Ozonprofilretrieval aus satellitengestützten Messungen von TROPOMI und CrIS im ultravioletten und infraroten Spektralbereich

Im Fachbereich Physik am Insitut für Umweltphysik
der Universität Bremen

zur Erlangung der Würde

eines Doktortitels

genehmigte Dissertation

von:	Nora Mettig
eingereicht am:	03.05.2022
1. Gutachter:	Prof. Dr. John P. Burrows
2. Gutachter:	Prof. Dr. Christian von Savigny

2022

Kurzzusammenfassung

Satellitengestützte vertikale Ozonprofile basierend auf Nadir-Messungen können einen wertvollen Beitrag zum globalen Ozonmonitoring leisten. Die Überwachung der vertikalen Ozonverteilung ist wichtig, da Änderungen in der Dynamik und Chemie der Atmosphäre Auswirkungen auf die Klima- und Ozonkopplung haben und zudem stark höhenabhängig sind. Des Weiteren wirkt sich der Ozongehalt in der Stratosphäre und Troposphäre auf die Gesundheit von Menschen und Umwelt aus. Die Ableitung von räumlich und zeitlich hoch aufgelösten Ozonprofilen wird durch die Messung der atmosphärischen Strahlung am Satelliten möglich, z. Bsp. im ultravioletten (UV) und infraroten (IR) Spektralbereich. Mit Nadir-Geometrie können sowohl stratosphärische Ozonprofile als auch der Ozongehalt in der Troposphäre bestimmt werden.

Das grundlegende Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung eines Ozonprofilretrievals für die erstmalige Auswertung von Ozonprofilen aus TROPOMI-Messungen und die kombinierte UV und IR Auswertung zusammen mit CrIS-Messungen. Dafür wird das auf der Tikhonov Regularisierung basierende Ozonprofilretrieval TOPAS entwickelt. Die Strahlungstransferrechnung, die Pre-Prozessierung und die auf der Tikhonov Regularisierung basierende Hauptinversion müssen für jedes Instrument und jeden Spektralbereich einzeln optimiert und angepasst werden.

Im ersten Teil der Arbeit werden die vertikalen Ozonprofile aus den TROPOMI-Messungen im UV Spektralbereich zwischen 270 – 329 nm abgeleitet und deren Eigenschaften untersucht. Aufgrund der hohen Sensitivität des Ozonretrievals im UV und den zugleich schwierigen Messbedingungen wurde ein neuer Ansatz für eine zusätzliche Re-Kalibrierung der Spektren entwickelt.

Im zweiten Teil wird das Verfahren für ein kombiniertes Ozonprofilretrieval aus Nadir-Messungen im UV und IR Spektralbereich ausgearbeitet. Zusätzlich zum UV Teil des Retrievals muss zunächst ein IR Ozonprofilretrieval aus CrIS-Messungen im Spektralbereich von 9350-9900 nm erstellt werden, und anschließend müssen beide Teile für die kombinierte Verwendung erneut angepasst und optimiert werden.

Alle abgeleiteten Ozonprofile werden anhand von Ozonsonden, stratosphärischen und troposphärischen Lidar-Messungen und Ozonprofilen aus verschiedenen Limb-Satellitenmessungen validiert. Für das UV Retrieval wurde eine gute Übereinstimmung von rund ±5% in der Stratosphäre festgestellt. In der Troposphäre ist der Informationsgehalt der UV Messung begrenzt, aber die Kombination von UV und IR erhöht die Sensitivität des Retrievals und die vertikale Auflösung. Die Validierung mit troposphärischen Lidar und mit Ozonsonden zeigt eine Verbesserung der troposphärischen Gesamtozonsäulen im Vergleich zu den a priori Informationen und dem UV Retrieval.

Abstract

Vertical ozone profiles from satellite based nadir measurements can provide a valuable contribution to the global ozone monitoring system. The monitoring of the vertical ozone distribution is important, because the effects of changes in atmospheric dynamics and chemistry from climate-ozone interaction are strongly altitude dependent. Furthermore human and environmental health depends on the ozone content in the stratosphere and troposphere. The retrieval of spatially and temporally highly resolved vertical ozone profiles is possible by measuring the atmospheric radiation from satellites, e.g. in the ultraviolett (UV) and infrared (IR) spectral range. With nadir geometry the stratospheric ozone profiles can be observed as well as the tropospheric ozone content.

The main goal of this work is to develop an ozone profile retrieval for a first application to nadir-viewing TROPOMI, and in a second step the combination of TROPOMI UV data with thermal infrared measurements from CrIS. For these purposes the ozone profile retrieval based on the Tikhonov regularisation, named TOPAS, is developed. The radiative transfer calculation, the pre-processing and the main inversion based on the Tikhonov regularisation have to be adapted and optimised individually for each instrument and spectral window.

In the first part of this work the vertical ozone profiles from TROPOMI measurements in the UV spectral range between 270 and 329 nm are retrieved and the quality and properties are determined. Due to the high sensitivity of the ozone retrieval in the UV and the challenging measurement conditions at the same time, a new approach for an additional re-calibration of the spectra is designed.

In the second part the procedure for a combined ozone profile retrieval from nadir measurements in the UV and IR spectral range is elaborated. In addition to the UV part of the retrieval, an IR ozone profile retrieval from CrIS measurements in the wavelength range of 9350-9900 nm must first be created and then the two parts have to be adjusted and optimized again for the combined use.

All retrieved ozone profiles were validated using ozone sondes, stratospheric and tropospheric lidar and ozone profiles from various limb satellite measurements. For the UV-only retrieval we found a good agreement in the stratosphere where the relative differences are around 5% in general. In the Troposphere the information content from the UV measurement is limited but the combination of UV and IR increases the retrieval sensitivity and vertical resolution. The validation with tropospheric lidar and ozone sondes shows improved total ozone columns in comparison to the a priori information and the UV-only retrieval.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung iii

Abstract v

Abkürzungsverzeichnis xiii

1 Einleitung 1
- 1.1 Motivation . . . 1
- 1.2 Zielsetzung und Neuerung . . . 3
- 1.3 Gliederung . . . 5

2 Theoretische Grundlagen 7
- 2.1 Ozonverteilung und Dynamik in der Atmosphäre . . . 7
- 2.2 Ozonchemie in der Stratosphäre . . . 10
  - 2.2.1 Chapman-Ozonchemie . . . 10
  - 2.2.2 Katalytische Reaktionen des Ozonabbaus . . . 11
  - 2.2.3 Chemie des Ozonlochs . . . 15
- 2.3 Erholung der Ozonschicht und Wechselwirkungen mit dem Klima . . . 18

3 Retrievaltechnik 23
- 3.1 Entwicklung der Ozonprofilretrieval aus UV und IR Nadir-Messungen . . . 23
- 3.2 Strahlungstransfer . . . 27
- 3.3 Tikhonov Regularisierung . . . 30

4 Datengrundlage 35
- 4.1 UV Messungen: TROPOMI . . . 35
- 4.2 IR Messungen: CrIS . . . 37
- 4.3 Validierung: MLS, OMPS, Ozonsonden, Lidar . . . 38
  - 4.3.1 MLS . . . 38
  - 4.3.2 OMPS-LP . . . 39
  - 4.3.3 Ozonsonden . . . 39
  - 4.3.4 Lidar . . . 42

5 Ozonprofile aus dem UV Spektralbereich von TROPOMI 45
- 5.1 Aufbau und Einstellungen des Retrievals für den UV Spektralbereich . . . 45
  - 5.1.1 Strahlungstransfermodell . . . 46
  - 5.1.2 Pre-Prozessierung . . . 47
  - 5.1.3 Tikhonov Regularisierung . . . 49

5.2 Sensitivitätssstudie mit synthetischen Daten 51
5.2.1 Retrieval mit synthetischen Spektren 51
5.2.2 Auswertung der Sensitivitätsstudie 54
5.3 TROPOMI Re-Kalibrierung mit MLS Ozonprofilen 63
5.4 Ergebnisse des TOPAS-Retrievals für UV Messungen von TROPOMI 69
5.5 Validation der Ozonprofile von TROPOMI 76
5.5.1 Lidar 77
5.5.2 Ozonsonden 80
5.6 Fazit zum TROPOMI Ozonprofilretrieval 83

6 Kombiniertes UV+IR Ozonprofilretrieval von TROPOMI und CrIS 87
6.1 Aufbau und Einstellungen des kombinierten UV+IR Retrievals 87
6.1.1 Strahlungstransfermodell und Pre-Prozessierung des IR Teils 87
6.1.2 Tikhonov Regularisierung des kombinierten UV+IR Retrievals 89
6.2 Beispielergebnisse und Vergleich von UV, IR und UV+IR Retrieval 92
6.3 Validation der Ozonprofile von TROPOMI und CrIS 97
6.3.1 Troposphärische Lidar 98
6.3.2 Ozonsonden 103
6.3.3 Vergleich mit MLS 111
6.4 Fazit zum kombinierten UV+IR Retrieval 115

7 Zusammenfassung und Ausblick 119

Literaturverzeichnis 122

Anhang 143

Abbildungsverzeichnis

2.1 Globale Verteilung von Ozon mit der Höhe in der Atmosphäre angegeben in ND und VMR 8
2.2 Schematische Darstellung der Brewer-Dobson Zirkulation 10
2.3 Schematische Darstellung der Ozonlochentwicklung 18
2.4 Globale Trendanalyse der Gesamtozonwerte 20
2.5 Trendanalyse von Ozonprofilen 21

4.1 Lage der Ozonsonden- und Lidarstationen 40

5.1 Beispiel eines Ozonprofils der Sensitivitätsstudie 55
5.2 *"Averaging Kernel"* Matrix und vertikale Auflösung eines synthetischen Ozonprofilretrievals 57
5.3 Gewichtsfunktionen eines synthetischen Ozonprofilretrievals 58
5.4 Ergebnisse des Ozonprofilretrieval im Rahmen der Sensitivitätsstudie 60
5.5 Ergebnisse für die vertikalen Auflösung der Ozonprofile im Rahmen der Sensitivitätsstudie 62
5.6 Spektren der Re-Kalibrierung mit MLS Ozonprofilen 65
5.7 Vergleich von Ozonprofilen mit und ohne Verwendung der Re-Kalibrierung 66
5.8 Spektren der Re-Kalibrierung von 14 orbits am 26.12.2018 67
5.9 Auswirkung der Höhe der simulierten Atmosphäre auf die Korrekturspektren 68
5.10 Vergleich der Ozonprofile eines Tages mit unterschiedlichen Re-Kalibrierungen 69
5.11 Auswertung der global verteilten Ozonprofile von TROPOMI am 01.10.2018 72
5.12 Vergleich des Gesamtozon und der Albedo von TROPOMI am 01.10.2018 mit den a priori Informationen 73
5.13 Vergleich der Ozonsäulen von TROPOMI am 01.10.2018 mit MLS 74
5.14 Auswertung der Ozonprofile von TROPOMI am 01.10.2018 und Vergleich mit MLS und OMPS 76
5.15 Validation der Ozonprofile von TROPOMI mit Lidar 78
5.16 Validation der Ozonprofile von TROPOMI mit Lidar – Streudiagramme . . . 79
5.17 Validation der Ozonprofile von TROPOMI mit Ozonsonden 81
5.18 Validation der Ozonprofile von TROPOMI mit Ozonsonden – Streudiagramme 82

6.1 Gemessenes und simuliertes Spektrum und Residuen des kombiniertes Retrievals 90
6.2 Vergleich für Ozonprofil eines Beispielpixels von UV, IR und UV+IR Retrieval 93
6.3 Vergleich der Averaging Kernels von UV, IR und UV+IR Retrieval 95
6.4 Vergleich der vertikalen Auflösung und Sensitivität von UV, IR und UV+IR Retrieval 98

6.5 Validation der Ozonprofile von TROPOMI und CrIS mit troposphärischen Lidar: Ozonprofile 100
6.6 Validation der Ozonprofile von TROPOMI und CrIS mit troposphärischen Lidar: Troposphärische Ozonsäule 102
6.7 Validation der Ozonprofile von TROPOMI und CrIS mit troposphärischen Lidar: Streudiagramm troposphärische Ozonsäule 104
6.8 Validation der Ozonprofile von TROPOMI und CrIS mit Ozonsonden: Ozonprofile in den Tropen und nördlichen Breiten 107
6.9 Validation der Ozonprofile von TROPOMI und CrIS mit Ozonsonden und mit CrIS L2 Produkt: Ozonprofile im Herbst und Winter 108
6.10 TOC Validation der Ozonprofile von TROPOMI und CrIS mit Ozonsonden: TOC in den Tropen und nördlichen Breiten 110
6.11 TOC Validation der Ozonprofile von TROPOMI und CrIS mit Ozonsonden: Streudiagramme 111
6.12 Vertikale Auflösung des UV+IR und UV Retrievals entlang eines Querschnitts gemittelter Breitengrade 113
6.13 Vergleich des UV+IR und UV Retrieval mit MLS Ozonprofilen eines Tages am 10.01.2018 114

A1 Ergebnisse der Sensitivitätsstudie ohne Korrektur des Ring-Spektrums . . . 144
A2 Ergebnisse der Sensitivitätsstudie mit Ring-Spektrums 145
A3 Ergebnisse der Sensitivitätsstudie ohne Korrektur der Polarisation 146
A4 Ergebnisse der Sensitivitätsstudie mit Polarisation 147
A5 Ergebnisse der Sensitivitätsstudie ohne Polarisation und ohne Ring-Spektrum 148
A6 Validation der Ozonprofile von TROPOMI und CrIS mit Ozonsonden: Ozonprofile in allen Breitengraden 149
A7 Validation der Ozonprofile von TROPOMI und CrIS mit Ozonsonden und mit CrIS L2 Produkt: Ozonprofile zu allen Jahrenszeiten 150
A8 TOC Validation der Ozonprofile von TROPOMI und CrIS mit Ozonsonden: TOC in allen Breitengraden 151

Tabellenverzeichnis

4.1 Verfügbare Zeiträume im TROPOMI L1B V2 Testdatensatz 36
4.2 Liste der Stationen mit Ozonsondenaufstiegen. Die Anzahl der Ozonprofile gibt an, wie viele Sondenprofile für die Validierung des L1B V2 Testdatensatzes genutzt werden können. 41
4.3 Liste der Lidar Stationen. Die Anzahl der Ozonprofile gibt an, wie viele Lidarmessungen für die Validierung des L1B V2 Testdatensatzes genutzt werden können. 42

5.1 Einstellungen für den 1. Schritt des TOPAS-Algorithmus: RTM 48
5.2 Einstellungen für den 2. Schritt des TOPAS-Algorithmus: Pre-Prozessierung 49
5.3 Einstellungen für den 3. Schritt des TOPAS-Algorithmus: Tikhonov Regularisierung 51
5.4 Einstellung für die Generierung der Szenarien für die synthetischen Spektren 53

6.1 Einstellungen für den IR Teil des Strahlungstransfermodells und das Pre-Processing 89
6.2 Einstellungen des TOPAS-Retrievals für kombinierte UV+IR Messungen bei der Tikhonov Regularisierung 91

Abkürzungsverzeichnis

AK	Averaging Kernel
BDC	Brewer-Dobson-Zirkulation
BUV	Back-scatter Ultraviolet
CrIS	Cross-track Infrared Sounder
DOF	Degree of Freedom
DU	Dobson Unit
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
ENSO	El Niño Southern Oscillation
ESA	European Space Agency
EUMETSAT	European Organisation for the Exploitation of Meteorological Satellites
GOME	Global Ozone Monitoring Experiment
IASI	Infrared Atmospheric Sounding Interferometer
IPPC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IR	Infrarot
IUP	Institut für Umweltphysik
KNMI	Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut
LUT	Look-Up Table
MLS	Microwave Limb Sounder
NASA	National Aeronautics and Space Administration
ND	Number dDnsity
NDACC	Network for the Detection of Atmospheric Composition Change
NH	Nordhemisphäre
OE	Optimal Estimation
OHP	Observatoire de Haute-Provence
OMI	Ozone Monitoring Instrument
OMPS-(LP)	Ozone Mapping and Profiler Suite (- Limb Profiler)
ppmV	Parts Permillion by Volume
PSC	Polar Stratospheric Clouds
QBO	Quasibienniale Oszillation
RMS	Root Mean Square
RTM	Radiativ Transfer Model
S5P	Sentinel-5 Precursor
SC	Soft Calibration
SCIAMACHY	Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric CHartographY
SH	Südhemisphäre

SHADOZ	Southern Hemisphere Additional Ozonesondes
SNR	Signal to Noise Ratio
STD	Standardabweichung
SZA	Sonnenzenithwinkel
TES	Thermal Emission Spectrometer
TOA	Top Of Atmosphere
TOC	Tropospheric Ozone Column
TOLNet	Tropospheric Ozone Lidar Network
TOPAS	Tikhonov regularized Ozone ProfileretrievAl with SCIATRAN
TROPOMI	TROPOspheric Monitoring Instrument
UTLS	Uper Troposphere Lower Stratosphere
UV	Ultraviolett
VA	Blickwinkel (viewing angle)
VMR	Volume Mixing Ratio
WFDOAS	weighting function differential optical apsorption spectroscopy
WMO	World Meteorological Organisation
WOUDC	World Ozone and Ultraviolet Radiation Data Center

1 Einleitung

1.1 Motivation

Das Ozon in der Atmosphäre unserer Erde ist für die Menschheit von elementarer Bedeutung. Obwohl die Atmosphäre nur zu 0,00006% aus Ozon besteht, wäre Leben auf der Erde ohne Ozon nicht möglich (NASA, 2018). Die Auswirkungen von Ozon sind jedoch stark abhängig von der Höhe in der es sich in der Atmosphäre befindet. In Bodennähe und in der Troposphäre wirkt Ozon für Menschen, Tiere und Pflanzen giftig. Wird Ozon von Menschen und Tieren eingeatmet kann es zu Atemwegserkrankungen und anderen schweren Krankheiten kommen (Jerrett et al., 2009). Wenn Pflanzen einer erhöhter Ozonkonzentration ausgesetzt sind, wird ihr Wachstum vermindert und es kommt zu Ertragseinbußen (Grulke und Heath, 2020). In der Troposphäre wirkt Ozon außerdem als ein Treibhausgas (Lefohn et al., 2018). Langwellige Wärmestrahlung wird von Ozon absorbiert und wieder in Richtung Erdboden abgegeben, wobei sich die Atmosphäre erwärmt. Dieser Effekt tritt nicht nur in der Troposphäre auf, sondern auch in der darüber liegenden Stratosphäre, wo sich 90% des Ozons in der Atmosphäre befinden. Bei der Absorption von kurzwelliger Strahlung erwärmt sich die Stratosphäre und es entsteht das typische Temperaturprofil mit einem ansteigenden Temperaturgradienten zwischen Tropo- und Stratopause.

Ozon in der Stratosphäre schützt außerdem alle biologischen Organismen vor gefährlicher UV-Strahlung. Zwar benötigen alle Lebewesen auch kurzwellige Sonnenstrahlung, z.Bsp. für die Bildung von Vitamin D, aber die hoch energetische Strahlung schädigt auch das Erbgut der Zellen. Unter normalen Bedingungen wird die kurzwellige Strahlung mit Wellenlängen kleiner als 280 nm, auch UV-C Strahlung genannt, vollständig von der Ozonschicht in der Atmosphäre absorbiert. UV-B Strahlung zwischen 280 – 320 nm wird noch zu großen Teilen von Ozon absorbiert. Fällt dieser Schutz aus, wie bei dem jährlich zwischen September und November über der Antarktis auftretenden Ozonloch, steigt das Risiko für Hautkrebserkrankungen in den betroffenen Regionen wie z.Bsp. in Chile, Argentinien, Australien oder Neuseeland (Abarca und Casiccia, 2002; Lee, 1992). Das antarktische Ozonloch wurde in den 1980er Jahren mittels Ozonsondenaufstiegen in der Antarktis entdeckt (Farman et al., 1985; Shanklin und Gardiner, 1989). Schon kurz darauf, 1987, wurde das Montreal-Protokoll (UNE, 1987) verabschiedet, welches den Schutz der Ozonschicht zum Ziel hat. Dabei wurde festgelegt, dass auf chlor- und bromhaltige Chemikalien, welche die Ozonschicht zerstören, weltweit verzichtet werden soll. Seitdem wird die Entwicklung des Ozonlochs genau beobachtet und etwa seit dem Jahr 2000 erholt sich die Ozonschicht in den polaren Regionen (World Meteorological Organization, 2018; IPCC, 2021).

Zwar können die größten Veränderungen der Ozonschicht, wie das Ozonloch, auch bei der Analyse von Gesamtozonsäulen in der Atmosphäre beobachtet werden, aber die unterschiedliche Bedeutung von Ozon in verschiedenen Höhen und die inhomogene Verteilung

von Ozon in der Atmosphäre macht die Bestimmung von Ozonprofilen notwendig. Nur mit vertikalen Profilen der Ozonkonzentration können höhenabhängige Trends detailliert untersucht und deren Ursachen erforscht werden. So kann zwischen der natürlichen Variabilität in der Ozonschicht und menschengemachten Veränderungen in der Atmosphäre durch Emission klimaschädlicher Stoffe unterschieden werden.

