

4.3.6 Validierung der absoluten Interferenzfehler

Betrachtet man für den Standort Garmisch die Schätzung des Interferenzfehlers für die Strategie HIT00 MW(135) von -0.1 % und für die Strategie HIT08 MW(12345) von -3.71 % (Tabelle 4.3), würde man für den relativen Interferenzfehler beider Strategien zueinander -3.61 % erwarten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem relativen Interferenzfehler von -3.71 % aus Abbildung 4.8. Mit den analogen Werten für Wollongong von +0.14 % (Tabelle 4.4) bzw. -5.22 % erwartet man einen relativen Interferenzfehler von 5.36 %. Aus Abbildung 4.8 entnimmt man einen relativen Interferenzfehler von -5.58 %. Als eine weitere Validierung der vorgestellten Methode kann man für Garmisch die Schätzer für den absoluten Interferenzfehler der Strategien HIT00 MW(135) und HIT08 MW(1234) betrachten, und erhält als erwarteten relativen Interferenzfehler $-0.40 \% - (-0.10 \%) = -0.3 \%$ (Tabelle 4.3). Aus Abbildung 4.9 ist ein relativer Interferenzfehler von -0.51 % zu entnehmen. Aus derselben Abbildung ist für den analogen Fall für Wollongong ein relativer Interferenzfehler von -1.16 % abzulesen. Betrachtet man die absoluten Interferenzfehler beider Strategien von -0.14 % für HIT00 MW(135) und -0.82 % für HIT08 MW(1234) würde man einen Fehler von -0.96 % erwarten. In allen Fällen zeigt sich, dass die Methode eines Schätzers für den absoluten Interferenzfehler eine Genauigkeit von etwa 0.2 % erreicht. Damit bestätigt sich, dass die Berechnung des Schätzers für den absoluten Interferenzfehler aus den relativen Interferenzfehlern Gültigkeit besitzt, wodurch wiederum auch die Gültigkeit der Beurteilung der verschiedenen Strategien nach ihrem absoluten Interferenzfehlern bestätigt ist. Insbesondere zeigt sich die Einschätzung der Strategie HIT00 MW(135) als frei von Interferenzen, da die absoluten Interferenzfehler der Stationen Wollongong (+0.14 %), Garmisch (-0.10 %) und Zugspitze (+0.02 %) innerhalb der 0.2 %-Grenze der Genauigkeit liegen.

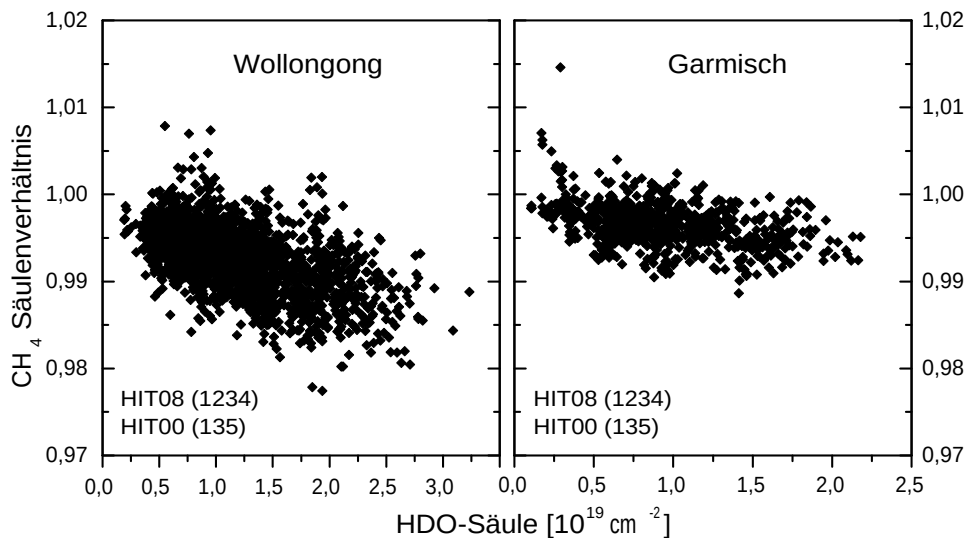


Abbildung 4.9: Die Quotientenplots der Strategien HIT08 MW(1234) und HIT00 MW(135) zeigen eine deutliche Abhängigkeit von HDO-Interferenzen, die durch die fehlerhafte Strategie HIT08 MW(1234) dominiert wird (siehe Abschnitt 4.3.3).

4.3.7 Die optimierte Retrievalstrategie

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Strategie HIT00 MW(135) nach gegenwärtigem Stand die für die Auswertung von Methan im mittleren Infrarotbereich zu empfehlende Strategie ist, d.h. die Verwendung der HITRAN2000-Datenbank mit dem Update aus dem Jahre 2001 und der Microwindows 1,3 und 5 (bzw. der spektralen Bereiche [2613.70–2615.40 cm^{-1}], [2835.50–2835.80 cm^{-1}] und [2921.00–2921.60 cm^{-1}]). Für Methan wird eine Tikhonov-L1-Regularisierung mit einer Regularisierungsstärke entsprechend einem *dofs*-Wert von ungefähr 2, für die Interferenzgase ein Skalierretrieval empfohlen.

In einem Vergleich von 24 unterschiedlichen Retrievalstrategien – acht Kombinationen von Microwindows und drei verschiedene HITRAN-Datensätze – erwies sich diese Strategie bezüglich des HDO-H₂O/CH₄-Interferenzfehlers für drei Stationen des NDACC-Netzwerks als die beste. Die drei Stationen decken dabei ein sehr breites Spektrum an atmosphärischen Wasserdampfgehalt ab, so dass sie repräsentativ für das gesamte NDACC-Netzwerk stehen. Auch in Hinblick auf die Präzision der Ergebnisse hat sich diese Strategie als die beste erwiesen.

In den folgenden Kapiteln wird ein mittels dieser optimierten Strategie gewonnener Datensatz für die Bestimmung des Methan-Trends über den Standorten Zugspitze und Garmisch und für eine Interkalibrierung zwischen FTIR-Messungen im mittleren und

im nahen Infrarotbereich verwendet. Eine Validierung dieses Datensatzes bezüglich der Saisonalität von Methan folgt im nächsten Abschnitt.

Es ist darüber hinaus empfehlenswert, diese Studie regelmäßig mit neu erscheinenden HITRAN-Datenbanken zu wiederholen und zu aktualisieren.

4.4 Die Saisonalität des optimierten Datensatzes im Vergleich zu SCIAMACHY

Wie in Abbildung 4.7 können Interferenzfehler einen großen Einfluss auf die Saisonalität von Methan haben. Es ist daher von großer Bedeutung die Saisonalität, die aus der empfohlenen Retrievalstrategie HIT00 MW(135) folgt, mit der von Messungen des SCIAMACHY-Satelliten zu vergleichen und somit zu validieren.

Diese Saisonalität von säulengemitteltem Methan (XCH_4)³ ist ein komplexes Wechselspiel zwischen der Saisonalität der Quellen, von denen die meisten ihr Maximum im Sommer haben, der Senke durch OH mit dem Maximum ebenfalls im Sommer und den Beiträgen der Dynamik der Tropopause, die ebenfalls im Sommer ihre größte Höhe erreicht. Letzteres ist beispielsweise die Ursache, dass sich die Saisonalität von XCH_4 von der des Methans an der Erdoberfläche unterscheidet.

Die Saisonalität von Methan aus SCIAMACHY-Satellitenmessungen hat sich mit den verschiedenen Versionen der Datenprodukte hinsichtlich ihrer Amplitude und Phase geändert (*Frankenberg et al.*, 2008a,b; *Schneising et al.*, 2009, 2011). Es ist daher von großem Interesse den derzeitigen Stand mit bodengebundenen Messungen der empfohlenen Retrievalstrategie zu vergleichen.

Abbildung 4.10 zeigt die trendbefreite Saisonalität von XCH_4 am Standort Zugspitze. Aus der kompletten Zeitserie der Messungen von 1995 bis 2011 wurde nur das Intervall [2004, 2009] berücksichtigt, da für diesen Zeitraum SCIAMACHY-Daten zur Verfügung stehen. Die roten Punkte in Abbildung 4.10 stehen für die über mehrere Jahre gemittelten Monatswerte, bestehend aus durchschnittlich 42 einzelnen Messungen. Wegen des – nach einer Phase ohne signifikanten Wachstums – erneuten Anstiegs des Methangehalts der Atmosphäre (*Rigby et al.*, 2008; *Dlugokencky et al.*, 2009; *Frankenberg et al.*, 2011; *Schneising et al.*, 2011) wurden diese vor der Berechnung der gemittelten Monatswerte für den Zeitraum [2007, 2009] vom Trend befreit. Die Bestimmung des Trends erfolgte dabei nach dem Ansatz von *Gardiner et al.* (2008).

An die trendbefreiten, über mehrere Jahre gemittelten Monatswerte wurde eine Fourierreihe zweiter Ordnung gefittet. Die saisonale Amplitude beträgt dabei 16.3 ± 2.9 ppb oder

³Zur Berechnung von XCH_4 siehe Abschnitt 3.3

Tabelle 4.5: Parameter zur Beschreibung der Saisonalität von säulengemitteltem Methan.

	Amplitude	Phase	Fourierkoeffizienten
Zugspitze FTIR			
47 °N 11 °E	16.2±2.9 ppb	Min: März/April	$a_1 = -4.5$ ppb
	0.94±0.17 %	Max: September	$a_2 = -15.8$ ppb
		”Minus-Sinus”-Form	$a_3 = 2.7$ ppb
			$a_4 = -0.4$ ppb
SCIAMACHY WFM-DOAS v2.0			
Nordhalbkugel	13.7±2.6 ppb	–	–
30 °N–90 °N	12.4±8.0 ppb	–	–

1.0±0.2 %. Die Phase der Saisonalität kann näherungsweise als ”Minus-Sinus” beschrieben werden, mit den Minima im März/April und den Maxima im September. Die Maxima sind etwas verbreitert gegenüber einer reinen Sinusfunktion, die Minima etwas verschmälert. Die entsprechenden Koeffizienten der Fourierreihe sind in Tabelle 4.5 zu sehen.

Die XCH₄-Monatsmittelwerte von SCIAMACHY für die nördliche Hemisphäre wurde mit dem Algorithmus WFM-DOAS v2.0 ausgewertet. Die Daten aus den Jahren 2004 bis 2009 stammen aus Abbildung 12 in *Schneising et al.* (2011). Die Daten von SCIAMACHY haben den Vorteil, dass genügend Daten gesammelt wurden, um daraus eine mehrjährige Saisonalität ableiten zu können. Darüber hinaus ist die Sensitivität der Messungen vom Boden bis über die Tropopause hinaus sehr nahe bei 1, und zeigt somit eine Charakteristik sehr ähnlich zu der von bodengebundenen Fernsondierern. Analog zu den FTIR-Daten wurden auch die SCIAMACHY-Daten trendbefreit. In Abbildung 4.10 erkennt man die gute Übereinstimmung zwischen den FTIR-Daten und den Satellitendaten. Berücksichtigt man nur die Daten aus dem Intervall [2004, 2005] ist die Übereinstimmung sogar noch besser, was wahrscheinlich seine Ursache darin hat, dass es bei SCIAMACHY zu einer Schwächung des im Spektralbereich des Methans messenden Detektors gekommen ist, und es somit weniger Pixel verfügbar sind. Dies ist auch in Abbildung 12 in *Schneising et al.* (2011) zu erkennen, wenn man sich die deutlich größere Streuung der Daten ab November 2005 betrachtet.

Es gibt eine gute Übereinstimmung in Amplitude und Phase (siehe Tabelle 4.5), was darauf hindeutet, dass es in der Qualität der SCIAMACHY-Auswertungen eine entscheidende Verbesserung gab. Frühere Versionen – WFM-DOAS v1.0 oder IMAP-DOAS v49 – zeigten noch eine deutlich unterschiedliche Saisonalität, wie im vorhergehenden Kapitel dargestellt wurde. Eine mögliche Ursache für die Verbesserung mag möglicherweise in verbesserten spektroskopischen Liniendaten für Methan und Wasserdampf liegen (*Frankenberg et al.*, 2008a). Außerdem wird seit Kurzem eine verbesserte Version des Carbon Trackers verwen-

det, welcher dazu dient, abgeleitete Methansäulen gegenüber der saisonalen Variabilität von CO_2 zu korrigieren.

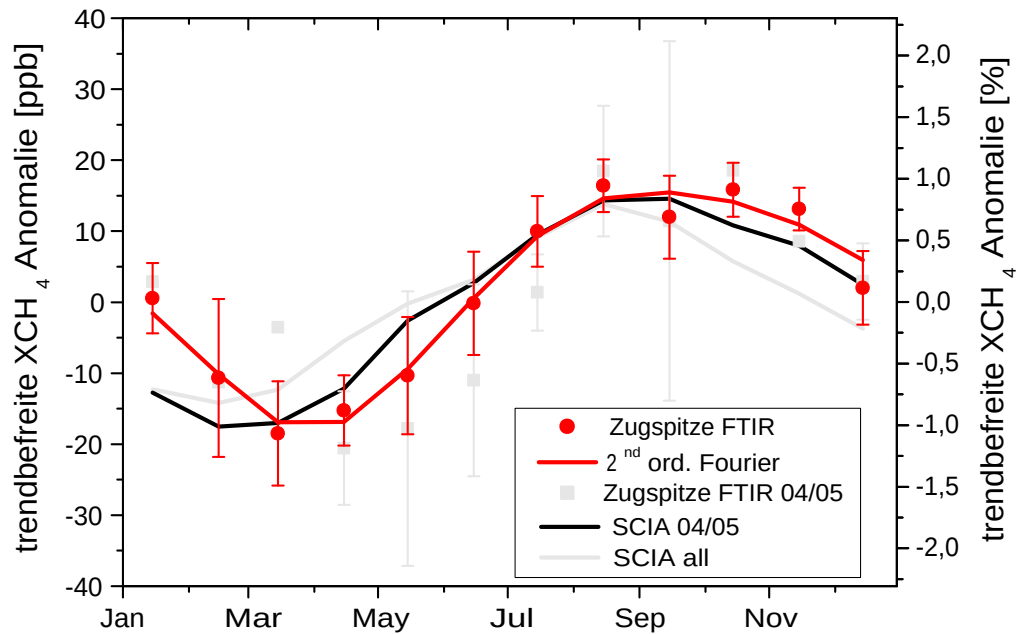


Abbildung 4.10: Rote Punkte: Mehrjährige mittlere Saisonalität von säulengemitteltem Methan aus FTIR-Messungen am Standort Zugspitze. Diese wurde berechnet aus der trendbefreiten Zeitserie der Monatsmittelwerte im Zeitraum [2004, 2009] mit der Retirevalstrategie HIT00 MW(135). Die Fehlerbalken sind die 95 %-Konfidenz-Standardabweichungen der mehrjährigen Monatsmittel. Rote Linie: Fit einer Fourierreihe zweiter Ordnung. Graue Quadrate: Analog zu den roten Punkten, aber nur mit den Daten aus [2004, 2005]. Graue Linie: Saisonalität von SCIAMACHY WFM-DOAS v2.0-Daten entnommen aus Abbildung 12 von *Schneising et al.* (2011) für das Intervall [2004, 2009]. Schwarze Linie: Analog zur grauen Linie, aber nur mit Daten aus [2004, 2005].

METHAN-TRENDS AN DEN STANDORTEN ZUGSPITZE UND GARMISCH IM VERGLEICH MIT SCIAMACHY

5.1 Einführung

Durch Untersuchungen an Eisbohrkernen ist bekannt, dass der Methangehalt in der Atmosphäre in den letzten 650000 Jahren zwischen 400 ppb und 700 ppb schwankte (*Spahni et al.*, 2005). Seit Beginn der Industrialisierung hat sich dieser mehr als verdoppelt und liegt gegenwärtig bei etwa 1775 ppb (*Forster et al.*, 2007). In den 1980er Jahren – im Jahr 1984 betrug sie noch etwa 14 ppb pro Jahr – begann die Wachstumsrate allerdings abzunehmen und ging in eine Phase ohne signifikantes Wachstum über (*Dlugokencky et al.*, 2003; *Bousquet et al.*, 2006), und erst nach 2006 begann die Wachstumsrate wieder deutlich zu steigen (*Rigby et al.*, 2008; *Dlugokencky et al.*, 2009).

Die Ursachen für den Rückgang der Wachstumsrate und ihrem erneuten Anstieg sind noch nicht vollständig verstanden, müssen sich aber zwangsläufig auf ein Ungleichgewicht zwischen den Quellen und Senken des Methans zurückführen lassen.

Für den Rückgang der Wachstumsrate wurden verschiedene Szenarien vorgeschlagen. *Hansen et al.* (2000) sehen darin die Folge eines Wandels in der industriellen Chemie, die weniger Emissionen – beispielsweise von CO oder NO₂ – freisetzt, so dass weniger methanabbauendes OH zerstört würde. Andere Modelle sehen zunehmende Emissionen infolge von ungewöhnlich hohen Temperaturen aus "northern wetlands" – Sumpf- und Feuchtgebieten auf der nördlichen Erdhalbkugel – als mögliche Ursachen. Einerseits seien keine entscheidenden Beiträge durch verminderte OH-Senken oder gesteigertes Verbrennen fossiler Rohstoffe gefunden worden, andererseits gäbe als Folge der Niederschlagsveränderungen durch das La Niña-Phänomen in den Jahren 2007 und 2008 eine gesteigerte Emissionen in den Tropen (*Rigby et al.*, 2008; *Dlugokencky et al.*, 2009; *Bousquet et al.*, 2011; *Frankenberg et al.*, 2011; *Schneising et al.*, 2011; *Spahni et al.*, 2011; *Montzka et al.*, 2011).

Die Frage nach den Mechanismen des Anstiegs von Methan in den Jahren 2007 und 2008 ist eng verknüpft mit der Frage nach der Dauer dieses Anstiegs. Im Allgemeinen spricht man den Emissionen aus "wetlands" Variabilitäten auf einer Zeitskala von ein bis zwei Jahren zu, während man hinter längerfristigen Veränderungen einen anthropogenen Einfluss vermutet.

Bei der vorliegenden Untersuchung handelt sich um die erste Studie eines bodengebundenen Fernsondierers, die nachweist, dass der Methananstieg aus den Jahren 2007 und 2008 weiter andauert.

5.2 Trendbestimmung

Bei der Bestimmung des Trends einer Zeitreihe müssen verschiedene, sich überlagernde Faktoren wie mögliche Jahresgänge in den Messungen berücksichtigt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde daher das Bootstrap-Verfahren nach *Gardiner et al.* (2008) verwendet, das neben dem gesuchten Trend auch saisonale Einflüsse berücksichtigt. Hierfür wird zunächst die Saisonalität mittels einer Jahresgangfunktion entfernt und schließlich ein lineares Trendmodell auf die Zeitserie angewendet. Bei dieser Jahresgangfunktion handelt es sich um eine Fourierreihe dritter Ordnung, d.h. mit einer Konstante und je drei Sinus- und Kosinustermen. Für die Trendbestimmung bedient sich das Verfahren einer Regression nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die verbleibenden Residuen werden zufällig auf die Messwerte neu verteilt (Resampling), anschließend erfolgt eine erneute Regression. Dies wird sehr oft wiederholt – im Falle dieser Studie fünftausendmal ($N=5000$). Durch das Resampling lassen sich Konfidenzintervalle für den linearen Trend berechnen. Dessen Signifikanz lässt sich über die Nullhypothese "Es liegt ein Trend der Steigung Null vor!" testen. Findet sich in den betrachteten 95 %-Konfidenzintervallen die Steigung Null nicht, muss diese Nullhypothese verworfen werden, und es liegt ein Trend vor. In der Praxis lässt sich dies feststellen, wenn es innerhalb des Konfidenzintervalls keinen Vorzeichenwechsel gibt.

Die untersuchten Zeitserien des säulengemitteltem Methananteils an trockener Luft stammen aus FTIR-Langzeitmessungen an den bereits beschriebenen Standorten Zugspitze und Garmisch (siehe Abschnitt 2.2.4). Beide Standorte befinden sich nur wenige Kilometer voneinander entfernt, jedoch unterscheidet sich aufgrund des Höhenunterschiedes deren Luftfeuchtigkeit. Für den Standort Zugspitze mit einer Höhe von 2965 m über Normalnull beträgt die minimale bzw. maximale Luftfeuchte 0.2 mm bzw. 12.7 mm integrierte Wasserdampfsäule, für den Standort Garmisch – auf 743 m über Normalnull – 1.9 mm bzw. 34.9 mm. Somit bildet diese Studie auch eine ideale Gelegenheit die in Kapitel 4 vorgestellte Methode anzuwenden und den störenden Einfluss des Wasserdampfes auf mögliche Trends des atmosphärischen Methans zu eliminieren.

In Abbildung 5.1(a) sind die monatsgemittelten Zeitserien des säulengemittelten Methans an den Standorten Zugspitze und Garmisch zu sehen. Die grau unterlegten Balken stehen für die statistische Unsicherheit der jeweiligen Monatsmittel, die aus den den Monatsmittelwert ergebenden Einzelmessungen berechnet wurden. In jeden Monatsmit-

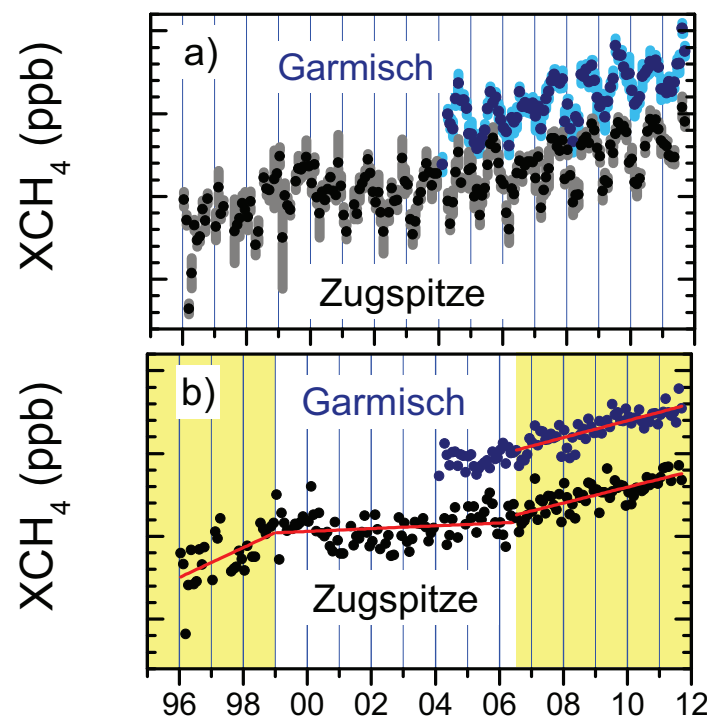


Abbildung 5.1: (a) Zeitserien der Monatsmittel von säulengemitteltem Methan an den Standorten Zugspitze und Garmisch. Die grau unterlegten Balken zeigen den statistischen Fehler der Monatsmittel, berechnet aus den jeweiligen Einzelmessungen. (b) Saisonalitätsbereinigte Zeitserien und lineare Trends.

telwert gingen etwa 40 bis 60 Einzelmessungen ein, die an jeweils sechs bis acht klaren Sonnentagen gemessen wurden.

Für Abbildung 5.1(b) sind die Zeitserien von ihrer Saisonalität bereinigt. Im Intervall [1996, 1998] ist ein signifikanter Anstieg zu erkennen, gefolgt von einer Phase ohne signifikanten Trend [1999, Mitte 2006]. Danach beginnt der in der Einleitung beschriebene, erneute Anstieg, der sich über einen Zeitraum von fünf Jahren erstreckt [Mitte 2006, 2011]. Für diese letzte Phase liegen Messungen sowohl am Standort Zugspitze als auch am Standort Garmisch vor. Die Trends beider Stationen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb der Konfidenzintervalle (siehe Tabelle 5.1). Für den Zeitraum des ursprünglich beobachteten Anstiegs [Mitte 2006, 2008] zeigt sich für die Zugspitze ein Trend von 6.6 ppb/Jahr, für Garmisch ein Trend von 5.1 ppb/Jahr. Verlängert man den Zeitraum des ursprünglichen Anstiegs über das Jahr 2008 hinaus [Mitte 2006, September 2011], so ist der Trend des Methangehalts über der Zugspitze bei 4.8 ppb/Jahr und bei 5.1 ppb/Jahr über dem Standort Garmisch. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich bei dem beobachteten Anstieg des Methangehalts in der Atmosphäre nicht um eine kurzfristige Anomalie handelt, sondern um eine neue, dauerhafte Periode kontinuierlichen Wachstums. Zur Würdigung dieser Übereinstimmung muss bedacht werden, dass die beiden benachbarten Stationen

Tabelle 5.1: Die Trends der untersuchten Instrumente und ihre Unsicherheiten [2.5-te bis 97.5-te Perzentile]. Die Daten von SCIAMACHY sind dabei für den Bereich 30 °N–90 °N.