Vom Boden aus können Ozonprofile mit Hilfe des so genannten Umkehr-Effekt oder mit Lidarsystemen gemessen werden. In situ Messungen können durch Wetterballons realisiert werden an denen Instrumente, wie z.Bsp. ECC-Ozonsonden, angebracht sind. Der Vorteil dieser Systeme besteht in der hohen Genauigkeit und guter vertikalen Auflösung der Profile. Jedoch sind die Messungen zeitlich und räumlich begrenzt. Da die Ozonkonzentration nicht nur in der Vertikalen variabel ist, sondern sich auch mit den Jahreszeiten und Breitengraden ändert, wird eine zeitlich kontinuierliche und globale Beobachtung von Ozonprofilen notwendig. Möglich ist dies z.Bsp. mit Satelliten auf sonnensynchonen Umlaufbahnen in einer Höhe von ca. 700 km, mit denen eine globale und tägliche Abdeckung erreicht werden kann. Bestimmt werden die Ozonprofile aus der am Satelliten gemessene Strahlung, welche von der Erdatmosphäre und dem Erdboden ausgeht. Diese Strahlung wird z.B. mit Hilfe der "*optimal estimation*"-Methode (Rodgers, 2002) oder der Tikhonov Regularisierung (Tikhonov, 1963) invertiert, d.h. es wird mittels Simulationen auf die tatsächlich vorhandene Ozonkonzentration in der Atmosphäre rückgeschlossen. Da Ozon im Bereich verschiedener Wellenlängen Strahlung absorbiert, können unterschiedliche Bereiche des Spektrums zu dessen Bestimmung verwendet werden. Möglich sind: ultraviolette Strahlung, sichtbare Strahlung, thermische Strahlung und Strahlung im Mikrowellenbereich. Außerdem kann mit Instrumenten mit unterschiedlichen Aufnahmegeometrien gearbeitet werden. Beim horizontalen Scannen der Atmosphäre in der so genannten *Limb*-Geometrie können Ozonprofile mit hoher vertikaler Auflösung und Genauigkeit aufgenommen werden, da die vertikale Information direkt durch die Messung in den einzelnen Höhenschichten gegeben ist. Allerdings reichen die Profile nicht bis zum Boden sondern maximal bis zur Tropopause oder in die obersten Schichten der Troposphäre. Wenn die gesamte Troposphäre betrachtet werden soll, sind z.Bsp. Nadir-Messungen im UV oder IR Bereich geeignet. Dabei wird die senkrechte Säule der Atmosphäre zwischen Satellit und Erdboden betrachtet. Anders als bei Limb wird im Nadir-Retrieval sowohl die Menge an Ozon, als auch die Höheninformation aus dem spektralen Verlauf der gemessenen Strahlung abgeleitet. Die wellenlängenabhängige Eindringtiefe der UV Strahlung in die Atmosphäre ermöglicht es die Ozonkonzentration in einer Höhenschicht zu bestimmen. Die so gewonnenen Ozonprofile haben zwar eine geringere vertikale Auflösung, bilden aber die gesamte Atmosphäre bis zu einer Höhe von ca. 60 km ab. Im IR Spektralbereich wird die Ozoninformation aus der atmosphärischen Emission im Bereich der Ozonabsorptionsbanden bestimmt. Da sich die thermische Ab-

strahlung mit wachsender Höhe immer weiter abschwächt reichen die Ozonprofile, welche aus IR Messungen abgeleitet werden können, nicht über 30 km.

Für die Beobachtungen von Langzeittrends und Studien zum Klimawandel ist es unerlässlich über kontinuierliche Aufzeichnungen mit gleichbleibender Qualität zu verfügen. Bei der Bestimmung von Ozonprofilen aus Satellitenmessungen besteht die Schwierigkeit, dass die Missionszeit eines Satelliten begrenzt ist und dadurch Diskontinuitäten und Unterbrechungen folgen können. Im Gegensatz zu Limb-Instrumenten ist bei Nadir-Missionen eine kontinuierliche Fortsetzung bis mindestens 2040 geplant (EUMETSAT, 2021). Das aktuellste Nadir-Spektrometer ist das zum Copernicus Programm gehörende *"TROPOspheric Monitoring Instrument"* (TROPOMI) auf dem 2017 gestarteten Satelliten Sentinel-5 Precursor (S5P). Besonders im UV-Bereich ist die Kalibration neuer Instrumente herausfordernd und in der Vergangenheit hat sich gezeigt, dass mit jedem neuen Spektrometer das Ozonprofilretrieval angepasst und verbessert werden müssen.

1.2 Zielsetzung und Neuerung

Die Erfassung von räumlich und zeitlich hoch aufgelösten vertikalen Ozonprofilen wird durch die Messung der Strahlungsintensität z. Bsp. im UV und IR Spektralbereich an Satelliten möglich. Messungen in Nadir-Geometrie sind besonders geeignet, wenn die Ozonprofile bis zum Erdboden bestimmt werden sollen. Die dafür notwendige theoretische Grundlage und auch die praktische Durchführbarkeit ist in den letzten Jahrzehnten mehrfach für den UV und IR Spektralbereich gezeigt worden (u.a. UV: Liu et al. (2005, 2010); Huang et al. (2018) und IR: Worden et al. (2007b); Miles et al. (2015)). Mit der *"optimal estimation"*-Methode (OE) oder der Tikhonov Regularisierung kann die am Satelliten gemessene Strahlung invertiert und die vertikale Ozonverteilung abgeleitet werden. Das grundlegende Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung eines Ozonprofilretrievals für die erstmalige Auswertung von Ozonprofilen aus TROPOMI-Messungen und die kombinierte UV und IR Auswertung zusammen mit CrIS-Messungen.

Die Ziele dieser Arbeit können wie folgt zusammen gefasst werden:

- Konzeption und Aufbau eines Ozonprofilretrievals basierend auf der Tikhonov Regularisierung. Die drei notwendige Schritte: die Strahlungstransferberechnung, die Pre-Prozessierung und die Hauptinversion basierend auf der Tikhonov Regularisierung müssen einzeln angepasst und optimiert werden.

- Die Erstellung und Bestimmung der Eigenschaften von vertikalen Ozonprofilen aus TROPOMI Messungen im UV-Spektralbereich zwischen 270 und 329 nm. Aufgrund der hohen Sensitivität des Ozonretrievals im UV und den zugleich schwierigen Messbedingungen ist eine zusätzliche Re-Kalibrierung der Spektren notwendig.

- Die Untersuchung der Qualität der TROPOMI Ozonprofile durch Validierung mit Ozonsonden, stratosphärischen Lidar und Ozonprofilen verschiedener Limb-Satellitenmessungen.

- Ausarbeitung des Verfahrens für ein kombiniertes Ozonprofilretrieval aus Nadirmessungen im UV und IR Spektralbereich. Neben dem UV Teil des Retrievals muss zunächst ein IR Ozonprofilretrieval aus CrIS-Messungen im Wellenlängenbereich von 9350 – 9900 nm erstellt und danach die beiden Teile sinnvoll kombiniert werden. Für jeden Schritt müssen erneut alle Einstellungen angepasst und optimiert werden.

- Auswertung der Ozonprofile und Bewertung des kombinierten Ozonprofilretrieval aus UV und IR Messungen der Instrumente TROPOMI und CrIS. Überprüft werden soll die zu erwartende höhere Auflösung der Ozonprofile in der Troposphäre und die Qualität der Profile durch Vergleichsmessungen von Ozonsonden und troposphärischen Lidar.

Die Zahl der im Weltraum verfügbaren hyperspektralen Instrumente ist begrenzt und es hat sich herausgestellt, dass mit jedem neuen Instrument neue Herausforderungen gemeistert werden müssen. So ändern sich auch die Eigenschaften wie z.B. die Anzahl an bestimmbaren unabhängigen Variablen (*degree of freedom*, DOF) der Ozonprofile mit jedem Instrument. Die Kalibrierung im UV Bereich des Spektrums ist besonders schwierig, da zum einen die gemessenen Intensitäten mit kleineren Wellenlänge immer weiter abnehmen und zum anderen die hochenergetische Strahlung an den UV Detektoren besonders schnell zu Veränderungen führt und das Signal zu Rasch Verhältnis mindert. Weil zugleich die Ozonprofile besonders sensitiv auf Änderungen in diesem Spektralbereich reagieren, müssen die spektralen Messungen dieser Wellenlängen für ein Ozonprofilretrieval häufig re-kalibriert werden. Diese Schwierigkeit besteht auch für TROPOMI und bedingt durch die komplexe Re-Kalibrierung kann das operationelle Ozonprofilprodukt erst ab November 2021 (Tropomi, 2022) bereitgestellt werden.

Neben der Anpassung der Tikhonov Regularisierungs Retrievaltechnik an die Gegebenheiten von TROPOMI und CrIS, wird in dieser Arbeit die Re-Kalibrierung der TROPOMI Messungen im UV Bereich entscheidend verbessert und beschleunigt. Basierend auf dem Konzept der "*soft calibration*" (SC) (Liu et al., 2010) werden mittels Simulationen mit MLS Ozonprofilen Korrekturspektren für die Re-Kalibrierung erstellt. Diese Korrekturspektren werden nun nicht mehr direkt auf die gemessene Strahlung angewendet, sondern mittels eines adaptiven Verfahrens im Ozonprofilretrieval wie ein Pseudo-Absorber behandelt und angepasst. Durch diese neue Herangehensweise können Schwierigkeiten bei der Erstellung der Korrekturspektren, welche durch Bewölkung oder Abweichung des Gesamtozons hervorgerufen werden, umgangen werden. Außerdem bietet dieser neuen Ansatz eine Mög-

lichkeit die Korrektur zeitunabhängig zu machen.

Eine weitere Neuerung, welche sowohl die Re-Kalibrierung als auch das gesamte Ozonprofilretrieval beschleunigt, ist die Limitierung des Höhengitters auf maximal 60 km. Bisher wurde die Atmosphäre auf einem Gitter bis mindestens 80 km berechnet, da auch in großen Höhen die Rayleigh-Streuung das Ergebnis beeinflusst. In dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass, wenn sowohl die Re-Kalibrierung als auch das Ozonprofilretrieval auf 60 km begrenzt werden, die Korrekturspektren der Re-Kalibrierung auch die fehlende Rayleigh-Streuung oberhalb von 60 km kompensieren. Die Qualität der damit erzielten Ozonprofile verschlechtert sich nicht. Der Vorteil ist die erhebliche Beschleunigung des Ozonprofilretrievals die somit erreicht werden kann. Da die Anzahl von Gitterpunkten quadratisch in die Rechenzeit eingeht, halbiert sich die benötigte Zeit bei einer Reduktion des Höhengitters von 80 km auf 60 km.

1.3 Gliederung

Im Zuge dieser Arbeit sollen im Kapitel 2 “Theoretische Grundlagen” die physikalischen und chemischen Zusammenhänge von Ozon als Bestandteil der Atmosphäre erläutert werden. Im Kapitel 3 wird die bisherige Entwicklung von Retrievalalgorithmen für die Bestimmung von Ozonprofilen in anderen wissenschaftlichen Arbeiten dargelegt und es werden die mathematischen Grundlagen für den hier verwendeten Retrievalalgorithmus geschaffen. Im Kapitel 4 “Datengrundlage” werden die Instrumente TROPOMI und CrIS und deren Messungen beschrieben sowie die Ozonprofile für die Validation erläutert. Die nachfolgenden Kapitel 5 und 6 bilden den Hauptteil der Arbeit. Zunächst wird für den UV Spektralbereich das Retrieval beschrieben (Kapitel 5). Mit einer Sensitivitätsstudie werden die Eigenschaften der Ozonprofile untersucht. Die im Retrieval notwendige Re-Kalibrierung der gemessenen Spektren mit den selbst entwickelten Neuerungen wird beschrieben und mit der anschließenden Validation wird die Qualität der Profile geprüft und die Ergebnisse diskutiert. Für das kombinierte Retrieval aus UV und IR Messungen (Kapitel 6) wird ähnlich vorgegangen. Zuerst wird auf die Änderungen im Retrieval eingegangen und der Vergleich zu den UV-Ozonprofilen gezogen. Danach wird die Qualität der kombinierten Ozonprofile, insbesondere in der Troposphäre, mit Vergleichsmessungen validiert und diskutiert. Zum Abschluss gibt es in Kapitel 7 eine Zusammenfassung und einen Ausblick auf weitere Arbeiten.

2 Theoretische Grundlagen

Seit der Entdeckung von Ozon 1839 von Christian Friedrich Schönbein (Nolte, 1999) sind umfassende wissenschaftliche Erkenntnisse zu diesem unter Standardbedingungen gasförmigen Stoff gesammelt worden. In den theoretischen Grundlagen können nicht alle Details über Ozon erfasst werden, sondern es sollen nur Informationen über Ozon in der Atmosphäre zusammengestellt werden. Es wird auf die Dynamik in der Atmosphäre und die daraus resultierende Verteilung von Ozon eingegangen und es werden die wichtigsten chemischen Abläufe erklärt. Zuletzt wird beschrieben, wie sich die Ozonkonzentration in der Atmosphäre in den letzten Jahrzehnten entwickelt hat und welche Folgen sich daraus für das Klima ableiten lassen.

2.1 Ozonverteilung und Dynamik in der Atmosphäre

In der Erdatmosphäre ist Ozon mit nur 10 ppm (*parts per million*) ein relativ kleiner Bestandteil (Wallace und Hobbs, 2006). Die Verteilung des Ozon weist dabei eine große Abhängigkeit in der Höhe auf. 90% des Ozons befinden sich in der Stratosphäre und nur ca. 10% in der bodennahen Troposphäre (Seinfeld und Pandis, 2006). Wie alle atmosphärischen Gase kann Ozon in unterschiedlichen Einheiten gemessen und angegeben werden. Im Umgang mit Ozonprofilen wird meistens die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit (cm^{-3} oder m^{-3}) gezählt und als Ozonkonzentration oder Teilchenzahldichte (“*number density*”, ND) bezeichnet. Wenn die Ozonchemie im Vordergrund steht, wird das Volumenmischungsverhältnis (VMR) in ppmV (“*parts per million by volume*”) bevorzugt verwendet, da es eine physikalische Erhaltungsgröße ist. Ohne Beteiligung von Ozon an chemischen Prozessen bleibt das VMR erhalten.

Die Abb. 2.1 zeigt den zonalen Querschnitt der von TROPOMI aufgenommenen Ozonprofile eines Tages (01.10.2018) in ND und VMR. Das Ozonmaximum befindet sich in der Einheit der VMR mit 30 – 35 km höher als in der Einheit der ND, wo der Ozonlayer mit dem Maximum zwischen 20 und 30 km liegt. Die im Mischungsverhältnis angegebenen Ozonprofile sind insgesamt homogener verteilt und weisen weniger starke Gradienten auf. Das meiste Ozon ist mit bis zu 10 ppmV in den Tropen in einer Höhe von etwa 32 km zu finden. Da Ozon in der Stratosphäre mit Hilfe der einfallenden Sonnenstrahlung gebildet wird, sind die Tropen der Hauptentstehungsort für stratosphärisches Ozon. Bei der Betrachtung der Ozonkonzentration in ND fallen deutlich mehr Strukturen als bei der VMR auf. Die Ozonschicht mit den höchsten ND Werten weist einen typischen Bogen auf mit einem höheren Maximum in den Tropen hin zu einem niedrigeren Maximum in den höheren Breitengraden. Diese Form ist abhängig von der Tropopausenhöhe, die in den Tropen bei bis zu 17 km und in den Polarregionen bei unter 10 km liegt (Wallace und Hobbs, 2006). Im Bereich des Südpols ist das zu dieser Zeit typische Ozonloch sichtbar. Wenn die Ozonkonzentration in

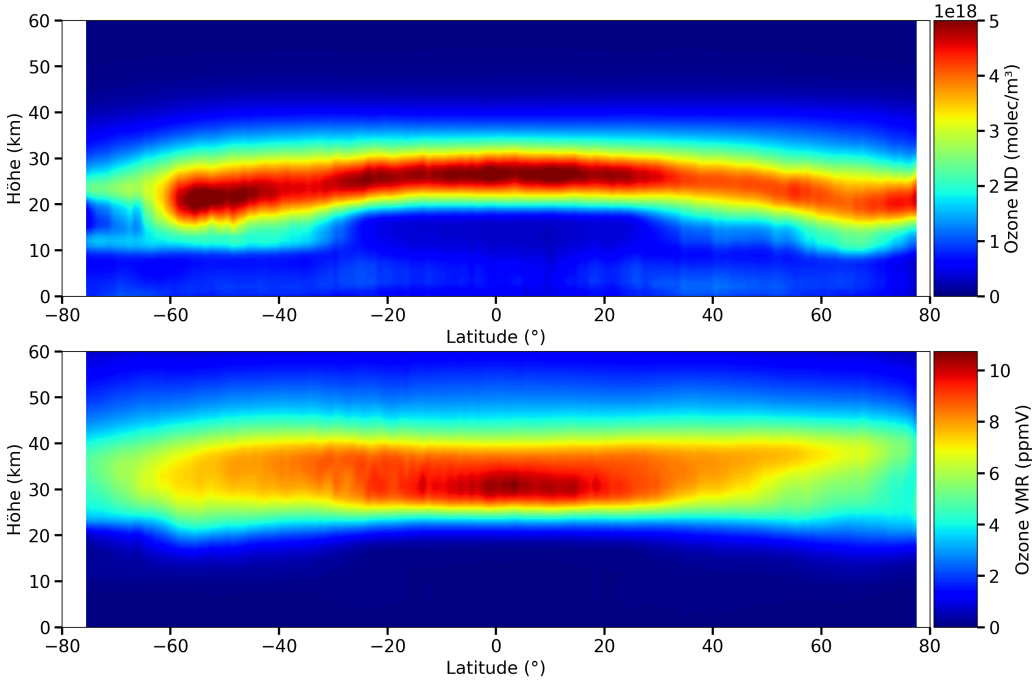

Abbildung 2.1: Querschnitt entlang der Breitengrade aller abgeleiteten Ozonprofile von TROPOMI am 01.10.2018 in der Einheit von ND (oben) und VMR (unten).

ND betrachtet wird, werden die Eigenschaften der Troposphäre und unteren Stratosphäre betont. Da diese Höhenregionen deutlich variabler und von verstärktem Interesse sind, wird in der weiteren Arbeit hauptsächlich die ND verwendet.

In der Troposphäre ist die Verteilung von Ozon besonders stark saisonal abhängig. Allgemein kann festgestellt werden, dass das Ozonmaximum im Frühling/Sommer der jeweiligen Hemisphäre zu finden ist. In der Troposphäre wird die Ozonverteilung nicht nur durch den Transport bestimmt, sondern durch die photochemische Bildung und den folgenden Abbau (Wallace und Hobbs, 2006). Die Grundlagen für die Bildung und Abbau von Ozon in der Troposphäre sind verschiedene natürliche Quellen, wie Kohlenwasserstoffausstoß von Pflanzen oder Stickstoffmonoxidbildung bei Gewitter, aber auch anthropogene Quellen und dabei besonders der Stickoxidausstoß bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Das Maximum der Ozonbelastung ist im Sommer in der Nordhemisphäre größer als im Sommer der Südhemisphäre, da in der Nordhemisphäre ca. 90% der Weltpopulation lebt und 90% der Emissionen ausgestoßen werden (Cooper et al., 2014). In den Tropen ist die Ozonkonzentration in der Troposphäre generell niedriger als in den höheren Breiten. Eine Besonderheit ist das so genannte *"wave-one"*-Muster, welches einen höheren troposphärischen Ozongehalt in den Tropen der Südhemisphäre über dem Südatlantik und Südafrika und eine niedrigere Ozonkonzentration im Pazifik beschreibt (Sauvage et al., 2006). Die Ursache ist noch nicht abschließend erforscht, aber es werden verstärkte Vegetationsbrände auf dem afrikanischen Kontinent und die große Gewitteraktivität in dieser Region verantwortlich gemacht.

Auch die Verteilung von Ozon in der Stratosphäre ist nicht nur abhängig von seinen

Entstehungs- und Abbauregionen, sondern auch von Transport und Dynamik in der Atmosphäre. In der Stratosphäre wird die Dynamik und der Austausch mit der Troposphäre von der so genannten "Brewer-Dobson-Zirkulation" (BDC) dominiert, welche Luftmassen von der tropischen Region der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre (UTLS, "*upper troposphere, lower stratosphere*") in die polaren Breitengrade transportiert. Dieser Transportmechanismus wurde zuerst 1949 von Brewer für Wasserdampf (Brewer, 1949) und 1926 bzw. 1956 von Dobson für Ozon (Dobson und Harrison, 1926; Dobson, 1956) beschrieben. Die Abb. 2.2 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung der BDC am Beispiel des Ozonprofilquerschnitts am 01.10.2018. In den Tropen können durch sehr hoch reichende Konvektion Luftmassen von der Troposphäre in die Stratosphäre gelangen. So können troposphärische Spurengase von der tropischen Troposphäre in die Stratosphäre gelangen. Das in der tropischen Stratosphäre gebildete Ozon wird von dort mit der BDC langsam in Richtung der beiden Pole transportiert, wobei es allmählich absinkt (schwarze Pfeile). Der untere Ast der Zirkulation findet ganzjährig auf beiden Hemisphären statt und wird durch brechende synoptische und planetare Wellen angetrieben. Der obere Teil der Zirkulation findet vor allem in den Wintermonaten statt und steht mit planetaren Wellen in Verbindung (Birner und Bönisch, 2011). Durch den saisonalen Unterschied der zwei Zirkulationsäste und durch die stärkeren synoptischen Wellenbrüche im Winter ist die BDC auf der Winterhalbkugel stärker ausgeprägt. Im Frühling bildet sich durch Akkumulation, wie auch in der Abbildung bei -50° südlicher Breite zu sehen, ein Ozonmaximum in der unteren Stratosphäre der jeweiligen Halbkugel. In den höheren Breitengraden findet ebenfalls ein Austausch zwischen der Stratosphäre und der Troposphäre statt (orange Pfeile). Durch die synoptisch oder geografisch angeregten Wellenbrüche kann es auch außerhalb der Tropen zu einem Luftmassenaustausch kommen. Bedingt durch die Land/See-Verteilung auf der Nord-und Südhalbkugel ist der Austausch in der Nordhemisphäre stärker ausgeprägt.

Die Quasibienniale Oszillation (QBO) beschreibt einen Wechsel der Windrichtung in der tropischen Stratosphäre. QBO hat ihren Ursprung im Momentum von equatorialen Kelvinwellen (Andrews et al., 1987). Von der oberen Stratosphäre ausgehend wechseln sich die zonalen West- und Ostwinde alle 22 bis 34 Monate ab. Die stärkste Variabilität liegt in einem Höhenbereich unter 35 km. Obwohl dieser Effekt nur in den Tropen auftritt, beeinflusst die QBO die Dynamik der Stratosphäre auch in den höheren Breitengraden (Baldwin et al., 2001). Die QBO nimmt Einfluss auf die Temperaturverteilung der Stratosphäre und damit auch auf die Ozonchemie. So konnten für Anomalien in Ozonprofilen zwischen 20 – 27 km und 30 – 38 km Korellation und Antikorrelation zur QBO-Phase nachgewiesen werden (Park et al., 2017).