Instrument	Zeitraum	Trend (ppb/Jahr)	Konfidenzintervall (ppb/Jahr)	Signifikanz 95% Konfidenz
Zugspitze FTIR	[1996, 1998]	9.0	[3.2, 14.7]	ja
	[1999, Mitte 2006]	0.8	[-0.1, 1.7]	nein
	[Mitte 2006, 2008]	6.6	[3.5, 9.8]	ja
	[Mitte 2006, Sep 2011]	4.8	[3.8, 5.9]	ja
Garmisch FTIR	[Mitte 2006, 2008]	5.1	[2.0, 8.3]	ja
	[Mitte 2006, Sep 2011]	5.1	[4.2, 6.0]	ja
SCIAMACHY ^a	[Juli 2006, Juni 2009] ^b	7.1	[3.7, 10.4]	ja
Zugspitze FTIR	[Mitte 2006, Mitte 2009] ^c	5.6	[3.1, 8.2]	ja
SCIAMACHY ^d	[Juli 2006, Juni 2009] ^e	6.8	[5.1, 8.6]	ja
Zugspitze FTIR	[Juli 2006, Juni 2009]	5.7	[3.0, 8.3]	ja

^a WFM-DOAS v2.0.2 (in einem 1000 km-Radius um die Zugspitze).

^b In diesem Zeitraum sind für einen 1000 km-Radius um die Zugspitze nur für 23 Monate Messungen erhältlich. Es fehlen die Zeiträume November 2006 – Februar 2007, November 2007 – Februar 2008 und Oktober 2008 – Februar 2009.

^c Es werden dieselben Monate betrachtet, die auch für SCIAMACHY vorliegen.

^d WFM-DOAS v2.0.2 (Breitengrad-Band zwischen 38.5 °N und 56.5 °N)

^e Der volle Zeitraum ist mit Daten abgedeckt.

einen Höhenunterschied von über 2000 m aufweisen, was die Vermutung nahelegt, dass der Einfluss von Interferenzen durch atmosphärischen Wasserdampf, dessen Masse zu etwa zwei Drittel in der Schicht zwischen den beiden Stationshöhen konzentriert ist, durch die in Kapitel 4 vorgestellte Strategie eliminiert werden konnte.

Der Trend von 6.6 ppb/Jahr über der Zugspitze für den Zeitraum [Mitte 2006, 2008] ist zudem in guter Übereinstimmung mit den Resultaten aus in-situ-Messungen für beide Hemisphären, nach denen der Anstieg nach dem 2006 begann und Wachstumsraten von 8.0 ± 0.6 ppb/Jahr für 2007 und 6.4 ± 0.6 ppb/Jahr für 2008 *Dlugokencky et al.* (2009).

Die Daten für den Trend, den SCIAMACHY ermittelt, liegen für den Zeitraum zwischen Juli 2006 und Juni 2009 vor *Schneising et al.* (2011). Selektiert man die SCIAMACHY-Daten für einen 1000 km-Radius um die Station Zugspitze, so verbleibt eine zeitliche Abdeckung von 23 Monaten, wobei meist die Daten für die Periode zwischen November und Februar fehlen. In diesem Zeitraum ergibt sich ein Trend von 7.1 ppb/Jahr mit dem Konfidenzintervall von [3.7, 10.4]. Zur Vergleichbarkeit mit den FTIR-Daten wurden diese für dieselben 23 Monate herangezogen und ein Trend von 6.9 ppb/Jahr ermittelt (siehe Tabelle 5.1). Damit stimmen beide Instrumente innerhalb der Fehlergrenzen überein, wobei das Konfidenzintervall der FTIR-Daten mit [4.2, 9.5] deutlich enger ist.

Bei der Betrachtung eines räumlich weniger streng gewählten Gebietes in Form eines Breitengradbandes von 1000 km nördlich und südlich der Zugspitze – d.h. von 38.5 °N

bis 56.5 °N) – erhält man eine komplette Abdeckung des betrachteten Zeitraums durch SCIAMACHY-Daten. Man erhält einen Trend von 6.8 [5.1, 8.6] ppb/Jahr. Für denselben Zeitraum ergibt sich in guter Übereinstimmung der FTIR-Trend zu 5.7 [3.0, 8.3] ppb/Jahr. Durch die Hinzunahme zusätzlicher Pixel wird das Konfidenzintervall der SCIAMACHY-Daten schmaler. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Trends aus SCIAMACHY- und aus FTIR-Daten gut übereinstimmen.

5.3 Diskussion

Wie gezeigt dauert der aktuelle Anstieg des Methangehalts in der Atmosphäre mittlerweile mindestens fünf Jahre an, und es stellt sich die Frage, ob dies der Beginn einer neuen lang anhaltenden Wachstumsperiode ist, oder die längste Anomalie der letzten Jahrzehnte. Es war nicht Ziel dieser Arbeit, die Mechanismen hinter diesem Anstieg zu klären. Allerdings wurden die möglichen Ursachen des Anstiegs der Jahre 2007 und 2008 in der Literatur intensiv diskutiert (*Rigby et al.*, 2008; *Dlugokencky et al.*, 2009; *Bloom et al.*, 2010; *van der Werf et al.*, 2010; *Bousquet et al.*, 2011; *Frankenberg et al.*, 2011; *Spahni et al.*, 2011; *Montzka et al.*, 2011). Daher soll dieses Thema anhand dieser vorangegangenen Studien diskutiert werden.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig, auch die Ursachen für die Phase des Nicht-Anstiegs in den Jahren 1999–2006 zu verstehen. Während es Überlegungen gibt, diese auf den Zusammenbruch der veralteten Industrie in der ehemaligen Sowjetunion zurückzuführen, zeigen *Bousquet et al.* (2006), dass die weltweiten Emissionen in diesem Zeitraum weiterhin wuchsen. Zwar ergibt sich aus der EDGAR-Datenbank tatsächlich ein Rückgang anthropogener Emissionen über Europa und Westrussland, doch kam es zeitgleich zu einem signifikantem Anstieg in aufstrebenden Schwellenländern, insbesondere in China (*EDGAR*, 2012). Nach *Bousquet et al.* (2006) wurden die auf diese Weise eigentlich steigenden Emissionen aber durch eine verminderte Emission aus den natürlichen Feuchtgebieten verschleiert, so dass es insgesamt zu einem Rückgang der Zuwachsrates kam. Unter Feuchtgebieten sind dabei neben Sümpfen und Mooren auch Torfgebiete und allgemein feuchte Böden zu verstehen.

Zur Ergründung der historischen Entwicklung der Emissionen durch die Nutzung fossiler Brennstoffe untersuchten *Aydin et al.* (2011) anhand von Luftproben aus arktischem und antarktischem Firnschnee die Geschichte der atmosphärischen Variabilität von Ethan (C_2H_6) während des 20. Jahrhunderts, das wie Methan durch den Abbau, den Transport und den Verbrauch fossiler Brennstoffe und durch das Verbrennen von Biomasse entsteht, allerdings – im Gegensatz zu Methan – keine nennenswerte biologische Quelle hat. Dabei stellten sie fest, dass das atmosphärische Ethangehalt Mitte der 1980er einen Maximalwert

erreichte, und seitdem zurückgeht (Aydin *et al.*, 2011; Worton *et al.*, 2012). Ein negativer Trend zeigt sich auch bei FTIR-Beobachtungen (Angelbratt *et al.*, 2011b).

Die Emissionen von Ethan hatten in den 1960ern und 1970ern ihren Höhepunkt und haben sich seitdem etwa halbiert, was auf Änderungen in der Raffinerie und dem Gebrauch von Erdöl zurückzuführen ist. Diese Entwicklung geht ebenso einher mit der zunehmenden Bedeutung von Erdgas, wodurch Gase wie Methan und Ethan eher genutzt als in die Atmosphäre abgegeben werden. Aydin *et al.* (2011) schätzen die Abnahme der Ethanemissionen aus der Nutzung fossiler Brennstoffe zwischen 1980 und 2000 auf 5–6 Tg pro Jahr. Unter der Annahme eines Methan-Ethan-Mischungsverhältnisses von 3–5, wie es typisch ist für Prozesse der Erdölverarbeitung, ergibt sich daraus ein Rückgang der Methanemissionen aus fossilen Brennstoffen von 15–30 Tg pro Jahr. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den 20 Tg pro Jahr Rückgang, die Bousquet *et al.* (2006) für die 1990er angeben.

Während der 1990er Jahre ist die Wachstumsrate des atmosphärischen Methans nicht nur durch einen kontinuierlichen Rückgang gekennzeichnet, sondern auch durch eine starke Jahr-zu-Jahr-Variabilität (siehe Abbildung 2.4 in Forster *et al.* (2007)). Bei Bousquet *et al.* (2006) wird diese Variabilität auf die Emissionen aus Feuchtgebieten zurückgeführt. In Übereinstimmung mit van der Werf *et al.* (2010) werden brennender Biomasse – außer während des El Niño-Ereignisses der Jahre 1997 und 1998 – nur eine geringe Rolle an der starken Variabilität zugestanden (Simpson *et al.*, 2006). Bousquet *et al.* (2006) sagten auch bereits im Jahre 2006 vorher, dass mit einem neuerlichen Anstieg der Wachstumsrate zu rechnen wäre, sobald sich die Emissionen aus Feuchtgebieten wieder auf ihr normales Niveau erhöhten. Diese Erklärung ist in Übereinstimmung mit Simulationen der globalen Vegetationsmodelle ORCHIDEE und des LPJ-WhyMe (Ringeval *et al.*, 2010; Spahni *et al.*, 2011). Letztere fanden einen deutlichen Anstieg der Methanemissionen um 3.62 Tg/Jahr im Zeitraum 2005 bis 2008 im Vergleich zu 1.1 Tg/Jahr für 1990 bis 2008. Allerdings konnten diese Simulationen den Rückgang der Wachstumsrate zwischen 1990 und 2006 nur teilweise erklären.

Auch von Dlugokencky *et al.* (2009), Bloom *et al.* (2010) und Bousquet *et al.* (2011) wird für den neuerlichen Anstieg der Wachstumsrate eine positive Anomalie der CH₄-Emissionen durch natürliche Feuchtgebiete vorgeschlagen. Diese Annahme wird im Wesentlichen auf zwei Faktoren zurückgeführt. Zum einen gab es in den hohen nördlichen Breitengraden während des Jahres 2007 sehr hohe Temperaturen, was eine vermehrte Emission von Methan fördert (Dlugokencky *et al.*, 2009). Diese Annahme wird unterstützt durch eine im Verhältnis geringere Emission von $\delta^{13}\text{CH}_4$ in dieser Region. Zum zweiten wurden in den Tropen 2007 die drittgrößte und 2008 sogar die größte positive Niederschlagsanomalie im Messzeitraum von 1986 bis 2008 gemessen (Schneider *et al.*, 2008; Dlugokencky *et al.*, 2009), wodurch sich wiederum die Emissionen der tropischen

Feuchtgebiete erhöhten. Dies wird bekräftigt durch zwei Modelle, die aufgrund der durch das La Niña-Phänomen dieser Jahre verursachten erhöhten tropischen Niederschläge und aufgrund der erhöhten Temperaturen der nördlichen Klimazonen ebenfalls einen Anstieg der Methanemissionen berechnet haben (*Ringeval et al.*, 2010; *Spahni et al.*, 2011). Auch nach *Bousquet et al.* (2011) tragen die Feuchtgebiete hoher nördlicher Breitengrade und der Tropen wesentlich zur gesteigerten Wachstumsrate mit 25 % bzw. etwa 70 % bei. Dabei wurden sowohl zwei Inversionsmodelle als auch das globale Vegetationsmodell ORCHIDEE ausgewertet; alle drei liefern dabei – wenn auch mit unterschiedlicher Ausprägung – dieselben Resultate. Die beiden globalen Inversionsmodelle ergeben dabei eine negative Anomalie für das Jahr 2006 von etwa -10 bzw. -3 Tg, gefolgt von einer positiven Anomalie in den Jahren 2007 und 2008 von 21 bzw. 20 Tg und 17 bzw. 19 Tg. Auch ORCHIDEE erkennt die positive Anomalie der Jahre 2007 und 2008, jedoch mit kleineren Amplituden. Allerdings sollte man die Modellierung der Emissionen natürlicher Feuchtgebiete auch immer mit etwas Vorsicht betrachten, da gerade für diese Regionen nur begrenzte Beobachtungsdaten für die Kalibrierung und Validierung der Modelle vorliegen (*Melton et al.*, 2013).

Die große Bedeutung der Tropen für die Emissionen von Methan zeigt sich auch bei der Auswertung von Daten über Gravitationsanomalien des GRACE-Satelliten in Kombination mit Daten des SCIAMACHY-Satelliten und NCEP-Temperaturdaten, wonach die Tropen mit 52–58 % zu den globalen Methan-Emissionen beitragen (*Bloom et al.*, 2010). Dabei dienen die Gravitationsanomalien als Hilfsgröße zur Bestimmung der Wassermengen und somit auch für die Größe der Feuchtgebiete. Als Folge des El Niño-Ereignisses können zudem verstärkte interhemisphärische Transportprozesse dazu beitragen, dass sich die Wachstumsrate von Methan in mittleren bis hohen südlichen Breitengraden im Jahre 2007 erhöht hat. Dies wäre in Übereinstimmung mit aus SF₆-Messungen gewonnenen Abschätzungen der Jahr-zu-Jahr-Schwankung als Folge des interhemisphärischen Austausches (*Dlugokencky et al.*, 2009).

Auch hydrologische Modellierungen zeigen einen starken Einfluss von Feuchtgebieten auf die saisonalen und Jahr-zu-Jahr-Schwankungen der Methanemissionen (*Walter et al.*, 2001; *Ringeval et al.*, 2010). Nach *Walter et al.* (2001) sind die Temperaturen in den hohen Breitengraden und die Wassermengen in den Tropen die jeweils dominierende Komponente der Saisonalität der Methanemissionen. Dabei kann 1 °C Temperaturerhöhung die Emissionen bereits um 20 % erhöhen. Ebenso kann ein Fünftel mehr Niederschlag die Emissionen um 8 % erhöhen. Die Einflüsse anderer Quellen und Senken auf die Jahr-zu-Jahr-Schwankungen der Emission sind nach *Walter et al.* (2001) in Breiten nördlich von 30° kleiner als in den Tropen. Laut *Ringeval et al.* (2010) spielt die Ausdehnung der

Feuchtgebiete für die Jahr-zu-Jahr-Schwankungen in den Tropen eine größere Rolle als in anderen Breitengraden.

Neben einer erhöhten Aktivität der Methanquellen ist zur Erklärung des Methananstiegs auch eine verminderte Aktivität von Methansenken möglich. Die wichtigste Senke für Methan ist die Oxidation durch OH-Radikale. Die Arbeiten von *Rigby et al.* (2008) und *Montzka et al.* (2011) berichten von einer sinkenden Konzentration von OH in den Jahren 2004 bis 2007. Allerdings fanden *Rigby et al.* (2008) einen großen Rückgang zwischen 2006 und 2007 von $4 \pm 14\%$, während *Montzka et al.* (2011) mit verschiedenen Modellansätzen einen kleineren Rückgang von etwa einem Prozent pro Jahr berichten. Jedoch sind kleine Jahr-zu-Jahr-Schwankungen der OH-Konzentration in besserer Übereinstimmung mit den meisten Modellen (*Dentener et al.*, 2003; *Voulgarakis et al.*, 2013), so dass angenommen werden kann, dass ein Rückgang der OH-Konzentration nur eine geringe Rolle für den Anstieg des Methangehalts spielt. Berücksichtigt man zudem, dass der Abbau von Methan durch OH-Radikale proportional sowohl zur OH- als auch zur CH_4 -Konzentration ist, würde selbst eine verringerte Konzentration von OH nicht zwingend eine geringere Abbaumenge von Methan bedeuten.

Zwei natürliche Quellen für Methan-Emissionen, die im Laufe dieses Jahrhunderts durch die steigenden Temperaturen noch an Bedeutung gewinnen könnten, stellen tauende Permafrostböden und Methanhydrate in den nordpolaren Gebieten dar (*Tarconai et al.*, 2009; *Anthony et al.*, 2012). Von letzteren werden derzeit etwa 2–9 Tg/Jahr emittiert (*Denman et al.*, 2007; *Dickens*, 2003), von den Permafrostböden etwa 1 Tg/Jahr (*EPA*, 2010). Methan befindet sich auch gelöst in den Gewässern des ostsiberischen Kontinentalshelves, von wo es mit einer Rate von etwa 10 Tg pro Jahr entweicht, die vergleichbar mit der aller Ozeane zusammen ist (*Shakhova et al.*, 2010). Allerdings ist nicht bekannt, ob diese Emissionen eine Folge von Veränderungen in der Arktis sind oder ob sie schon immer bestanden.

Die Erklärung des beobachteten, über die Jahre 2007/2008 hinaus andauernden Anstiegs der atmosphärischen Methankonzentration, mit bestimmten Quellen oder Senken ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Die Annahme einer über mehrere Jahre hinweg andauernden erhöhten Emission aus Feuchtgebieten widerspricht der allgemeinen Auffassung, dass solche nur eine Variabilität von ein bis zwei Jahren aufweisen, während längerfristige Veränderungen eher auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen sind. Solange daher die anthropogenen Emissionen von Methan ansteigen, wie es die EDGAR-Datenbank nahe legt, ist es wahrscheinlich, dass der atmosphärische Methangehalt auch in den nächsten Jahrzehnten ansteigen wird. Es werden daher weitere Studien nötig sein, um diesen Trend letztlich speziellen Quellen und Senken zuordnen zu können.

ERSTE KONZEPTE ZUR INTERKALIBRIERUNG DER DATEN AUS DEN NDACC– UND TCCON-NETZWERKEN

6.1 Einführung

Für die bodengebundene FTIR-Fernerkundung von säulengemitteltem Methan im Infrarotbereich existieren gegenwärtig zwei Netzwerke. Im Rahmen des NDACC-Netzwerkes werden seit mehr als zwei Jahrzehnten mit derzeit 22 beteiligten Stationen solare FTIR-Messungen im mittleren Infrarotbereich durchgeführt. Die Auswertungen werden sowohl für Trendstudien (*Angelbratt et al.*, 2011a,b; *Sussmann et al.*, 2012) als auch zur Satellitenvalidierung (*Sussmann et al.*, 2005a) verwendet.

Im Jahre 2004 wurde NDACC durch das TCCON-Netzwerk um Messungen von klimarelevanten Gasen im nahen Infrarotbereich ergänzt. Säulengemittelte trockene Volumensmischungsverhältnisse werden abgeleitet, indem ein Apriori-Profil derart skaliert wird, um die beste Annäherung an das gemessene Spektrum zu erzielen, und anschließend die so erhaltenen Gesamtsäulen durch die gleichzeitig gemessene Sauerstoffsäule dividiert werden. Derzeit befinden sich 15 operationelle Stationen im TCCON-Netzwerk, von denen die meisten im Laufe der letzten Jahre aufgebaut wurden. Auswertungen aus dem TCCON-Netzwerk werden sowohl zur Validierung von Modellen (*Houweling et al.*, 2010) und Satellitenmessungen (*Morino et al.*, 2011; *Schneising et al.*, 2011) als auch zur Gewinnung von Kenntnissen über Quellen und Senken von Treibhausgasen (*Wunch et al.*, 2009; *Chevallier et al.*, 2011) verwendet.

Die TCCON-Messungen sind durch Vergleiche mit Flugzeug-Insitu-Messungen über TCCON-Standorten in den USA, Australien, Neuseeland und Japan gegen Insitu-Messungen des WMO¹ kalibriert (*Deutscher et al.*, 2010; *Wunch et al.*, 2010; *Messerschmidt et al.*, 2011; *Geibel et al.*, 2012). Der Korrekturfaktor von 0.978, der daraus gewonnen wurde, wird spektroskopischen Unsicherheiten zugeschrieben (*Wunch et al.*, 2011). Kürzlich wurde in einer vergleichbaren Kampagne über den europäischen TCCON-Standorten ein unterschiedlicher Korrekturfaktor gefunden (*Geibel et al.*, 2012), aber da der Faktor von *Wunch et al.* (2011) derzeit der innerhalb des TCCON-Netzwerkes verwendete ist, wird er auch im Rahmen dieser Studie angewandt.

¹World Meteorological Organization

Durch die Interkalibrierung der beiden Netzwerke bietet sich die Möglichkeit, beider Daten zu kombinieren und somit eine größere räumliche und längere zeitliche Abdeckung als durch jeweiligen Netzwerke einzeln zu erreichen. Beispielsweise gibt es derzeit im TCCON-Netzwerk keine Station in den Tropen, wohl aber innerhalb des NDACC-Netzwerkes. Dies bietet nicht nur für die Satellitenvalidierung einen enormen Vorteil, sondern auch für Trendanalysen, die in die Zeit vor Beginn der Messungen des TCCON-Netzwerkes zurückreichen. Daher soll in diesem Kapitel eine Möglichkeit für eine NDACC-TCCON-Interkalibrierung für säulengemitteltes Methan konzipiert werden, indem eine Methode zur Eliminierung von Apriori-Einflüssen vorgestellt wird, durch welche die Vergleichbarkeit der Daten aus den beiden spektralen Bereichen erschwert wird.

Für diese Studie werden Daten der Stationen Garmisch, Deutschland, und Wollongong, Australien, verwendet (siehe auch Abschnitte 2.2.4 und 3.2.1). An beiden Standorten werden Messungen sowohl im nahen als auch im mittleren Infrarotbereich vorgenommen. Dabei wurden in Garmisch zwischen Juli 2007 und November 2010 2302 Spektren im mittleren und 24417 Spektren im nahen Infrarot und in Wollongong zwischen Juni 2008 862 Spektren im mittleren und 10732 Spektren im nahen Infrarot aufgezeichnet.

Die Auswertung der Messungen des NDACC-Netzwerkes im mittleren Infrarotbereich erfolgte nach der in Kapitel 4 vorgestellten Strategie. Die Messungen des TCCON-Netzwerkes in nahen Infrarotbereich wurden mittels der Standardsoftware GFIT ver. 4.4.10 (release ggg_20091107) analysiert (Wunch *et al.*, 2010). Die Haupteigenschaften der beiden Analysemethoden sind in Tabelle 6.1 gegenübergestellt.

Tabelle 6.1: Vergleich der beiden Strategien zur Auswertung von säulengemitteltem Methan im mittleren und nahen solaren Infrarotbereich.

	mittleres Infrarot	nahes
Analysesoftware	SFIT2 ver. 3.94	GFIT ver. 4.4.10
Microwindows	2613.70–2615.40 (HDO, CO ₂) 2835.50–2835.80 (HDO) 2921.00–2921.60 (HDO, H ₂ O, NO ₂)	5880.00–5996.00 (CO ₂ , H ₂ O, HDO) 5996.45–6007.55 (CO ₂ , H ₂ O, HDO) 6007.00–6145.00 (CO ₂ , H ₂ O, HDO)
Linienparameter	HITRAN 2000 inklusive des Update 2001	HITRAN 2008 inklusive des Updates von <i>Frankenberg et al.</i> (2008a)
Regularisierung	Tikhonov L_1 Regularisierung mittels L-Kurve bzw. minimaler Tagesschwankung optimiert; höhenkonstant auf der Prozent-vmr!-Skala	reines Skalieren eines Apriori-Profiles
Apriori-Profil	WACCM	aus MkIV FTS Ballonmessungen

6.2 Vergleichsmethode

Jeder quantitative Vergleich zweier unterschiedlicher Fernerkundungssysteme wird im Allgemeinen durch einen unterschiedlichen Einfluss der Apriori-Informationen erschwert, d.h. unterschiedliche Averaging Kernels und Apriori-Profile. Dadurch wird eine Vergleichbarkeit von zwei unterschiedlichen Systemen erschwert. Nach *Rodgers* (2000) kann dem Rechnung getragen werden, indem beide Systeme auf ein gemeinsames Apriori-Profil korrigiert werden:

$$c_{corr} = \hat{c} + \frac{1}{p_0} \sum_l (1 - A^l)(x_{mod}^l - x_a^l) \Delta p^l \quad (6.1)$$

Darin bezeichnet $\hat{c}$ den säulengemittelten Methangehalt einer Messung. Für jede Modellschicht l wird der Unterschied zwischen dem idealen Averaging Kernel 1 und dem Gesamtsäulenkernel A_l der Messung in dieser Schicht mit dem Unterschied zwischen dem gemeinsamen Apriori-Profil x_{mod} und dem jeweiligen Apriori-Profil der FTIR-Messung x_a^l in der Schicht l und der Druckdifferenz zwischen der unteren und oberen Grenze der Schicht l multipliziert; p_0 bezeichnet den Bodendruck. Diese Korrekturen können offensichtlich vernachlässigt werden, falls der Averaging Kernel nahe am idealen Averaging Kernel, oder falls das Apriori-Profil x_a der Messung nahe am Modellprofil x_{mod} ist. Dieser Ansatz wurde auch beim Vergleich von CO₂- und CH₄-Säulen aus SCIAMACHY-Messungen mit bodengebundenen FTIR-Messungen und Modellergebnissen verwendet (*Reuter et al.*, 2011; *Schneising et al.*, 2011).

In der vorliegenden Arbeit werden die Messungen im mittleren und in nahem Infrarotbereich auf ein gemeinsames Profil, das aus dem ACTM-Modell stammt, korrigiert. Dieses wurde von CCSR/NIES/FRCGC² zur Simulation der wesentlichen langlebigen Treibhausgase entwickelt und basiert auf dem AGCM-Modell (*Patra et al.*, 2009). Die horizontale Auflösung beträgt $2.8^\circ \times 2.8^\circ$ in der geographischen Länge und Breite. In der Vertikalen decken 67 Stützstellen den Bereich von der Erdoberfläche bis zur Höhe von 80 km ab. Die Quellen und Senken von Methan wurden aus der TransCom-CH₄ Simulation übernommen (*Patra et al.*, 2011). Durch Vergleiche konnte gezeigt werden, dass die Jahresmittelwerte für Methane bezüglich dessen Interhemisphärischen Gradienten in sehr guter Übereinstimmung mit Insitu-Bodenmessungen sind (*Patra et al.*, 2011). Die im Modell simulierten vertikalen Profile des trockenen Volumenmischungsverhältnisses von Methan liegen in dreistündigen Zeitintervallen vor. Aufgrund der geringen zeitlichen Variabilität von Methan

²Es handelt sich um eine Zusammenarbeit der drei wichtigsten japanischen Klimaforschungseinrichtungen, namentlich dem Center for Climate System Research, Universität Tokyo, dem National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, und dem Frontier Research Center for Global Change, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Yokohama.

von etwa einem Prozent über einen ganzen Tag, wird für diese Studie das jeweils zeitlich am nächsten liegende Profil als jeweilig gemeinsames Apriori-Profil verwendet.

6.3 Qualitative Effekte der Korrektur des Apriori-Einflusses

In Abbildung 6.1 sind die Zeitserien des säulengemittelten Methans ermittelt aus Messungen im nahem und mittleren Infrarotbereich über dem Standort Garmisch vor der Korrektur auf ein gemeinsames Apriori-Profil aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass zur Verdeutlichung der Unterschiede in der Saisonalität die Messungen aus dem mittleren Infrarotbereich mit dem Faktor $1/0.9961$ auf die Messungen im nahen Infrarotbereich skaliert sind. Es ist eine signifikante saisonale Abhängigkeit der Differenz beider Zeitserien (obere Spur) mit einer Standardabweichung von 8.4 ppb/Jahr zu erkennen. Durch die Korrektur kann diese zu einem über die Zeit nahezu konstanten Unterschied reduziert werden. Die Saisonalität beider Zeitserien stimmt innerhalb des Rauschens miteinander überein (siehe Abbildung 6.2). Es ist dabei zu erkennen, dass die Zeitserie der Messungen im mittleren Infrarot durch die Korrektur stärker beeinflusst als die aus den Messungen im nahen Infrarot, was sich auf die unterschiedlichen Averaging Kernels zurückführen lässt.

Als weiteres Resultat ist aus Abbildung 6.2 zu erkennen, dass für die Differenz der Zeitserien kein signifikanter Trend zu erkennen ist. Daraus lässt sich schließen, dass die Zeitserie im nahen Infrarot einen vergleichbaren Trend aufweisen muss wie die Zeitserie im mittleren Infrarot. Dieser Trend wurde im vorangegangenen Kapitel behandelt. Wie aus Tabelle 6.2 zu entnehmen ist, konnte ein ähnliches Resultat für den Standort Wollongong gefunden werden.

Zwischen den Zeitserien ist auch nach der Korrektur ein Unterschied von etwa 1 % zu erkennen, der sich auf die in den verschiedenen Spektralbereichen verwendeten, unterschiedlichen spektroskopischen Parametern zurückführen lässt (siehe 6.1). Bereits in früheren Arbeiten wurde für Messungen im nahen Infrarotbereich eine typische Unsicherheit der Größenordnung von 1 % festgestellt, was schließlich dazu führte, dass die Messungen des TCCON-Netzwerkes mittels Flugzeug-Insitu-Messungen gegen den WMO-Standard kalibriert wurden (*Wunch et al.*, 2010).

Das in dieser Studie vorgestellte Konzept zeigt, dass nach der Eliminierung der Apriori-Einflüsse die im mittleren und nahen Infrarotbereich gemessenen Zeitreihen innerhalb des Messrauschens bezüglich ihrer Saisonalität übereinstimmen. Für die Differenzzeitreihe ist zudem kein signifikanter Trend festzustellen, weshalb für eine Interkalibration zwischen den betrachteten Spektralbereichen kein zeitabhängiger oder saisonaler Faktor zu berücksichtigen sein wird. In einer im Anschluss durchgeführte Studie bestimmten *Sussmann et al.* (2013) unter Verwendung der hier vorgestellte Methode für die Standorte Garmisch

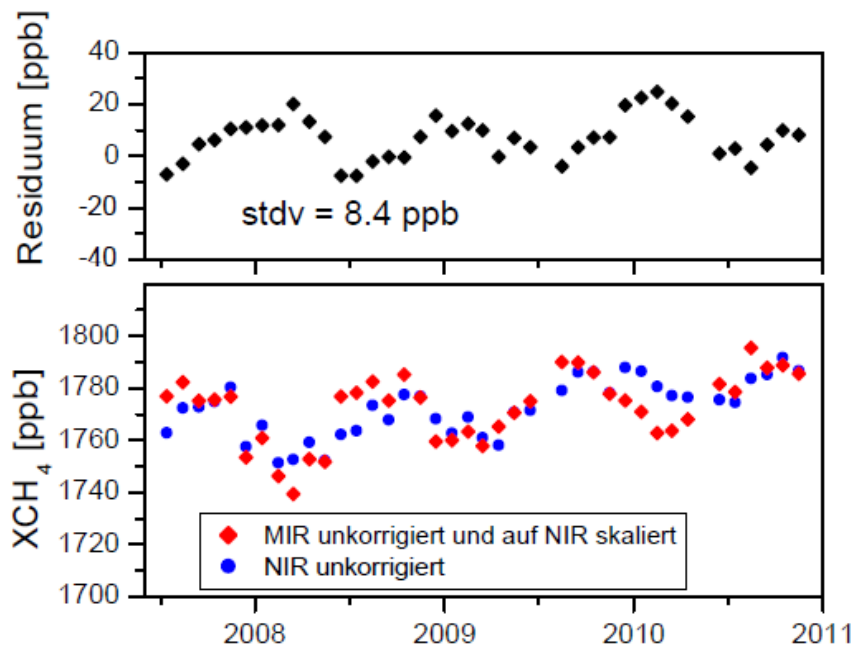


Abbildung 6.1: Unteres Bild: Zeitserien der Monatsmittel von säulengemitteltem Methan, abgeleitet aus Messungen im nahen und mittleren Infrarotbereich am Standort Garmisch, vor der Korrektur auf ein gemeinsames Apriori-Profil. Zur Verdeutlichung der Unterschiede in der Saisonalität wurden die Messungen aus dem mittleren Infrarotbereich mit dem Faktor $1/0.9961$ auf die Messungen im nahen Infrarotbereich skaliert. Oberes Bild: Zeitserie der Residuen der Messungen im nahen und mittleren Infrarotbereich aus der unteren Spur.

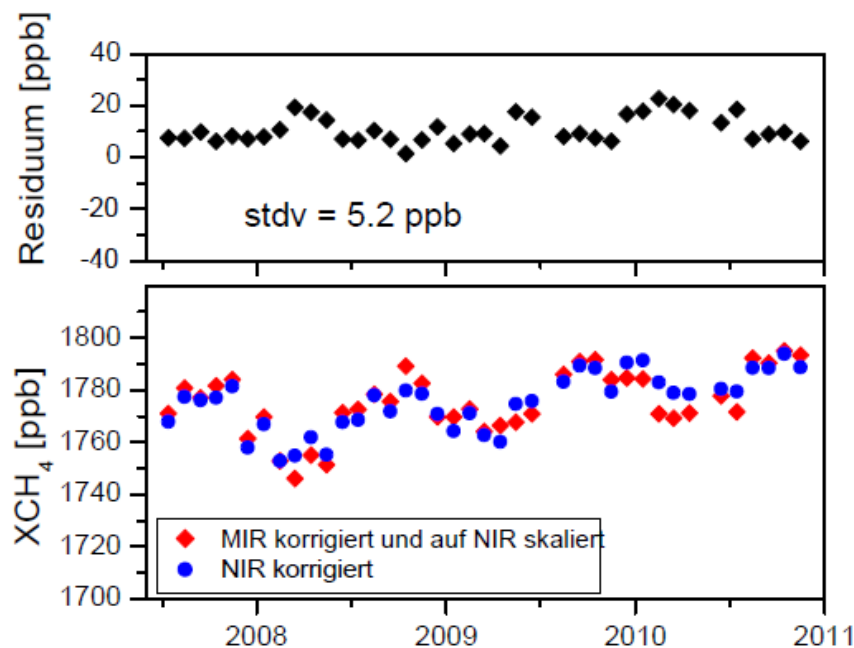


Abbildung 6.2: Unteres Bild: Zeitserien der Monatsmittel von säulengemitteltem Methan, abgeleitet aus Messungen im nahen und mittleren Infrarotbereich am Standort Garmisch, nach der Korrektur auf ein gemeinsames Apriori-Profil. Zur Verdeutlichung der Übereinstimmung in der Saisonalität wurden die Messungen aus dem mittleren Infrarotbereich mit dem Faktor $1/0.9940$ auf die Messungen im nahen Infrarotbereich skaliert. Oberes Bild: Zeitserie der Residuen der Messungen im nahen und mittleren Infrarotbereich aus der unteren Spur.

Tabelle 6.2: Untersuchung des Trends in der Differenz der Zeitserien aus dem nahen und mittleren Infrarotbereich nach der Korrektur auf ein gemeinsames Apriori-Profil. Die zugrundeliegenden Daten für den Standort Garmisch können der oberen Spur in Abbildung 6.2 entnommen werden.

	Zeitraum	Trend NIR-MIR (ppb/Jahr)	2σ - Unsicherheit (ppb/Jahr)	Signifikanz des Trends
Garmisch	[07/2007–11/2010]	+1.45	± 1.62	nein

und Wollongong einen gemeinsamen Interkalibrationsfaktor von 0.9996(8). Es ist eine Aufgabe für kommende Studien das vorgestellte Konzept auch auf andere FTIR-Standorte mit gleichzeitigen Messungen im mittleren und nahen Infrarotbereich anzuwenden und auf diese Weise den gefundenen Interkalibrationsfaktor zu bestätigen oder zu verbessern.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit behandelt die Ableitung des atmosphärischen Spurengases Methan (CH_4) aus solaren FTIR-Spektren im mittleren Infrarotbereich innerhalb des Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC). Sie beinhaltet neue Erkenntnisse über die hochpräzise Profilinversion zur Nutzbarmachung der Datensätze für Trendstudien und Satellitenvalidierungen.

Im Rahmen des DLR-Vorhabens "Etablierung einer nationalen Kontaktstelle zur Koordination von Validierungsaktivitäten für satellitenbasierte Messungen in der Atmosphäre (Sat-Val-A)" wurde eine Studie zur Validierung von ENVISAT/SCIAMACHY mit zwölf bodengebundenen FTIR-Stationen auf globaler Skala koordiniert und durchgeführt. Im Zuge dieser Studie wurde ein Konzept entwickelt, dass die Auswertung von Methan innerhalb des NDACC-Netzwerkes harmonisiert. Ein Vergleich des damit erhaltenen Datensatzes der zwölf Bodenstationen mit SCIAMACHY zeigt auf der globalen Skala einen Bias von etwa 2–2.5 %, ohne dabei eine signifikante Breitengradabhängigkeit aufzuweisen. Dies bedeutet zum einen, dass SCIAMACHY in der Lage ist, den interhemisphärischen Gradienten von Methan in der Atmosphäre zu erfassen, und ist zum anderen Anzeichen dafür, dass die Harmonisierung der Bodenstationen erfolgreich darin war, systematische Unterschiede zwischen den Stationen zu beseitigen.

Satelliten- und Bodenmessungen stimmen meist nicht exakt in Zeit und Ort überein, wodurch Differenzen in den Messwerten entstehen können (miss-time error/miss-distance error). Um eine Vergleichbarkeit zu erreichen, müssen daher zeitliche und räumliche Koinzidenzkriterien definiert werden, über die die Pixel gemittelt werden können. In bisherigen Studien war es üblich ad hoc einen Auswahlradius um eine Bodenstation als räumliches Koinzidenzkriterium zu wählen, diese Studie wurde dagegen für verschiedene Auswahlradien parallel durchgeführt. Dabei zeigten sich keine signifikanten Unterschiede für Radien von 200 km bis 1000 km, was bedeutet, dass räumliche Koinzidenzkriterien innerhalb dieser Grenzen gleichermaßen gut sind. Für Bergstationen unterscheidet sich die durchschnittliche Bodenhöhe der SCIAMACHY-Pixel aufgrund der orographischen Gegebenheiten und der horizontalen Ausdehnung der Pixel von der Stationshöhe. Dies führt zu Abweichungen in den gemessenen Säulen (miss-integration error). Diese Abweichungen konnten erfolgreich durch die Anwendung eines neuartigen Konzepts zur Höhenkorrektur reduziert werden, das durch Messungen der Stationen Zugspitze und Garmisch validiert,

und anschließend auch auf die anderen Bergstationen Jungfraujoch und Izana angewandt wurde.

Es bietet sich an, diese Validierungsstudie mit FTIR-Messungen im nahen Infrarotbereich zu wiederholen. Neben den Daten von ENVISAT/SCIAMACHY stehen dazu seit 2008 auch Daten des japanischen GOSAT-Satellits zur Verfügung. Seit 2007 gibt es im Rahmen des TCCON-Projekts auch ein Netzwerk von FTIR-Stationen, die im nahen Infrarotbereich messen. Für diese ist dabei eine Harmonisierung der Retrievalstrategie nicht nötig, da diese bereits durch die verwendete Auswertesoftware vereinheitlicht ist.

Im Rahmen des in dieser Arbeit untersuchten mittleren Infrarotbereich spielen besonders die Interferenzen durch H_2O und HDO eine wichtige Rolle. Die Flanken von Absorptionslinien reichen theoretisch bis ins Unendliche, wodurch sich die Linien verschiedener Spurengase so stark überlappen können, dass sie bei einer Profilinversion die Resultate wechselseitig beeinflussen. Es wurde daher eine Auswertestrategie für Methan vorgestellt, mit der sich die Interferenzfehler auf etwa 0.2 % reduzieren lassen können. Dazu wurde ein Ensemble aus 24 verschiedenen Strategien, die sich aus acht Kombinationen von spektralen Auswertebereichen und jeweils drei spektroskopischen Datenbanken ergeben. Diese wurden für drei verschiedene Standorte mit deutlich unterschiedlichen Niveaus an atmosphärischem Wasserdampf untersucht, die repräsentativ für das gesamte NDACC-Netzwerk stehen. Für alle drei Standorte erwies sich eine Strategie als die Beste. Diese Strategie nutzt die spektralen Microwindows $2613.70\text{--}2615.40\text{ cm}^{-1}$, $2835.50\text{--}2835.80\text{ cm}^{-1}$ und $2821.00\text{--}2921.60\text{ cm}^{-1}$ und die Datenbank HITRAN2000 mit dem Update von 2001. Die Regularisierung erfolgt durch eine Tikhonov-L1-Matrix, deren Stärke eingestellt ist, um eine minimale Tagesschwankung der gemessenen Methansäulen zu erhalten, ohne allerdings dabei dessen Saisonalität zu unterdrücken. Die neueren Versionen HITRAN2004 und HITRAN2008 führen zu größeren Fehlern. Durch diese Strategie ergeben sich zudem Präzisionsfehler kleiner als 0.3 % und Biase von weniger als 0.14 %. Diese Präzision liegt nahe an dem für das TCCON-Netzwerk geforderten Standard und öffnet die Möglichkeiten einen gemeinsamen Datensatz von NDACC und TCCON für Trend- und Validierungsstudien zu nutzen.

Untersuchungen des Trends des atmosphärischen Methangehalts an den Standorten Zugspitze und Garmisch haben ergeben, dass sich der neuerliche Anstieg des Methangehalts in den Jahren 2006 und 2007 bis in das Jahr 2011 hinein erstreckt. Frühere Studien auf Basis von in situ-Messungen haben bis zu dieser Untersuchung nur für die Jahre einen positiven Trend für die Jahre 2007–2009 aufgezeigt. Nun konnte erstmals mittels eines bodengebundenen Fernsondierers gezeigt werden, dass dieser Trend sich über mindestens fünf Jahre erstreckt. Es handelt sich somit entweder um die längste und stärkste positive Trendanomalie der letzten 25 Jahre oder um den Beginn einer neuen, lang anhaltenden Periode starken

Wachstums. Der gefundene Trend von etwa 5 ppb im Jahr ist dabei in guter Übereinstimmung mit den Daten von ENVISAT/SCIAMACHY. Die gute Übereinstimmung der Trends an den benachbarten Standorten Zugspitze und Garmisch beweist dabei die Konsistenz der Retrievalstrategie und ist somit eine gute Ausgangslage für weitere Trendstudien auf einer globalen Skala. Da es im Rahmen dieser Arbeit nicht die Aufgabe war, mögliche Ursachen dieses Trend zu ergründen, wurden anhand der aktuellen Literatur verschiedene Szenarien vorgestellt, die vermehrte Emissionen aus den natürlichen Feuchtgebieten oder aus der Nutzung fossiler Brennstoffe, sowie einen verminderten Methanabbau durch geringere OH-Emissionen beinhalten. Jedoch werden weitere Studien nötig sein, um diesen Trend speziellen Quellen und Senken zuordnen zu können.

Für weitere Trendstudien und auch zur Satellitenvalidierung ist es wichtig, möglichst umfangreiche und in sich konsistente Datensätze zur Verfügung zu haben. Derzeit existieren zwei Netzwerke zur bodengebundenen Messung der säulengemittelten Methankonzentration in der Atmosphäre. Zum einen ist dies das NDACC-Netzwerk, das seit mehr als zwei Jahrzehnten Messungen im mittleren Infrarotbereich koordiniert, zum anderen ist dies seit 2004 das TCCON-Netzwerk für Messungen im nahen Infrarotbereich. Es ist von großer Bedeutung zu wissen, wie sich die Messungen dieser beiden Netzwerke zueinander verhalten, insbesondere, ob sie sich durch einen einzigen Interkalibrationsfaktor aufeinander eichen lassen, oder ob eine zeit- und ortsabhängige Kalibrierfunktion nötig ist. Eine solche Interkalibration hat den großen Vorteil, dass sich durch sie die Daten beider Netzwerke gemeinsam für Trendstudien, Satelliten- und Modellvalidierungen nutzen lassen können, und somit eine größere räumliche und längere zeitliche Abdeckung möglich ist. Zu diesem Zweck wurden Daten der Standorte Garmisch und Wollongong untersucht, an denen sowohl Messungen im nahen als auch im mittleren Infrarotbereich durchgeführt werden können. Jeweils beide Zeitreihen wurden dazu auf ein gemeinsames Modell-Apriori-Profil korrigiert, um die Unterschiede, die aus den verschiedenen Apriori-Informationen entstehen können, zu beseitigen. Insbesondere die Saisonalität von Methan wird im nahen und im mittleren Infrarotbereich unterschiedlich erfasst, und erst nach der Eliminierung der Apriori-Einflüsse zeigen die beiden jeweiligen Zeitreihen dieselben saisonalen Zyklen. Zudem zeigen die Differenzzeitreihen aus den Daten im mittleren und nahen Infrarot keinen signifikanten Trend, was bedeutet, dass in beiden Spektralbereichen derselbe Trend erfasst wird. Für eine Interkalibration zwischen den betrachteten Spektralbereichen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stationen wird somit kein zeitabhängiger oder saisonaler Faktor zu berücksichtigen sein. Dies ist ein erster, wichtiger Schritt zur Klärung der Frage, ob es möglich sein wird, einen einzigen Kalibrierungsfaktor für alle Stationen finden zu können, oder ob vielmehr doch eine zeit- und ortsabhängige Parametrisierung mit trendabhängigen und saisonalen Komponenten zu verwenden sein wird.

LITERATURVERZEICHNIS

- Angelbratt, J., J. Mellqvist, T. Blumenstock, T. Borsdorff, S. Brohede, P. Duchatelet, F. Forster, F. Hase, E. Mahieu, D. Murtagh, K. Petersen, M. Schneider, R. Sussmann, und J. Urban (2011a), A new method to detect long term trends of methane (CH_4) and nitrous oxide (N_2O) total columns measured within the NDACC ground-based high resolution solar FTIR network, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*, 6167–6183, doi:10.5194/acp-11-6167-2011.
- Angelbratt, J., J. Mellqvist, D. Simpson, J. E. Jonson, T. Blumenstock, T. Borsdorff, P. Duchatelet, F. Forster, F. Hase, E. Mahieu, J. Notholt, A. K. Petersen, U. Raffalski, C. Servais, R. Sussmann, und T. Warneke (2011b), Carbon monoxide (CO) and ethane (C_2H_6) trends from ground-based solar FTIR measurements at six European stations, comparison and sensitivity analysis with the EMEP model, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*, 9253–9269, doi:10.5194/acpd-11-9253-2011.
- Anthony, K. M. W., P. Anthony, G. Grosse, und J. Chanton (2012), Geologic methane seeps along boundaries of Arctic permafrost thaw and melting glaciers, *Nature Geoscience*, *5*(6), 419–426, doi:10.1038/ngeo1480.
- Atkins, P. W. (1996), *Physikalische Chemie*, 2 Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.
- Aydin, M., K. R. Verhulst, E. S. Satzman, M. O. Battle, S. A. Montzka, D. R. Blake, Q. Tang, und M. J. Prather (2011), Recent decreases in fossil-fuel emissions of ethane and methane derived from firn air, *Nature*, *476*, 198–201, doi:10.1038/nature10352.
- Bergamaschi, P., C. Frankenberg, J. F. Meirink, M. Krol, F. Dentener, T. Wagner, U. Platt, J. O. Kaplan, S. Körner, M. Heimann, E. J. Dlugokencky, und Goede (2007), Satellite cartography of atmospheric methane from SCIAMACHY on board ENVISAT: 2. Evaluation based on inverse model simulations, *J. Geophys. Res.*, *112*, doi:10.1029/2006JD007268.
- Bloom, A. A., P. I. Palmer, A. Fraser, D. S. Reay, und C. Frankenberg (2010), Large-Scale Controls of Methanogenesis Inferred from Methane and Gravity Spaceborn Data, *Science*, *327*, 322–325, doi:10.1126/science.1175176.