Die *"El Niño Southern Oscillation"* (ENSO) ist eine weiterer Einflussfaktor für die Dynamik in der Atmosphäre. Dabei handelt es sich um eine gekoppelte Ozean-Atmosphären

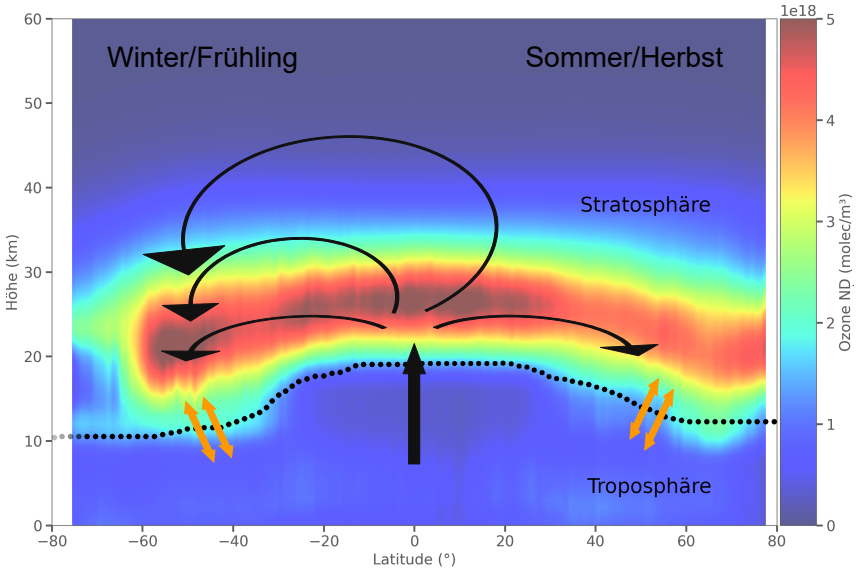

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Brewer-Dobson Zirkulation am Beispiel der Ozonverteilung am 01.10.2018 (siehe Abb. 2.1).

Anomalie, welche im Durchschnitt aller 4 Jahre im tropischen Ostpazifik auftritt. Sie beeinflusst unter anderem die Meeresoberflächentemperatur, den Luftdruck, die Lufttemperatur in der UTLS. Damit verbunden treten Veränderungen in der BDC auf, welche wiederum die Ozonverteilung in der Stratosphäre beeinflussen (Randel et al., 2009). So führen besonders stark ausgeprägte Erwärmungen während eines ENSO Ereignisses zu einem erhöhten stratosphärischen Gesamtozon in den Tropen.

2.2 Ozonchemie in der Stratosphäre

Die chemischen Prozesse, die zum Auf- und Abbau der Ozonschicht in der Stratosphäre führen, lassen sich in drei Bereiche unterteilen: Der nach seinem Entdecker benannte Chapman-Zyklus beschreibt die grundlegenden, auf- und abbauenden Reaktionen von Ozon. Die katalytischen Reaktionen mit reaktiven Gasen, wie Chlor- und Brommonoxid, sind für einen weiteren Ozonabbau verantwortlich. Schlussendlich lösen heterogene Reaktionen von Chlorverbindungen an der Oberfläche von polaren stratosphärischen Wolkenpartikeln das Ozonloch aus.

2.2.1 Chapman-Ozonchemie

Die Grundlage für die Bildung von Ozon sind Sauerstoff und solare Strahlung. Die chemischen Gleichungen für den Auf- und Abbau von Ozon aus Sauerstoff veröffentlichte Sydney

Chapman 1930 und erkläre damit die Entstehung der Ozonschicht (Chapman, 1930):

$$O_2 + h\nu \longrightarrow O + O \qquad (\lambda < 240\ \text{nm}) \tag{2.1}$$

$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M \tag{2.2}$$

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O(^1D) \qquad (\lambda > 320\ \text{nm}) \tag{2.3}$$

$$O_3 + O \longrightarrow 2\,O_2. \tag{2.4}$$

Bei sehr kurzwelliger UV Strahlung ($\lambda < 240$ nm) werden Sauerstoffmoleküle O_2 in ihre beiden Atome O aufgespalten (2.1). Dieser atomare Sauerstoff reagiert wiederum mit einem Sauerstoffmolekül und einem Stoßpartner M (z. Bsp. N_2) zu Ozon O_3 und dem erhalten bleibenden Stoßpartner (2.2). Diese Reaktion ist die Hauptquelle des stratosphärischen Ozons und aufgrund der verfügbaren Strahlung findet die meiste Ozonbildung in der tropischen Stratosphäre statt. Die Höhe in der sich die maximale Ozonkonzentration befindet (25 – 35 km) wird ebenfalls von dieser Gleichung bestimmt. In der oberen Stratosphäre nimmt der für die Bildung von Ozon notwendige Sauerstoffgehalt ab und unterhalb von 25 km gibt kaum noch kurzwellige Strahlung (< 240 nm), da sie vom darüber liegenden Ozon und Sauerstoff absorbiert wird. Die Reaktionen (2.3) und (2.4) beschreiben den Abbau von Ozon in der Stratosphäre. Im langwelligeren UV Bereich (> 320 nm) wird das Ozonmolekül wieder in ein Sauerstoffmolekül und ein angeregtes Sauerstoffatom zerlegt. Im Gegensatz zu Gleichungen (2.2) und (2.3) läuft der letzte Schritt des Chapman-Zyklus sehr langsam ab. Dabei verbindet sich Ozon mit einem Sauerstoffatom und es entstehen zwei Sauerstoffmoleküle (2.4). Vergleicht man die beobachtete Ozonkonzentration in der Stratosphäre mit den Ozonmengen die nach Chapman entstehen müssten, fällt auf, dass in der Realität deutlich weniger Ozon, nur die Hälfte, gemessen wird (Seinfeld und Pandis, 2006). Die Ursache dafür sind die katalytischen Abbauprozesse.

2.2.2 Katalytische Reaktionen des Ozonabbaus

Die katalytischen Reaktionen mit den Katalysatoren OH, NO, Cl und Br sind für einen großen Teil des Ozonabbaus in der Stratosphäre verantwortlich. Das allgemeine Reaktionsschema ist folgendes:

$$X + O_3 \longrightarrow XO + O_2 \tag{2.5}$$

$$XO + O \longrightarrow X + O_2 \tag{2.6}$$

$$O + O_3 \longrightarrow 2\,O_2. \tag{2.7}$$

Das X steht für den jeweiligen Katalysator aus den chemischen Familien HO_x, NO_x, ClO_x oder BrO_x. Da der Katalysator nach jeder Reaktion wieder zur Verfügung steht, kann der Ozonabbau nur unterbrochen werden, wenn der Katalysator entfernt wird. Dies geschieht in der Regel durch eine Reaktion von XO mit einem weiteren Gas. Bei letzterem Prozess wird ein so genanntes Reservoirgas gebildet, welches den Abbau von Ozon stoppt.

Die katalytische Reaktion der HO_x-Familie war der erste entdeckte Ozonabbauprozess (Bates und Nicolet, 1950). OH wird in der Stratosphäre hauptsächlich aus Wasserdampf (H_2O) und zu einem geringeren Teil aus Methan (CH_4) gebildet:

$$H_2O + O(^1D) \longrightarrow 2\,OH \tag{2.8}$$

$$CH_4 + O(^1D) \longrightarrow OH + CH_3 \tag{2.9}$$

und die beim Abbauprozess beteiligten Gase OH und HO_2 wandeln sich bei den katalytischen Reaktionen schnell ineinander um. Der katalytische Ozonabbau mit HO_x kann wie folgt beschrieben werden:

$$OH + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2 \tag{2.10}$$

$$HO_2 + O \longrightarrow OH + O_2 \tag{2.11}$$

$$\text{oder } HO_2 + O_3 \longrightarrow OH + 2\,O_2. \tag{2.12}$$

Entscheidend für die Menge des abgebauten Ozons ist, ob die Gleichung (2.11) oder (2.12) stattfinden kann. In der oberen Stratosphäre, wo es weniger Ozon gibt, findet hauptsächlich die erste Reaktion statt, während in der unteren Stratosphäre die zweite Reaktion überwiegt. Insgesamt ist HO_x für 80% des Ozonabbaus über 50 km und unterhalb von 20 km verantwortlich (Seinfeld und Pandis, 2006). Die Effizienz des Abbaus ist aber nicht nur von der vorhandenen Ozonkonzentration abhängig, sondern auch von NO, bzw. der NO_x-Familie. Dieses reagiert mit HO_2 und verlangsamt dadurch den Abbau durch die HO_x-Gruppe:

$$HO_2 + NO \longrightarrow NO_2 + OH. \tag{2.13}$$

Die NO_x-Familie, bestehend aus NO und NO_2, ist wiederum selbst für einen großen Teil des Ozonabbaus in der Stratosphäre verantwortlich. Erstmals beschrieben wurden die katalytischen Prozesse mit den Stickstoffverbindungen von Crutzen (1970) und Johnston (1971). NO_x entsteht in der Stratosphäre hauptsächlich aus N_2O. N_2O ist ein sehr langlebiges Treibhausgas (123 Jahre in der Atmosphäre) mit natürlichen und antropogenen Quellen (World Meteorological Organization, 2018). Es wird durch bakterielle Oxidation im Ozean und im Erdboden gebildet, aber auch vermehrt durch übermäßiges Düngen in der Landwirtschaft.

Es gelangt mittels der BDC in den Tropen in die Stratosphäre und verteilt sich von da ausgehend. Schätzungsweise 90% des N_2O wird durch Photolyse in molekularen Stickstoff (N_2) und ein angeregtes Sauerstoffatom ($O(^1D)$) zersetzt. Die restlichen 10% reagieren wiederum mit dem $O(^1D)$:

$$N_2O + O(^1D) \longrightarrow NO + NO \tag{2.14}$$

$$\text{oder } N_2O + O(^1D) \longrightarrow N_2 + O_2, \tag{2.15}$$

wobei die erste Reaktion (Gleichung 2.14) etwas schneller und effizienter ist. Der angeregte Sauerstoff wird neben der Photolyse von N_2O auch bei der Photolyse von Ozon gebildet (siehe Gleichung 2.3). Daher ist die Verteilung von NO_x auch von Ozon abhängig und der Ozonabbau durch katalytische Reaktionen ist im Bereich des Ozonmaximums (zwischen 20 und 40 km) hauptsächlich durch NO_x geprägt. Gemäß dem katalytischen Reaktionsschema bestimmen folgende Gleichungen den Ozonabbau:

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \tag{2.16}$$

$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2. \tag{2.17}$$

Die Effektivität des Ozonabbaus ist dabei abhängig von der zweiten Gleichung (2.17). Anstatt dieser Abbaureaktion kann das NO_2 aber auch durch Photolyse

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O \tag{2.18}$$

umgewandelt werden, wobei atomarer Sauerstoff freigesetzt wird. Dieser bindet sich gemäß Reaktion (2.2) an molekularen Sauerstoff und bildet neues Ozon. Insgesamt überwiegt jedoch der Ozonabbau und auf einer Höhe von 35 km ist dieser durch die hohe Effektivität von Reaktion (2.17) sogar 4.5 mal stärker als die von Chapman beschriebene Gleichung (2.4) (Seinfeld und Pandis, 2006). Der NO_x-Zyklus kann auch ohne atomaren Sauerstoff stattfinden:

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \tag{2.19}$$

$$NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2 \tag{2.20}$$

$$NO_3 + h\nu \longrightarrow NO_2 + O \tag{2.21}$$

$$\text{oder } NO_3 + h\nu \longrightarrow NO + O_2, \tag{2.22}$$

wobei diese Reaktionen besonders in der unteren Stratosphäre, wo mehr Ozon und weniger atomarer Sauerstoff zu finden ist, an Bedeutung gewinnen. Da die Gleichungen (2.21) und (2.22) nur am Tag stattfinden können, wird der Ozonabbau nachts unterbrochen. Während

der Nacht reagiert NO_3 stattdessen folgendermaßen:

$$NO_3 + NO_2 + M \longrightarrow N_2O_5 + M \tag{2.23}$$

$$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_3. \tag{2.24}$$

Die Reservoirgase N_2O_5 und HNO_3 stoppen den Ozonabbau und binden Katalysatoren der NO_x-Familie. HNO_3 kann außerdem durch die Verbindung von NO_2 und OH entstehen, was den potentiellen Ozonabbau, auch durch die OH_x-Familie, zusätzlich verringert.

Die chemische Gruppe der reaktionsfreudigen Halogene, insbesondere Chlor und Brom, sind ebenfalls als Katalysatoren am Abbau von Ozon beteiligt. Erstmals beschrieben wurden diese Reaktionen von Molina und Rowland (1974). Sie stellten fest, dass industriell hergestellte Chlorverbindungen wie $CFCl_3$ (auch CFC-11 genannt) und CF_2Cl_2 (CFC-12) in der Troposphäre nicht abgebaut werden, sondern in die Stratosphäre gelangen und dort durch Photolyse aufgespalten werden:

$$CFCl_3 + h\nu \longrightarrow CFCl_2 + Cl \tag{2.25}$$

$$CF_2Cl_2 + h\nu \longrightarrow CF_2Cl + Cl. \tag{2.26}$$

Die frei gewordenen Cl Atome zersetzen darauf hin die Ozonmoleküle. Die meisten chlor- und bromhaltigen Verbindungen wurden im Montreal-Protokoll 1987 verboten. In der Troposphäre geht seitdem ihr Anteil stetig zurück. In der Stratosphäre verläuft der Rückgang durch weitere Akkumulation und die lange Lebensdauer der Gase langsamer, ist aber zweifelsfrei messbar (World Meteorological Organization, 2018). In der Stratosphäre beträgt die Lebensdauer von CFC-11 und CFC-12 50 bzw. 100 Jahre (World Meteorological Organization, 2018). Neben den genannten anthropogenen Quellen kann Cl auch über das natürlich vorkommende CH_3Cl in die Stratosphäre gelangen. Der vollständige Reaktionszyklus der Cl_x-Familie schließt neben dem schon bekannten Schema auch eine Reaktion mit Beteiligung der NO_x-Gruppe ein:

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \tag{2.27}$$

$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2 \tag{2.28}$$

$$\text{oder } ClO + NO \longrightarrow Cl + NO_2 \tag{2.29}$$

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O. \tag{2.30}$$

Bei den Reaktionen von Gleichungen (2.29) und (2.30) wird effektiv kein Ozon zerstört, aber die schnell ablaufende Reaktion (2.27) und der gesamte Zyklus bauen in etwa gleich viel Ozon wie die Chapman-Gleichungen (2.3) und (2.4) ab (Seinfeld und Pandis, 2006). Gebremst wird der Ozonabbau durch die Reservoirgase HCl und $ClONO_2$ wobei ersteres in

der oberen Atmosphäre oberhalb von 40 km durch:

$$Cl + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3 \tag{2.31}$$

gebildet wird. In der unteren Stratosphäre, wo es ausreichend Stoßpartner M gibt, wird $ClONO_2$ mit NO_2 gebildet:

$$ClO + NO_2 + M \longrightarrow ClONO_2 + M. \tag{2.32}$$

Der Reaktionszyklus von ClO_x ist wie der von NO_x mit der OH-Konzentration verknüpft, jedoch in gegensätzlicher Weise. Während sich NO_x mit OH zu einem Reservoirgas verbindet (siehe Gleichung (2.13)), wird das HCl durch vorhandenes OH wieder aufgespalten. In der unteren Stratosphäre bei 20 km, wo die Menge an atomarem Sauerstoff gering ist, kommt es außerdem zur Kopplung der HO_x- und ClO-Kreisläufe. Dabei finden erst die Reaktionen (2.27) und (2.10) statt und das dabei entstehende ClO und HO_2 reagieren zu HOCl und molekularem Sauerstoff. Das HOCl wird anschließend durch Photolyse wieder in die Ausgansstoffe OH und Cl aufgespalten.

Obwohl Bromverbindungen in der Atmosphäre in etwa 185 mal seltener als Chlorverbindungen vorkommen (14 ppt Brom entgegen 2600 ppt Chlor (World Meteorological Organization, 2018)), sind sie in etwa gleich effektiv beim Ozonabbau (Seinfeld und Pandis, 2006). Brom erreicht die Stratosphäre hauptsächlich in Form von CH_3Br und den im Montreal-Protokoll verbotenen Halogenkohlenwasserstoffen (kurz: Halone). Diese und weitere Verbindungen wie CH_2Br_2, CHBr, $CBrFCl_2$ oder $CBrF_3$ werden durch Photolyse in der Stratosphäre deutlich schneller aufgespalten und lassen dabei ein Br-Atom frei. Mit dem frei gewordenen Br als Katalysator können dann sehr ähnliche Reaktionen wie bei HO_x, NO_x und ClO_x stattfinden. Ein Unterschied besteht allerdings bei den sich analog zu ClO_x bildenden Reservoirgasen: Die Reaktion mit Methan (wie (2.31)) läuft sehr langsam ab und die Reservoirgase HBr und $BrONO_2$ sind weniger stabil als die vergleichbaren Chlorverbindungen.

2.2.3 Chemie des Ozonlochs

Die Entdeckung des Ozonlochs von Farman et al. (1985) war nicht erwartet worden, denn bis zu diesem Zeitpunkt wurden in der Stratosphäre nur chemische Reaktionen in der Gasphase erforscht. Damit die gemessenen extrem niedrigen Ozonkonzentrationen über der Südpolarregion im späten Winter und im Frühjahr erklärt werden können, mussten den katalytischen Abbaureaktionen noch die heterogenen Reaktionen hinzugefügt werden. Diese neuen Gruppe von chemischen Reaktionen findet an der Oberfläche von Wolkenpartikeln

von polaren stratosphärischen Wolken (PSC) statt, welche sowohl flüssig als auch gefroren sein können (Solomon et al., 1986; Solomon, 1999). Die PSC Wolken können sich nur unterhalb von Temperaturen von -78°C zwischen 15 und 25 km in der Stratosphäre bilden. Solche Temperaturen werden hauptsächlich in den Wintermonaten der südlichen Hemisphäre erreicht. Im Gegensatz zur Nordhemisphäre sind um den Südpol wenig andere Landmassen und Gebirge verteilt. Dadurch bildet sich um die Antarktis ein stabiler Polarwirbel mit extrem tiefen Temperaturen im Inneren. Die PSCs lassen sich in zwei Typen unterteilen: Typ 1 bildet sich aus Wasser, H_3NO_3 und/oder H_2SO_4 und hat kleinere Wolkentröpfchendurchmesser. Typ 2 besteht hauptsächlich aus Wasser und die Partikel haben einen größeren Durchmesser. Während Typ 1 auch in der Arktis vorkommen kann, benötigt Typ 2 noch geringere Temperaturen, wie sie nur in der Antarktis auftreten.

An der Oberfläche der PSC-Wolkenpartikel können heterogene chemische Reaktionen stattfinden bei denen die chlorhaltigen Reservoirgase HCl und $ClONO_2$ zu HNO_3 und Cl_2 umgewandelt werden:

$$ClONO_2 + HCl \longrightarrow Cl_2 + HNO_3. \tag{2.33}$$

Unter der Voraussetzung, dass Temperaturen von unter -73°C vorherrschen, wird so das eigentlich gebundene Cl_2 wieder freigesetzt. Neben der Reaktion mit HCl kann auch H_2O mit $ClONO_2$ reagieren:

$$ClONO_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + HNO_3 \tag{2.34}$$

$$HOCl + HCl + M \longrightarrow Cl_2 + H_2O. \tag{2.35}$$

Im Winter wird die Atmosphäre in der Umgebung der PSCs mit immer mehr Cl_2 angereichert und wird dabei trockener und nitratärmer, da die H_2O und HNO_3 Moleküle an den PSC-Partikeln gebunden sind. Wenn das Sonnenlicht im Frühjahr wieder die antarktische Stratosphäre erreicht, werden unter anderem Cl_2 und HOCl durch Photolyse aufgespalten:

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Cl \tag{2.36}$$

$$HOCl + h\nu \longrightarrow Cl + OH. \tag{2.37}$$

Das frei gewordene Cl reagiert dann mit Ozon und bildet ClO und molekularen Sauerstoff (siehe (2.27)). Bei hoher ClO-Konzentration können sich auch in Abwesenheit von atoma-

rem Sauerstoff wieder Cl Atome freigesetzt weren (Molina und Molina, 1987):

$$ClO + ClO + M \longrightarrow Cl_2O_2 + M \tag{2.38}$$

$$Cl_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl + O_2 \tag{2.39}$$

$$\text{oder } Cl_2O_2 + h\nu \longrightarrow Cl + ClOO \tag{2.40}$$

$$ClOO + M \longrightarrow Cl + O_2 + M. \tag{2.41}$$

Auf diese Weise wird innerhalb von wenigen Wochen Ozon in großen Mengen abgebaut. Da Cl_2O_2 thermisch nicht stabil ist, ist dieser Zyklus besonders bei tiefen Temperaturen, wie im stratosphärischen Polarwirbel, effizient. Der ClO-ClO-Zyklus ist für etwa 60% des Ozonabbaus im Ozonloch verantwortlich. Die restlichen 40% gehen bei Reaktionen mit Bromverbindungen verloren. Wenn ausreichend ClO und BrO in der Stratosphäre vorhanden sind, können auch diese beiden Gase miteinander reagieren und freie Cl und Br Atome entstehen lassen. Es gibt 2 mögliche Reaktionswege:

$$ClO + BrO \longrightarrow BrCl + O_2 \tag{2.42}$$

$$BrCl + h\nu \longrightarrow Cl + Br \tag{2.43}$$

und:

$$ClO + BrO \longrightarrow ClOO + Br \tag{2.44}$$

$$ClOO + M \longrightarrow Cl + O_2 + M. \tag{2.45}$$

Das entstandene Cl und Br baut Ozon ab und bildet neues ClO undBrO:

$$Br + O_3 \longrightarrow BrO + O_2 \tag{2.46}$$

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2. \tag{2.47}$$

Die Abbildung 2.3 fasst noch einmal die Entstehung des Ozonlochs und die zeitliche Abfolge zusammen. Mit Beginn des Winters und ausreichend niedrigen Temperaturen (unterer Teil der Abbildung) wird Chlor aus den zuvor inaktiven Reservoigasen HCl und $ClONO_2$ an der Oberfläche von PSCs aktiviert. In der Folge akkumuliert sich während des gesamten Winters das aktive Chlor. Mit eintreffender solarer Strahlung im Frühjahr setzt die Photolyse ein und die minimale Ozonkonzentration in der Stratosphäre wird durch den ClO+ClO- und Br-Zyklus erreicht. Während sich das Ozonloch erholt, erreicht die $ClONO_2$-Konzentration im Frühjahr kurzzeitig ein Niveau über dem Ausgangspunkt. Wenn die Temperaturen wieder steigen, lösen sich die PSCs auf und das vorher gebundene HNO_3 wird durch Photolyse in NO_2 umgewandelt, welches wiederum für die hohe

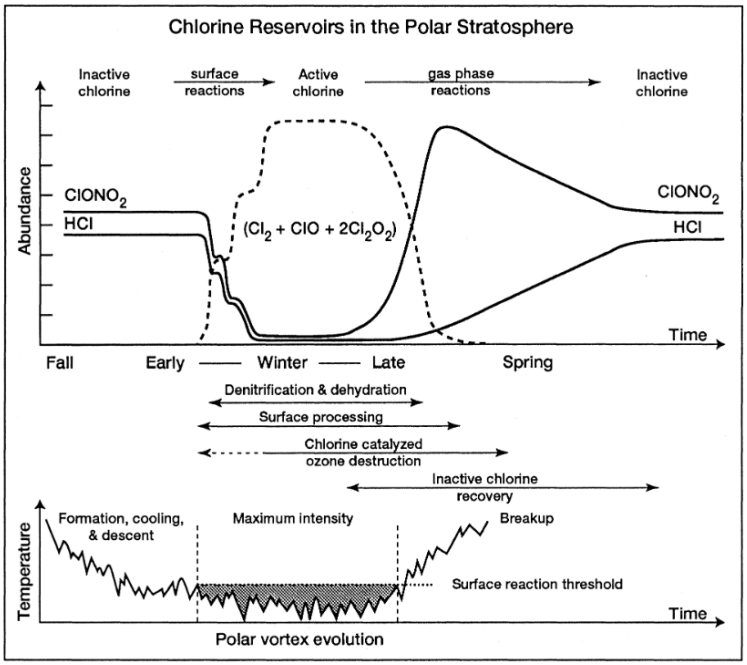

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Ozonlochentwicklung. Quelle: WMO, 1994.

$ClONO_2$-Konzentration im Frühjahr verantwortlich ist. Nachdem sich der Polarwirbel aufgelöst hat und wieder Austausch mit der umliegenden Atmosphäre stattfindet, kehren die Reservoirgase auf ihr Ausgangsniveau zurück.

2.3 Erholung der Ozonschicht und Wechselwirkungen mit dem Klima

Nachdem die Verteilung von Ozon in der Atmosphäre beschrieben und auf die dynamischen und chemischem Hintergründe eingegangen wurde, soll jetzt die zeitliche Entwicklung und die Wechselwirkung von Ozon und Klima betrachtet werden. Seit der Entdeckung des Ozonlochs in den 1980er steht eine Überwachung der stratosphärischen Ozonschicht im Mittelpunkt der Forschung und es galt und gilt den Erfolg des 1987 verabschiedeten Montreal-Protokolls und anschließender Übereinkünfte zu überprüfen. Zu diesem Zweck wird alle vier Jahre der *Ozone Assessment Report* erstellt. Aus dem Report des Jahres 2018 (World Meteorological Organization, 2018) werden im folgenden Abschnitt einige Punkte zur Erholung des Ozonlochs wiedergegeben.

Zunächst werden dazu die Ozonsäulen der gesamten Atmosphäre betrachtet. In Abb. 2.4 sind die gemittelten jährlichen Gesamtozonsäulen in DU in der Nordhemisphäre (NH), in den Tropen und in der Südhemisphäre (SH) abgebildet. Als Datengrundlage werden mehrere Satellitendatensätze und bodengestützte Ozonsäulenmessung (WOUDC, "*World Ozone and Ultraviolet Radiation Data Center*") verwendet. Die großen Schwankungen zwischen

den Jahren sind natürlichen Ursprungs und entstehen z.B. durch stark ausgeprägte, stabile Polarwirbel, welche, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, die Bildung eines Ozonlochs begünstigen. Aus den fünf Datensätzen wird mittels multipler linearer Regression unter Berücksichtigung von Aspekten wie: jahreszeitliche Schwankungen, QBO-, Sonnen- und ENSO-Zyklus, ein Modell des Gesamtozonwerts bestimmt (orange Linie). Im Gegensatz zu den Tropen ist bei der NH und SH ab 1980 ein stark negativer Trend zu erkennen, welcher sich ab Mitte der 1990er langsam umkehrt oder stagniert. Bei der Trendanalyse werden zwei unabhängige lineare Trends ohne gemeinsamen Verbindungspunkt bestimmt und als Zeitpunkt der Trendumkehr wird 1997, das Maximum des stratosphärischen Halogengehalts, festgelegt. Als Ergebnis erhält man in der NH und SH vor 1997 einen signifikanten negativen Trend von −3% pro Dekade und von 1997 – 2016 einen leicht positiven Trend von $+0,6\%$ (SH), bzw. $+0,2\%$ (NH). Die positiven Trends nach 1997 sind größtenteils nicht signifikant und von der großen Variabilität zwischen den Jahren beeinflusst. Somit ist der Erfolg des Montral-Protokolls und der folgenden Vereinbarungen feststellbar, da nach 1997 und dem damaligen Maximum an ozonschädlichen Substanzen in der Atmosphäre der negative Trend der Reduktion der Ozonschicht gestoppt werden konnte. Allerdings schreitet die Erholung der Ozonschicht nur langsam voran und bedarf weiterer Beobachtung.

Eine detailliertere Analyse der Veränderung in der Ozonschicht wird möglich, wenn nicht nur das Gesamtozon betrachtet wird, sondern die Ozonprofile. In Abb. 2.5 werden die Trendergebnisse von Ozonprofilen von drei Studien (Harris et al. (2015), Steinbrecht et al. (2017) und dem LOTUS Projekt (Petropavlovskikh et al., 2019)) und dem vorangegangenen Ozone Assessment Report (WMO, 2014) verglichen. Für alle Studien wurden mehrere Datensätze von satellitenbasierten Ozonprofilen vergleichbar gemacht und für die Auswertung angepasst. In den Jahren bis 1997 (obere Reihe) sind die am stärksten ausgeprägten negativen Trends in der SH, NH und in den Tropen in einer einer Höhe von 2 hPa (ca. 40 – 45 km) zu finden. Die negativen Trends erreichen in der SH bis zu −8%/Dekade und sind eindeutig signifikant. Unterhalb von 10 hPa ist nur in der NH ein leicht negativer Trend erkennbar. Nach 1997 und dem Zeitpunkt der Trendumkehr (untere Reihe) können mit den verwendeten Methoden von Steinbrecht et al. (2017) und dem LOTUS Projekt (Petropavlovskikh et al., 2019) signifikante positive Trends von +2 bis $+2,5\%$/Dekade in der NH und z.T in der SH und den Tropen festgestellt werden. Damit ist eine Trendumkehr in der oberen Stratosphäre durch die Verwendung von Ozonprofilen sicher feststellbar. Wichtig ist dabei die Genauigkeit der verwendeten Datensätze und deren zeitliche Stabilität. Für die Erstellung von neuen Ozonprofilprodukten, wie es das Ziel dieser Arbeit ist, zeigt dieses Beispiel eine mögliche Aufgabenstellung. Die Anforderungen an satellitenbasierte Ozonprofile in der Stratosphäre, wie sie in der CAPACITY Studie 2006 festgehalten wurden, bestehen aus einer möglichst hohen Genauigkeit von ±5% und einer hohen vertikalen Auflösung von wenigen

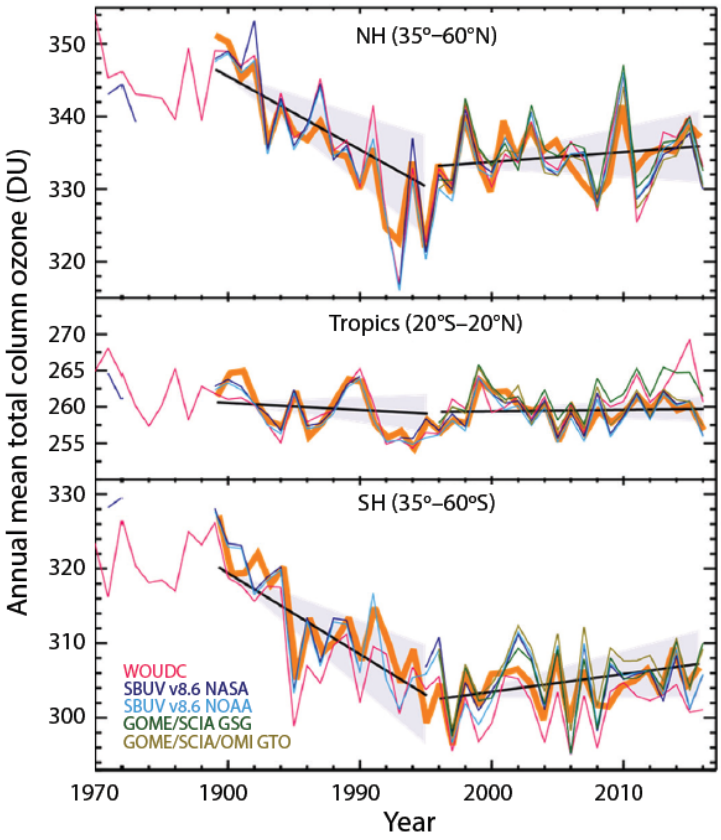

Abbildung 2.4: Jährliche Mittelwerte der Gesamtozonsäule für die Breitengrade 35° – 60°S, 35° – 60°N und 20°S – 20°N. Abgebildet sind 5 Bias-korrigierte und zusammengeführte (“*merged*”) Datensätze, das Ergebnis eines multiplen linearen Regressionsmodels (orange Linie) und der lineare Trend vor und nach 1997 (schwarze Linien). Quelle: Ozon Assessment Report 2018 (World Meteorological Organization, 2018) und dort adaptiert von Weber et al. (2018).

Kilometern (H. Kelder et al., 2006). Außerdem sollten Zeitreihen keine Drift aufweisen, da sonst das Zusammenfügen von Messungen verschiedener Instrumente und eine Trendanalyse erschwert wird.

Neben der direkten Veränderung der Ozonschicht ist auch die Kopplung von Ozongehalt in der Stratosphäre und klimatischem Gesamtsystem von Bedeutung. Ozon in der Stratosphäre wirkt sich auf die Temperaturen, atmosphärische Zirkulationen und die Bedingungen in der Troposphäre und am Boden aus. Diese Klimawechselwirkungen werden im Kapitel 5 des Ozon Assessment Report 2018 (World Meteorological Organization, 2018) ausführlich beschrieben. Mit der Reduktion von Ozon in der Stratosphäre geht eine Abkühlung einher, da die Absorption der Strahlung durch Ozon zu einer Erwärmung der Atmosphäre führt. Zwischen 1979 und 2005 wurde eine globale Abkühlung von 1,5 K bis 2,3 K zwischen 25 km und 50 km festgestellt (Maycock et al., 2018). Diese fortschreitende Reduktion der Temperatur ist jedoch nicht nur auf Ozon zurückzuführen, sondern auch auf andere absorbierende Gase, wie CO_2. Der von diesen Gasen erzeugt Treibhauseffekt sorgt

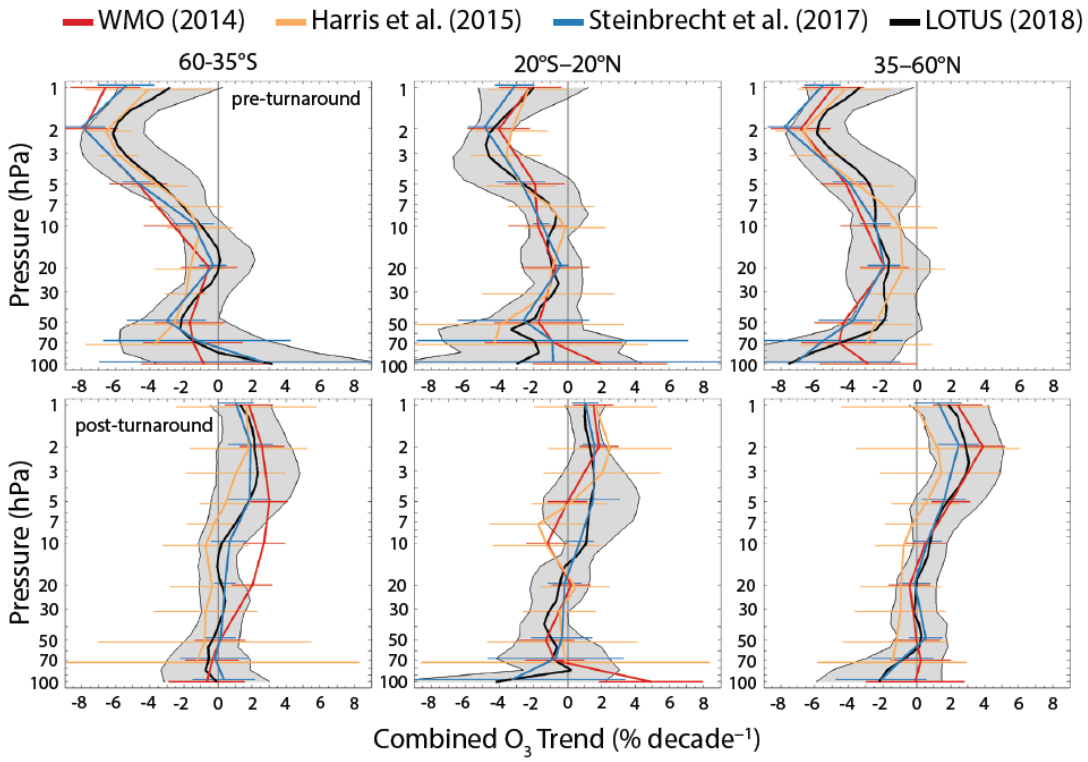

Abbildung 2.5: Trends (pro Dekade) der Ozonprofile in den Breitengrade 35° – 60°S, 35° – 60°N und 20°S – 20°N. Verglichen werden die Ergebnisse von 4 Studien: Ozon Assessment Report 2014 (World Meteorological Organization, 2015), Harris et al. (2015), Steinbrecht et al. (2017) und das LOTUS Projekt von 2018 (Petropavlovskikh et al., 2019). Alle Studien basieren auf Datensätzen bestehend aus verschiedenen Satellitendaten, Ozonsonden und Lidarmessungen. Die Ergebnisse sind unterteilt in den Zeitabschnitt von vor 1997 (oben) und nach 1997 (unten). Quelle: World Meteorological Organization (2018).

für eine Reduktion der thermischen Abstrahlung von der Troposphäre in die Stratosphäre. Bei Treibhausgasen wie CO_2 ist bisher jedoch noch keine Trendumkehr zu verzeichnen. In der unteren Stratosphäre zwischen 13 km und 22 km ist die Temperatur jedoch fast ausschließlich vom Ozongehalt abhängig und hier besteht noch Bedarf für weitere konsistente Untersuchungen des Ozontrends in den letzen Jahrzehnten. Neben den Änderungen in der Temperatur wird auch eine Beschleunigung der stratosphärischen Zirculation (BDC) beobachtet. Dabei wird der tropische Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre intensiviert und die Zirkulation in der unteren Stratosphäre verstärkt. Der vermehrte Transport von Ozon in die Extrabreiten sorgt für eine Kühlung in der Stratosphäre und für eine Verlangsamung des Ozonabbaus in der Gasphase (globale "super-recovery"). In der Polarregion wird die zusätzliche Kühlung jedoch zu mehr PSC führen und damit der polare (heterogene) Ozonabbau in der Zukunft verstärkt werden (von der Gathen et al., 2021). Neue Erkenntnisse verweisen auch auf einen Zusammenhang zwischen der Reduktion der Ozonschicht über der Antarktis und troposphärischen (Wetter-) Phänomenen in der Südhemisphäre. Durch die verstärkte stratosphärische Zirkulation verschiebt sich die tropo-

sphärische Hadley-Zelle und damit verbundene Niederschläge und die Westwinde weiter Richtung Süden (u.a. Solomon und Polvani, 2016; Kim et al., 2017). Schlussendlich haben diese Änderungen auch Einfluss auf die Meeresströmung und -Temperatur. In der nördlichen Hemisphäre können diese Verbindungen bisher noch nicht nachgewiesen werden.

3 Retrievaltechnik

Die Ozonkonzentration in der Atmosphäre kann aus dem Weltraum nicht direkt bestimmt werden. Am Satelliten wird stattdessen die aus Richtung der Erde kommende Strahlung in verschiedenen spektralen Bereichen z.B. mit einem Spektrometer gemessen. Mit dem Wissen über die Absoptionseigenschaften von Ozon und der Physik in der Atmosphäre und an der Erdoberfläche kann aus der gemessenen Strahlung die Ozoninformation zurück gewonnen werden. Diese Technik wird allgemein Retrieval genannt.

Die ersten Retrieval für Ozonprofile wurden schon vor Jahrzehnten entwickelt, aber da sich sowohl die Instrumente also auch die Computertechnik stetig weiterentwickeln, können und müssen auch die Retrievalalogithmen angepasst und verbessert werden. Die bisherige Entwicklung der Ozonprofilretrieval im UV und IR Bereich ist im kommenden Kapitel zusammengefasst und danach wird der in dieser Arbeit verwendete theoretische Ansatz beschrieben und seine Vorteile erklärt.

3.1 Entwicklung der Ozonprofilretrieval aus UV und IR Nadir-Messungen

Ab der Mitte des 20. Jahrhundert wuchs die Begeisterung und die Möglichkeiten der Menschheit für die Erkundung des Weltraums und für die Raumfahrt. Damit verbunden wurden erste vertikale, mit Spektrometern aufgenommenen, Ozonprofile mit Hilfe von Ballons und später mit Raketen in der Atmosphäre aufgenommen (Johnson et al., 1952). Dabei wurde während des Aufstiegs der Ozongehalt zwischen Instrument und Sonne bestimmt. Noch bevor der erste Satellit “Sputnik” seinen Orbit 1957 erreichte, stellten Singer und Wentworth (1957) die Überlegungen zu einem satellitengestützen Ozonprofilretrieval basierend auf zurück gestreuter Strahlung im ultravioletten Spektralbereich vor. Sie berechneten die Eindringtiefen bis zu denen Ozon in verschiedenen Wellenlängen messbar ist und leiteten daraus das Design eines Detektors ab, welcher sich auf einem Satelliten befindet. Für die mathematische Lösung des Problems muss die am Satelliten gemessenen Strahlung invertiert und daraus der Ozongehalt in der Atmosphäre abgeleitet werden. Obgleich die Grundidee des Inversionsprinzips schon bekannt war, entwickelten Twomey (1961) und Tikhonov (1963) unabhängig voneinander und fast gleichzeitig die mathematische Lösung des Ozonprofilretrieval mit durch Messgenauigkeit und a priori Wissen gegebenen Beschränkungen. Mit dem Beginn des US-amerikanischen Nimbus-Programms zur Wetter- und Umweltbeobachtung und dem Start von Nimbus-4 am 8. April 1970 stand schließlich auch praktisch ein Instrument zur Messung von zurück gestreuter ultravioletter Strahlung (*back-scatter ultraviolet*: BUV) zur Verfügung und wurde für die Erkundung von stratosphärischem Ozon genutzt (Krueger et al., 1973). Kontinuierliche und tägliche Mes-

sungen von Ozonprofilen sind mit dem 1978 auf Nimbus-7 gestarteten Nachfolger SBUV möglich (Bhartia et al., 1981). Bis heute existiert eine Zeitreihe von Ozonprofilen bestehend aus Messungen von SBUV, SBUV-2 und SSBUV (Bhartia et al., 1996; McPeters et al., 2013) und wird mit den Messungen von SBUV/2 auf NOAA-19 aktuell fortgesetzt. Unverändert bis heute ist das Konzept des Instruments und des Retrievals, bei dem bis zu zwölf diskrete Wellenlängen gemessen und ausgewertet werden.

Die Beschränkung der diskreten Wellenlängen konnte mit dem *"Global Ozone Monitoring Experiment"* (GOME) auf dem Satelliten ERS-2 (Burrows et al., 1999) aufgehoben werden. Dieses Spektrometer ist das erste Instrument im Weltraum mit dem ein kontinuierliches Spektrum im ultravioletten und sichtbaren Bereich aufgenommen werden konnte. In den Jahren 1995 bis 2011 wurde das Gesamtozon, Ozonprofile in der Stratosphäre und teilweise auch der Ozongehalt in der Troposphäre von verschiedenen Gruppen und mit unterschiedlichen Ansätzen ausgewertet (Meijer et al., 2006). Mit Hilfe von Strahlungstransfermodellen *"Radiative Transfer Model"* (RTM) und *"Optimal Estimation"* (OE) oder Phillips-Tikhonov Regularisierung können aus GOME-Messungen Ozonprofile zwischen 15 und 48 km mit einer vertikalen Auflösung von 10 bis 15 km bestimmt werden. Die drei OE-Retrievalansätze der Gruppen von IUP Bremen (Hoogen et al., 1999), dem *"Royal Netherlands Meteorological Institute"* (KNMI) (van der A, 2002) und dem *"Smithsonian Astrophysical Observatory"* (SAO) (Liu et al., 2005) sind sich recht ähnlich, unterscheiden sich aber unter anderem hinsichtlich des verwendeten RTM, der a priori Ozonklimatologie, dem Wolkenhandling und den verwendeten Absorptionsquerschnitten von Ozon. Während beispielsweise Hoogen et al. (1999) mit GOMETRAN (Rozanov et al., 1997) den Vorgänger von dem heute verwendeten SCIATRAN (Rozanov et al., 2014) verwendet, wurde im KNMI und SAO das RTM LIDORT genutzt. Ein weiterer OE Ansatz wurde im *"Rutherford Appleton Laboratory"* (RAL) von Munro et al. (1998) entwickelt: In drei Schritten wird erst Ozon in der Stratosphäre, dann die Bodenalbedo und zuletzt Ozon in der Troposphäre bestimmt. Zusätzlich zu einer Phillips-Tikhonov Regularisierung wählten Hasekamp und Landgraf (2001) einen etwas anderen mathematischen Ansatz, bei dem auf ein a priori Ozonprofil verzichtet wurde.