- Borsdorff, T., und R. Sussmann (2009), On seasonality of stratomesospheric CO above mid-latitudes. New insight from solar FTIR spectrometry at Zugspitze and Garmisch, *Geophys. Res. Lett.*, *36*, doi:10.1029/2009GL040056.
- Bousquet, P., P. Ciais, J. B. Miller, E. J. Dlugokencky, D. A. Hauglustaine, C. Prigent, G. R. van der Werf, P. Peylin, E. G. Brunke, D. Carouge, R. L. Langenfelds, J. Lathiere, F. Papa, M. Ramonet, M. Schmidt, L. P. Steele, S. C. Tyler, und J. White (2006), Contributions of 20 anthropogenic and natural sources to atmospheric variability, *Nature*, *443*, 439–443, doi:10.1038/nature05132.
- Bousquet, P., B. Ringeval, I. Pison, E. J. Dlugokencky, E. G. Brunke, C. Carouge, F. Chevalier, A. Fortems-Cheiney, C. Frankenberg, D. A. Hazglustain, P. B. Krummel, R. L. Langenfelds, M. Ramonet, M. Schmidt, L. P. Steele, S. Szopa, C. Yver, N. Viovy, und P. Ciais (2011), Source attribution of the changes in atmospheric methane for 2006–2008, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*, 3689–3700, doi:10.5194/acp-11-3689-2011.
- Bovensmann, H., J. P. Burrows, M. Buchwitz, J. Frerick, S. Noël, V. V. Rozanov, K. V. Chance, und A. Goede (1999), SCIAMACHY – mission objectives and measurement modes, *J. Atmos. Sci.*, *56*, 127–150, doi:10.1175/1520-0469(1999)056.
- Bracewell, R. N. (2000), *The Fourier Transformation and Its Applications*, 3 Aufl., McGraw-Hill, Boston.
- Brasseur, G. P., J. J. Orlando, und G. S. Tyndall (1999), *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press, Oxford.
- Buchwitz, M., R. de Beek, S. Noël, J. P. Burrows, H. Bovensmann, H. Bremer, P. Bergamaschi, S. Körner, und M. Heimann (2005a), Carbon monoxide, methane and carbon dioxide columns retrieved from SCIAMACHY by WFM-DOAS: year 2003 initial data set, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*(12), 3313–3329, doi:10.5194/acp-5-3313-2005.
- Buchwitz, M., V. V. Rozanov, und J. P. Burrows (2005b), A near-infrared optimized DOAS method for the fast global retrieval of atmospheric CH₄, CO, CO₂, H₂O, and N₂O total column amounts from SCIAMACHY Envisat-1 nadir radiances, *J. Geophys. Res.*, *110*(D12), 15,231–15,245.
- Burrows, J. P., E. Hölzle, A. P. H. Goede, und H. Visser (1995), SCIAMACHY – scanning imaging absorption spectrometer for atmospheric cartography, *Acta Astronautica*, *35*, 445–451.
- Carslaw, K. S., T. Peter, und S. L. Clegg (1997), Modelling the Compositions of Liquid Stratospheric Aerosols, *Rev. Geophys.*, *35*, 125–154, doi:10.1029/97RG00078.

- Chevallier, F., N. Deutscher, J. C. Conway, P. Ciais, L. Ciattaglia, S. Dohe, M. Fröhlich, A. J. Gomez-Peleaz, D. Griffith, F. Hase, L. Haszpra, P. Krummel, E. Kyrö, C. Labuschagne, R. Langenfelds, T. Machida, F. Maignan, H. Matsueda, I. Morino, J. Notholt, M. Ramonet, Y. Sawa, M. Schmidt, V. Sherlock, P. Steele, K. Strong, R. Sussmann, P. Wennberg, S. Wofsy, D. Worthy, D. Wunch, und M. Zimnoch (2011), Global CO₂ surface fluxes inferred from surface air-sample measurements and from surface retrievals of the CO₂ total column, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L24,810, doi:10.1029/2011GL049899.
- Chubachi, S. (1985), A special ozone observation at Syowa station, Antarctica from February 1982 to January 1983, in *Atmospheric ozone; Proceedings of the Quadrennial*, herausgegeben von C. S. Z. . A. Ghazi, S. 285.
- Cohen-Tannoudji, C., B. Diu, und F. Laloë (1999), *Quantenmechanik, Teil 1*, 2 Aufl., Walter de Gruyter, Berlin.
- Connor, B. J., A. Parrish, J.-J. Tsou, und M. P. McCormick (1995), Error analysis for the ground-based microwave ozone measurements during STOIC, *J. Geophys. Res.*, 100, 9283–9291, doi:10.1029/94JD00413.
- Conrad, R. (2009), The global methane cycle: recent advances in understanding the microbial processes involved, *Environ. Microbiol. Rep.*, 1(5), 285–292, doi:10.1111/j.1758-2229.2009.00038.x.
- Cotton, F. A. (1990), *Chemical Applications of Group Theory*, 3 Aufl., John Wiley & Sons, New York.
- de Laat, A. T. J., A. M. S. Gloudemans, H. Schrijver, I. Aben, Y. Nagahama, K. Suzuki, E. Mahieu, N. B. Jones, C. Paton-Walsh, N. M. Deutscher, D. W. T. Griffith, M. De Mazière, R. L. Mittermeier, H. Fast, J. Notholt, M. Palm, T. Hawat, T. Blumenstock, F. Hase, M. Schneider, C. Rinsland, A. V. Dzhola, E. I. Grechko, A. M. Poberovskii, M. V. Makarova, J. Mellqvist, A. Strandberg, R. Sussmann, T. Borsdorff, und M. Rettinger (2010), Validation of five years (2003–2007) of SCIAMACHY CO total column measurements using ground-based spectrometer observations, *Atmos. Meas. Tech.*, 3(5), 1457–1471, doi:10.5194/amt-3-1457-2010.
- Denman, K. L., G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciais, P. M. Cox, R. E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U. Lohmann, S. Ramachandran, P. L. da Silva Dias, S. C. Wofsy, und X. Zhang (2007), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel of Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge.

- Dentener, F., W. Peters, M. Krol, M. van Weele, P. Bergamaschi, und J. Lelieveld (2003), Inter-annual variability and trend of CH₄ lifetime as a measure for OH changes in the 1979–1993 time period, *J. Geophys. Res.*, *108*, 4442, doi:10.1029/2002JD002916.
- Deutsche Umwelthilfe (2005), Rauchzeichen aus der klimapolitischen Steinzeit -. Kurzbewertung eines klimapolitischen Positionspapiers des BDI und seiner Kommentierung durch Mitglieder des Industrieverbandes, http://www.duh.de/uploads/media/DUH-Hintergrund-BDI-Klimapapier_final%01.pdf.
- Deutscher, N. M., D. W. T. Griffith, G. W. Bryant, P. O. Wennberg, G. C. Toon, R. A. Washenfelder, G. Keppel-Aleks, D. Wunch, Y. Yavin, N. T. Allen, J.-F. Blavier, R. Jimnez, B. C. Daube, A. V. Bright, D. Matross, S. C. Wofsy, und S. Park (2010), Total column CO₂ measurements at Darwin, Australia – site description and calibration against in situ aircraft profiles, *Atmos. Meas. Tech.*, *3*, 947–958, doi:10.5194/amt-3-947-2010.
- Dickens, G. R. (2003), A methane trigger for rapid warming?, *Science*, *299*(5609), 1017–1017, doi:10.1126/science.1080789.
- Dils, B., M. De Maziere, J. F. Müller, T. Blumenstock, M. Buchwitz, R. de Beek, P. Demoulin, P. Duchatelet, H. Fast, C. Frankenberg, A. Gloudemans, D. Griffith, N. Jones, T. Kerzenmacher, I. Kramer, E. Mahieu, J. Mellqvist, R. L. Mittermeier, J. Notholt, C. P. Rinsland, H. Schrijver, D. Smale, A. Strandberg, A. G. Straume, W. Stremme, K. Strong, R. Sussmann, J. Taylor, M. van den Broek, V. Velazco, T. Wagner, T. Warneke, A. Wiacek, und S. Wood (2006), Comparisons between SCIAMACHY and ground-based FTIR data for total columns of CO, CH₄, CO₂ and N₂O, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*(7), 1953–1976, doi:10.5194/acp-6-1953-2006.
- Dlugokencky, E. J., S. Houweling, L. Bruhwiler, K. A. Masarie, P. M. Lang, J. B. Miller, und P. P. Tans (2003), Atmospheric methane levels off: Temporary pause or a new steady-state, *Geophys. Res. Lett.*, *30*, doi:10.1029/2003GL018126.
- Dlugokencky, E. J., L. Bruhwiler, J. W. C. White, L. K. Emmons, P. C. Novelli, S. A. Montzka, K. A. Masarie, P. M. Lang, A. M. Crotwell, J. B. Miller, und L. V. Gatti (2009), Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH₄ burden, *Geophys. Res. Lett.*, *36*, doi:10.1029/2009GL039780.
- Dlugokencky, E. J., E. G. Nisbet, R. Fisher, und D. Lowry (2011), Global atmospheric methane: budget, changes and dangers, *Phil. Trans. R. Soc. A*, *369*(1943), 2058–2072, doi:10.1098/rsta.2010.0341.
- Dudhia, A., V. L. Jay, und C. D. Rodgers (2002), Microwindow selection for high-spectral-resolution sounders, *Appl. Optics*, *41*, 3665–3676, doi:10.1364/AO.41.003665.

- EDGAR (2012), European Commission, Joint Research Centre (JRC)/Netherlands Environmental Assessment Agency (PBL). Emission Database for Global Atmospheric Research (EDGAR), <http://edgar.jrc.ec.europa.eu>.
- EPA (2010), Methane and nitrous oxide emissions from natural sources, United States Environmental Protection Agency Report.
- ESA (2012a), ENVISAT-Dienst unterbrochen, ESA News 12. April.
- ESA (2012b), ENVISAT - ESA's efforts to re-establish contact with the satellite, ESA News 19. April.
- ESA (2012c), ESA declares end of mission for ENVISAT, Pressemitteilung 9. Mai.
- Etheridge, D., L. Steele, R. Francey, und R. Langenfelds (1998), Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: Evidence of anthropogenic emissions and climate variability, *J. Geophys. Res.*, *103*, 15,979–15,993.
- Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D. Lowe, G. Myhre, J. R. Nganga, G. Prinn, M. S. Raga, und R. V. Dorland (2007), *Changes 10 in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 3 Aufl., IPCC.
- Frankenberg, C., U. Platt, und T. Wagner (2005a), Iterative maximum a posteriori IMAP-DOAS for retrieval of strongly absorbing trace gases: Model studies for CH₄ and CO₂ retrieval from near infrared spectra of SCIAMACHY onboard ENVISAT, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 9–22, doi:doi:10.5194/acp-5-9-2005.
- Frankenberg, C., J. F. Meirink, M. van Weele, U. Platt, und T. Wagner (2005b), Assessing Methane Emissions from Global Space-Borne Observations, *Science*, *308*, 1010–1014, doi:10.1126/science.1106644.
- Frankenberg, C., T. Warneke, A. Butz, I. Aben, F. Hase, P. Spietz, und L. R. Brown (2008a), Pressure broadening in the 2ν₃ band of methane and its implication on atmospheric retrievals, *Atmos. Chem. Phys.*, *8*(17), 5061–5075, doi:10.5194/acp-8-5061-2008.
- Frankenberg, C., P. Bergamaschi, A. Butz, s. Houweling, J. F. Meirink, J. Notholt, A. K. Petersen, H. Schrijver, T. Warneke, und I. Aben (2008b), Tropical methane emissions: A revised view from SCIAMACHY onboard ENVISAT, *Geophys. Res. Lett.*, *35*, doi:10.1029/2008GL034300.

- Frankenberg, C., I. Aben, P. Bergamaschi, E. J. Dlugokencky, R. van Heel, s. Houweling, P. van der Meer, R. Snel, und R. Tol (2011), Global column-averaged methane mixing ratios from 2003 to 2009 as derived from SCIAMACHY: Trends and variability, *J. Geophys. Res.*, 116, doi:10.1029/2010JD014849.
- Gardiner, T., A. Forbes, M. de Mazière, C. Vigouroux, E. Mahieu, P. Demoulin, V. Velasco, J. Notholt, T. Blumenstock, F. Hase, I. Kramer, R. Sussmann, W. Stremme, J. Mellqvist, A. Strandberg, K. Ellingsen, und M. Gauss (2008), Trend analysis of greenhouse gases over Europe measured by a network of ground-based remote FTIR instruments, *Atmos. Chem. Phys.*, 8(22), 6719–6727, doi:10.5194/acp-8-6719-2008.
- Geibel, M. C., J. Messerschmidt, C. Gerbig, T. Blumenstock, F. Hase, O. Kolle, J. V. Lavric, J. Notholt, M. Palm, M. Rettinger, M. Schmidt, R. Sussmann, T. Warneke, und D. G. Feist (2012), The first aircraft campaign over European TCCON sites, Part II: calibration results of column-averaged CH₄, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8763–8775, doi:10.5194/acp-12-8763-2012.
- Glasko, V. (1988), *Inverse Problems in Mathematical Physics*, 2 Aufl., American Institute of Physics translation series, New York.
- Goldman, A., C. Paton-Walsh, W. Bell, G. C. Toon, J.-F. Blavier, B. Sen, M. T. Coffey, J. W. Hannigan, und W. G. Mankin (1999), Network for the detection of stratospheric change Fourier transform infrared intercomparison at Table Mountain Facility, November 1996, *J. Geophys. Res.*, 104, 30,481–30,503.
- Goody, R. M., und Y. L. Young (1989), *Atmospheric Radiation - Theoretical Basis*, 2 Aufl., Oxford University Press, Oxford.
- Greenpeace (2006), Das Klimaprotokoll von Kyoto, http://www.greenpeace.de/themen/klima/klimapolitik/artikel/das_klimaprotokoll_von_kyoto/.
- Gremlich, H.-U., und H. Günzler (2003), *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 4 Aufl., Wiley-VCH.
- Griffith, D. W. T., N. B. Jones, und W. A. Matthews (1998), Interhemispheric ratio and Annual Cycle of Carbonyl Sulphide (OCS) Total Column from Ground-Based FTIR Spectra, *J. Geophys. Res.*, 103, 8447–8454.
- Griffith, H. (1986), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York.

- Gunson, M. R., C. B. Farmer, R. H. Norton, R. Zander, C. P. Rinsland, J. H. Shaw, und B.-C. Gao (1990), Measurements of CH₄, N₂O, CO, H₂O, and O₃ in the Middle Atmosphere by the Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy Experiment on Spacelab 3, *J. Geophys. Res.*, 95 D9, 13,867–13,882, doi:10.1029/JD095iD09p13867.
- Hannigan, J. W., M. T. Coffey, und A. Goldman (2009), Semi-autonomous FTS Observation System for Stratospheric and Tropospheric Gases, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 26, 1814–1828.
- Hansen, J., M. Sato, R. Ruedy, A. Lacis, und V. Oinas (2000), Global Warming in the twenty-first century: An alternative scenario, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 97, 9875–9880, doi:10.1073/pnas.170278997.
- Hansen, P. C. (1999), *The L-curve and its use in the numerical treatment of inverse problems*, IMM, Department of Mathematical Modelling, Technical University of Denmark.
- Horvath, H. (1993), Atmospheric light absorption – a review, *Atm. Env.*, 27A, 293–317.
- Houweling, S., I. Aben, F.-M. Chevallier, N. Deutscher, R. Engelen, C. Gerbig, D. Griffith, K. Hungerhoefer, R. Macatangay, J. Marshall, J. Notholt, W. Peters, und S. Serrar (2010), The importance of transport model uncertainties for the estimation of CO₂ sources and sinks using satellite measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9981–9992, doi:10.5194/acp-10-9981-2010.
- IPCC (2007), *Fourth Assessment Report: Climate Change 2007, Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press.
- Ivanov, V. K. (1963), On ill-posed problems, *Mat. Sb.*, 61, 211.
- Jacobson, M. Z. (2005), *Fundamentals of Atmospheric Modelling*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Jones, B. W. (2004), *Life in the Solar System and Beyond*, Springer-Verlag.
- Keppel-Aleks, G., G. C. Toon, P. O. Wennberg, P. Bergamaschi, und N. M. Deutscher (2007), Reducing the impact of source brightness fluctuations on spectra obtained by Fourier-transform spectrometry, *Appl. Opt.*, 46, 4774–4779, doi:10.1364/AO.46.004774.
- Keppel-Aleks, G., P. O. Wennberg, und T. Schneider (2011), Sources of variations in total column carbon dioxide, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3581–3593, doi:10.5194/acp-11-3581-2011.

- Keppel-Aleks, G., P. O. Wennberg, R. A. Washenfelder, D. Wunch, T. Schneider, G. C. Toon, R. J. Andres, J. F. Blavier, B. Connor, K. J. Davis, A. R. Desai, J. Messerschmidt, J. Notholt, C. M. Roehl, V. Sherlock, B.-B. Stephens, S. A. Vay, und S. C. Wofsy (2012), The imprint of surface fluxes and transport on variations in total column carbon dioxide, *Biogeosciences*, 9, 875–891, doi:10.5194/bg-9-875-2012.
- Kettle, S. F. A. (2007), *Symmetry and Structure – Readable Group Theory for Chemists*, 3 Aufl., John Wiley and Sons, Inc., Chichester.
- Klose, B. (2008), *Meteorologie – Eine interdisziplinäre Einführung in die Physik der Atmosphäre*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Lavrent’ev, M. M. (1962), *On certain ill-posed problems of mathematical physics*, Siberian division of Akad. Nauk. SSSR, Nowosibirsk.
- Lelieveld, J., P. J. Crutzen, und F. J. Dentener (1998), Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane, *Tellus*, 50B, 128–150, doi:10.1034/j.1600-0889.1998.t01-1-00002.x.
- Liljequist, G. H., und K. Cihak (1984), *Allgemeine Meteorologie*, Atmospheric and Oceanographic Sciences Library, 3 Aufl., Vieweg & Sohn, Braunschweig, Wiesbaden.
- Meier, A. (1997), Determination of atmospheric trace gas amounts and corresponding natural isotopic ratios by means of ground-based FTIR spectroscopy in the high Arctic, PhD- mathematische-naturwissenschaftliche fakultät, Alfred Wegener Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, Deutschland.
- Mellqvist, J., B. Galle, T. Blumenstock, F. Hase, D. Yashcov, J. Notholt, B. Sen, J.-F. Blavier, G. C. Toon, und M. P. Chipperfield (), Ground-based FTIR observations of chlorine activation and ozone depletion inside the Arctic vortex during the winter of 1999/2000, *J. Geophys. Res.*, 107(D20), doi:10.1029/2001JD001080.
- Melton, J. R., R. Wania, E. L. Hodson, B. Poulter, B. Ringeval, R. Spahni, T. Bohn, C. A. Avis, D. J. Beerling, G. Chen, A. V. Eliseev, S. N. Denisov, P. O. Hopcroft, D. P. Lettenmaier, W. J. Riley, J. S. Singarayer, Z. M. Subin, H. Tian, S. Zürcher, V. Brovkin, P. M. van Bodegom, T. Kleinen, Z. C. Yu, und J. O. Kaplan (2013), Present state of global wetland extent and wetland methane modelling: conclusions from a model inter-comparison project (WETCHIMP), *Biogeosciences*, 10, 753–788, doi:10.5194/bg-10-753-2013.
- Messerschmidt, J., M. C. Geibel, T. Blumenstock, H. Chen, N. M. Deutscher, A. Engel, D. G. Feist, C. Gerbig, M. Gisi, F. Hase, K. Katrynski, O. Kolle, J. V. Lavrič, J. Notholt,

- M. Palm, M. Ramonet, M. Rettinger, M. Schmidt, R. Sussmann, G. C. Toon, F. Truong, T. Warneke, P. O. Wennberg, D. Wunch, und I. Xueref-Remy (2011), Calibration of TCCON column-averaged CO₂: the first aircraft campaign over European TCCON sites, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(21), 10,765–10,777, doi:10.5194/acp-11-10765-2011.
- Mikuteit, S. (2007), Trendbestimmung stratosphärischer Spurengase mit Hilfe bodengebundener FTIR-Messungen, PhD- fakultät für physik, Universität (TH) Karlsruhe.
- Montzka, S. A., M. Krol, E. G. Dlugokencky, B. Hall, P. Jockel, und J. Lelieveld (2011), Small interannual variability of global atmospheric hydroxyl, *Science*, 331, 67–69, doi:10.1126/science.1197640.
- Morino, I., O. Uchino, M. Inoue, Y. Yoshida, T. Yokota, P. O. Wennberg, G. C. Toon, D. Wunch, C. M. Roehl, J. Notholt, T. Warneke, J. Messerschmidt, D. W. T. Griffith, N. M. Deutscher, V. Sherlock, B. Connor, J. Robinson, S. R., und M. Rettinger (2011), Preliminary validation of column-averaged volume mixing ratios of carbon dioxide and methane retrieved from GOSAT short-wavelength infrared spectra, *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 1061–1076, doi:10.5194/amt-4-1061-2011.
- Mäder, J. A., J. Staehelin, T. Peter, D. Brunner, H. E. Rieder, und W. A. Stahel (2010), Evidence for the effectiveness of the Montreal Protocol to protect the ozone layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(24), 12,161–12,171, doi:10.5194/acp-10-12161-2010.
- Nazaries, L., J. C. Murrell, P. Millard, L. Baggs, und B. K. Singh (2013), Methane, microbes and models: fundamental understanding of the soil methane cycle for future predictions, *Environmental Microbiology*, 15(9), 2395–2417, doi:10.1111/1462-2920.12149.
- Newman, P. A., S. R. Kawa, und E. R. Nash (2004), On the size of the Antarctic ozone hole, *Geophys. Res. Lett.*, 31(21), n/a–n/a, doi:10.1029/2004GL020596.
- Newman, P. A., E. R. Nash, S. R. Kawa, S. A. Montzka, und S. M. Schauffler (2006), When will the Antarctic ozone hole recover?, *Geophys. Res. Lett.*, 33(12), n/a–n/a, doi:10.1029/2005GL025232.
- Olivero, J. J., und R. L. Longbothum (1977), Empirical fits to the Voigt line width: A brief review, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 17, 233–236, doi:10.1016/0022-4073(77)90161-3.
- Olsen, S. C., und J. T. Randerson (2004), Differences between surface and column atmospheric CO₂ and implications for carbon cycle research, *J. Geophys. Res.*, 109, doi:10.1029/2003JD003968.