Mit den nachfolgenden Instrumenten SCIAMACHY (2002 – 2012), OMI (2004 – heute), GOME-2 (2006 – 2021 auf Metop-A, Metop-B/2013 und Metop-C/2018 bis heute) und OMPS-NP (2011 bis heute) verbesserte sich die spektrale und räumliche Auflösung der Spektrometer. Für OMI auf dem Satelliten AURA entwickelte Liu et al. (2010) den OE Ansatz weiter und stellte ein erfolgreiches Ozonprofilretrieval vor. Im Gegensatz zu seinen Vorgängern GOME und SCIAMACHY verfügt OMI nicht über einen rotierenden Spiegel als Scanner, sondern über 2-dimensionale CCD-Arrays. Diese ermöglichen eine sowohl räumliche als auch spektral hoch aufgelöste Aufnahme. Die Folge ist jedoch eine anspruchsvollere Kalibration der Messung, da jede Detektorreihe eine eigene spektrale Signatur aufweist. In

Liu et al. (2010) wird die dafür nötige *"Soft Calibration"* (SC) vorgestellt, bei der für jede Detektorreihe Modelrechnungen und Messungen verglichen und daraus ein Korrekturfaktor ermittelt wird. Es konnte gezeigt werden, dass mit dieser Kalibration und dem zuvor schon für GOME entwickelten Retrieval (Liu et al., 2005) ein Informationsgehalt (*"Degree of Freedom"* (DOF)) von 6,5 unabhängigen Variablen in der gesamten Atmosphäre erreicht wird. In der Troposphäre sind in den Tropen und mittleren Breitengraden 0,5 – 1,5 DOF zu finden. Mit den seit 2004 verfügbaren OMI Messungen können auch Langzeituntersuchungen mit anderen Ozonprofilprodukten wie mit MLS Ozonprofilen (Huang et al., 2017) oder Ozonsonden (Huang et al., 2018) durchgeführt werden. In der Stratosphäre zeigt sich eine Übereinstimmung von ±5% mit MLS, wobei die a priori Ozonprofile der Klimatologie ebenfalls schon diese Genauigkeit zeigen. Mit den Ozonsonden konnte eine mittlere Abweichung kleiner ±20% in den Tropen und mittleren Breiten (<±60°) gefunden werden. In den höheren Breiten nehmen die Abweichungen zu. In der Veröffentlichung von van Peet et al. (2014) wurde erstmals der gleiche Retrievalalgorithmus für zwei unterschiedliche Instrumente, für GOME und GOME-2, verwendet. Dabei können jedoch nur 3,5, bzw. 4,2 DOF in der gesamten Atmosphäre erhalten werden. Die Validation mit Ozonsonden zeigt in der Troposphäre mittlere Abweichungen kleiner ±20% und in der Stratosphäre kleiner ±15%. Mit dem Retrievalalgorithmus, welcher aus 3 Schritten besteht (Miles et al., 2015), werden für GOME-2 ebensolche Genauigkeiten festgestellt. Ozonprofile aus den Messungen des *"Ozone Mapping and Profiler Suite"* (OMPS) - *"Nadir Profiler"* (NP) weisen in der Stratosphäre eine geringere vertikale Auflösung auf, da das aufgenommene Spektrum erst bei 300 nm beginnt und damit Profilinformationen in größerer Höhe nicht verfügbar sind (Bak et al., 2017). Das OMPS-NP Retrieval erfordert außerdem zwei zusätzliche Schritte bei der Kalibration: eine SC (wie bei Liu et al. (2010)) und eine Korrektur der Fittingresiduen, welche in jedem Iterationsschritt angepasst wird.

Da es bei dem 2017 auf *Sentinel-5 Precursor* (S5P) gestarteten Instrument TROPOMI zu Schwierigkeiten und Verzögerungen bei der Kalibrierung der Kanäle im ultravioletten Spektralbereich gekommen ist, konnte das operatives Ozonprofilprodukt erst im November 2021 bereit gestellt werden. Die L1B Version 1 Daten des Kanal 3 (314 – 340 nm) wurden von Zhao et al. (2021) im Rahmen einer Studie zur Veränderungen von Ozon in der Atmosphäre während der Covid-19 Pandemie verwendet. Basis für das Retrieval sind eine SC und OE, aber auf Grund der Begrenzung in den spektralen Kanälen konnten nur 1,5 – 2 DOF in der Atmosphäre erreicht werden. Das erste Ozonprofilretrieval mit den vollständigen und neu kalibrierten ultravioletten Spektralkanälen UV1 und UV2 wurde von Mettig et al. (2021) veröffentlicht und wird unter anderem in dieser Arbeit beschrieben.

Ozon in der Atmosphäre absorbiert nicht nur im Ultravioletten Spektralbereich und kann daher auch aus Messungen in anderen Wellenlängenbereichen abgeleitet werden. Im infra-

roten (IR) Spektralbereich ermöglicht die Ozonabsorptionsbande bei 9,6 µm die Bestimmung eines Ozonprofils. Im Gegensatz zu Ozonprofilen aus dem UV Bereich ist der Informationsgehalt in der Troposphäre erhöht, aber die Profilinformationen reichen nicht über 30 km hinaus, da dann die Dichte der Atmosphäre mit der Höhe und damit auch die messbare von Boden und der Atmosphäre emittierte Strahlung abnimmt. Für das *"tropospheric emission spectrometer"* (TES) Instrument wurden zunächst theoretische Analysen mit eigens simulierten Spektren vorgenommen (für TES auf CHEM von Clough et al. (1995) und für TES auf AURA von Bowman et al. (2002)) und daraus erste Ozonprofile bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass die Berechnung der ankommenden Strahlung mittels eines *line-by-line* Modells ausreichend genau ist, um daraus, ähnlich wie mit einem OE-Ansatz, Ozonprofile abzuleiten. TES wurde schließlich 2004 auf AURA gestartet und lieferte bis 2018 Daten. Die daraus abgeleiteten Ozonprofile haben eine vertikale Auflösung von bis zu 6 km und verfügen über bis zu 4,8 DOF (Worden, 2004; Bowman et al., 2006). Auffällig ist eine systematische positive Abweichung von 20% zwischen TES und anderen Vergleichsprofilen zwischen 10 und 25 km (UTLS Region) (Worden et al., 2007a; Nassar et al., 2008; Verstraeten et al., 2013). Ähnliche Beobachtungen werden für Ozonprofile aus Messungen von *"Infrared Atmospheric Sounding Interferometer"* (IASI) auf den Satelliten Metop-A,-B und -C gemacht. In ersten Auswertungen der IASI-Ozonprofile (Eremenko et al., 2008; Boynard et al., 2009) zeigt sich, dass durch die geringere spektrale Auflösung, die vertikale Auflösung mit rund 3.6 DOF etwas geringer als bei TES ist. In später folgenden umfangreicheren Auswertungen (Dufour et al., 2012; Boynard et al., 2016) zeigen sich wie bei TES systematische, positive Abweichungen in der UTLS und es wird vermutet, dass der Hintergrund eine noch vorhandene Ungenauigkeit in der Spektroskopie und in der damit verbundenen Vorwärtsmodellierung ist. Das jüngste Spektrometer ist der *"Cross-track Infrared Sounder"* (CrIS), welcher sich auf den Satelliten Suomi-NPP (seit 2012) und JPSS-1 (seit 2017) befindet. Zusammen mit einem Instrument im Mikrowellenbereich (AMTS) können daraus die Temperatur und viele Spurengasprofile bestimmt werden. Die Ozonprofile werden bis zu einer Höhe von 35 km mit einer Genauigkeit von 10% angegeben (Nalli et al., 2018). Die vertikale Auflösung der Profile ist im Gegensatz zu TES und IASI noch weiter verringert und es ergeben sich nur 1,9 DOF in der gesamten Atmosphäre (Smith und Barnet, 2019, 2020). Obwohl CrIS das jüngste IR Spektrometer ist, ist seine vertikale Auflösung die geringste.

Erstmals wurde der Ansatz die UV und IR Spektralbereiche für die Bestimmung von Ozonprofilen zu kombinieren im Konzept des *geostationary tropospheric pollution explorer* (GeoTROPE) diskutiert (Burrows et al., 2004). Für simulierte und reale Messungen von OMI und TES konnten die ersten Ozonprofile aus den beiden Spektralbereichen abgeleitet werden (Landgraf und Hasekamp, 2007; Worden et al., 2007b). Da sich beide Instrumente auf der gleichen Plattform (AURA) befinden, bieten sich diese Synergieeffekte an. Mit den

in der Troposphäre enthaltenen Ozoninformationen aus dem IR Spektralbereich kann die niedrigere vertikale Auflösung von Ozonprofilen aus dem UV Bereich ausgeglichen werden. Die Verbesserung der vertikalen Auflösung in der freien Troposphäre im Vergleich zu reinen UV-Ozonprofilen kann 20 – 60% betragen (Worden et al., 2007b). Oberhalb von 30 km besteht das Ozonprofil hingegen ausschließlich aus den Messungen im UV Bereich. In umfangreichen Auswertungen von Ozonprofilen aus TES und OMI Messungen zeigt sich, dass die Verbesserungen der vertikalen Auflösung nicht so groß wie zuvor angenommen sind (Fu et al., 2013). In der gesamten Atmosphäre können mit der Kombination ca. 6,8 DOF (nur UV: 5.5 DOF, nur IR: 4.3 DOF) erreicht werden, wobei rund 2 DOF unterhalb von 20 km zu finden sind (nur UV: 1 DOF, nur IR: 1.7 DOF). Der Vergleich zu von Ozonsonden gemessenen Ozonprofilen zeigt, dass sich die kombinierten Profile in der Troposphäre verbessern. Im Bereich der UTLS Region stimmen jedoch die Profile aus IR Messungen teilweise besser mit den Ozonsonden überein. Auch die Instrumente GOME-2 und IASI, welche sich ebenfalls auf einem gemeinsamen Satelliten befinden, eignen sich für ein kombiniertes Ozonprofilretrieval. Der Informationsgehalt der Ozonprofile ist bei beiden Instrumenten einzeln etwas geringer als bei OMI, bzw. TES, (3,3 DOF bei beiden, UV und IR) und erhöht sich bei der Kombination auf 5 DOF (Cuesta et al., 2013). In der Troposphäre unter 12 km können 1,6 DOF erhalten werden. Die Kombination beider Spektralbereiche verbessert auch die Ozoninformation im bodennahen Bereich unterhalb von 3 km (Cuesta et al., 2018). Als Ersatz für die 2018 abgeschlossene Messungen von TES hat sich der *"Atmospheric Infrared Sounder"* (AIRS) auf Aqua bewährt. Die Kombination von OMI und AIRS erzielt eine ähnlich gute vertikale Auflösung wie OMI und TES und erreicht eine gute mittlere Übereinstimmung mit Ozonsonden (Fu et al., 2018). Ein Ausblick in dieser Veröffentlichung zeigt auch erste Ansätze einer Kombination aus OMPS Nadirmessungen im UV und CrIS Messungen im IR Spektralbereich.

3.2 Strahlungstransfer

Die Grundlage für die Invertierung von Ozoninformationen aus Satellitenmessungen ist ein Modell des Strahlungstransfers (RTM) in der Atmosphäre. Damit kann die theoretisch am Satelliten messbare Strahlung in verschiedenen Spektralbereichen bei den angenommenen atmosphärischen Bedingungen berechnet werden. Im Ozonprofilretrieval besteht der Vorwärtsoperator $F(\mathbf{x})$ in der Praxis aus einem RTM-Modell. Im Fall unseres TOPAS-Retrievals (*"Tikhonov regularized Ozone Profile retrievAl with SCIATRAN"*) wird das RTM-Modell SCIATRAN (Rozanov et al., 2014) verwendet.

Die Strahlungstransfergleichungen beruhen auf den Gesetzen der Energieerhaltung. Während die Energie der eingehenden Sonnenstrahlung und der vom Erdboden abgege-

benen Wärmestrahlung erhalten bleibt, müssen alle physikalischen Prozesse wie Streuung, Absorption und Emission auf dem Weg der Strahlung durch die Atmosphäre berechnet werden. Für eine vereinfachte plan-parallele Atmosphäre lautet die Gleichung für den Strahlungstransfer (Liou, 2002):

$$\mu \frac{d\mathbf{I}(z,\Omega)}{dz} = -\alpha(\mathbf{I}(z,\Omega) - \mathbf{J}(z,\Omega)). \tag{3.1}$$

Die Strahldichte **I** ist der Energiefluss in eine bestimmte Richtung in der Einheit von Energie pro Fläche pro Zeit pro Wellenlänge und pro Raumwinkel. Die gesuchte Änderung der Strahldichte pro Höhenänderung dz in der Atmosphäre ist abhängig von der Strahldichte selbst und der Quellfunktion **J**. Die Quellfunktion **J** enthält alle Anteile von Streuung und Emissivität, welche die Intensität erhöhen. **I** und **J** sind Funktionen der Winkelgeometrie $\Omega := \{\mu, \varphi\}$ mit dem Cosinus des Polarwinkels μ zwischen -1 und 1 und dem Azimuthwinkel φ zwischen 0 und 2π.

Der Stokes-Vektor $\mathbf{I} = [I, Q, U, V]^T$ enthält vier Parameter zur Beschreibung von polarisiertem Licht. Alle Rechnungen können vereinfacht und beschleunigt werden, wenn ausschließlich unpolarisierte Strahlung $[1, 0, 0, 0]^T \mathbf{I} = I$ betrachtet wird. Im praktischen angewendeten Ozonprofilretrieval wird die Strahlungstransportberechnung für unpolarisierte Strahlung durchgeführt und im Anschluss an das Strahlungstransfermodell eine Polarisationskorrektur durchgeführt, welche im Kapitel 5.1.2 erläutert wird.

Innerhalb der Erdatmosphäre besteht die messbare Strahldichte I aus den Anteilen der direkten Sonnenstrahlung I_{dir}, der diffusen Strahlung I_{diff} und der emittierten thermischen Strahlung I_{emit}:

$$I(z,\Omega) = I_{dir}(z,\Omega) + I_{diff}(z,\Omega) + I_{emit}(z,\Omega). \tag{3.2}$$

Bei der Bestimmung der Ozonprofile aus verschiedenen Spektralbereichen kann im UV Bereich der Term I_{emit} und im IR Bereich die Terme I_{dir} und I_{diff} vernachlässigt werden. Die direkte Strahlung I_{dir} kann durch Auflösung der Gleichung 3.1 berechnet werden:

$$I_{dir}(\Omega) = I_0 e^{-\tau(z)} \quad \text{mit} \quad \tau(z) = \frac{1}{\mu_0} \int_0^z \alpha(z) dz', \tag{3.3}$$

da per Definition die direkte Strahlung nicht von Streuung oder Emission beeinflusst wird, sondern nur durch Intensität der Sonne I_0 gegeben ist. Für die diffuse und thermische Strahlung muss die Gleichung 3.1 nummerisch gelöst werden.

Die Quellfunktion J setzt sich der Einfach- und Mehrfachstreuung J_s und J_m und der

inneren Emissivität J_e zusammen:

$$J(z,\Omega) = J_s(z,\Omega) + J_m(z,\Omega) + J_e(z,\Omega). \tag{3.4}$$

Die innere Emissivität lässt sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit Hilfe der temperaturabhänginge Planckfunktion $B(T(z))$ und der Einfachstreualbedo ω beschreiben:

$$J_e(z,\Omega) = (1-\omega(z))B[T(z)]. \tag{3.5}$$

Für die Quellfunktionen für Einfach- und Mehrfachstreuung müssen sog. Streuungsmatrizen bzw. Phasenfunktionen $p(z,\Omega,\Omega')$ verwendet werden. Die Quellfunktion der Einfachstreuung für direkte Strahlung vereinfacht sich durch die gegebenen atmosphärischen Randbedingungen am Boden durch Integration zu:

$$J_s(z,\Omega) = \frac{\omega(z)}{4} p(z,\Omega,\Omega_0) e^{-\tau(z)}. \tag{3.6}$$

Aufwändiger ist die Berechnung der Mehrfachstreuung für diffuse Strahlung D:

$$J_m(z,\Omega) = \frac{\omega(z)}{4} \int_{4\pi} p(z,\Omega,\Omega_0) D(z,\Omega') d\Omega'. \tag{3.7}$$

Die Lösung der Strahlungstransfergleichung 3.1 ist durch die Diskretisierung der Winkel μ und φ möglich (Liou, 2002). In SCIATRAN werden Fourier-Entwicklung über den Azimuthwinkel gebildet und der Winkel μ diskretisiert. Dadurch wird die Gleichung nummerisch lösbar und obwohl die Anzahl der Gleichungen durch Fourier-Entwicklung zunimmt, wird der Gesamtaufwand der Rechnung geringer. Bei der vereinfachten Annahme der plan-parallelen Atmosphäre lassen sich die Gleichungen für jeden Fourier-Term unabhängig voneinander lösen, was die Dimension des linearen Problems erheblich reduziert. Allgemein wird für jeden Fourier-Term des Azimuths ein Gleichungssystem erster Ordnung für die auf- und abwärts gerichteten Strahlen mit der Diskreten-Koordinaten-Methode (Schulz und Stamnes, 2000; Siewert, 2000) gelöst. Für spezielle Beobachtungsbedingungen z.Bsp. nahe der Nadir-Blickrichtung oder in aerosol- und wolkenfreier Atmosphäre kann die Fourier-Entwicklung über den Azimuthwinkel stark gekürzt werden, was die Berechnung erheblich vereinfacht und beschleunigt.

Der Fehler, der durch die Annahme der plan-parallelen Atmosphäre entsteht, kann reduziert werden, wenn die Atmosphäre als pseudo-sphärische angenommen wird, wie es in unserem Retrieval zum Einsatz kommt. Beim pseudo-sphärischen Ansatz wird der direkte Sonnenstrahl für eine sphärische Atmosphäre und die diffuse Strahlung für plan-parallele Koordinaten berechnet. Da bei der sphärischen Berechnung die einfache exponentielle Dar-

stellung wie in Gleichung 3.6 nicht mehr gilt, muss die sphärische Transmission in einer exponentiellen Reihe zerlegt werden, damit die Diskreten-Koordinaten Methode weiter verwendet werden kann. Für die Berechnung der pseudo-sphärischen Atmosphäre ist eine weitere Abwandlung der Diskreten-Koordinaten Methode notwendig (Rozanov et al., 2014). Weitere Anpassungen an den speziellen Fall des Ozonprofilretrievals sind in den Kapiteln 5.1 und 6.1 beschrieben.

3.3 Tikhonov Regularisierung

Den ursprünglichen Ausgangspunkt für den Retrievalalgorithmus in dieser Arbeit bildet der am IUP Bremen entwickelte FURM-Algorithmus (Hoogen et al., 1999) zur Bestimmung von vertikalen Ozonprofilen aus GOME-Messungen im UV Spektralbereich. Im Gegensatz zum FURM-Algorithmus, welcher auf der Technik des "*optimal estimation*" (OE) (Rodgers, 2002) basierte, ist das hier neu geschaffene TOPAS-Retrieval eine Anwendung der Tikhonov Regularisierung (Tikhonov, 1963). Beide Methoden basieren auf dem Ansatz sowohl modellierte und gemessene Strahlung als auch Ozonprofile einer Klimatologie und das gesuchte Ozonprofil iterativ miteinander zu vergleichen und nach bestimmten Kriterien zu wichten. Für die Ableitung von physikalischen Parametern aus Satellitenmessungen, sowohl mit OE als auch mit der Tikhonov Regularisierung, liefert Rodgers (2002) eine ausführliche Beschreibung. Die Tikhonov Regularisierung wurde in der Vergangenheit auch schon von Hasekamp und Landgraf (2001) verwendet, allerdings wurde dort vollständig auf klimatologische Informationen verzichtet. Für Ozonprofile aus Messungen in Limb-Geometrie, gibt es ebenfalls Ansätze mit einer Tikhonov Regularisierung (z.B. Arosio et al., 2018), jedoch sind hier die Voraussetzungen bezüglich der Informationsdichte und vertikalen Auflösung gänzlich andere. Damit bildet der TOPAS-Algorithmus mit seinen im Folgenden beschriebenen Spezifikationen eine neue Kombination aus zwar bereits vorhandenen Ansätzen, ist aber in dieser Form und mit diesem Anwendungsgebiet eine Neuentwicklung. Die folgende Beschreibung von OE und der im TOPAS-Retrieval verwendeten Tikhonov Regularisierung ist außerdem in Teilen in Rodgers (2002) und Mettig et al. (2021) zu finden.

Die Beziehung zwischen gemessener Strahlung $\mathbf{y}$ und den gesuchten physikalischen Größen im Vektor $\mathbf{x}$ soll mit dem Vorwärtsoperator $F(\mathbf{x})$ hergestellt werden werden:

$$\mathbf{y} = F(\mathbf{x}) + \epsilon. \tag{3.8}$$

Der Vorwärtsoperator $F(\mathbf{x})$ entspricht bei der praktischen Anwendung dem Strahlungstransfermodell ("*Radiativ Transfer Model*" - RTM). Alle Fehler, die nicht in $F(\mathbf{x})$, bzw. im RTM, enthalten sind, werden als ϵ bezeichnet. Die Gleichung (3.8) ist mathematisch nicht eindeutig lösbar, da die Messungen zu wenig Informationen für eine eindeutige Bestim-

mung eines Ozonprofils enthalten. Das Problem wird zuerst linearisiert indem die Änderung des Vorwärtsoperators mit dem Vektor $\mathbf{x}$ gebildet wird:

$$\mathbf{K} = \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}}. \tag{3.9}$$

Die Matrix $\mathbf{K}$ wird auch Jacobi-Matrix oder Gewichtsfunktions (*"Weighting Function"*) - Matrix genannt und gibt an wie sensitiv das Modell auf eine Änderung des wahren Wertes reagieren kann und ist somit auch ein Qualitätsmerkmal des Retrievals. Die linearisierte Form des Problems lautet nun:

$$\mathbf{y} = F(\mathbf{x_a}) + \mathbf{K}(\mathbf{x} - \mathbf{x_a}) + \epsilon. \tag{3.10}$$

Der Vektor $\mathbf{x_a}$ enthält die a priori Informationen, die beispielsweise aus einer Klimatologie stammen. Die Lösung dieser nicht eindeutigen Gleichung ist nur durch die Minimierung einer Kostenfunktion χ^2 möglich:

$$\chi^2 = (\mathbf{y} - F(\mathbf{x}))^T \mathbf{S_y}^{-1} (\mathbf{y} - F(\mathbf{x})) + (\mathbf{x_a} - \mathbf{x})^T \mathbf{S_a}^{-1} (\mathbf{x_a} - \mathbf{x}). \tag{3.11}$$

Bei dem Ansatz der OE wird die Differenz aus Messung und Modell mit der Kovarianzmatrix des Messfehlers $\mathbf{S_y}$ und die Differenz zwischen der gesuchten Lösung und den a priori Informationen wird mit der a priori Kovarianzmatrix $\mathbf{S_a}$ gewichtet. Beide Differenzen sollen gleichzeitig minimal werden. Die notwendige iterative Lösung der hier gezeigten klassischen OE kann beim Retrieval für Ozonprofile aus Nadir-Satellitenmessung zu instabilen Profilen mit starken Oszillationen führen. Die Ursache ist der geringe Informationsgehalt der Messungen im Vergleich zur gewünschten bzw. geforderten vertikalen Gitterabstand der Ozonprofile. Für die praktische Anwendung kommen verschiedene Lösungsmöglichkeiten in Frage:

- Verringerung des vertikalen Gitters oder Ableitung von Gesamtozonsäulen mit einer Säulenhöhe von der zu erwartenden vertikalen Auflösung der Ozonprofile (z.B. van der A, 2002),
- Manipulation der begrenzenden Kovarianzmatrizen $\mathbf{S_y}$ oder $\mathbf{S_a}$ mit z.Bsp. Anwendung von Korrelationslängen auf die $\mathbf{S_a}$-Matrix (z.B. Hoogen et al., 1999; Miles et al., 2015; Liu et al., 2010),
- oder die Tikhonov Regularisierung mit der Einführung der Tikhonov-Matrix (z.B. Landgraf und Hasekamp, 2007; Arosio et al., 2018).

Der Nachteil der erstgenannten Möglichkeit ist, dass das Retrieval von vornherein beschränkt wird und sich die vertikale Auflösung der Ozonprofile nicht mit besseren Bedin-

gungen durch z.Bsp. eine variable Beobachtungsgeometrie verändern kann. Die zweite und dritte Möglichkeit beschreibt in beiden Fällen eine Veränderung der einschränkenden Bedingungen d.h. der Kovarianzmatritzen. Der klassische OE-Ansatz definiert die Matrix $\mathbf{S_y}$ und $\mathbf{S_a}$ als physikalische Größe der Varianz der Messung und der a priori Informationen bzw. der verwendeten Klimatologie. Werden die Kovarianzmatritzen wie im zweiten Punkt nachträglich manipuliert, kann das Retrieval zwar mathematisch stabilisiert werden, aber es geht die ursprüngliche physikalische Bedeutung verloren. Die Tikhonov Regularisierung bietet eine Möglichkeit die physikalischen Größen und die mathematische Stabilisierung besser von einander zu trennen in dem eine sog. Tikhonov-Regularisierungsmatrix $\mathbf{S_t}$ und der Tikhonov-Parameter γ eingeführt wird.

$$\mathbf{S_r} = (\mathbf{S_a}^{-1} + \gamma \mathbf{S_t})^T (\mathbf{S_a}^{-1} + \gamma \mathbf{S_t}) \tag{3.12}$$

$\mathbf{S_y}$ ist die Kovarianzmatrix des Messfehlers und enthält üblicherweise das Rauschen der Messung in der Hauptdiagonalen. Die Regularisierungsmatrix $\mathbf{S_r}$ enthält die Tikhonovterme 0. und 1. Ordnung. Der Tikhonovterm der 0. Ordnung besteht aus der Kovarianz des a priori Vektors $\mathbf{S_a}$ und enthält z.Bsp. die Variabilität einer Klimatologie. Die $\mathbf{S_t}$ Matrix enthält die 1. Ableitungen und bildet zusammen mit einem Skalierungsfaktor γ den Tikhonovterm 1. Ordnung. Im weiteren Verlauf wird der Wert des Tikhonovterm als $1/\gamma$ definiert. Ein weiterer Vorteil der Verwendung der Tikhonov-Matrix ist, dass die Stärke der Regularisierung mit der Höhe verändert werden kann. Somit können beispielsweise in der Troposphäre die Beschränkung gelockert werden, wenn der Informationsgehalt wie bei der Kombination von UV und IR Spektralbereich erhöht werden soll.

Die Kostenfunktion wird dann für die Tikhonov Regularisierung zu:

$$\chi^2 = (\mathbf{y} - F(\mathbf{x}))^T \mathbf{S_y}^{-1} (\mathbf{y} - F(\mathbf{x})) + (\mathbf{x_a} - \mathbf{x})^T \mathbf{S_r} (\mathbf{x_a} - \mathbf{x}). \tag{3.13}$$

Da das Problem nicht linear ist, muss ein iterativer Lösungsansatz, ein Gauss-Newton-Verfahren, angewendet werden. Die Herleitung dessen ist ausführlich in Rodgers (2002) beschrieben. In dieser Arbeit werden die a priori Informationen als fixer Bezugspunkt betrachtet und auch im ersten Iterationsschritt als erste Annahme ($\mathbf{x_0} = \mathbf{x_a}$) verwendet. Die Gleichung für jeden Iterationsschritt $\mathbf{x}_{i+1}$ lautet dann:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x_a} + [\mathbf{K}^T \mathbf{S_y}^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S_r}]^{-1} [\mathbf{K}^T \mathbf{S_y}^{-1} (\mathbf{y} - F(\mathbf{x}_i)) - \mathbf{S_r} (\mathbf{x}_i - \mathbf{x_a})]. \tag{3.14}$$

Es besteht auch die Möglichkeit den jeweils vorherigen Iterationsschritt $\mathbf{x}_i$ als Bezugspunkt zu verwenden. Dann wird im ersten und letzten Term von (3.14) $\mathbf{x}_i$ anstelle von $\mathbf{x_a}$ verwen-

det. Bei der Untersuchung der Ozonprofile hat sich aber gezeigt, dass das Retrieval als Folge zu große Abweichungen zulässt und instabil wird.

Aus den vorhandenen Größen und Operatoren lassen sich für die Interpretation der Lösung weitere Parameter bilden. Die sog. *"Gain Matrix"* **G** beschreibt die Sensitivität der Retrievallösung im Bezug zur Messung und wird gebildet mit:

$$\mathbf{G} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{y}} = [\mathbf{K}^T \mathbf{S_y}^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S_r}]^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S_y}^{-1}. \tag{3.15}$$

Die *"Averaging Kernel"* (AK) Matrix **A** gibt die Sensitivität des Retrievals gegenüber dem wahren Wert $\mathbf{x_t}$ an:

$$\mathbf{A} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x_t}} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{y}} \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x_t}} = \mathbf{GK} = [\mathbf{K}^T \mathbf{S_y}^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S_r}]^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S_y}^{-1} \mathbf{K}. \tag{3.16}$$

Aus der Averaging Kernel kann der Anzahl der Freiheitsgrade der Messung bzw. des zu bestimmenden Signals (*degree of freedom (of signal)*, DOF) abgeleitet werden. Es muss davon ausgegangen werden, dass wenn die Kostenfunktion χ^2 (Gleichung 3.13) minimal ist, die Anzahl von Freiheitsgraden der Dimension des Vektos **x** entspricht, unabhängig, ob die Freiheitsgrade aus der Messung oder aus dem Rauschen stammen. Die Anzahl an Freiheitsgraden der Messung, welche von Interesse für die Beurteilung der Retrievalqualität sind, kann laut Rodgers (2002, S.30, Gleichung 2.46) dem zweiten Term der Gleichung 3.13 zugeordnet werden, für welchen dann gilt:

$$\text{DOF} : (\mathbf{x_a} - \mathbf{x})^T \mathbf{S_r} (\mathbf{x_a} - \mathbf{x}) \rightarrow \min. \tag{3.17}$$

Im Folgenden wird mit DOF stets die Anzahl an Freiheitsgrade der Messung bezeichnet. Mit der Anwendung der Lösung für die Minimalisierung (Gleichung 3.14) und weiteren Umformungen (siehe Rodgers (2002, Kapitel 2.4.2, S. 30 ff.)) kann

$$\text{DOF} = \text{tr}([\mathbf{K}^T \mathbf{S_y}^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S_r}]^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S_y}^{-1} \mathbf{K}) = \text{tr}(\mathbf{A}) \tag{3.18}$$

gefunden werden. Ausgehend aus der Verteilung er DOF in der Spur der AK Matrix, kann auch eine Aussage über die vertikale Auflösung eines Ozonprofils getroffen werden. Das Konzept wird auch als *"data density"* (Purser und Huang, 1993) bezeichnet. Die vertikale Auflösung in der Höhe h wird bestimmt durch:

$$\text{vert. Aufl.}_h = \frac{1}{\mathbf{A}_{hh}}. \tag{3.19}$$

Die AK Matrix muss zuvor auf ein 1 km-Gitter normiert werden, um den dimensionslosen

Werten eine Höheninformation hinzuzufügen. Eine anschauliche Erklärung an einem konkreten Beispiel für die vertikale Auflösung und weitere Retrievalmerkmale findet sich im Kapitel 5.2.2.

Bei der praktischen Anwendung der Tikhonov-Regularisierung können entweder die Abweichungen zwischen Retrieval und a priori Wissen in absoluten Einheiten $(x_{i+1} - x_a)$, oder die relativen Abweichungen $((x_{i+1} - x_a)/x_a)$, betrachtet werden. Die aufgeführten Abweichungen sind jeweils in Komponentenschreibweise der Vektoren angegeben. Bei einem Ozonprofil in der Atmosphäre ändert sich die Ozonkonzentration mit der Höhe um mehrere Größenordnungen, weshalb hier die relativen Änderungen betrachtet werden sollen. Die Gleichung (3.14) wird dann transformiert zu:

$$\widetilde{\mathbf{x}}_{i+1} = 1 + [\widetilde{\mathbf{K}}^T \mathbf{S_y}^{-1} \widetilde{\mathbf{K}} + \widetilde{\mathbf{S}}_\mathbf{r}]^{-1} [\widetilde{\mathbf{K}}^T \mathbf{S_y}^{-1} (\mathbf{y} - F(\mathbf{x}_i)) - \widetilde{\mathbf{S}}_\mathbf{r} (\widetilde{\mathbf{x}}_i - 1)]. \tag{3.20}$$

Die Terme der Gleichung werden mit der Diagonalmatrix $\mathbf{X_a} = diag\{\mathbf{x_a}\}$ umgeformt:

$$\widetilde{\mathbf{x}}_{i+1} = \mathbf{X_a}^{-1} \mathbf{x}_{i+1}, \quad \widetilde{\mathbf{x}}_\mathbf{a} = \mathbf{X_a}^{-1} \mathbf{x_a} = 1, \quad \widetilde{\mathbf{K}} = \mathbf{K X_a} \quad \text{und} \quad \widetilde{\mathbf{S}}_\mathbf{r} = \mathbf{X_a S_r X_a}. \tag{3.21}$$

Die Transformation der AK-Matrix ist ebenfalls notwendig und muss in der späteren Auswertung beachtet werden:

$$\widetilde{\mathbf{A}} = \mathbf{X_a}^{-1} \mathbf{A X_a}. \tag{3.22}$$

4 Datengrundlage

In dieser Arbeit sollen Ozonprofile aus satellitenbasierten spektral hoch aufgelösten Messungen aus dem ultravioletten (UV) und infraroten (IR) Spektralbereich abgeleitet werden. Die dafür notwendigen Daten stammen von den Instrumenten TROPOMI und CrIS. Für die Validation der resultierenden Ozonprofile werden weitere satellitenbasierte Ozonprodukte von MLS und OMPS sowie in situ und bodengestütze Messungen von Ozonsonden und Lidar verwendet.

4.1 UV Messungen: TROPOMI

Das *"TROPOspheric Monitoring Instrument"* (TROPOMI) (Veefkind et al., 2012) ist ein spektral hoch aufgelöstes, in Richtung Nadir blickendes Spektrometer auf dem Satelliten *"Sentinel-5 Precursor"* (S5P). S5P wurde am 13. Oktober 2017 als Teil des Copernicus-Programm der ESA zur Umweltbeobachtung vom Kosmodrom Plessezk in Russland gestartet (ESA, 2021). Mit TROPOMI/S5P soll eine mögliche Lücke in den Beobachtungsdaten zwischen den Satelliten Envisat, Aura und Sentinel-4/-5 verhindert werden (Fletcher und McMullan, 2016). Dieses Ziel wird wahrscheinlich erreicht werden. Obwohl die Envisat Mission im Frühjahr 2012 nach einem Ausfall der Kommunikation beendet werden musste, misst, wenn auch durch eine Anomalie im Sichtfeld eingeschränkt, OMI auf Aura bis heute Strahlung im UV und VIS Bereich. Zur Zeit (2022) arbeiten TROPOMI und OMI gleichzeitig im operationellen Betrieb. Der Start von Sentinel-5 ist für das Frühjahr 2024 geplant. S5P mit TROPOMI bewegt sich inzwischen in ca. 800 km Höhe auf einem sonnensynchronen Orbit um die Erde. Der Zeitpunkt an dem der Satellit den Äquator überquert ist dabei immer 13:30 lokaler Sonnenzeit. An einem Tag umkreist der Satellit 14 mal die Erde und erreicht am Äquator fast eine globale Abdeckung. Pro Umlauf werden in einem Orbit über 200 000 Pixel im UV1 Kanal und ca. 1,5 Mio Pixel im UV2 Kanal aufgenommen.

TROPOMI misst mittels CCD-Detektoren die von der Erde und Erdatmosphäre zurück gestreute Strahlung in ultravioletten (UV), sichtbaren (VIS), nahen thermischen infrarot (NIR) und kurzwelligen infrarot (SWIR) Bereich. Dieses Design erlaubt es eine ganze Bandbreite an atmosphärischen Parametern, wie z.Bsp. Ozoprofile und -säulen, sowie Säulendichten von Stickstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Formaldehyd, Schwefeldioxid und Methan sowie Aerosole zu bestimmen. Für die Ableitung von Ozonprofilen werden die Kanäle UV1 (270 – 300 nm) und UV2 (300 – 330 nm) verwendet. Die beiden Kanäle befinden sich auf dem selben CCD-Array, was ein Vorteil bei der Kalibrierung ist. Die spektrale Auflösung ist in beiden Kanälen 0,5 nm bei einem Sampling von 0,065 nm. Die räumliche Auflösung der am Boden gemessenen Pixel von TROPOMI ist im Vergleich zu ähnlichen und vorangegangenen Instrumenten wie GOME-2 oder OMI sehr hoch. Sie kann, je nach Kanal, bis zu 3,6×5,6 km^2 betragen. Da im UV Bereich das Rauschen im Vergleich zum ge-

Tabelle 4.1: Verfügbare Zeiträume im TROPOMI L1B V2 Testdatensatz

Von	Bis
15.06.2018	07.07.2018
15.07.2018	27.07.2018
24.09.2018	07.10.2018
24.12.2018	07.01.2019
25.03.2019	07.04.2019
30.07.2019	13.08.2019
01.09.2019	30.09.2019
01.10.2019	10.10.2019

messenen Signal tendenziell höher ist als in den restlichen spektralen Segmenten werden schon an Bord des Satelliten Messungen von UV1 räumlich zusammengefasst. Da für das Retrieval der Ozonprofile eine große Genauigkeit besonders bei den niedrigen Wellenlängen (< 300 nm) notwendig ist, entsteht für diese Arbeit durch zusätzliches und nachträgliches Zusammenfassen von Pixeln eine Pixelgröße von etwa 45×45 km^2 als Kompromiss zwischen Genauigkeit und räumlicher Auflösung.

Die Genauigkeit der gemessenen Spektren ist beim Ozonprofilretrieval besonders wichtig, da die absoluten Werte der gemessenen Strahlung ausgewertet werden und nicht nur die relativen Abweichungen zwischen gemessenen Spektren, wie es bei anderen Retrievaltechniken der Fall ist. Deswegen werden für Ozonprofile nur Level 1B (L1B) Daten der Version 2.0 (V2) und höher verwendet. Diese V2 Daten wurden nachträglich im Orbit kalibriert und enthalten eine erste Korrektur der gemessen Strahldichte (“*radiance*”) für Drift und Degradation und eine Anpassung der gemessenen solaren Spektren (Ludewig et al., 2020). Wie bei allen Instrumenten dieses Typs sind besonders die UV Kanäle der permanenten energiereichen Sonnenstrahlung ausgesetzt und neigen deswegen zu Veränderung und Beschädigung. Die Kalibrierung und Korrektur ist sehr zeitaufwendig und daher stehen die L1B V2 Daten erst seit Juli 2021 operationell und kontinuierlich zur Verfügung. Mit einem begrenzten Testdatensatz konnten jedoch schon vorher im Rahmen der Entwicklungs- und Validationsarbeiten die Auswertungen begonnen werden. Dieser Testdatensatz bildet zu großen Teilen auch die Grundlage für diese Arbeit. Darin sind mehrere zweiwöchige Zeitabschnitte mit kalibrierten L1B V2 Daten alle 3 Monate enthalten. In der Tabelle 4.1 sind die verfügbaren Zeiträume aufgelistet. Insgesamt stehen mehr als 1000 TROPOMI Orbits im Testdatensatz zur Verfügung. Die Veröffentlichung des operationellen Ozonprofilprodukts, welches vom KNMI entwickelt wird, verzögerte sich auf Grund der Schwierigkeiten bei der Kalibrierung und konnte erst im November 2021 für alle Nutzer zugänglich gemacht werden.

4.2 IR Messungen: CrIS

CrIS (*"Cross-Track Infrared Sounder"*) ist ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer auf dem Satelliten Suomi-NPP. Suomi-NPP ist ein 2011 gestarteter und von der *"National Oceanic and Atmospheric Administration"* (NOAA) betriebener Wettersatellit (Goldberg et al., 2013). Genau wie S5P bewegt er sich auf einer sonnensynchonen Umlaufbahn und überfliegt den Äquator etwa 13:30 lokaler Sonnenzeit. Die beiden Satelliten fliegen in einer losen Formation, d.h. sie scannen zu etwa der gleichen Zeit den gleichen Orbit. Der Zeitabstand zwischen einer Messung am Boden von S5P und Suomi-NPP beträgt 3,5 Minuten. Anders als S5P befördert Suomi-NPP neben CrIS noch weitere Instrumente: *"Visible Infrared Imaging Radiometer Suite"* (VIIRS), *"Ozone Mapping and Profiler Suite"* (OMPS), "Clouds and the Earth's Radiant Energy System" (CERES) und *"Advanced Technology Microwave Sounder"* (ATMS). Aus der Vielzahl an Messungen mit unterschiedlichen Techniken und in unterschiedlichen Spektralbereichen ergeben sich Synergiemöglichkeiten, welche auch für die Ozonprofile und ihre Validierung, wie z.Bsp. ein Vergleich mit Ozonprofilen von CrIS und OMPS, verwendet werden können.

Mit CrIS kann die Strahlung vom kurzwelligen bis langwelligen Infrarotbereich in folgenden Kanälen gemessen werden: SWIR (3,92 – 4,64 µm), MWIR (5,71 – 8,26 µm), und LWIR (9,14 – 15,38 µm) (Han et al., 2013; Strow et al., 2013; Tobin et al., 2013). Für das Ozonprofilretrieval wird die Ozonabsorption im langwelligen infraroten Bereich ausgenutzt und das von CrIS gemessene Spektrum von 9.35 bis 9.90 µm verwendet. Die spektrale Auflösung in diesem Bereich beträgt 0,625 cm^{-1} und ist damit etwas gröber als die Auflösung von vergleichbaren IR-Messgeräten wie TES mit 0,1 cm^{-1} (Beer, 2006) oder IASI mit 0,5 cm^{-1} (Cayla und Javelle, 1995; Simeoni et al., 2004). Allerdings ist das Rauschen bei CrIS etwas geringer als bei den vorangegangen Instrumenten.

Für das Retrieval der Ozonprofile im IR Bereich wird das Level 2 Version 2 CLIMCAPS Produkt von CrIS verwendet (Barnet, 2019a). Darin enthalten sind die gemessenen Strahldichten in vollständiger spektraler Auflösung bei denen der Einfluss der Bewölkung rechnerisch entfernt wurde. Die Verwendung von theoretisch wolkenfreien Pixeln ist von großem Vorteil, da anders als im UV der Effekt der Bewölkung komplexer ist und nicht durch eine effektive Szenenhöhe beschrieben werden kann. Für die rechnerische Entfernung werden die Wolkeneigenschaften der Szene verwendet, die mit dem ATMS bestimmt werden. Des Weiteren wird die spezielle Aufnahmegeometrie ausgenutzt. Eine CrIS Pixel besteht aus neun (3×3) kreisförmigen Einzelaufnahmen mit je einem Durchmesser von 14 km. Werden alle vorhandenen Informationen aus allen Einzelteilen zusammengeführt, kann die theoretische Strahlung bei einer komplett unbewölkten Szene bestimmt werden. Die theoretisch wolkenfreie (*"cloud cleared"*) Strahlung steht schließlich für ein Pixel mit einer räumlichen Auflösung von 42×42 km^2 zur Verfügung. Im Ozonprofilretrieval wird von CrIS neben der

Strahlung auch die Bodentemperatur aus dem CLIMCAPS Produkt als a priori Wissen verwendet. Die Ozonprofile können direkt mit den operationellen Profilen von CrIS verglichen werden (Barnet, 2019a). Wie schon in Kapitel 3.1 angegeben beträgt die Genauigkeit dieser Ozonprofile ±10% bis in eine Höhe von 35 km (Nalli et al., 2018). Im gesamten Profil sind dabei rund 1,9 DOF enthalten (Smith und Barnet, 2019, 2020).

4.3 Validierung: MLS, OMPS, Ozonsonden, Lidar

4.3.1 MLS

Der "*Microwave Limb Sounder*" (MLS) ist ein Instrument zur Messung von thermischer Strahlung im Mikrowellenbereich und wurde schon im Juli 2004 auf dem Satelliten Aura gestartet. Es wird die Strahlung in sieben breitbandigen Mikrowellenbereichen in der Nähe von 118, 190, 240, 640 und 2500 GHz gemessen und daraus Informationen über Temperatur, Druck, Wolkeneigenschaften und atmosphärischen Gasen gewonnen (Waters et al., 2006). Aura bewegt sich in einem sonnensynchronen Orbit und überquert den Äquator um 13:45 lokaler Sonnenzeit, womit die zeitliche Differenz zu S5P und Suomi-NPP relativ gering ist. Durch die Limb Messtechnik ist die räumliche Auflösung der gemessenen Pixel gröber und entspricht etwa 5×200 km^2, wobei die lange Seite in Flugrichtung gerichtet ist und durch das vertikale Scannen der Atmosphäre Messungen in vielen Höhenschichten entstehen. Innerhalb von 24 Stunden werden ca. 3500 global verteilte Pixel gemessen, womit allerdings keine komplette globale Abdeckung erreicht wird.