- Patra, P. K., M. Takigawa, G. S. Dutton, K. Uhse, K. Ishijima, B. R. Lintner, K. Miyazaki, und J. W. Elkins (2009), Transport mechanisms for synoptic, seasonal and interannual SF₆ variations and 'age' of air in troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, *9*, 1209–1225, doi:10.5194/acp-9-1209-2009.
- Patra, P. K., S. Houweling, M. Krol, P. Bousquet, D. Bergmann, H. Bian, P. Cameron-Smith, M. P. Chipperfield, K. Corbin, A. Fortems-Cheiney, A. Fraser, E. Gloor, P. Hess, A. Ito, S. R. Kawa, R. M. Law, Z. Loh, S. Maksyutov, L. Meng, P. I. Palmer, R. G. Prinn, M. Rigby, R. Saito, und C. Wilson (2011), TransCom model simulations of CH₄ and related species: linking transport, surface flux and chemical loss with CH₄ variability in the troposphere and lower stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*, 12,813–12,837, doi:10.5194/acp-11-12813-2011.
- Peters, W., A. R. Jacobson, C. Sweeney, A. E. Andrews, T. J. Conway, K. Masarie, J. B. Miller, L. M. P. Bruhwiler, G. Pétron, A. I. Hirsch, D. E. J. Worthy, G. R. van der Werf, J. Randerson, P. O. Wennberg, M. C. Krol, und P. P. Tans (2007), An atmospheric perspective on North American carbon dioxide exchange: Carbon Tracker, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, *104*, 18,925–18,930, doi:10.1073/pnas.0708986104.
- Peters, W., M. C. Krol, G. R. van der Werf, S. Houweling, C. D. Jones, J. Hughes, K. Schaefer, K. A. Masarie, A. R. Jacobson, J. B. Miller, c. H. Cho, M. Ramonet, M. Schmidt, L. Ciattaglia, F. Apadula, D. Heltai, F. Meinhardt, A. G. di Sarra, S. Piacentino, D. Sferlazzo, T. Aalto, J. Hatakka, J. Ström, L. Haszpra, H. A. J. Meijer, S. van der Laan, R. E. M. Neubert, A. Jordan, X. Rodó, J.-A. Morgui, A. T. Vermeulen, E. Popa, K. Rozanski, M. Zimnoch, A. C. Manning, M. Leuenberger, C. Uglietti, A. J. Dolman, P. Ciais, M. Heimann, und P. P. Tans (2010), Seven years of recent European net terrestrial carbon dioxide exchange constrained by atmospheric observations, *Glob. Change Biol.*, *16*, 1317–1337, doi:10.1111/j.1365-2486.2009.02078.x.
- Platt, U., und J. Stutz (2008), *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Ravishankara, A. R., J. S. Daniel, und R. W. Portmann (2009), Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century, *Science*, *326*(5949), 123–125, doi:10.1126/science.1176985.
- Renewable Resource Data Center (2012), Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5, <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
- Reuter, M., H. Bovensmann, M. Buchwitz, J. Burrows, B. Connor, N. Deutscher, D. Griffith, J. Heymann, G. Keppel-Alecks, J. Messerschmidt, J. Notholt, C. Petri, J. Robinson,

- O. Schneising, V. Sherlock, V. Velazco, T. Warneke, P. Wennberg, und D. Wunch (2011), Retrieval of atmospheric CO₂ with enhanced accuracy and precision from SCIAMACHY: Validation with FTS measurements and comparison with model results, *J. Geophys. Res.*, 116, D04,301, doi:10.1029/2010JD015047.
- Rigby, M., R. G. Prinn, P. J. Fraser, P. G. Simmonds, R. L. Langenfelds, J. Huang, D. M. Cunnold, L. P. Steele, P. B. Krummel, R. F. Weiss, S. O'Doherty, P. K. Salameh, H. J. Wang, C. M. Harth, J. Mühle, und L. W. Porter (2008), Renewed growth of atmospheric methane, *Geophys. Res. Lett.*, 35, doi:10.1029/2008GL036037.
- Ringeval, B., N. de Noblet-Ducoudre, P. Ciais, P. Bousquet, C. Prigent, F. Papa, und W. B. Russow (2010), An attempt to quantify the impact of change in wetland extent on methane emissions on the seasonal and interannual time scales, *Global. Biogeochem. Cy.*, 24, doi:10.1029/2008GB003354.
- Rodgers, C. D. (1976), Retrieval of Atmospheric Temperature and Composition from Remote Measurements of Thermal Radiation, *Geophys. Space Phys.*, 14, 609–624, doi:10.1029/RG014i004p00609.
- Rodgers, C. D. (1990), Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurements, *J. Geophys. Res.*, 95, 5587–5595, doi:10.1029/JD095iD05p05587.
- Rodgers, C. D. (2000), *Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice, Series on Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics*, Bd. 2, World Scientific, Singapur.
- Rodgers, C. D., und B. J. Connor (2003), Intercomparison of remote sounding instruments, *J. Geophys. Res.*, 108, 4116, doi:10.1029/2002JD002299.
- Roedel, W. (2000), *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer-Verlag, Heidelberg.
- Rothman, L. S., A. Barbe, D. C. Benner, L. R. Brown, C. Camy-Peyret, M. R. Carleer, K. Chance, C. Clerbaux, V. Dana, V. M. Devi, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, K. W. Jucks, W. J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S. T. Massie, V. Nemtchinov, D. A. Newnham, A. Perrin, C. P. Rinsland, J. Schroeder, K. M. Smith, M. A. H. Smith, K. Tang, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, und K. Yoshino (2003), The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001, *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, 82, 5–44, doi:10.1016/S0022-4073(03)00146-8.
- Rothman, L. S., D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J.-M. Flaud,

- R. R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J.-Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, und G. Wagner (2005), The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, *96*, 139–204, doi:10.1016/j.jqsrt.2004.10.008.
- Rothman, L. S., I. E. Gordon, A. Barbe, Benner, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, und J. P. Champion (2009), The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database, *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, *110*(9–10), 533–572, doi:10.1016/j.jqsrt.2009.02.013.
- Schneider, U., A. Fuchs, A. Meyer-Christopher, und B. Rudolf (2008), Global Precipitation analysis products of the GPCC, *Deutscher Wetterdienst, Offenbach am Main, Deutschland*.
- Schneising, O., M. Buchwitz, J. P. Burrows, H. Bovensmann, P. Bergamaschi, und W. Peters (2009), Three years of greenhouse gas column-averaged dry air mole fractions retrieved from satellite – Part 2: Methane, *Atmos. Chem. Phys.*, *9*(2), 443–465, doi:10.5194/acp-9-443-2009.
- Schneising, O., M. Buchwitz, M. Reuter, J. Heymann, H. Bovensmann, und J. P. Burrows (2011), Long-term analysis of carbon dioxide and methane column-averaged mole fractions retrieved from SCIAMACHY, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*(6), 2863–2880, doi:10.5194/acp-11-2863-2011.
- Senten, C., M. De Mazière, B. Dils, C. Hermans, M. Kruglanski, E. Neefs, F. Scolas, A. C. Vandaele, G. Vanhaelewyn, C. Vigouroux, M. Carleer, P. F. Coheur, S. Fally, B. Barret, J. L. Baray, R. Delmas, J. Leveau, J. M. Metzger, E. Mahieu, C. Boone, K. A. Walker, P. F. Bernath, und K. Strong (2008), Technical Note: New ground-based FTIR measurements at Ile de La Réunion: observations, error analysis, and comparisons with independent data, *Atmos. Chem. Phys.*, *8*(13), 3483–3508, doi:10.5194/acp-8-3483-2008.
- Sepúlveda, E., M. Schneider, F. Hase, O. E. García, A. Gomez-Pelaez, S. Dohe, T. Blumenstock, und J. C. Guerra (2012), Long-term validation of tropospheric column-averaged CH₄ mole fractions obtained by mid-infrared ground-based FTIR spectrometry, *Atmos. Meas. Tech.*, *5*(6), 1425–1441, doi:10.5194/amt-5-1425-2012.
- Shakhova, N., I. Semiletov, A. Salyuk, V. Yusupov, D. Kosmach, und Ö. Gustafsson (2010), Extensive Methane Venting to the Atmosphere from Sediments of the East Siberian Arctic Shelf, *Science*, *327*, 1246–1249, doi:10.1126/science.1182221.

- Simpson, I. J., F. S. Rowland, S. Meinardi, und D. R. Blake (2006), Influence of biomass burning during recent fluctuations in the slow growth of global tropospheric methane, *Geophys. Res. Lett.*, *33*(22), L22,808, doi:10.1029/2006GL027330.
- Spahni, R., J. Chappellaz, T. F. Stocker, L. Loulergue, G. Hausammann, K. Kawamura, J. Flückinger, J. Schwander, D. Reynaud, V. Masson-Delmotte, und J. Jouzel (2005), Atmospheric Methane and Nitrous Oxide of the Late Pleistocene from Antarctic Ice Cores, *Science*, *310*, 1317–1321, doi:10.1126/science.1120132.
- Spahni, R., R. Wania, L. Neef, M. van Weele, I. Pison, P. Bousquet, C. Frankenberg, P. N. Foster, F. Joos, I. C. Prentice, und P. van Velthoven (2011), Constraining global methane emissions and uptake by ecosystems, *Biogeosciences*, *8*, 643–1665, doi:10.5194/bg-8-1643-10-2011.
- Stremme, W. (2006), Bestimmung höhenaufgelöster Trends der Spurengase O₃, N₂O und CH₄ mit Hilfe der solaren Infrarotspektroskopie am Standort Zugspitze, PhD-mathematische-naturwissenschaftliche fakultät, IMK-IFU Institut für atmosphärische Umweltforschung – Universität Augsburg.
- Strong, K., O. Colebatch, S. Conway, P. F. Fogal, D. Griffin, D. B. A. Jones, Z. Mariani, J. Mendonca, M. Semelhago, I. Stanevich, C. Viatte, K. A. Walker, D. Weaver, C. Whalley, R. Lindenmaier, H. Fast, R. Mittermeier, J. R. Drummond, J. Franklin, J. Giroux, und J. C. Lin (2013), Probing Atmospheric Composition over Canada using Ground-based FTIR Spectroscopy, in *Fourier Transform Spectroscopy*, Optical Society of America.
- Sussmann, R., und T. Borsdorff (2007), Technical Note: Interference errors in infrared remote sounding of the atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, *7*(13), 3537–3557, doi:10.5194/acp-7-3537-2007.
- Sussmann, R., und M. Buchwitz (2005), Initial validation of ENVISAT/SCIAMACHY columnar CO by FTIR profile retrievals at the Ground-Truthing Station Zugspitze, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*(6), 1497–1503, doi:10.5194/acp-5-1497-2005.
- Sussmann, R., und K. Schäfer (1997), Infrared spectroscopy of tropospheric trace gases: combined analysis of horizontal and vertical column abundances, *Appl. Opt.*, *36*, 735–741, doi:10.1364/AO.36.000735.
- Sussmann, R., W. Stremme, M. Buchwitz, und R. de Beek (2005a), Validation of ENVISAT/SCIAMACHY columnar methane by solar FTIR spectrometry at the Ground-Truthing Station Zugspitze, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*(9), 2419–2429, doi:10.5194/acp-5-2419-2005.

- Sussmann, R., W. Stremme, J. P. Burrows, A. Richter, W. Seiler, und M. Rettinger (2005b), Stratospheric and tropospheric NO₂ variability on the diurnal and annual scale: a combined retrieval from ENVISAT/SCIAMACHY and solar FTIR at the Permanent Ground-Truthing Facility Zugspitze/Garmisch, *Atmos. Chem. Phys.*, 5(10), 2657–2677, doi:10.5194/acp-5-2657-2005.
- Sussmann, R., T. Borsdorff, M. Rettinger, C. Camy-Peyret, P. Demoulin, P. Duchatelet, E. Mahieu, und C. Servais (2009), Technical Note: Harmonized retrieval of column-integrated atmospheric water vapor from the FTIR network: first examples for long-term records and station trends, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(22), 8987–8999, doi:10.5194/acp-9-8987-2009.
- Sussmann, R., F. Forster, M. Rettinger, und P. Bousquet (2012), Renewed methane increase for five years (2007–2011) observed by solar FTIR spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(11), 4885–4891, doi:10.5194/acp-12-4885-2012.
- Sussmann, R., A. Ostler, F. Forster, M. Rettinger, N. M. Deutscher, D. W. T. Griffith, J. W. Hannigan, N. Jones, und P. K. Patra (2013), First intercalibration of column-averaged methane from the Total Carbon Column Observing Network and the Network Climate for the Detection of Atmospheric Composition Change, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 397–418, doi:10.5194/amt-6-397-2013.
- Tarconai, C., J. G. Canadell, E. A. G. Schuur, P. Kuhry, G. Mazhitova, und S. Zimov (2009), Soil organic carbon pools in the northern circumpolar permafrost, *Global Biochem. Cy.*, S. GB2023, doi:10.1029/2008GB003327.
- Tikhonov, A. (1963), On the solution of incorrectly stated problems and a method of regularization, *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, 151, 501–504.
- Toon, G. C., J.-F. Blavier, B. Sen, J. J. Margitan, C. R. Webster, R. D. May, D. W. Fahey, R. Gao, L. Del Negro, M. Proffitt, J. Elkins, P. A. Romashkin, D. F. Hurst, S. Ottmans, E. Atlas, S. Schauffler, F. Flocke, T. P. Bul, R. M. Stimpfle, G. P. Bonne, P. B. Voss, und R. C. Cohen (1999), Comparison of MkIV balloon and ER-2 aircraft profiles of atmospheric trace gases, *J. Geophys. Res.*, 104, 26,779–26,790.
- United Nations Framework Convention on Climate Change (1997), Kyoto Protocol, <http://www.unfccc.int>.
- van der Werf, G. R., J. T. Randerson, L. Giglio, G. J. Collatz, M. Mu, P. S. Kasibhatla, D. C. Morton, R. S. DeFries, Y. Jin, und T. T. van Leeuwen (2010), Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009), *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11,707–11,735, doi:10.5194/acp-10-11707-2010.

- Vigouroux, C., T. Stavrakou, C. Whaley, B. Dils, V. Dufлот, C. Hermans, N. Kumps, J.-M. Metzger, F. Scolas, G. Vanhaelewyn, J.-F. Muller, D. B. A. Jones, Q. Li, und M. De Mazière (2012), FTIR time-series of biomass burning products (HCN, C₂H₆, C₂H₂, CH₃OH, and HCOOH) at Reunion Island (21° S, 55° E) and comparisons with model data, *Atmos. Chem. Phys.*, *12*(21), 10,367–10,385, doi:10.5194/acp-12-10367-2012.
- Vogelmann, H., R. Sussmann, T. Trickl, und T. Borsdorff (2011), Intercomparison of atmospheric water vapor soundings from the differential absorption lidar (DIAL) and the solar FTIR system on Mt. Zugspitze, *Atmos. Meas. Tech.*, *4*, 835–841, doi:10.5194/amt-4-835-2011.
- von Clarmann, T., und G. Echle (1998), Selection of Optimized Microwindows for Atmospheric Spectroscopy, *Appl. Opt.*, *37*, doi:10.1364/AO.37.007661.
- Voulgarakis, A., V. Naik, J.-F. Lamarque, D. T. Shindell, P. J. Young, M. J. Prather, O. Wild, R. D. Field, D. Bergmann, P. Cameron-Smith, I. Coinni, W. J. Collins, S. B. Dalsoren, R. M. Doherty, V. Eyring, G. Faluvegi, G. A. Folberth, L. W. Horowitz, B. Josse, I. A. MacKenzie, R. Nagashima, D. A. Plummer, M. Righi, S. T. Rumbold, D. S. Stevenson, D. T. Shindell, K. Sudo, S. Szopa, und G. Zeng (2013), Analysis of present day and future OH and methane lifetime in the ACCMIP simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, *13*(5), 2563–2587, doi:10.5194/acp-13-2563-2013.
- Walter, B. P., M. Heimann, und E. Matthews (2001), Modeling Modern Methane Emissions from natural wetlands 2: Interannual variations 1982–1993, *J. Geophys. Res.*, *106*, 34,207–34,219, doi:doi:10.1029/2001JD900164.
- Warneke, T., J. Meirink, P. Bergamaschi, J.-U. Grooß, J. Notholt, G. C. Toon, V. Velazco, A. P. H. Goede, und O. Schrems (2006), Seasonal and latitudinal variation of atmospheric methane: A ground-based and ship-borne solar IR spectroscopic study, *Geophys. Res. Lett.*, *33*, doi:10.1029/2006GL025874.
- Washenfelder, R. A., P. O. Wennberg, und G. C. Toon (2003), Tropospheric methane retrieved from ground-based near-IR solar absorption spectra, *Geophys. Res. Lett.*, *30*, 2226–2230, doi:10.1029/2003GL017969.
- Wedler, G. (2004), *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5 Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.
- WMO (2007), *Scientific Assessment of Ozone Depletion:2006, Global Ozone Research and Monitoring Project*, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.
- Worton, D. R., W. T. Sturges, C. E. Reeves, C. E. Newland, S. A. Penkett, E. A. Atlas, V. Stroud, K. Johnson, N. Schmidbauer, S. Solberg, J. Schwander, und J.-M. Barnola

- (2012), Evidence from firm air for recent decreases in non-methane hydrocarbons and a 20th century increase in nitrogen oxides in the northern hemisphere, *Atmos. Environ.*, *54*, 592–602.
- Wunch, D., P. Wennberg, G. Toon, G. Keppel-Aleks, and Y. Yavin (2009), Emissions of greenhouse gases from a North American megacity, *Geophys. Res. Lett.*, *36*, L15,810, doi:10.1029/2009GL039825.
- Wunch, D., G. C. Toon, P. O. Wennberg, S. C. Wofsy, B. B. Stephens, M. L. Fischer, O. Uchino, J. B. Abshire, P. Bernath, S. C. Biraud, J.-F. L. Blavier, C. Boone, K. P. Bowman, E. V. Browell, T. Campos, B. J. Connor, B. C. Daube, N. M. Deutscher, M. Diao, J. W. Elkins, C. Gerbig, E. Gottlieb, D. W. T. Griffith, D. F. Hurst, R. Jiménez, G. Keppel-Aleks, E. A. Kort, R. Macatangay, T. Machida, H. Matsueda, F. Moore, I. Morino, S. Park, J. Robinson, C. M. Roehl, Y. Sawa, V. Sherlock, C. Sweeney, T. Tanaka, and M. A. Zondlo (2010), Calibration of the Total Carbon Column Observing Network using aircraft profile data, *Atmos. Meas. Tech.*, *3*(5), 1351–1362, doi:10.5194/amt-3-1351-2010.
- Wunch, D., G. C. Toon, J.-F. L. Blavier, R. A. Washenfelder, J. Notholt, B. J. Connor, D. W. T. Griffith, V. Sherlock, and P. O. Wennberg (2011), The Total Carbon Column Observing Network, *Philos. T. Roy. Soc. A*, *369*, 2087–2112, doi:10.1098/rsta.2010.0240.
- Zander, R., E. Mahieu, P. Demoulin, P. Duchatelet, G. Roland, C. Servais, M. de Mazière, S. Reimann, and C. P. Rinsland (2008), Our changing atmosphere: Evidence based on long-term infrared solar observations at the Jungfraujoch since 1950, *Sci. Total Environ.*, *391*, 184–195, doi:10.1016/j.scitotenv.2007.10.018.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	Schichtung der Atmosphäre	8
2.2	Der Strahlengang durch die Atmosphäre	12
2.3	Zur Berechnung des Sonnenzenitwinkels	12
2.4	Die spektrale Bestrahlungsstärke des Sonnenspektrums	13
2.5	Der schematische Aufbau eines FTIR-Spektrometers	15
2.6	Vertikale Profile der Spurengase in der Erdatmosphäre	21
2.7	Rotations-Schwingungsenergieniveaus	26
2.8	Valenz-(Normal)-Schwingungen eines dreiatomigen, linearen Moleküls	28
2.9	Die Normalmoden von Methan	30
2.10	Zur Verbreiterung von Absorptionslinien	33
3.1	Geographische Lagen der FTIR-Stationen	39
3.2	Die UFTIR-Microwindows und ihre Interferenzgase	46
3.3	Residuen verschiedener HITRAN-Versionen	47
3.4	Ursprüngliche Apriori-Profile für die verschiedenen FTIR-Stationen	49
3.5	Harmonisierte Apriori-Profile für die verschiedenen FTIR-Stationen	49
3.6	Residuen durch verschiedene Apriori-Profile	50
3.7	Optimierung der Regularisierungsstärke am Standort Jungfraujoch	51
3.8	Der Einfluss des atmosphärischen Wasserdampfes an feuchten Standorten	52
3.9	Integrierter Wasserdampf aus FTIR im Vergleich zu NCEP	54
3.10	Neues Qualitätskriterium	55
3.11	Zur Methode der Höhenkorrektur	57
3.12	Validierungsplots	58
3.13	Validierungsplots	59
3.14	Biase zwischen FTIR und IMAP-DOAS v49 für das Jahr 2003	61
3.15	Biase zwischen FTIR und IMAP-DOAS v49 für das Jahr 2004	61
3.16	Biase zwischen FTIR und WFM-DOAS v1.0 für das Jahr 2003	62
3.17	Biase zwischen FTIR und WFM-DOAS v1.0 für das Jahr 2003	62
3.18	Die Jahresgänge an den Standorten Zugspitze und Garmisch	63

4.1	Zur Einstellung der Regularisierungsstärke α	67
4.2	Spektrale Beiträge relevanter Gase	68
4.3	Spektrale Residuen	70
4.4	Schema der Qualitätskontrolle	72
4.5	Schema der Qualitätskontrolle	72
4.6	Quotientenplots Garmisch	74
4.7	HIT08 MW(12345) vs. HIT00 MW(135) - Saisonalität in Garmisch	79
4.8	HIT08 MW(12345) vs. HIT00 MW(135) für Wollongong, Garmisch, Zugspitze	80
4.9	Quotientenplots HIT08 MW(1234)/HIT00 MW(135)	83
4.10	Saisonalität von XCH ₄ - Vergleich FTIR und SCIAMACHY	86
5.1	Saisonalitätsbereinigte Trends	89
6.1	Monatsgemittelte Zeitserien (MIR, NIR) vor der Korrektur - Garmisch	99
6.2	Monatsgemittelte Zeitserien (MIR, NIR) nach der Korrektur - Garmisch	99
A.1	Validierungsplots für Bremen	129
A.2	Validierungsplots für Garmisch	130
A.3	Validierungsplots für Harestua	130
A.4	Validierungsplots für Izaña	131
A.5	Validierungsplots für Jungfraujoch	132
A.6	Validierungsplots für Kiruna	133
A.7	Validierungsplots für Spitzbergen	134
A.8	Validierungsplots für St. Denis	134
A.9	Validierungsplots für Thule	135
A.10	Validierungsplots für Toronto	136
A.11	Validierungsplots für Wollongong	137
A.12	Validierungsplots für Zugspitze	138

TABELLENVERZEICHNIS

3.1	An der Harmonisierung beteiligte Stationen	38
3.2	Die fünf Microwindows aus dem UFTIR-Projekt	45
4.1	An der Optimierung beteiligte Stationen	69
4.2	Die fünf UFTIR-Microwindows	69
4.3	Einfluss des Weglassens einzelner Microwindows	76
4.4	Einfluss des Weglassens einzelner Microwindows	77
4.5	Parameter zur Beschreibung der Saisonalität von säulengemitteltem Methan	85
5.1	Trends der FTIR- und der SCIAMACHY-Messungen	90
6.1	Eigenschaften der Auswertungen im nahen und im mittleren Infrarotbereich	96
6.2	Trendbestimmung im nahen und im mittleren Infrarotbereich	100
A.1	Statistik der Zugspitze-FTIR-Messungen im Vergleich mit SCIAMACHY	139
A.2	Statistik der Garmisch-FTIR-Messungen im Vergleich mit SCIAMACHY	140
A.3	Statistik der Jungfrauoch-FTIR-Messungen im Vergleich mit SCIAMACHY	140
A.4	Statistik der Wollongong-FTIR-Messungen im Vergleich mit SCIAMACHY	141
A.5	Statistik der Spitzbergen-FTIR-Messungen im Vergleich mit SCIAMACHY	142
A.6	Statistik der Bremen-FTIR-Messungen im Vergleich mit SCIAMACHY	143
A.7	Statistik der Toronto-FTIR-Messungen im Vergleich mit SCIAMACHY	144
A.8	Statistik der Thule-FTIR-Messungen im Vergleich mit SCIAMACHY	145
A.9	Statistik der Kiruna-FTIR-Messungen im Vergleich mit SCIAMACHY	146
A.10	Statistik der Izaña-FTIR-Messungen im Vergleich mit SCIAMACHY	147
A.11	Statistik der Harestua-FTIR-Messungen im Vergleich mit SCIAMACHY	148
A.12	Statistik der St. Denis-FTIR-Messungen im Vergleich mit SCIAMACHY	148
A.13	Mittlere Biase von IMAP-DOAS v49 2003	149
A.14	Mittlere Biase von IMAP-DOAS v49 2004	149
A.15	Mittlere Biase von WFM-DOAS v1.0 2003	150
A.16	Mittlere Biase von WFM-DOAS v1.0 2004	150

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ACTM	AGCM-based Chemistry Transport Model
AERI	Atmospheric Emitted Radiance Interferometer
AGCM	Atmospheric General Circulation Model
AEMET	Agencia Estatal de Meteorologia
BIRA	Belgisch Instituut voor Ruimte-Aeronomie
CCSR	Center for Climate System Research
dofs	Degrees of Freedom for Signal
DWD	Deutscher Wetterdienst
DOAS	Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
EDGAR	Emission Database for Global Atmospheric Research
ENVISAT	Environmental Satellite
EU	Europäische Union
ESA	European Space Agency
EPA	United States Environmental Protection Agency
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
FRCGC	Frontier Research Center for Global Change
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot

FTS	Fourier-Transform-Spektrometer
GIRPAS	Groupe Infrarouge de Physique Atmosphérique et Solaire
GPS	Global Positioning System
GRACE	Gravity Recovery and Climate Experiment
GMT	Greenwich Mean Time
GOSAT	Greenhouse Gases Observing Satellite
HITRAN	High-Temperature Spectroscopic Absorption Parameters
HITRAN2000	High-Temperature Spectroscopic Absorption Parameters Version 2000
HITRAN2004	High-Temperature Spectroscopic Absorption Parameters Version 2004
HITRAN2008	High-Temperature Spectroscopic Absorption Parameters Version 2008
HYMN	Hydrogen, Methane and Nitrous Gas
IFS120HR	IFS120 Series High Resolution FTIR Spectrometer
IFS120M	IFS120 Mobile FTIR Spectrometer
IFS125HR	IFS125 Series High Resolution FTIR Spectrometer
ILS	Instrumental Line Shape
IMAP-DOAS	Iterative maximum a posteriori - Differential Optical Absorption Spectroscopy
IMK-IFU	Institut für Meteorologie und Klimaforschung - Atmospheric Environmental Research, http://imk-ifu.fzk.de/113.php
IMK-ASF	Institut für Meteorologie und Klimaforschung
IR	Infrarot
IRF	Institutet för rymdfysik
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LIDAR	Light Detection and Ranging
LPJ	Lund-Potsdam-Jena
MIR	Mittlerer Infraroter Spektralbereich

NCAR	The National Center for Atmospheric Research
NCEP	National Center for Environmental Prediction
NDACC	Network for the Detection of Atmospheric Composition Change, http://www.ndacc.org
NIES	National Institute for Environmental Studies
NIR	Naher Infraroter Spektralbereich
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
nm	Nanometer
OPD	Optical Path Difference
ORCHIDEE	Organizing Carbon and Hydrology in Dynamic Ecosystems
ppb	Parts per Billion, Teile pro Milliarde
ppm	Parts per Million, Teile pro Million
rms	Root Mean Square
SCIAMACHY	Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography
SRON	Netherlands Institute for Space Research, bis 2004: Stichting Ruimte Onderzoek Nederland
SZA	Solar Zenith Angle
TCCON	Total Carbon Change Observing Network
TAO	Toronto Atmospheric Observatory
UV	Ultraviolett
UFTIR	Upper Free Troposphere observations from a European ground-based FTIR network
VMR	Volume Mixing Ratio
WACCM	Whole-Atmosphere Community Climate Model
WFM-DOAS	Weighting Function Modified Differential Optical Absorption Spectroscopy

WhyMe Wetland Hydrology and Methane

WMO World Meteorological Organization

ERGÄNZUNGEN ZU KAPITEL 3

A.1 Validierungsplots

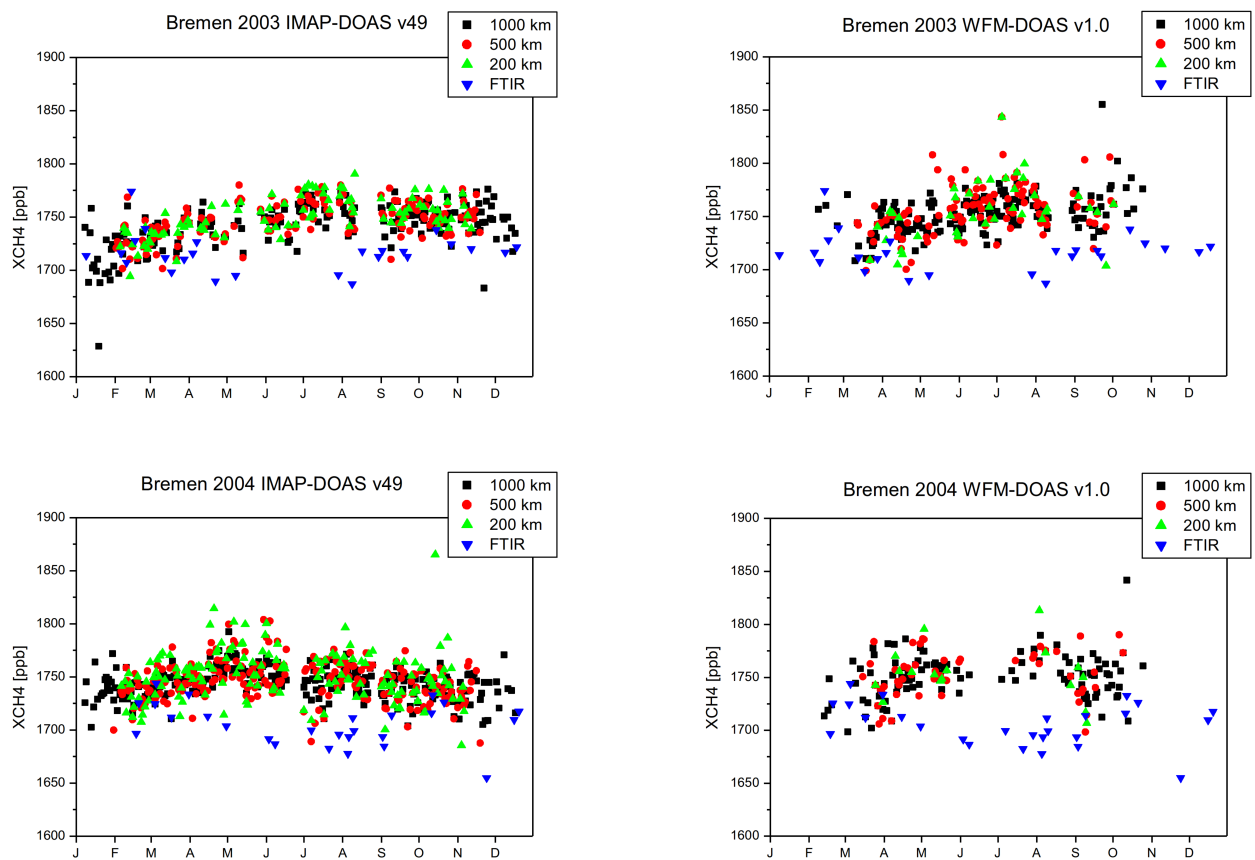


Abbildung A.1: Die Tagesmittelwerte der FTIR-Station Bremen im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der SCIAMACHY-Pixel innerhalb der verschiedenen Auswahlradien um die betreffende Station.

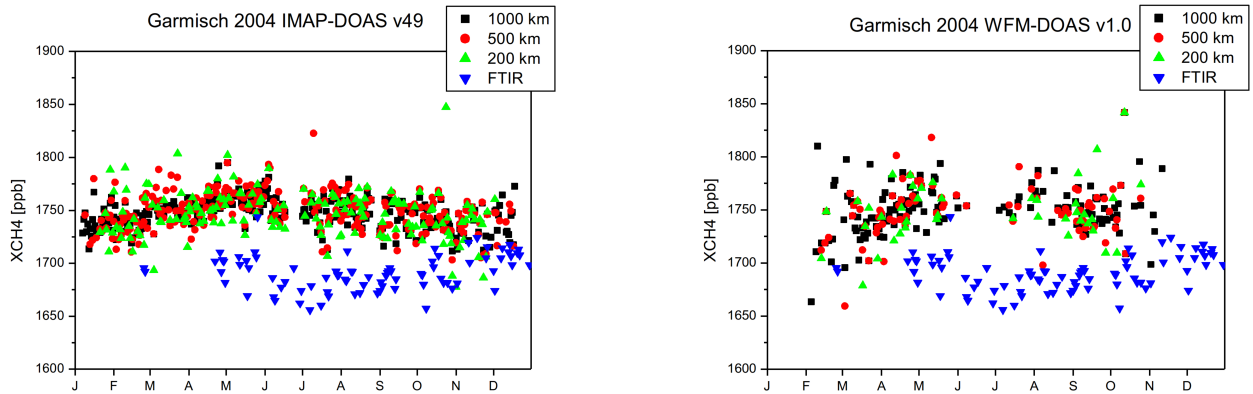


Abbildung A.2: Die Tagesmittelwerte der FTIR-Station Garmisch im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der SCIAMACHY-Pixel innerhalb der verschiedenen Auswahlradien um die betreffende Station.

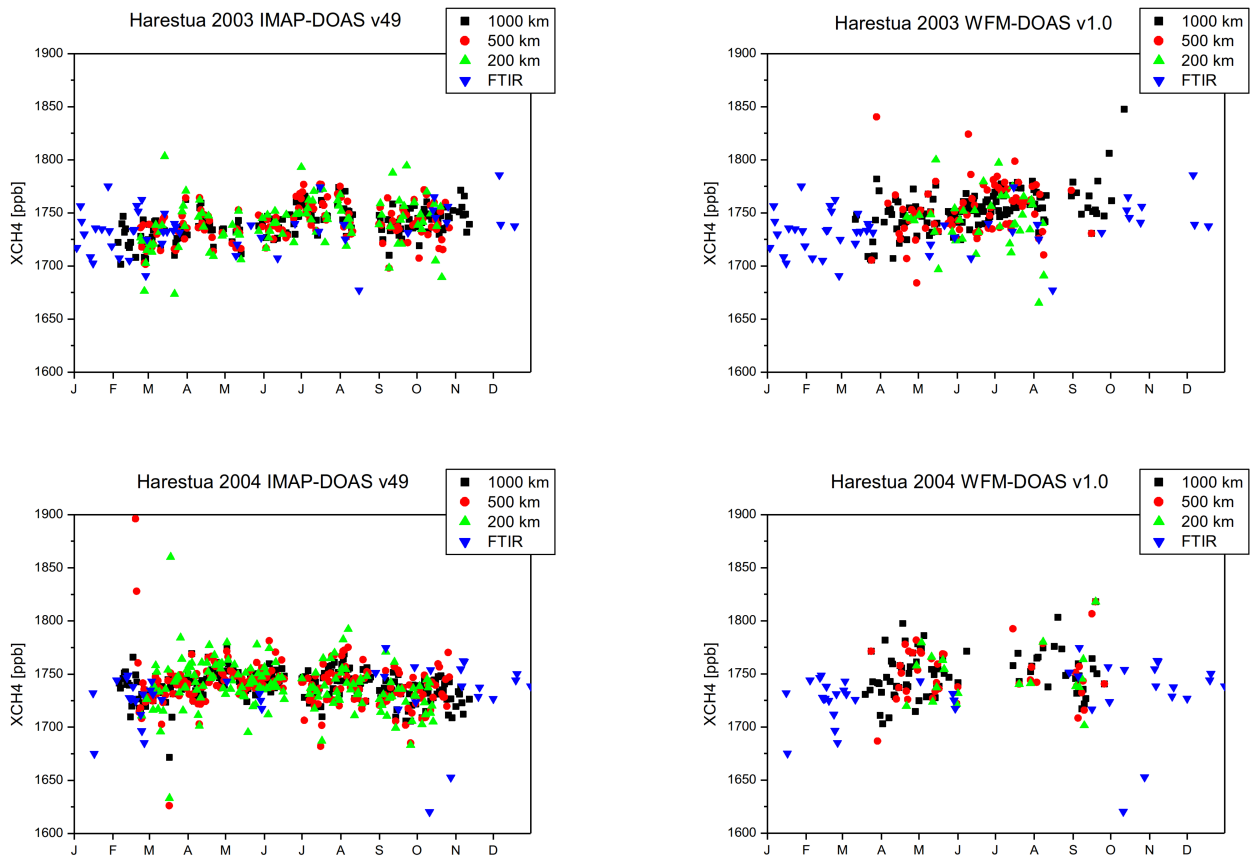


Abbildung A.3: Die Tagesmittelwerte der FTIR-Station Harestua im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der SCIAMACHY-Pixel innerhalb der verschiedenen Auswahlradien um die betreffende Station.

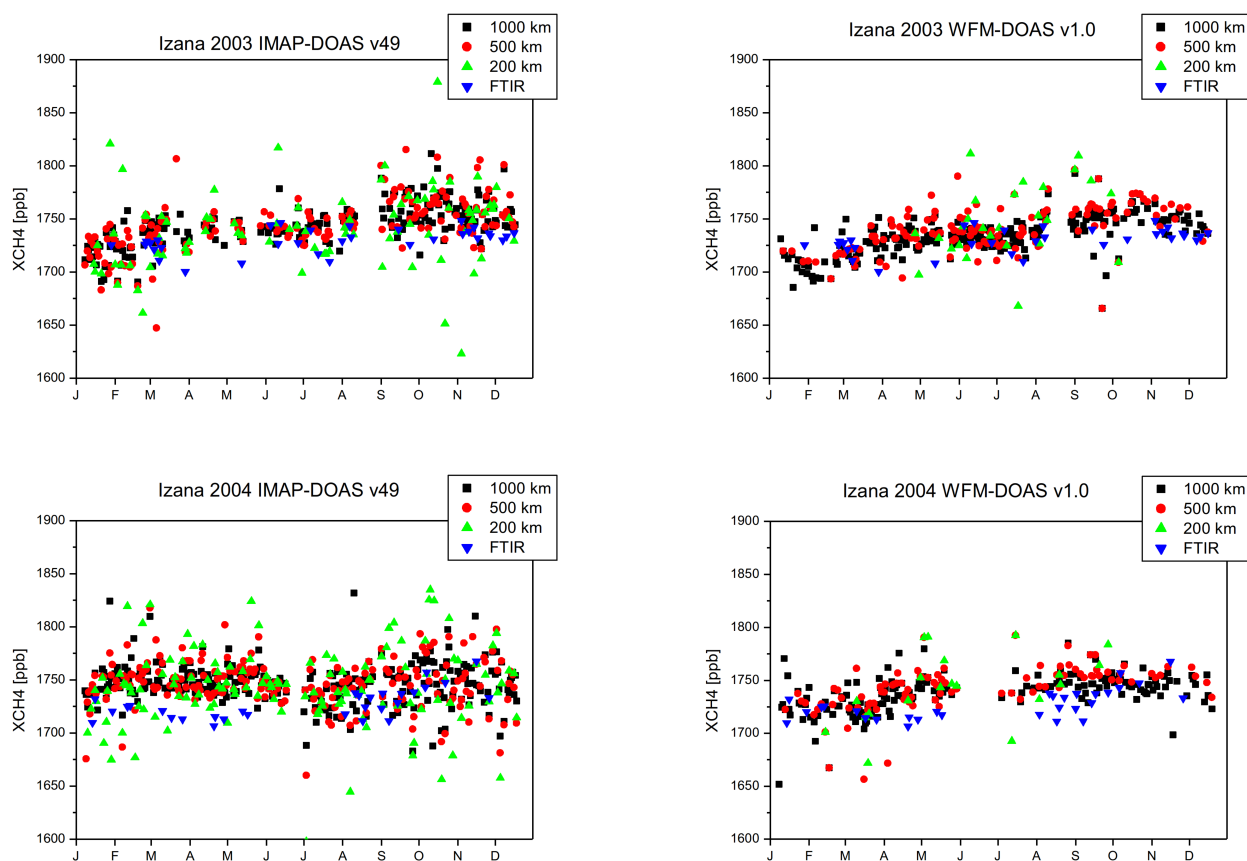


Abbildung A.4: Die Tagesmittelwerte der FTIR-Station Izaña im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der SCIAMACHY-Pixel innerhalb der verschiedenen Auswahlradien um die betreffende Station.

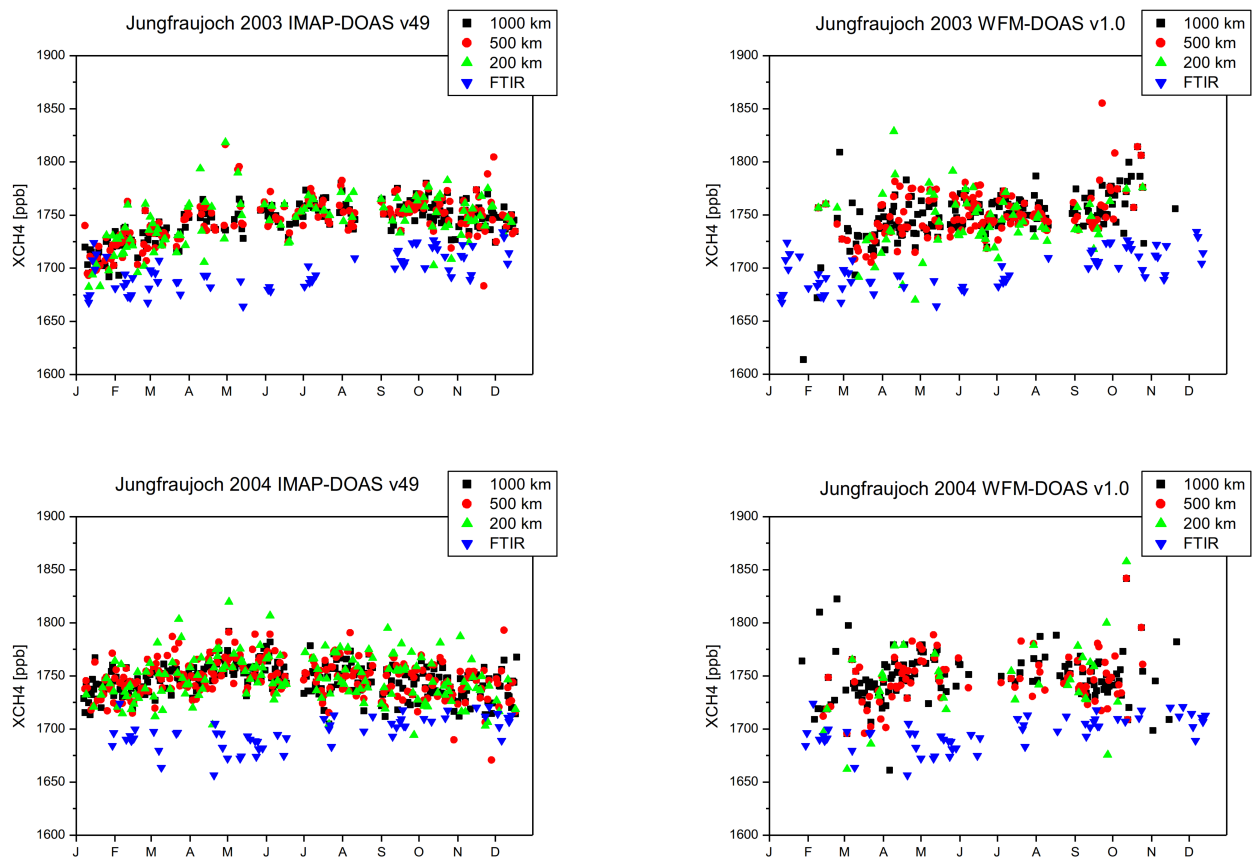


Abbildung A.5: Die Tagesmittelwerte der FTIR-Station Jungfraujoch im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der SCIAMACHY-Pixel innerhalb der verschiedenen Auswahlradien um die betreffende Station.

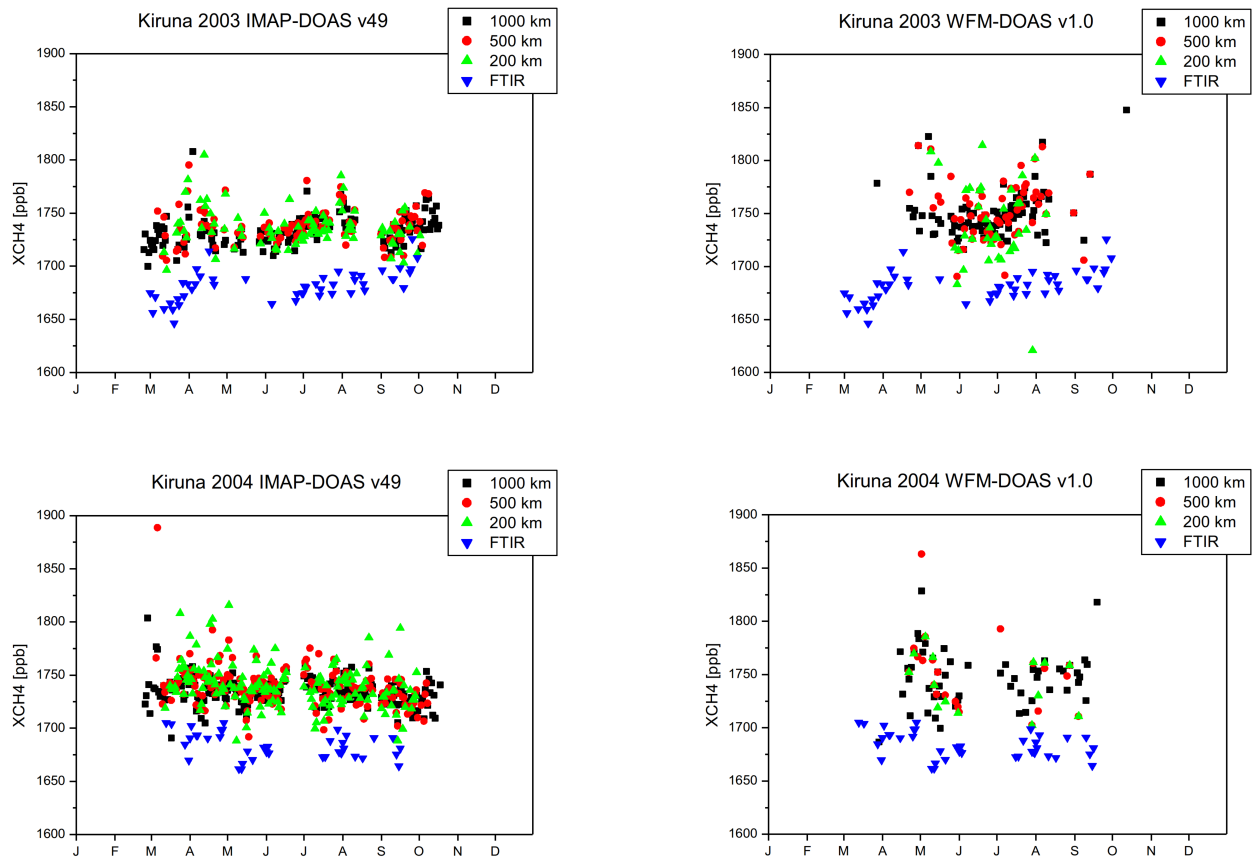


Abbildung A.6: Die Tagesmittelwerte der FTIR-Station Kiruna im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der SCIAMACHY-Pixel innerhalb der verschiedenen Auswahlradien um die betreffende Station.

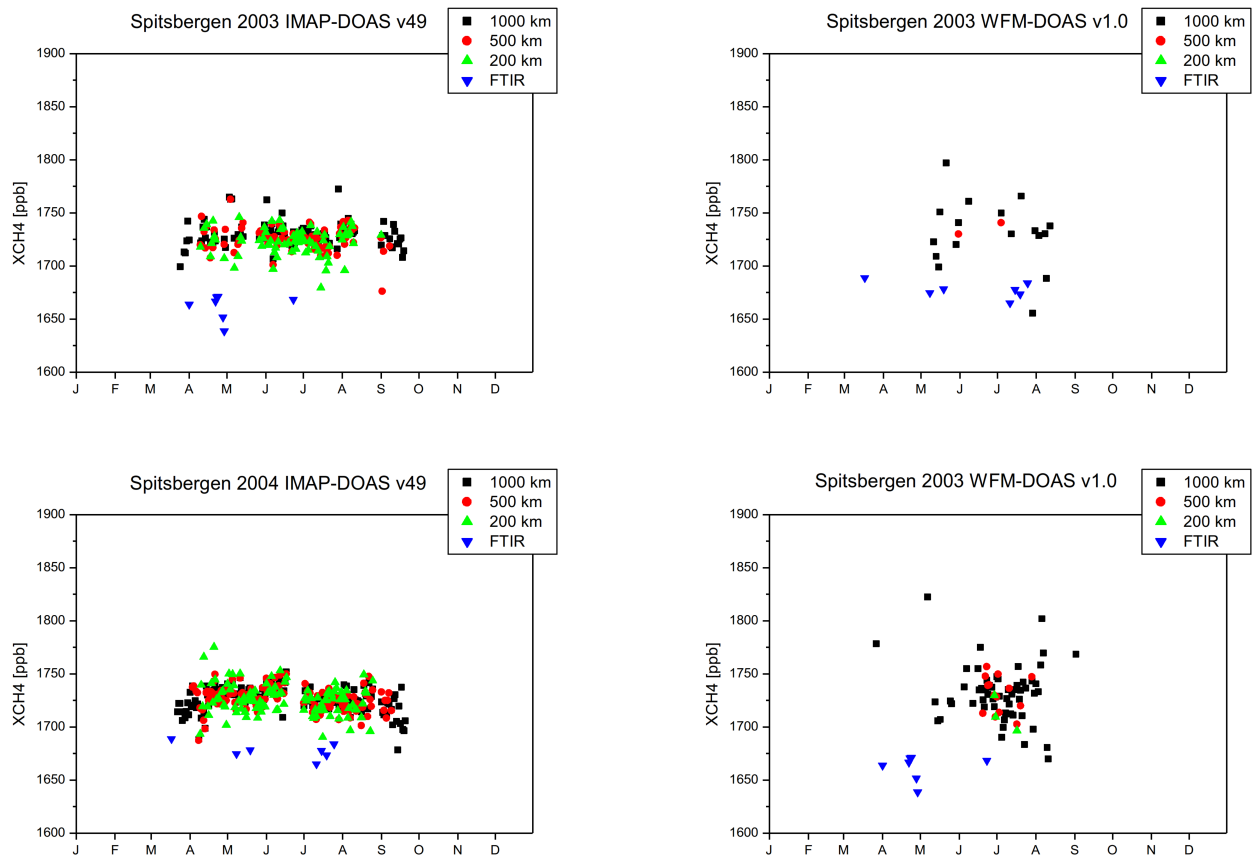


Abbildung A.7: Die Tagesmittelwerte der FTIR-Station Spitzbergen im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der SCIAMACHY-Pixel innerhalb der verschiedenen Auswahlradien um die betreffende Station.

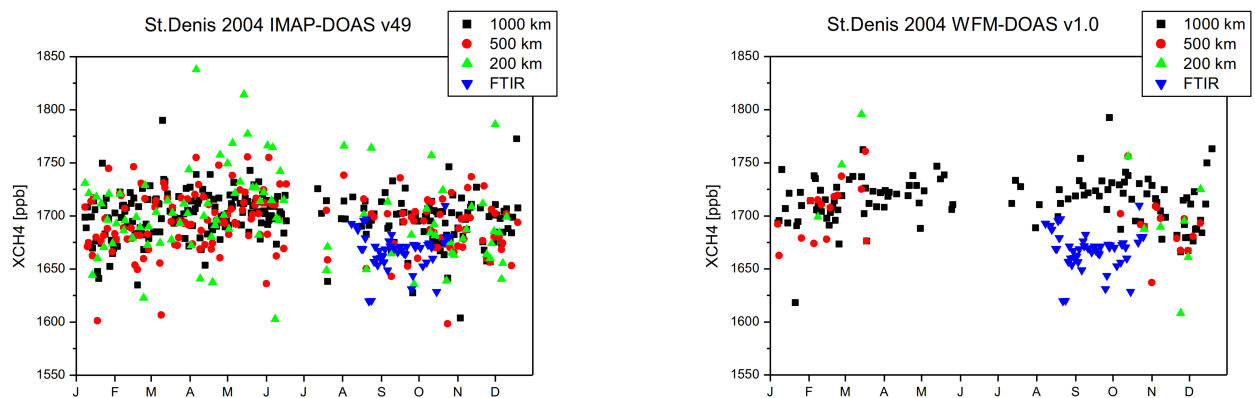


Abbildung A.8: Die Tagesmittelwerte der FTIR-Station St. Denis im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der SCIAMACHY-Pixel innerhalb der verschiedenen Auswahlradien um die betreffende Station.

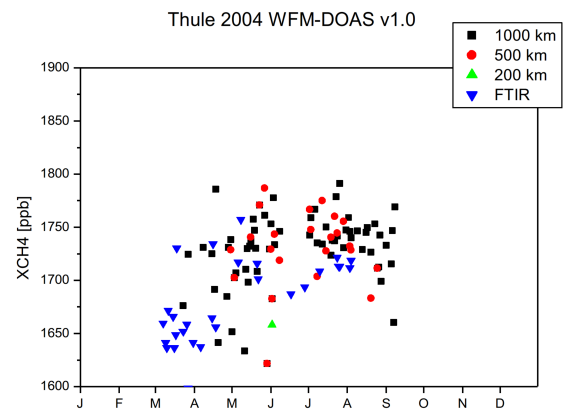
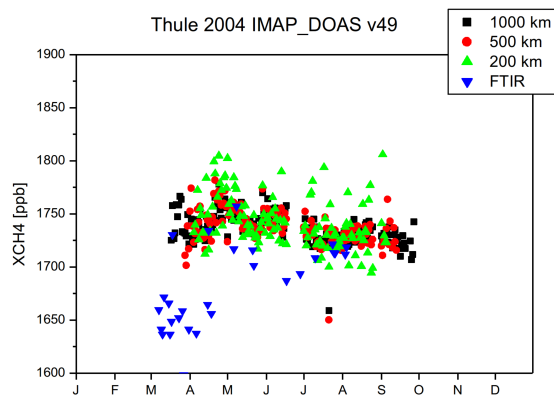
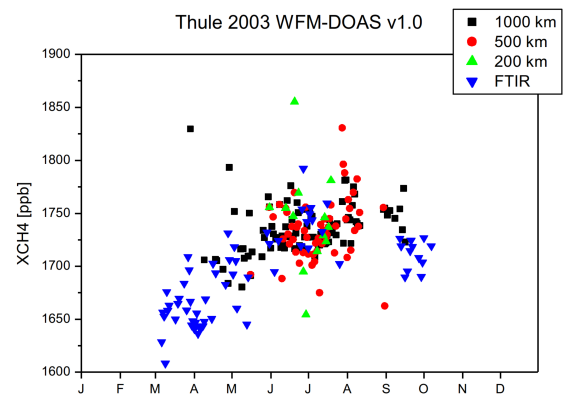
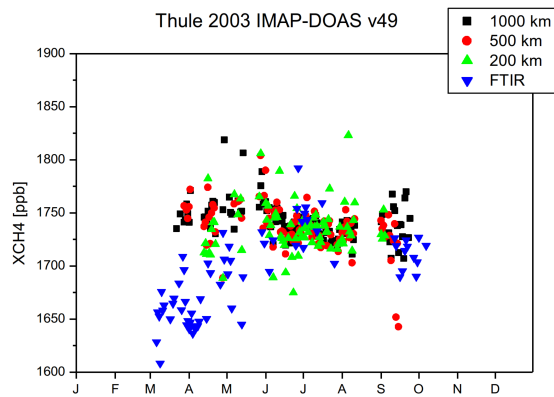


Abbildung A.9: Die Tagesmittelwerte der FTIR-Station Thule im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der SCIAMACHY-Pixel innerhalb der verschiedenen Auswahlradien um die betreffende Station.

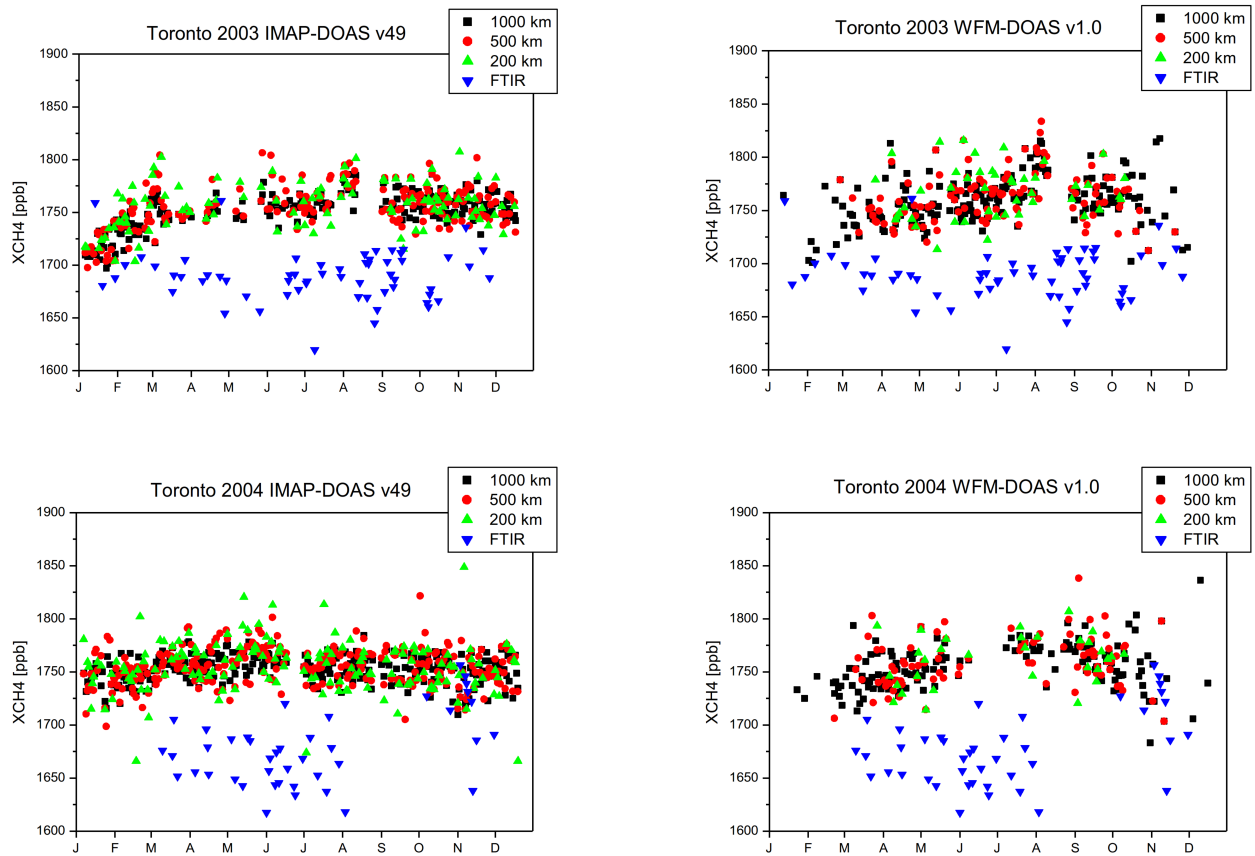


Abbildung A.10: Die Tagesmittelwerte der FTIR-Station Toronto im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der SCIAMACHY-Pixel innerhalb der verschiedenen Auswahlradien um die betreffende Station.

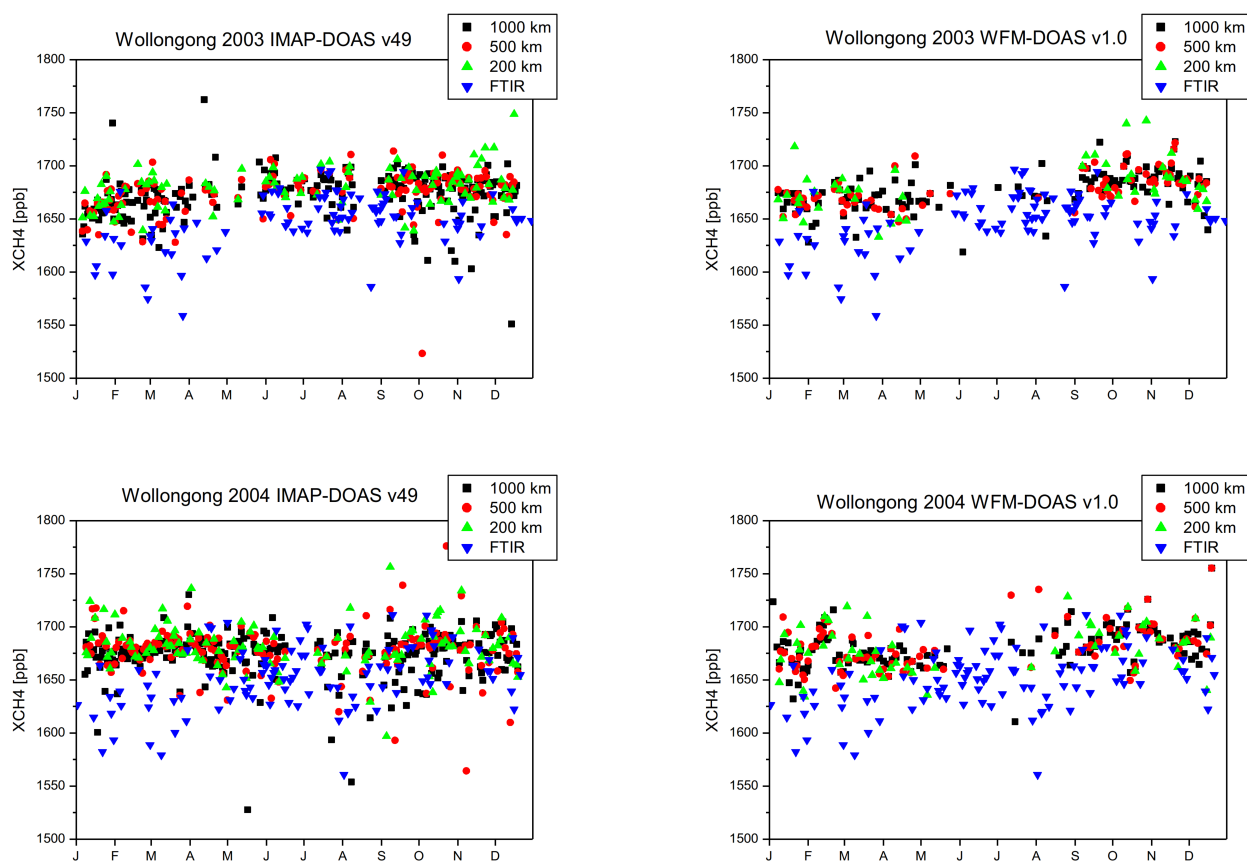


Abbildung A.11: Die Tagesmittelwerte der FTIR-Station Wollongong im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der SCIAMACHY-Pixel innerhalb der verschiedenen Auswahlradien um die betreffende Station.

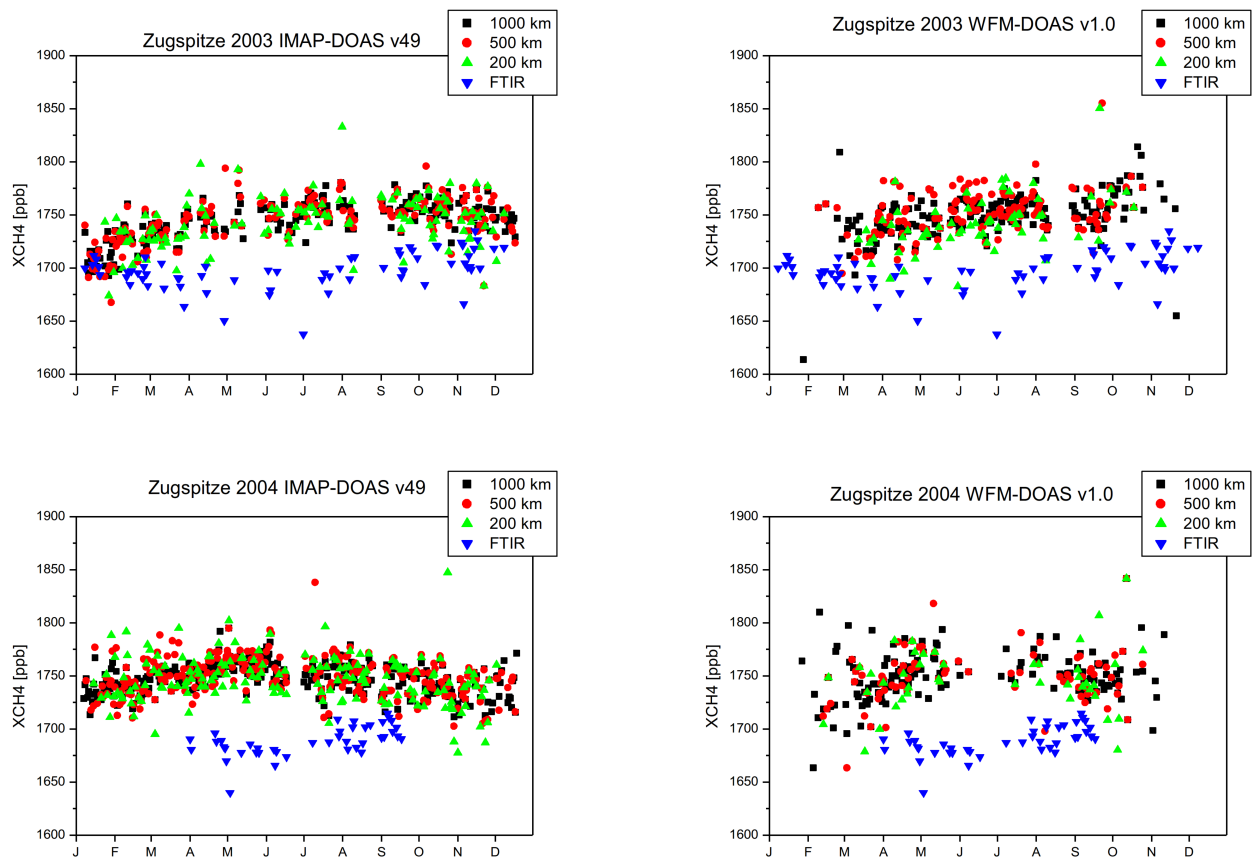


Abbildung A.12: Die Tagesmittelwerte der FTIR-Station Zugspitze im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der SCIAMACHY-Pixel innerhalb der verschiedenen Auswahlradien um die betreffende Station.

A.2 Vergleich der Präzisionen

Tabelle A.1: Statistik der FTIR- und SCIAMACHY-Messungen aus Abbildung A.12. Mit $AV_i(n_i)$ ist mittlere tägliche Zahl an FTIR-Messungen bzw. SCIAMACHY-Pixeln innerhalb der verschiedenen Auswahlradien gekennzeichnet. $AV_i(\sigma_i)$ bezeichnet die mittlere Standardabweichung der FTIR-Einzelmessungen bzw. der SCIAMACHY-Pixel. $AV_i(\sigma_i / \sqrt{n_i})$ gibt die mittlere Standardabweichung der Tagesmittelwertes wieder. In der vierten Spalte steht die mittlere Abweichung der Tageswerte in Bezug auf den saisonalen Zyklus (polynomischer Fit an die Tagesmittelwerte).

Zugspitze 2003 (dofs=2.2)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i / \sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	5.29 <729>		0.56		0.26		0.77	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	13.47	7.71	1.62	1.45	0.48	0.59	1.17	1.33
SCIA 500 km	57.38	23.39	1.80	1.55	0.33	0.42	0.76	1.11
SCIA 1000 km	147.22	56.40	1.71	1.60	0.13	0.34	0.57	1.09
Zugspitze 2004 (dofs=1.81)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i / \sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	4.08 <264>		0.56		0.36		0.68	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	20.65	6.11	1.79	1.80	0.54	0.79	1.25	1.66
SCIA 500 km	76.15	15.70	1.63	1.64	0.25	0.54	0.86	1.30
SCIA 1000 km	248.12	31.94	1.87	1.59	0.14	0.42	0.68	1.25

Tabelle A.2: Statistik der FTIR- und SCIAMACHY-Messungen aus Abbildung A.2. Wie Tabelle A.1.

Garmisch 2004 (dofs=1.96)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	5.89 <498>		0.57		0.26		0.80	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	20.65	6.04	1.79	1.83	0.54	0.82	1.25	1.52
SCIA 500 km	76.15	15.61	1.63	1.62	0.25	0.52	0.86	1.33
SCIA 1000 km	248.12	32.42	1.87	1.58	0.14	0.42	0.68	1.24

Tabelle A.3: Statistik der FTIR- und SCIAMACHY-Messungen aus Abbildung A.5. Wie Tabelle A.1.

Jungfraujoch 2003 (dofs=2.08)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	3.58 <413>		0.34		0.17		0.72	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	17.47	9.35	1.69	1.63	0.51	0.58	1.06	1.48
SCIA 500 km	58.36	25.49	1.64	1.56	0.28	0.43	0.79	1.06
SCIA 1000 km	161.69	52.23	1.82	1.57	0.17	0.33	0.59	1.03

Jungfraujoch 2004 (dofs=2.06)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	3.34 <289>		0.31		0.16		0.63	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	22.65	7.18	1.67	1.75	0.46	0.70	1.14	1.85
SCIA 500 km	78.24	15.38	1.71	1.64	0.29	0.56	0.89	1.22
SCIA 1000 km	236.64	30.22	1.90	1.56	0.15	0.40	0.70	1.28

Tabelle A.4: Statistik der FTIR- und SCIAMACHY-Messungen aus Abbildung A.11. Wie Tabelle A.1.

Wollongong 2003 (dofs=2.23)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	1.92 <319>		1.01		0.58		1.37	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	15.21	6.59	1.70	1.18	0.54	0.50	1.08	1.12
SCIA 500 km	61.69	37.73	2.01	1.41	0.49	0.35	1.46	0.79
SCIA 1000 km	152.06	95.41	2.01	1.39	0.32	0.31	1.16	0.86
Wollongong 2004 (dofs=2.24)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	2.43 <341>		1.81		1.04		1.44	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	22.51	7.29	1.95	1.29	0.55	0.53	1.25	1.25
SCIA 500 km	89.79	31.97	2.05	1.33	0.40	0.35	1.60	1.09
SCIA 1000 km	216.16	91.86	2.13	1.34	0.32	0.31	1.21	0.98

Tabelle A.5: Statistik der FTIR- und SCIAMACHY-Messungen aus Abbildung A.7. Wie Tabelle A.1. Die *-Symbole deuten an, dass es zu wenig Daten gibt, um signifikante Ergebnisse zu erzielen.

Spitzbergen 2003 (dofs=2.23)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	4.63 <74>		0.31		0.15		0.62	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	45.00	2.67	1.72	1.49	0.33	1.02	0.70	*
SCIA 500 km	214.29	3.29	1.72	1.38	0.21	0.75	0.57	*
SCIA 1000 km	538.59	10.22	1.94	1.69	0.14	0.75	0.60	1.46
Spitzbergen 2004 (dofs=2.22)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	2.00 <39>		0.26		0.18		0.46	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	86.81	—	1.90	—	0.29	—	0.80	—
SCIA 500 km	428.07	6.5	1.84	1.67	0.13	0.48	0.59	—
SCIA 1000 km	998.88	6.12	2.05	1.51	0.14	0.65	0.57	*

Tabelle A.6: Statistik der FTIR- und SCIAMACHY-Messungen aus Abbildung A.1. Wie Tabelle A.1.

Bremen 2003 (dofs=2.15)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	4.04 <129>		0.65		0.33		1.00	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	19.13	5.97	1.31	1.19	0.40	0.50	0.74	1.23
SCIA 500 km	54.77	12.70	1.71	1.40	0.31	0.43	0.75	1.18
SCIA 1000 km	158.72	43.86	1.75	1.55	0.21	0.31	0.84	0.92
Bremen 2004 (dofs=2.02)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	1.81 <50>		0.36		0.24		1.02	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	20.54	5.57	1.48	1.19	0.46	0.56	1.29	1.04
SCIA 500 km	75.95	10.64	1.72	1.57	0.27	0.57	0.98	1.22
SCIA 1000 km	258.21	29.24	1.86	1.64	0.15	0.44	0.71	1.09

Tabelle A.7: Statistik der FTIR- und SCIAMACHY-Messungen aus Abbildung A.10. Wie Tabelle A.1.

Toronto 2003 (dofs=2.18)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	1.24 <89>		0.82		0.57		1.35	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	15.21	7.73	1.59	1.55	0.53	0.73	1.30	1.37
SCIA 500 km	61.69	21.50	1.61	1.52	0.32	0.45	0.91	1.15
SCIA 1000 km	160.68	50.41	1.76	1.54	0.16	0.33	0.65	1.12
Toronto 2004 (dofs=1.81)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	1.91 <96>		1.17		0.74		2.35	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	20.53	6.65	1.60	1.24	0.49	0.49	1.27	1.26
SCIA 500 km	68.82	23.85	1.64	1.30	0.28	0.37	0.94	1.22
SCIA 1000 km	246.04	46.62	1.84	1.48	0.13	0.36	0.68	1.07

Tabelle A.8: Statistik der FTIR- und SCIAMACHY-Messungen aus Abbildung A.9. Wie Tabelle A.1. Die *-Symbole deuten an, dass es zu wenig Daten gibt, um signifikante Ergebnisse zu erzielen.