In dieser Arbeit wird das operationelle Level 2 Ozonprofilprodukt der Version 5.0 verwendet (Livesey et al., 2020). Generell wurden die Ozonprofile von MLS seit ihrem Release intensiv validiert (Froidevaux et al., 2008; Livesey et al., 2008) und hinsichtlich ihrer zeitlichen Stabilität überprüft (Nair et al., 2012). Sie werden aufgrund ihrer hohen vertikalen Auflösung und ihrer großen Genauigkeit in vielen Studien als Referenz für stratosphärische Ozonprofile verwendet (Liu et al., 2010; Kroon et al., 2011; Adams et al., 2014; Huang et al., 2018, u.v.a.). Die hohe vertikale Auflösung der Ozonprofile von 2,5 bis 3,5 km wird durch die Limb Geometrie mit vertikalen Scans durch die Atmosphäre erreicht. Die Geometrie beschränkt jedoch auch die Ozonprofile im unteren Teil der Atmosphäre, sodass die niedrigste Höhe, in der Ozon gemessen werden kann, bei 261 hPa, bzw. etwa 11 km, liegt. Somit ist die Bestimmung von troposphärischem Ozon mit MLS nicht möglich. Die Genauigkeit der Ozonprofile ist wiederum stark höhenabhängig. Oberhalb von 18,5 km wird die Genauigkeit ("*accuracy*") zwischen 5 und 10% angeben mit einer Präzision ("*precision*") der einzelnen Profile von 4 – 7%. In den Höhenschichten darunter verschlechtert sich die Präzision sehr stark auf 5 – 100% (abhängig vom Breitengrad), während die Genauigkeit mit 7 – 10% nur etwas reduziert ist (Livesey et al., 2020).

4.3.2 OMPS-LP

Das *"Ozone Mapping and Profiler Suite"* (OMPS) Instrument befindet sich, genau wie CrIS, auf dem 2011 gestarteten Satelliten Suomi-NPP. Der zeitliche Abstand zu TROPOMI beträgt daher ebenfalls weniger als 5 Minuten. OMPS besteht aus einem in Richtung Nadir blickenden UV Gitter-Spektrometer (OMPS-NM) und einem mit Limb-Geometrie messenden Prismenspektrometer im UV/VIS/NIR Spektralbereich (OMPS-LP) (Flynn et al., 2004, 2014). Die vertikale Auflösung der Messung von OMPS-LP beträgt etwa 1,5 km mit einer Pixelgröße von etwa 3×300 km^2 (Breite×Länge in Flugrichtung). Bei jeder Messung werden 3 Pixel quer der Flugrichtung aufgenommen. Der Abstand zwischen den Pixel bei der Tangentenhöhe beträgt 250 km.

Die Ozonprofile von TROPOMI und CrIS werden in dieser Arbeit mit den von Arosio et al. (2018) am IUP Bremen erstellten OMPS-LP Ozonprofilen Version 3.3 verglichen. Dabei werden Messungen im UV und VIS Spektrum verwendet um Profile mit Ozonkonzentrationen zwischen 12 und 60 km abzuleiten. Die vertikale Auflösung ist abhängig von der Höhe und schwankt zwischen 1,5 und 4,5 km. Der angenommene Fehler des Retrievals, welcher aus dem Rauschen der Messung bestimmt wird, beträgt oberhalb von 25 km 1 – 4% und darunter steigt er bis auf 10 – 30% an. Die Genauigkeit liegt im gesamten Höhenbreich bei 5 – 10%. Nur in der unteren Stratosphäre der Tropen zeigt eine Validation mit Ozonsonden einen Bias von +10 bis +20%.

4.3.3 Ozonsonden

Eine der wenigen Möglichkeiten die vertikale Verteilung von Ozon in der Atmosphäre in situ, d.h. vor Ort, zu messen sind sog. Ozonsonden. Ein Messinstrument, welches an einem mit Helium oder Wasserstoff gefüllten Ballon befestigt wird, zeichnet beim Aufstieg des Ballons die Ozonkonzentration in kurzen Zeitabständen auf. Gemessen wird Ozon mit einem elektrochemischen Sensor bei dem die Ozonmoleküle in der angesaugten Luft mit einer Kaliumjodid-Sensorlösung reagieren und das frei gewordene Jod einen messbaren Stromfluss, proportional zur Ozonkonzentration, erzeugt. Dieses Prinzip wird bei verschiedenen Sondentypen verwendet. Am meisten genutzt werden heute *"Electrochemical Concentration Cell"* (ECC)-Sonden und Brewer Mast (BM)-Sonden, wobei erstere kein externes elektrisches Spannungspotential benötigt und deswegen etwas weniger anfällig für Störungen sind (Smit et al., 2007).

Die mit Ozonsonden gemessenen Profile reichen vom Boden bis in eine Höhe von ca. 35 km, da ab dieser Höhe der Ballon nicht weiter aufsteigen kann. Die vertikale Auflösung der Ozonprofile ist sehr gut und beträgt 100 – 150 m, da nur die Zeitabstände der Messung die Auflösung begrenzen. Die Ozonsonden verfügen außerdem in der Troposphä-

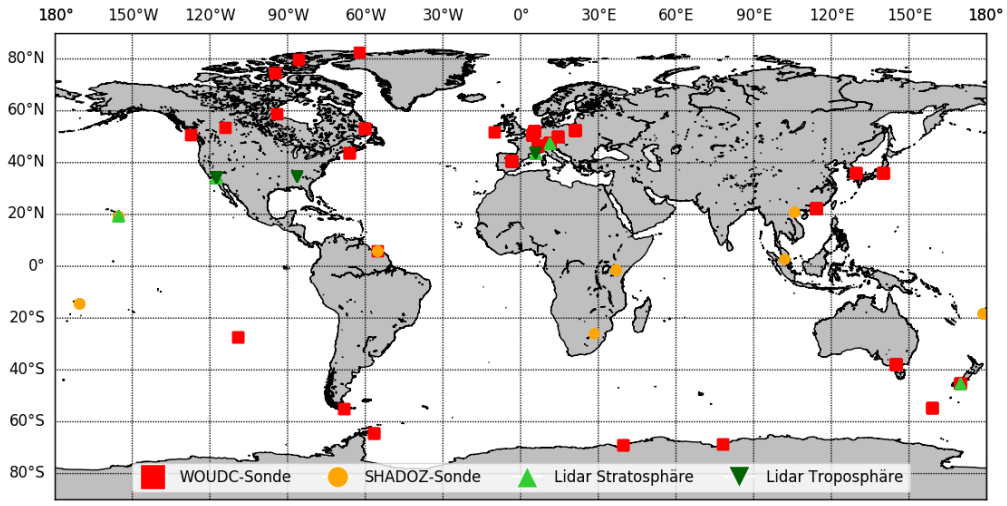

Abbildung 4.1: Stationen der Ozonsondenaufstiege und troposphärischen und stratosphärischen Lidar. Die Ozonsonden entstammen dem WOUDC und dem SHADOZ Netzwerk

re und unteren Stratosphäre über eine hohe Genauigkeit von 5 – 10% und eine sehr gute Präzision von 5% (Deshler et al., 2008; Johnson, 2002; Smit et al., 2007). Im Bereich der Tropopause steigt die Unsicherheit auf bis zu 15 – 20% (Witte et al., 2018). Der Grund ist zum einem die sehr geringe Ozonkonzentration, die in dieser Höhe auftreten kann und an der Grenze der Messbarkeit des Sensors liegen, und zum anderen die dort vorherrschenden niedrige Temperatur, welche die elektrochemischen Prozesse beeinflusst. Oberhalb von 30 km erzeugt der geringer werdende Druck in der Atmosphäre und die damit veränderte Bedingung der Ansaugpumpe eine Verfälschung der gemessenen Konzentrationen (Steinbrecht et al., 1998). Für die meisten Sondentypen liegen inzwischen Korrekturkoeffizienten für diesen Effekt vor.

Für die Validation von aus TROPOMI und CrIS Messungen abgeleiteten Ozonprofilen werden global verteilte räumlich und zeitlich passende Ozonsondenprofile des "*World Ozone and Ultraviolet Radiation Data Center*" (WOUDC) (WOUDC Ozonesonde Monitoring Community et al.) und des "*Southern Hemisphere Additional Ozonesondes*" (SHADOZ) Netzwerkes (Witte et al., 2017, 2018; Thompson et al., 2017; Sterling et al., 2017) verwendet. Die Verteilung der Stationen ist in Abb. 4.1 dargestellt und der genaue Standort und die Anzahl der verwendeten Profile ist in Tabelle 4.2 angegeben. Insgesamt konnten für den begrenzten TROPOMI Testdatensatz mehr als 300 passende Messungen gefunden werden. Die Kriterien für die passenden Messungen sind eine maximale Distanz von 100 km und eine maximale Zeitdifferenz von 24 Stunden.

Tabelle 4.2: Liste der Stationen mit Ozonsondenaufstiegen. Die Anzahl der Ozonprofile gibt an, wie viele Sondenprofile für die Validierung des L1B V2 Testdatensatzes genutzt werden können.

Name der Station	Latitude	Longitude	Anzahl an Ozonprofilen
Alert	82.49	-62.34	2
Ascension Is., U.K.	-7.56	-14.22	10
Broadmeadows	-37.69	144.95	17
Churchill	58.74	-94.07	2
Davis	-68.58	77.97	3
De Bilt	52.10	5.18	18
Easter Island	-27.17	-109.42	3
Edmonton	53.54	-114.10	2
Eureka	79.98	-85.94	4
Goose Bay	53.31	-60.36	5
Hanoi, Vietnam	21.02	105.8	1
Hilo, HI	19.40	-155.40	14
Hohenpeissenberg	47.80	11.00	29
Irene, South Africa	-25.90	28.20	1
King's Park	22.31	114.17	14
Kuala Lumpur, Malaysia	2.73	101.70	1
La Reunion Is., France	-21.10	55.50	4
Lauder	-45.04	169.68	9
Legionowo	52.41	20.96	15
Marambio	-64.23	-56.62	5
Macquarie Island	-54.50	158.94	8
Madrid	40.47	-3.58	15
Nairobi, Kenya	-1.30	36.80	12
Natal, Brazil	-5.40	-35.40	9
Pago Pago, Am. Samoa	-14.20	-170.60	5
Paramaribo, Surinam	5.81	-55.21	18
Payerne	46.49	6.57	37
Pohang	36.03	129.38	7
Port Hardy	50.68	-127.38	3
Praha	50.00	14.44	8
Resolute	74.70	-94.96	3
Suva, Fiji	-18.10	178.40	4
Syowa	-69.01	39.58	4
Tateno (Tsukuba)	36.06	140.13	11
Uccle	50.80	4.35	19
Ushuaia	-54.85	-68.31	3
Valentia	51.93	-10.25	2
Yarmouth	43.87	-66.11	5

Tabelle 4.3: Liste der Lidar Stationen. Die Anzahl der Ozonprofile gibt an, wie viele Lidarmessungen für die Validierung des L1B V2 Testdatensatzes genutzt werden können.

Stratosphärische Lidar Stationen	Latitude	Longitude	Anzahl an Ozonprofilen
Hohenpeissenberg	47.80	11.02	24
Lauder	-45.04	169.68	10
Mauna Loa	19.54	-155.58	40
OHP	43.94	5.71	35
Table Mountain	34.40	-117.70	68
Troposphärische Lidar Stationen	Latitude	Longitude	Anzahl an Ozonprofilen
Huntsville	34.73	-86.65	14
OHP	43.94	5.71	33
Table Mountain Tag	34.40	-117.70	52
Table Mountain Nacht	34.40	-117.70	55

4.3.4 Lidar

Die Lidar-Messtechnik (ursprünglich *"light detection and ranging"*) ist eine Methode der Fernerkundung bei der vom Boden aus mit Laserpulsen die Konzentration von verschiedenen Spurengasen in der Atmosphäre gemessen werden kann. Ozonprofile können mit der sog. DIAL- (*"differential absorption lidar"*) Technik bestimmt werden. Dabei werden die Rückstreusignale zweier Laserpulse mit unterschiedlichen Wellenlängen verglichen: Die On-line-Wellenlänge ist so gewählt, dass Ozon stark absorbiert, während die Off-line-Wellenlänge möglichst wenig von Ozon beeinflusst werden soll. Die Wahl des Wellenlängenpaars bestimmt den Höhenbereich in dem das Ozonprofil erstellt werden kann.

In dieser Arbeit werden für die Validation von Ozonprofilen aus TROPOMI- und CrIS-Messungen stratosphärische und troposphärische Ozonlidar verwendendet. Die Stationen mit Lidar sind weniger weit verbreitet als Ozonsondenstationen, da die Technik wartungs- und kostenintensiv ist. Für den Zeitraum des TROPOMI-Testdatensatzes wurden stratosphärische Lidarmessungen von 5 Stationen gefunden: Hohenpeißenberg (Deutschland), Lauder (Neuseeland), Mauna Loa (Hawaii), Table Mountain (Kalifornien) und Observatoire de Haute Provence (Frankreich). Lidar-Messungen von troposphärischen Ozonprofilen stehen nur an 3 Standorten im gesuchten Zeitraum zur Verfügung: Table Mountain (Kalifornien), Universität von Huntsville (Alabama) und Observatoire de Haute Provence (Frankreich). Die globale Verteilung und die genauen Ortsangaben sind in Abb. 4.1 und Tab. 4.3 zu finden. Die Lidar-Messstationen sind zum einen Teil des *"Network for the Detection of Atmospheric Composition Change"* (NDACC)-Netzwerkes (de Mazière et al., 2018) und zum anderen im *"Tropospheric Ozone Lidar Network"* (TOLNet)-Netzwerk (Newchurch et al., 2016) enthalten. Insgesamt konnten im Validationszeitraum 177 räumlich und zeitlich passende stratosphärische Ozonprofile und 154 troposphärische Ozonprofile, mit einer maximalen Distanz von 100 km und maximalen Zeitdifferenz von 24 h zu TROPOMI, gefunden wer-

den.

Genau wie Ozonsonden verfügen mit Lidar gemessene Ozonprofile über eine sehr hohe vertikale Auflösung. Diese ist abhängig von der Frequenz der ausgesendeten Laserpulse und der Höhenschicht in der Ozon bestimmt werden soll. In der oberen Stratosphäre beträgt die vertikale Auflösung wenige hundert Meter und kann in der unteren Stratosphäre auf unter 100 m sinken. In der Troposphäre können die Ozonprofile mit 10 – 100 m noch genauer aufgelöst werden. Die stratosphärischen Ozonlidar können Ozonprofile von 15 km bis 50 km mit einer hohen Genauigkeit von etwa ±5% bestimmen (Leblanc et al., 2016). Die troposphärischen Ozonprofile können in der Höhe von 3 – 14 km angegeben werden. Eine Ausnahme sind die Nachtmessungen von Table Mountain, bei denen durch die Hinzunahme einer 3. Wellenlänge und dem geringen Rauschen bei Nacht eine Höhe von 25 km erreicht werden kann. Die Genauigkeit in der Troposphäre liegt zwischen ±5 bis ±10% und steigt nur bei den Nachtmessungen in Table Mountain oberhalb von 20 km auf bis zu ±15% an (Kuang et al., 2013; Gaudel et al., 2015; Leblanc et al., 2016).

5 Ozonprofile aus dem UV Spektralbereich von TROPOMI

Im ersten Teil dieser Arbeit werden mit dem TOPAS-Retrieval TROPOMI Messungen im UV Spektralbereich ausgewertet und die Ozonprofile hinsichtlich ihres Informationsgehalts und ihrer Qualität untersucht. Dazu werden zunächst der Aufbau und die Einstellungen des TOPAS-Retrievals erläutert, welche speziell für TROPOMI angepasst wurden. In einer anschließenden Sensitivitätsstudie werden mithilfe von synthetischen Spektren die Eigenschaften des Ozonprofilretrievals untersucht. Wenn reale TROPOMI-Messungen verwendet werden sollen, muss zuvor eine Re-Kalibrierung der Messung unter Verwendung von MLS-Ozonprofilen vorgenommen werden. Schließlich können die ersten Ergebnisse der TROPOMI-Ozonprofile analysiert und mit Lidarmessungen und Ozonsonden validiert werden.

Die nachfolgenden Beschreibungen und Ergebnisse sind zu großen Teilen in Mettig et al. (2021) veröffentlicht.

5.1 Aufbau und Einstellungen des Retrievals für den UV Spektralbereich

Die Ozonprofile in dieser Arbeit werden aus den TROPOMI-Messungen im UV Spektralbereich mit dem eigens dafür entwickelten TOPAS-Algorithmus (*"Tikhonov regularized Ozone Profile retrievAl with SCIATRAN"*) bestimmt, welcher auf der in Kapitel 3.3 beschriebenen Tikhonov Regularisierung basiert und in der Veröffentlichung von Mettig et al. (2021) detailliert erläutert wird. TOPAS ist ein aus drei Schritten bestehender, iterativer Invertierungsalgorithmus. Im ersten Schritt wird mit einem Strahlungstransfermodell (*"Radiative Transfer Model"*, RTM) das theoretisch am Satelliten messbare Spektrum im gewählten Spektralbereich ausgehend von a priori Informationen und den Retrievalergebnissen der vorangegangenen Iteration simuliert. Der zweite Schritt wird Pre-Prozessierung genannt und beinhaltet die für das Retrieval notwendigen Modifikationen des im ersten Schritt simulierten Spektrums. Die komplexe Realität kann vom RTM nicht vollständig abgebildet werden, bzw. die vollständige Berechnung wäre zu zeitintensiv. Deswegen sind Komponenten wie die Raman-Streuung, auch Ring-Effekt genannt, oder eine nachträgliche Kalibration der Messung in der Pre-Prozessierung enthalten. Im dritten und letzten Schritt des TOPAS-Algorithmus werden schließlich mit Hilfe der Tikhonov Regularisierung und der zuvor formulierten Gleichung 3.20 die gesuchten physikalischen Größen bestimmt. Zum Schluss wird mittels eines Konvergenzkriteriums ermittelt, ob eine weitere Iteration notwendig ist.

Im Folgenden werden nun die drei Schritte des TOPAS-Algorithmus näher erläutert und die notwendigen Konfigurationen und Einstellungen für den UV-Bereich und die TROPOMI Daten beschrieben.

5.1.1 Strahlungstransfermodell

Die am Satelliten ankommende, modellierte Strahldichte wird mit Strahlungstransfergleichungen berechnet. Für dieses Vorwärtsmodell wird SCIATRAN (Rozanov et al., 2014) mit der Version 4.5 verwendet. Eine Übersicht über die verwendeten Einstellungen im RTM des TOPAS-Algorithmus ist in Tabelle 5.1 gegeben.

Modelliert wird die Strahldichte im ultravioletten Spektralbereich der beiden TROPOMI-Kanäle UV1 und UV2. Von dem Kanal UV1 wird der Bereich zwischen 270 und 300 nm verwendet und von UV2 der Bereich zwischen 300 und 329 nm. Bei 310 nm wird im UV2-Kanal eine zusätzliche Grenze eingebaut. Die daraus resultierenden geteilten Spektralfenster lassen sich in der anschließenden Pre-Prozessierung getrennt anpassen, was zu einer Steigerung der Flexibilität und der Qualität des gesamten Retrievals führt. Die Gründe für diese Teilung werden anschließend im Kapitel 5.1.2 über die Pre-Prozessierung erläutert. Die spektrale Auflösung und das Sampling des Spektrums sind von TROPOMI übernommen und betragen 0,5 nm bzw. 0,065 nm.

Die Strahlung wird für eine pseudo-sphärische Atmosphäre berechnet, wobei die Intensität des direkten Sonnenstrahls für eine vollständig kugelförmige Atmosphäre errechnet wird, während für das gestreute Licht eine eben-parallele Atmosphäre angenommen wird (Rozanov et al., 2000). Damit verringert sich die benötigte Rechenzeit stark, aber für große Sichtwinkel (Abweichung von der Nadir-Geometrie) über 50° ergeben sich auch größere Fehler. In vorangegangen Studien (de Beek et al., 2004) hat sich gezeigt, dass dieser Fehler verringert werden kann, wenn für die Beobachtungsgeometrie an der Oberkante der Atmosphäre (“*top of atmosphere*”, TOA) die entsprechenden Werte am Boden genommen werden.

Das Spektrum in den ausgewählten ultravioletten Wellenlängen wird maßgeblich von der Ozonabsorption bestimmt. Im Vorwärtsmodell werden daher alle anderen Gase vernachlässigt. Es werden die im Labor bestimmten Absorptionsquerschnitte von Ozon von Serdyuchenko et al. (2014) verwendet. Diese sind sehr hoch aufgelöst und müssen mit den Instrumentenfunktionen von TROPOMI gefaltet werden. Großen Einfluss auf die modellierte und messbare Strahldichte haben die Raman-Streuung und die Polarisation. Beide werden aus Gründen der Rechenzeit nicht im RTM modelliert, sondern erst nachträglich in der Pre-Prozessierung behandelt.

Für die konkrete Modellierung der Strahlung eines TROPOMI-Pixels werden noch weitere Messungen, bzw. Annahmen benötigt. Die Intensität des Sonnenspektrums wird einmal am Tag von TROPOMI selbst gemessen und für jedes Pixel wird das zeitlich nächs-

te gemessene Sonnenspektrum im RTM verwendet. Die Verwendung des TROPOMI-Sonnenspektrums hat den großen Vorteil, dass sich mögliche Fehler bei der Kalibrierung oder Degradationseffekte beim späteren Vergleich mit den gemessenen TROPOMI-Intensitäten selbst eliminieren. Da sowohl die Sonnenspektren, als auch die von der Erde zurückgestreuten Spektren, mit den gleichen Detektoren gemessen werden, entfallen viele instrumenttypische Probleme. Des Weiteren werden für die Modellierung der temperaturabhängigen Ozonabsorption entsprechende Profile benötigt, welche für jedes TROPOMI-Pixel aus dem Datensatz der ECMWF ERA5 Reanalyse (Hersbach et al., 2020) entnommen werden. Die a priori Informationen über Ozonprofile stammen aus einer Ozonklimatologie (Lamsal et al., 2004). Um bestmögliche a priori Ozonprofile zu erhalten, werden zuerst die Ozonprofile gemäß der vom Gesamtozon abhängigen Klimatologie entnommen und danach zusätzlich mit dem Gesamtozon aus dem am IUP erstellten WFDOAS-Retrieval (Weber et al., 2018) skaliert. Diese Gesamtozonwerte weisen eine geringe Unsicherheit aus, allerdings wurde ein systematischer positiver Bias von +2% beobachtet (Orfanoz-Cheuquelaf et al., 2021). Die skalare a priori Bodenalbedo stammt ebenfalls aus dem WFDOAS-Retrieval. Sie wird bei einer Wellenlänge von 378 nm bestimmt und gleicht damit nicht exakt der zu erwartenden Albedo im ausgewählten Spektralbereich. Allerdings entspricht die im dritten Retrievalschritt bestimmte Albedo im TOPAS-Retrieval mehr einer effektiven Albedo, da im Vorwärtsmodell keine Aerosole in der Atmosphäre berücksichtigt werden und angenommen wird, dass alle Rückstreueffekte an Aerosolen in der Rückstreuung an der Bodenoberfläche enthalten sind.