Thule 2003 (dofs=2.03)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	1.51 <121>		1.30		0.86		1.96	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	29.69	2.46	2.18	1.41	0.61	0.80	1.27	*
SCIA 500 km	156.14	9.36	2.30	1.90	0.28	0.75	1.01	1.61
SCIA 1000 km	463.46	34.72	2.44	1.98	0.21	0.56	0.89	1.22
Thule 2004 (dofs=2.03)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	1.15 <56>		1.51		1.01		2.66	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	61.95	1.00	2.21	—	0.40	—	1.23	—
SCIA 500 km	347.89	2.22	2.45	1.90	0.17	1.17	0.75	1.94
SCIA 1000 km	1088.6	10.43	2.51	2.06	0.11	0.82	0.62	2.12

Tabelle A.9: Statistik der FTIR- und SCIAMACHY-Messungen aus Abbildung A.6. Wie Tabelle A.1.

Kiruna 2003 (dofs=2.08)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	2.22 <190>		0.48		0.29		0.87	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	18.35	3.70	1.64	1.49	0.46	0.73	1.03	2.12
SCIA 500 km	65.40	9.87	1.90	1.58	0.32	0.66	0.93	1.78
SCIA 1000 km	201.99	21.36	1.79	1.66	0.19	0.50	0.72	1.50
Kiruna 2004 (dofs=2.08)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	1.97 <148>		0.52		0.32		0.82	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	24.24	3.14	1.68	1.58	0.46	0.87	1.14	1.26
SCIA 500 km	107.70	5.27	1.96	1.78	0.25	0.78	1.11	1.74
SCIA 1000 km	410.77	8.57	2.00	1.48	0.13	0.55	0.68	1.41

Tabelle A.10: Statistik der FTIR- und SCIAMACHY-Messungen aus Abbildung A.4. Wie Tabelle A.1.

Izaña 2003 (dofs=2.41)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	1.46 <164>		0.25		0.16		0.68	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	41.73	4.73	2.39	1.68	0.81	0.83	2.16	1.81
SCIA 500 km	52.61	16.52	2.06	1.18	0.41	0.41	1.06	1.00
SCIA 1000 km	134.10	69.36	1.93	1.18	0.20	0.25	0.75	0.76
Izaña 2004 (dofs=2.39)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	1.27 <43>		0.17		0.12		0.54	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	16.10	4.90	2.59	1.38	0.91	0.54	2.40	1.51
SCIA 500 km	65.68	14.88	2.21	1.13	0.38	0.37	1.36	0.99
SCIA 1000 km	210.89	62.65	2.02	1.15	0.18	0.27	0.82	0.82

Tabelle A.11: Statistik der FTIR- und SCIAMACHY-Messungen aus Abbildung A.3. Wie Tabelle A.1.

Harestua 2003 (dofs=)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	9.75 <675>		0.35		0.15		0.95	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	12.68	4.11	1.78	1.77	0.60	0.89	1.43	1.41
SCIA 500 km	48.64	7.79	1.86	1.63	0.33	0.70	1.43	1.41
SCIA 1000 km	157.91	17.74	1.84	1.66	0.19	0.54	0.67	0.91
Harestua 2004 (dofs=)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	12.23 <559>		0.64		0.20		0.91	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	12.68	4.11	1.78	1.77	0.60	0.89	1.43	1.41
SCIA 500 km	48.64	7.79	1.86	1.63	0.33	0.70	0.85	1.41
SCIA 1000 km	157.91	17.74	1.84	1.66	0.19	0.54	0.67	0.91

Tabelle A.12: Statistik der FTIR- und SCIAMACHY-Messungen aus Abbildung A.8. Wie Tabelle A.1.

St. Denis 2004 (dofs=2.05)								
	$AV_i(n_i)$ <Anzahl Spektren>		$AV_i(\sigma_i)$ [%]		$AV_i(\sigma_i/\sqrt{n_i})$ [%]		σ korrigiert [%]	
FTIR	2.33 <141>		0.84		0.50		1.05	
	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM	IMAP	WFM
SCIA 200 km	12.65	2.20	3.11	1.73	1.17	0.91	2.58	1.99
SCIA 500 km	49.56	5.58	2.95	1.75	0.61	0.78	1.44	1.37
SCIA 1000 km	142.52	19.30	2.65	1.58	0.24	0.46	1.20	1.25

A.3 Biase zwischen FTIR und SCIAMACHY

Tabelle A.13: Die aus Monatsmittelwerten berechneten Biase zwischen SCIAMACHY-IMAP-DOAS v49 und den bodengebundenen Messungen für jede Station für das Jahr 2003. Die Biase sind in Prozent angegeben, die Fehler berechnen sich aus drei Standardabweichungen.

IMAP-DOAS v49 2003			
	200 km	500 km	1000 km
Spitzbergen	3.41±0.45	3.52±0.45	3.66±0.57
Thule	1.42±1.47	2.31±2.97	2.39±2.85
Kiruna	3.28±1.14	3.11±0.81	2.94±0.84
Harestua	-0.17±1.14	-0.04±1.05	0.03±0.99
Bremen	2.20±1.35	2.08±1.17	1.71±1.11
Zugspitze	2.52±1.14	2.71±0.93	2.80±0.87
Jungfraujoch	2.62±1.14	2.65±1.02	2.63±0.96
Toronto	3.99±1.38	3.75±1.29	3.58±2.58
Izaña	0.68±0.75	0.88±0.75	0.90±0.60
Wollongong	1.92±0.81	1.87±0.72	1.73±0.72

Tabelle A.14: Die aus Monatsmittelwerten berechneten Biase zwischen SCIAMACHY-IMAP-DOAS v49 und den bodengebundenen Messungen für jede Station für das Jahr 2004. Die Biase sind in Prozent angegeben, die Fehler berechnen sich aus drei Standardabweichungen.

IMAP-DOAS v49 2004			
	200 km	500 km	1000 km
Spitzbergen	2.90±0.18	2.93±0.03	2.56±1.47
Thule	2.05±2.40	2.33±1.98	2.54±2.34
Kiruna	3.14±0.36	3.19±0.42	2.99±0.54
Harestua	0.32±1.32	0.48±1.38	0.35±1.32
Bremen	2.75±1.29	2.62±1.44	2.40±1.23
Garmisch	3.05±0.81	3.17±0.84	3.12±0.90
Zugspitze	3.47±1.17	3.74±1.14	3.73±1.26
Jungfraujoch	2.60±0.90	2.81±0.84	2.75±0.90
Toronto	5.00±2.25	5.03±2.10	4.93±2.10
Izaña	0.79±1.17	1.09±0.84	1.08±0.72
St. Denis	1.26±1.17	1.49±0.33	1.67±0.27
Wollongong	1.59±0.87	1.63±0.81	1.59±0.81

Tabelle A.15: Die aus Monatsmittelwerten berechneten Biase zwischen SCIAMACHY-WFM-DOAS v1.0 und den bodengebundenen Messungen für jede Station für das Jahr 2003. Die Biase sind in Prozent angegeben, die Fehler berechnen sich aus drei Standardabweichungen. Die *-Symbole deuten an, dass es zu wenig Daten gibt, um signifikante Ergebnisse zu erzielen.

WFM-DOAS v1.0 2003			
	200 km	500 km	1000 km
Spitzbergen	*	*	*
Thule	1.12±3.21	0.09±2.13	2.58±4.59
Kiruna	3.58±0.51	4.15±1.26	3.95±1.47
Harestua	-0.16±1.41	0.92±0.93	1.06±0.87
Bremen	2.56±1.17	2.43±1.11	2.31±0.81
Zugspitze	2.97±0.78	3.20±0.54	2.28±2.37
Jungfrauoch	2.98±0.99	3.12±0.72	2.30±2.37
Toronto	4.84±0.96	4.17±1.29	3.82±1.32
Izaña	0.77±1.77	0.59±0.84	0.39±0.72
Wollongong	2.31±0.60	1.91±0.96	1.51±1.41

Tabelle A.16: Die aus Monatsmittelwerten berechneten Biase zwischen SCIAMACHY-WFM-DOAS v1.0 und den bodengebundenen Messungen für jede Station für das Jahr 2004. Die Biase sind in Prozent angegeben, die Fehler berechnen sich aus drei Standardabweichungen. Die *-Symbole deuten an, dass es zu wenig Daten gibt, um signifikante Ergebnisse zu erzielen.

WFM-DOAS v1.0 2004			
	200 km	500 km	1000 km
Spitzbergen	*	3.55±1.23	3.28±0.78
Thule	*	1.55±1.62	1.97±1.53
Kiruna	3.52±1.23	3.44±1.44	3.31±1.92
Harestua	1.00±1.41	1.12±0.69	0.69±0.99
Bremen	2.40±2.73	3.06±1.14	2.37±1.62
Garmisch	3.26±0.84	3.50±1.05	3.34±1.02
Zugspitze	3.53±1.44	3.90±1.14	3.88±1.05
Jungfrauoch	2.88±1.23	2.85±0.99	2.91±1.05
Toronto	5.78±2.61	4.98±2.34	5.06±2.25
Izaña	1.07±1.92	0.91±0.69	0.60±1.92
St. Denis	*	*	3.08±0.69
Wollongong	1.45±1.11	1.73±1.02	1.74±0.84

VERÖFFENTLICHUNGSLISTE

Im Rahmen dieser Arbeit konnten bereits einige Forschungsergebnisse veröffentlicht werden. Die einzelnen Publikationen sind im Folgenden aufgeführt:

Publikationen in internationalen Journalen

- [1] Sussmann R., A. Ostler, F. Forster, M. Rettinger, N.M. Deutscher, D.W.T. Griffith, J.W. Hannigan, N. Jones und P.K.Patra (2013), First intercalibration of column-averaged methane from the Total Carbon Column Observing Network and the Network for the Detection of Atmospheric Composition Change, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 397–418, <http://www.atmos-meas-tech.net/6/397/2013/amt-6-397-2013.html>
- [2] Sussmann, R., F. Forster, M. Rettinger, und P. Bousquet (2012), Renewed methane increase for five years (2007–2011) observed by solar FTIR spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4885–4891, <http://www.atmos-chem-phys.net/12/4885/2012/acp-12-4885-2012.html>
- [3] Sussmann, R., F. Forster, M. Rettinger und N. Jones (2011), Strategy for high-accuracy-and-precision retrieval of atmospheric methane from the mid-infrared FTIR network), *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 1943–1964, <http://www.atmos-meas-tech.net/4/1943/2011/amt-4-1943-2011.html>
- [4] Angelbratt, J., J. Mellqvist, D. Simpson, J.E. Jonson, T. Blumenstock, T. Borsdorff, P. Duchatelet, F. Forster, F. Hase, E. Mahieu, M. De Mazière, J. Notholt, A.K. Petersen, U. Raffalski, C. Servais, R. Sussmann, T. Warneke, und C. Vigouroux (2011), Carbon monoxide (CO) and ethane (C₂H₆) trends from ground-based solar FTIR measurements at six European stations, comparison and sensitivity analysis with the EMEP model, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 9253–9269, <http://www.atmos-chem-phys.net/11/9253/2011/acp-11-9253-2011.html>
- [5] Angelbratt, J., J. Mellqvist, T. Blumenstock, T. Borsdorff, S. Brohede, P. Duchatelet, F. Forster, F. Hase, E. Mahieu, D. Murtagh, A.K. Petersen, M. Schneider, R. Sussmann, und J. Urban (2011), A new method to detect long term trends of methane

(CH₄) and nitrous oxide (N₂O) total columns measured within the NDACC ground-based high resolution solar FTIR network, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6167–6183, <http://www.atmos-chem-phys.net/11/6167/2011/acp-11-6167-2011.html>

Projektberichte

- [6] von Loewenstern, S., M. Bittner, F. Forster, S. Haase-Straub, V. Kopp, R. Sussmann, S. Wüst (2011), SatVal-A – Etablierung einer nationalen Kontaktstelle zur Koordination von Validierungsaktivitäten für satellitenbasierte Messungen in der Atmosphäre als Element des Zentrums für Klima-, Umwelt- und Höhenforschung Schneefernerhaus, *Abschlussbericht*, www.schneefernerhaus.de/fileadmin/web_data/bilder/pdf/Schlussbericht_SatVal-A.pdf

Beiträge zu internationalen Konferenzen

- [7] Ostler, A., R. Sussmann, F. Forster et al. (2013), Intercalibration of column-averaged methane from the Total Carbon Column Observing Network and the Network for the Detection of Atmospheric Composition Change: An Update, *Geophys. Res. Abstracts*, 15, EGU2013-7705, <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2013/EGU2013-7705.pdf>
- [8] Sussmann, R., A. Ostler, F. Forster et al. (2012), Intercalibration of column-averaged methane from the Total Carbon Column Observing Network and the Network for the Detection of Atmospheric Composition Change, *Geophys. Res. Abstracts*, 14, EGU2012-10007, <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2012/EGU2012-10007-2.pdf>
- [9] Sussmann, R., F. Forster, et al. (2011) Strategy for high-accuracy-and-precision retrieval of atmospheric methane from the NDACC FTS network and intercalibration versus TCCON, *NDACC-NDSC Meeting*, St. Denis, La Reunion, 7.–10. November 2011
- [10] Forster, F., R. Sussmann, et al. (2010), Strategy for harmonized retrieval of column-averaged methane from the mid-infrared NDACC FTS-network and intercomparison with SCIAMACHY satellite data on global scale, *Geophys. Res. Abstracts*, 12, EGU2010-4447, <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2010/EGU2010-4447-5.pdf>

-
- [11] Dils, B. M. De Mazière, C. Vigouroux, F. Forster et al. (2010), A comparison of Methane data products from Chemistry Transport Models, SCIAMACHY and a network of FTIR stations, *Geophys. Res. Abstracts*, 12, EGU2010-4593, <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2010/EGU2010-4593.pdf>
- [12] Sussmann, R., M. Rettinger, F. Forster, T. Borsdorff (2010), Validation of GOSAT methane by ground-based MIR- and NIR FTS at the Ground-Truthing Facility Garmisch/Zugspitze, *Geophys. Res. Abstracts*, 12, EGU2010-4443, <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2010/EGU2010-4443.pdf>
- [13] Sussmann, R., M. Rettinger, F. Forster, T. Borsdorff (2010), Validation of GOSAT methane by ground-based MIR- and NIR FTS at the Ground-Truthing Facility Garmisch/Zugspitze, *TCCON Meeting*, Wollongong, Australien, 2.– 6. Juni
- [14] Sussmann R., F. Forster, et al. (2010), Strategy for harmonized retrieval of column-averaged methane from the mid-infrared NDACC FTS-network and intercomparison with SCIAMACHY satellite data on global scale, *Sixth International Workshop on Greenhouse Gas Measurements from Space*, Kyoto/Japan, 26.–27. Januar 2010
- [15] Sussmann R., M. Rettinger, F. Forster et al. (2010), Validation of GOSAT methane by ground-based MIR- and NIR FTS at the Ground-Truthing Facility Garmisch/Zugspitze, *Sixth International Workshop on Greenhouse Gas Measurements from Space*, Kyoto/Japan, 26.–27. Januar 2010
- [16] Forster, F., R. Sussmann, et al. (2009), Comparison of FTIR methane observations with SCIAMACHY: Harmonized data from 12 FTIR ground stations versus last generation ENVISAT/SCIAMACHY retrievals, *Hymn Final Meeting*, Brüssel, Belgien, 11.–15. Oktober 2009
- [17] Dils, B., M. De Mazière, C. Vigouroux, F. Forster, et al. (2009), A comparison of Methane data products from Chemistry Transport Models and a quasi-global network of FTIR stations, *Hymn Final Meeting*, Brüssel, Belgien, 11.–15. Oktober 2009
- [18] Sussmann, R., M. Rettinger, T. Borsdorff, und F. Forster (2009), High precision measurements of column averaged CO₂ and CH₄ derived from near infrared FTS at the TCCON site Garmisch (47 °N, 11 °E, 744 m a.s.l.): First year of operational and contribution to OCO validation, *Proc Fifth Int. Symp. on Non-CO₂ Greenhouse Gases (NCGG-5)*, Wageningen, Holland, 30. Juni–3. Juli.
- [19] Dils, B., M. De Mazière, C. Vigouroux, F. Forster, R. Sussmann, T. Borsdorff, et al. (2009), Validation of methane data products form chemistry transport models

- and SCIAMACHY satellite retrieval algorithms, using a quasi-global network of FTIR stations, *Proc Fifth Int. Symp. on Non-CO₂ Greenhouse Gases (NCGG-5)*, Wageningen, Holland, 30. Juni–3. Juli.
- [20] Sussmann, R., F. Forster, T. Borsdorff, et al. (2009), Satellite validation of column-averaged methane on global scale: harmonized data from 13 stations versus last generation of ENVISAT/SCIAMACHY retrievals, *Proc Fifth Int. Symp. on Non-CO₂ Greenhouse Gases (NCGG-5)*, Wageningen, Holland, 30. Juni–3. Juli.
- [21] Sussmann, R., F. Forster, T. Borsdorff et al. (2009), Optimized and harmonized FTIR retrieval strategy for CH₄ and N₂O columns and profiles, *NDACC-IRWG Meeting*, Garmisch-Partenkirchen, Deutschland, 8.–12. Juni.
- [22] Sussmann, R., M. Rettinger, F. Forster und T. Borsdorff (2009), Global intercomparison of SCIAMACHY XCH₄ with NDACC FTS - what can we learn for GOSAT validation by TCCON FTS, *TCCON Meeting*, Garmisch-Partenkirchen, Deutschland, 8.–12. Juni.
- [23] Sussmann, R., F. Forster, et al. (2009), A novel Tikhonov-based approach for harmonized high-accuracy retrieval of methane columns and profiles from NDACC FTIR network measurements. Application to global validation of ENVISAT/SCIAMACHY biases, *Geophys. Res. Abstracts*, 11, EGU2009-7869-2, <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2009/EGU2009-7869-2.pdf>
- [24] Duchatelet, P., E. Mahieu, R. Sussmann, F. Forster, et al. (2009), Determination of isotopic fraction $\delta^{13}\text{C}$ of methane from ground-based FTIR observations performed at the Jungfraujoch, *Geophys. Res. Abstracts*, 11, EGU2009-9914-1, <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2009/EGU2009-9914-1.pdf>
- [25] Sussmann, R., F. Forster, T. Borsdorff, et al. (2009), Satellite validation of column-averaged methane on global scale: Harmonized data from 13 FTIR, ground stations versus last generation of ENVISAT/SCIAMACHY retrievals, *DPG-Tagung*, Hamburg, Deutschland, 2.–6. März. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 1/2009, Beitrag UP 10.5 ,S. 194, <http://www.dpg-verhandlungen.de/2009/hamburg/up.pdf>
- [26] Sussmann, R., M. Rettinger, T. Borsdorff, und F. Forster (2009), High-precision measurements of column-averaged CO₂ and CH₄ derived from near-infrared FTS at the TCCON site Garmisch (47 °N, 11 °E, 744 m a.s.l.): First year of operation and contribution to OCO validation, *DPG-Tagung*, Hamburg, Deutschland, 2.–6. März.

Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 1/2009, Beitrag UP 10.6 ,S. 194, <http://www.dpg-verhandlungen.de/2009/hamburg/up.pdf>

- [27] Sussmann, R., F. Forster et al. (2008), Harmonized 2003 & 2004 XCH₄ data from 15 FTIR sites applied to global validation of SCIAMACHY IMAP-DOAS v49 and WFM-DOAS v1.0: variabilities, annual cycles, biases, *Hymn Second Annual Meeting*, Garmisch-Partenkirchen, Deutschland, 13.–15. Oktober 2008
- [28] Dils, B., M. De Mazière, C. Vigouroux, R. Sussmann, F. Forster et al. (2008), Evolution of SCIAMACHY CH₄ scientific product quality & initial look at the 'HYMN FTIR Dataset', *Hymn Second Annual Meeting*, Garmisch-Partenkirchen, Deutschland, 13.–15. Oktober 2008
- [29] Sussmann, R., F. Forster, T. Borsdorff, et al. (2008), Satellite validation of column-averaged methane on global scale: ground-based data from 15 FTIR stations versus last generation ENVISAT/SCIAMACHY retrievals, *IGAC 10th Int. Conf.*, Annecy, Frankreich, 7.–12. September.
- [30] Sussmann, R., T. Borsdorff, M. Rettinger und F. Forster (2008), One year of high-precision column measurements of CO₂ and CH₄ derived from near-infrared FTS at the TCCON site Garmisch (47 °N, 11 °E, 744 m a.s.l.), bibtex blumenstock Column amounts of ClONO₂, HCl, HNO₃ and HF from Ground-Based FTIR Measurements Made Near Kiruna, Sweden, in Late Winter 1994, *IGAC 10th Int. Conf.*, Annecy, Frankreich, 7.–12. September.
- [31] Dils, B., M. De Mazière, C. Vigouroux, T. Borsdorff, et al. (2008), Validation of SCIAMACHY CH₄ scientific products using ground-based FTIR measurements, *IGAC 10th Int. Conf.*, Annecy, Frankreich, 7.–12. September.
- [32] Sussmann, R., F. Forster, T. Borsdorff, und M. Rettinger (2008), Optimized precision of columnar methane retrievals, *NDACC-IRWG Meeting*, Pasadena, Kalifornien, USA, 12.–14. Mai.
- [33] Sussmann, R., F. Forster, T. Borsdorff und M. Rettinger (2008), High precision column measurements of CO₂ and CH₄ derived from mid IR and near IR FTS at Permanent Ground-Truthing Facility Zugspitze/Garmisch, *DPG-Tagung*, Darmstadt, Deutschland, 10.–14. März, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 3/2008, Beitrag UP 4.6 ,S. 306, <http://www.dpg-verhandlungen.de/2008/darmstadt/up.pdf>



DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Ralf Sussmann für die Gelegenheit, die vorliegende Thematik in seiner Arbeitsgruppe am KIT/IMK-IFU in Garmisch-Partenkirchen bearbeiten zu können. Seine herausragende Fähigkeit zur Inspiration und Motivation, sowie seine beispielhafte Betreuung ermöglichten erst diese Arbeit. Seine fachlichen und persönlichen Qualitäten haben mich als Wissenschaftler wie als Mensch geprägt. Nicht zu vergessen sei, dass die Arbeit mit ihm auch einfach viel Spaß gemacht hat.

Prof. Dr. Michael Bittner danke ich für die Gelegenheit im Rahmen des DLR-Projektes SatVal-A die Grundlage für diese Arbeit legen zu können. Ebenso gebührt ihm für die Erstellung des Zweitgutachtens mein Dank.

Herrn Prof. Dr. Jucundus Jacobeit und Herrn Prof. Dr. Harald Kunstmann bin ich für die Unterstützung meines Promotionsvorhabens zutiefst dankbar.

In nicht geringerem Maße möchte ich mich bei der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus GmbH, der bifa GmbH und der Deutschen Luft- und Raumfahrtagentur DLR bedanken, dass ich am Projekt SatVal-A mitarbeiten durfte.

Prof. Dr. HaPe Schmid danke ich sehr herzlich für die Aufnahme am IMK-IFU, sowie dem stetigen Interesse an meiner Arbeit.

Bei Dipl.-Ing. Markus Rettinger möchte ich mich für jedes einzelne Spektrum und die unzähligen Zuarbeiten bedanken. Für seine Unterstützung, zahlreichen fachlichen Diskussionen und das gute Miteinander in unserem Büro gilt mein besonderer Dank Dr. Tobias Borsdorff. Auch Katja Mittl möchte ich für Ihre Korrekturen danken. Mit allen verbindet mich über diese Arbeit hinaus eine enge Freundschaft.

Meinen Eltern möchte ich dafür danken, dass ich immer meinen Weg gehen konnte und mich dennoch auf ihre Liebe und Unterstützung verlassen konnte. Ich wünschte nur, sie hätten diese Arbeit noch in ihren Händen halten können. Manches ist zu spät, aber vieles zu früh.