Der Umgang mit bewölkten Pixeln ist in diesem Spektralbereich und mit der verwendeten Retrievalmethode stark vereinfacht. Die Streuung an Wolken wird mit der Albedo erfasst, d.h. es wird die Annahme getroffen, dass für teilweise bewölkte Pixel die Albedo eine Mischung aus Boden- und Wolkenalbedo ist. Die Unterkante der Atmosphäre (*"bottom of atmosphere"*, BOA) ist durch die effektive Szenenhöhe gegeben. Es wird angenommen, dass die Höhe der untersten Schicht der Atmosphäre dem Mittelwert der Geländehöhe und der Wolkenhöhe gewichtet mit dem Wolkenbeckungsgrad entspricht (Coldewey-Egbers et al., 2005). Die Wolkenparameter sind Teil des operationellen *"offline"* ESA Produkts (Loyola et al., 2018). Der OCRA-Algorithmus (*"Optical Cloud RecognitionAlgorithm"*) liefert den Wolkenbedeckungsgrad und die Wolkenobergrenze wird mit dem ROCINN_CRB-Retrieval (*"Retrieval Of Cloud Information through Neural Networks - Cloud as Reflective Boundary layer"*) aus Messungen im TROPOMI UV6-Kanal bestimmt.

5.1.2 Pre-Prozessierung

Bei der Pre-Prozessierung werden die im ersten Schritt modellierten Daten weiter an die realen Bedingungen in der Atmosphäre und am Instrument angepasst, um sie anschließend

Tabelle 5.1: Einstellungen für den 1. Schritt des TOPAS-Algorithmus: RTM

Parameter	Einstellung
Strahlungstransfermodell	· SCIATRAN V4.5 (Rozanov et al., 2014) · pseudo-sphärische Atmosphäre · keine Polarisation und keine Raman-Streuung
Ozonabsorptionsquerschnitt	Serdyuchenko et al. (2014)
Spektrale Auflösung und Sampling von TROPOMI	0,5 nm Auflösung, 0,065 nm Sampling
Spektralbereiche	· UV1: 270 – 300 nm · Unterer UV2: 300 – 310 nm · Oberer UV2: 310 – 329 nm
Wolkenhandling	Effektive Szenenhöhe (Mittelwert der Geländehöhe und der Wolkenhöhe gewichtet mit dem Wolkenbeckungsgrad)
Aerosole	Nicht enhalten
Klimatologie der Ozonprofile	Lamsal et al. (2004)
A priori Gesamtozon	WFDOAS-Retrieval (Weber et al., 2018)
A priori Albedo	WFDOAS-Retrieval (Weber et al., 2018)
Temperatur- und Druckprofile	ECMWF ERA5 Reanalyse (Hersbach et al., 2020)

mit der Messung vergleichen zu können. Die dafür angewendeten Modifikationen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Zuerst wird das modellierte Spektrum hinsichtlich der Polarisation in der Atmosphäre korrigiert. Dazu wird für jede Wellenlänge ein Korrekturfaktor aus einer "*Look-Up Table*" (LUT) ausgelesen und die nicht-polarisierte Strahldichte durch die Anwendung des Korrekturfaktors nachträglich polarisiert. In der LUT ist die simulierte Strahlung mit und ohne Polarisation für Szenarien mit konkreten Werten für Beobachtungsgeometrie, Albedo, Gesamtozon und Szenenhöhe gespeichert. Beim Auslesen der Korrektur werden die Spektren für die Bedingungen am gemessenen Pixel linear interpoliert und anschließend mit der Instrumentenfunktion gefaltet. Das Korrekturspektrum besteht aus dem Verhältnis der beiden mit und ohne Polarisation simulierten Spektren.

Im nächsten Schritt der Pre-Prozessierung werden drei sog. Pseudo-Absorber gefittet. Sie werden Pseudo-Absorber genannt, da sie wie ein reales Absorptionsspektrum aus dem modellierten Spektrum herausgerechnet werden können, aber eigentlich Korrekturspektren mit nur teilweise belegbarem physikalischem Ursprung sind. Der erste Pseudo-Absorber ist das Ring-Spektrum, welches dazu dient den Effekt der Ramanstreuung zu kompensieren. Dieses Ring-Spektrum wird genau wie die Korrektur für die Polarisation aus einer LUT ausgelesen und bezüglich der speziellen Pixeleigenschaften interpoliert. Des Weiteren wird ein Korrekturspektrum für eine zusätzliche Re-Kalibrierung der Messung von TROPOMI

Tabelle 5.2: Einstellungen für den 2. Schritt des TOPAS-Algorithmus: Pre-Prozessierung

Parameter	Einstellung
Polarisationskorrektur	Multiplikative spektrale Korrektur, in LUT enthalten
Pseudo-Absorber	· Ring-Korrektur: Multiplikative spektrale Korrektur, in LUT enthalten · Re-Kalibrierung: Korrekturspektrum, abgeleitet aus Simulationen basierend auf MLS Ozonprofilen für ausgewählte Orbits · Korrektur der spektralen Verschiebung: inverses Sonnenspektrum
Polynom	Lineares Polynom im unteren UV2-Kanal (300 – 310 nm)

angepasst. Diese neue Methode der Re-Kalibrierung basiert auf Simulationen mit Ozonprofilen von MLS und wird ausführlich in Kapitel 5.3 beschrieben. Der dritte Pseudo-Absorber ist eine sog. "*offset*"-Korrektur mit dem inversen Sonnenspektrum. Damit soll eine wellenlängenunabhängige additive Anpassung der modellierten Strahlung an die gemessene Strahlung erreicht werden (Rozanov et al., 2011). Jeder der drei Pseudo-Absorber wird für jedes der drei spektralen Fenster (UV1, unterer UV2, oberer UV2) einzeln gefittet. Außerdem werden in den Bereichen des UV2-Kanals die Wellenlängen der Pseudo-Absorber, des Sonnenspektrums und des modellierten Spektrums mit einem "*shift and squeeze*"-Ansatz angepasst (Rozanov et al., 2005). Die Wellenlängengitter können dabei sowohl verschoben als auch gestaucht oder gestreckt werden.

Zuletzt wird in der Pre-Prozessierung ein Polynom im unteren UV2-Kanal (300 – 310 nm) subtrahiert. Diese Anpassung ist notwendig, da dieser Spektralbereich besonders anfällig für Störungen ist und zugleich sehr sensitiv auf Ozonänderungen reagiert. Mit der Unterteilung des UV2-Kanals und der Polynomsubtraktion können auftretende Fehler an der Kanalgrenze zwischen UV1 und UV2 ausgeglichen werden, ohne den gesamten UV2-Kanal zu beeinträchtigen. Außerdem ist zu erwarten, dass der Fehler, der durch das Albedoretrieval aus den Messungen im oberen UV2-Kanal entsteht, im unteren UV2-Kanal am größten ist. Während im UV1 die Bodenalbedo kaum eine Rolle spielt, da die Strahlung den Erdboden nicht mehr erreicht, ist im unteren UV2-Kanal eine in Richtung der kleineren Wellenlängen linear ansteigende Abweichung zu erwarten (Schwander et al., 1999), da die Albedo nur skalar und nur aus dem oberen UV2-Kanal abgeleitet wird. Dieser lineare Effekt kann mit der Subtraktion eines Polynoms erster Ordnung (linear) ausgeglichen werden.

5.1.3 Tikhonov Regularisierung

Im dritten Teil des TOPAS-Retrievals, der Tikhonov Regularisierung, werden die modellierten und in der Pre-Prozessierung angepassten Strahldichten mit den TROPOMI-Messungen

verglichen und wie in Gleichung 3.20 beschrieben weiterverwendet. Die dafür nötigen Einstellungen und Angaben sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Mit Hilfe des TOPAS-Algorithmus kann aus TROPOMI-Messungen im UV Bereich ein vertikales Ozonprofil und eine skalare Albedo abgeleitet werden. Die Ozonprofile reichen von 0 bis 60 km, mit einem Gitterabstand von 1 km. Für Ozon werden alle Wellenlängen zwischen 270 und 329 nm aus allen spektralen Fenstern verwendet. Die skalare Albedo wird nur aus dem oberen UV2-Kanal bestimmt, wobei für die Albedo nur die Polarisationskorrektur in der Pre-Prozessierung durchgeführt wird. Der Grund ist, dass die Albedo als breitbandiger Effekt stark auf absolute Änderungen der Intensität der Strahldichte reagiert, aber kleinskalige Effekte, wie die Raman-Streuung, nur einen geringen Einfluss nehmen. Deswegen soll ein nachträgliches Anpassen der Strahldichte durch Fitten von Pseudo-Absorbern weitestgehend vermieden werden. Die aus dem TOPAS-Retrieval stammende skalare Albedo ist nicht als Bodenalbedo definiert, sondern umfasst auch atmosphärische Komponenten. Da Aerosole im Retrieval nicht berücksichtigt werden, gehen in den Wert der Albedo auch Rückstreueffekte an Aerosolen ein. Bei Szenen mit hohem Aeorosolgehalt in der Atmosphäre ist eine erhöhte skalare Albedo zu erwarten.

Für die Tikhonov Regularisierung sind die begrenzenden Faktoren der Tikhonovparameter nullter und erster Ordnung, sowie die Kovarianzmatrix des Messfehlers notwendig. Letztere wird in der Hauptdiagonalen mit dem spektral abhängigen Rauschen der TROPOMI-Messung des jeweiligen Pixels gefüllt. Für jede einzelne Wellenlänge jedes TROPOMI-Pixels wird der “signal to noise ratio” (SNR-) Wert im L1B Produkt angegeben, aus welchem sich das Rauschen berechnen lässt. Der Tikhonovparameter nullter Ordnung steht im Zusammenhang mit den Einträgen in der Kovarianzmatrix der a priori Information. Die Varianz der Ozonklimatologie und der Albedo wird mit 30% angenommen, was einem Tikhonovparameter nullter Ordnung von 11,11 entspricht. Für die Stabilisierung des Ozonprofileretrievals ist der Tikhonovparameter erster Ordnung verantwortlich. Wird dieser zu schwach eingestellt oder gar nicht verwendet, kommt es zu Oszillationen im abgeleiteten Profil. Der benötigte Wert des Tikhonovparameters erster Ordnung hängt vom Informationsgehalt der Messung und der Stärke der anderen einschränkenden Bedingungen ab. Es gibt verschiedene Methoden den Wert zu schätzen, aber der optimale Wert ist stets unbekannt. Für das TOPAS-Retrieval wurden empirische Versuche durchgeführt und ein Tikhonovparameter erster Ordnung von 0.007 festgelegt. Auf der einen Seite soll der Informationsgehalt des Retrievals maximal und die Abweichungen zwischen Vorwärtsmodel und Messung minimal sein und auf der anderen Seite wird so eine Stabilität des Retrievals garantiert.

Abgeschlossen ist der Retrievalprozess wenn ein Konvergenzkriterium erfüllt ist. Wenn die Abweichung der Ozonprofile zwischen den Iterationsschritten 2% unterschreitet oder

Tabelle 5.3: Einstellungen für den 3. Schritt des TOPAS-Algorithmus: Tikhonov Regularisierung

Parameter	Einstellung
Abgeleitete Größen	· Vertikales Ozonprofil · Skalare Albedo
Wellenlängenbereiche	· 270 – 329 nm für Ozonprofile · 310 – 329 nm für skalare Albedo
Vertikales Gitter	0 - 60 km, 1 km-Schritte
Regularisation	· Tikhonovparameter der 0. Ordnung: 11.11 (entspricht einer a priori Varianz von 30%) · Tikhonovparameter der 1. Ordnung: 0.007
Kovarianzmatrix des Messfehlers	SNR-Werte von TROPOMI-Messung
Konvergenzkriterium	2% Änderung des Ozonprofils oder des RMS des spektralen Fits

der "*Root mean square*" (RMS) des Fits der modellierten und gemessen Strahldichte weniger als 2% beträgt, dann wird das Retrieval abgeschlossen.

5.2 Sensitivitätssstudie mit synthetischen Daten

Bevor das Retrieval auf reale, von TROPOMI gemessene UV-Spektren angewendet wird, soll die Qualität und Genauigkeit der abgleiteten Ozonprofile bestimmt werden. Dazu wird eine sog. Sensitivitätsstudie durchgeführt bei der das TOPAS-Retrieval auf simulierte Spektren angewendet wird. Bei diesen synthetischen Spektren werden die Instrumenteigenschaften von TROPOMI berücksichtigt und so gut wie möglich die vom Instrument gemessene Strahlung bei bekannten Bedingungen in der Atmosphäre und am Boden nachgebildet. Anschließend wird das Retrieval mit den synthetischen Spektren durchgeführt und die Ozonprofile bestimmt. Durch den Vergleich zwischen den wahren Ozonprofilen, die schon vor der Simulation bekannt sind, und den vom Retrieval bestimmten Ozonprofilen, kann die Qualität des Retrievals eingeschätzt werden. Nicht berücksichtigt werden können dabei alle bisher unbekannten Effekte am Instrument, wie z.B. eine notwendige Re-Kalibrierung, und alle nicht im Vorwärtsmodell enhaltenen Komponenten, wie z.B. veränderbare Aerosole in der Atmosphäre.

5.2.1 Retrieval mit synthetischen Spektren

Im Rahmen der Sensitivitätsstudie werden von TROPOMI gemessene Strahldichten in den Kanälen UV1 (von 270 bis 300 nm) und UV2 (von 300 bis 329 nm) simuliert. Die spektrale Auflösung beträgt in beiden Kanälen 0,5 nm mit einem Sampling von 0,065 nm. Da

keine konkreten TROPOMI-Messungen simuliert werden, sondern verschiedene theoretische Szenarien, stehen keine Sonnenspektren von TROPOMI zur Verfügung. Stattdessen wird sowohl für die Simulation, als auch für das anschließende Retrieval, das Referenzsonnenspektrum von Chance und Kurucz (2010) verwendet. Mögliche Abweichungen zwischen Referenz- und gemessenen Spektrum eliminieren sich bei dieser Art der Anwendung. Das Referenzsonnenspektrum wird mit den Instrumentenfunktionen von TROPOMI gefaltet, um die Eigenschaften des Instruments nachzubilden. Im Gegensatz zum Vorwärtsmodell im Retrieval, wird bei der Berechnung der synthetischen Spektren die Atmosphäre als komplett sphärisch angenommen, was den realen Bedingungen am nächsten kommt. In der Sensititvitätsstudie können somit auch die Auswirkungen dieser Vereinfachung abgeschätzt werden. Wie gut die Effekte der Polarisation und der Raman-Streuung im Retrieval durch die Korrekturspektren in den LUTs abgebildet werden, soll in der Sensitivitätsstudie ebenfalls überprüft werden. Da es mit SCIATRAN technisch nicht möglich ist gleichzeitig Polarisation und Raman-Streuung zu simulieren, werden Szenarien mit beiden Faktoren einzeln erstellt. Das TOPAS-Retrieval wird dann mit und ohne der jeweiligen Korrektur gestartet und die Auswirkungen untersucht. Zusätzlich werden noch synthetische Spektren ohne Polarisation und Raman-Streuung erstellt und mit diesen werden weitere, von den Korrekturen unbeeinflusste, Analysen durchgeführt.

Für die Erstellung eines aussagekräftigen Sets an Szenarien werden bei den synthetischen UV Spektren verschiedene Eingangsparameter variiert: Die vertikalen Ozonprofile, die Beobachtungsgeometrie und die Bodenalbeo. Die Ozonprofile stammen aus der CAMELOT Studie (Levelt und Veefkind, 2009), welche das Ziel hatte, eine Grundlage für die Qualitätsbewertung von satellitengestützer Überwachung von Klima und Luftverschmutzung zu liefern. Aus dieser Studie wurden drei Szenarien von besonderem Interesse ausgewählt: ein europäisches Ozonprofil mit einer sauberen Atmosphäre, ein chinesisches Ozonprofil mit einer verschmutzten Atmosphäre und ein südpolares Ozonprofil (ohne Ozonloch). Zusätzlich wurden noch zwei weitere Variationen mit erhöhten Ozonwerten in der Troposphäre des europäischen Profils erstellt: Eine Variante mit gleichmäßig verschmutzter Troposphäre und eine Variante mit einer stark verschmutzten bodennahen Luftschicht. Mit diesen Szenarien soll das Potential untersucht werden mit dem troposphärisches Ozon mit dem TOPAS-Retrieval aus TROPOMI-Messungen abgeleitet werden kann. Die Profile der spezifischen Druck- und Temperaturverteilung werden ebenfalls aus den CAMELOT Szenarien entnommen.

Die synthetischen Spektren werden mit zwei Werten für die Bodenalbedo simuliert: 0,1 und 0,8. Die kleineren Werte treten typischer Weise bei Pixeln mit Wasser- oder Landoberfläche auf, während die hohen Albedowerte typisch für Eis- oder Wolkenoberflächen sind. Mit diesen unterschiedlichen Einstellungen kann im Rahmen der Sensititvitätsstudie das

Tabelle 5.4: Einstellung für die Generierung der Szenarien für die synthetischen Spektren

Parameter	Einstellung
RTM Einstellung	· keine Polarisierung, kein Ring-Effekt · Polarisierung, kein Ring-Effekt · keine Polarisierung, Ring-Effekt
Vertikale Ozonprofile	· China (verschmutzt) · Südpol · Europa (Hintergrund, keine Verschmutzung) · Europa mit gleichmäßig verschmutzter Troposphäre · Europa mit stark verschmutzter bodennaher Schicht
Albedo	0.1, 0.8
Sonnenzenithwinkel	30°, 45°, 60°, 75°, 85°
Sichtwinkel	0°, 20°, 40°, 50°, 54°
Relativer Azimuthwinkel	0°, 180°

Wolkenhandling in Teilen überprüft werden. Weiterhin werden die synthetischen Spektren mit verschiedenen Beobachtungsgeometrien, die bei TROPOMI-Messungen auftreten können, simuliert. Alle möglichen Variationen sind in der Tabelle 5.4 aufgeführt. Insgesamt wurden für die Sensitivitätsstudie 1500 synthetische Spektren simuliert.

Für das Retrieval mit den synthetischen Daten werden Einstellungen gewählt, die dem späteren TOPAS-Retrieval für TROPOMI-Messungen so ähnlich wie möglich sind. Neben der schon beschriebenen Änderung des Sonnenspektrums müssen auch Annahmen für die spektral aufgelösten SNR-Werte gemacht werden. Für die Sensititvitätsstudie werden für jede Kombination aus Beobachtungsgeometrie und Albedo TROPOMI-Pixel identifiziert, die diesen Bedingungen so gut wie möglich entsprechen. Die typischen SNR-Werte variieren je nach Kondition und Wellenlänge stark. So treten im UV1-Kanal Werte zwischen 100 bis 600 auf, während im UV2-Kanal die SNR zwischen 200 und 4000 angegeben wird. Im Rahmen von SCIATRAN ist es möglich die eingehenden Spektren mit einem zusätzlichen Rauschen zu versehen. Für jedes der 1500 Szenarien wurde das Retrieval 50 mal mit einem spektral abhängigen Rauschen abhängig von den zuvor identifizierten, typischen SNR-Werten durchgeführt. Die a priori Ozonprofile stammen, wie im Retrieval für echte TROPOMI-Messungen, aus der vom Gesamtozon abhängigen Ozonklimatologie von Lamsal et al. (2004). Die Profile werden mit den korrekten Gesamtozonwerten aus den CAMELOT Szenarien skaliert. Die a priori Albedo wird für das Retrieval mit den synthetischen Spektren auf einen festen Wert von 0,5 gesetzt. Da keine Fehler oder Ungenauigkeiten in der Kalibrierung des Instruments oder Verschiebungen im gemessenen Spektrum simuliert werden können, werden alle Anpassungen mit Pseudo-Absorbern während der Pre-Prozessierung ausgeschaltet.

5.2.2 Auswertung der Sensitivitätsstudie

Im Rahmen der Sensitivitätsstudie kann zum einen die Genauigkeit des Ozonprofilretrievals abgeschätzt werden und zum anderen können Aussagen über den Informationsgehalt im Retrieval getroffen werden. Im folgenden Abschnitt soll zunächst an einem einzelnen Szenario die Verteilung und Herkunft der Ozoninformation untersucht werden. Anschließend sollen mit Hilfe aller synthetischen Szenarien die zu erwartenden Abweichungen, welche durch mangelnde Sensitivität oder durch die angenommenen Vereinfachungen entstehen, abgeschätzt werden.

Informationsgehalt und Sensitivität des Ozonprofilretrievals

Für die Abschätzung der Sensitivität und des Informationsgehalt im Ozonprofilretrieval werden die Ergebnisse und Eigenschaften des unverschmutzen europäischen Szenarios mit einer Albedo von 0.1 und der Beobachtungsgeometrie mit den kleinsten Winkeln betrachtet. Die resultierenden Ozonprofile der 50 Retrievaldurchläufe mit zusätzlich hinzugefügtem Rauschen sind in Abb. 5.1 (A) in orange dargestellt. Da das Rauschen der zusammengefassten TROPOMI-Pixel sehr gering ist, sind die Unterschiede in den Ergebnissen kaum sichtbar. Die für TROPOMI typischen Einträge in der Kovarianzmatrix des Messfehlers und die Standardabweichung (STD) der verrauschten synthetischen Profile sind im Teil (C) abgebildet. Beide stimmen weitgehend überein, womit gezeigt wird, dass das synthetische Rauschen richtig implementiert wurde. Das “wahre” Ozonprofil des synthetischen Spektrums (Abb. 5.1 (A), rote Linie), das CAMELOT Profil, und das a priori Ozonprofil aus der Klimatologie (Abb. 5.1 (A), schwarze Linie) weichen sowohl in der Stratosphäre zwischen 15 – 25 km, als auch in der Troposphäre, deutlich voneinander ab. Die relativen Abweichungen zwischen den beiden Profilen (Abb. 5.1 (B), rote Linie) betragen in der Stratosphäre bis zu +20% und in der Troposphäre mehr als -20%. Die abgeleiteten Ozonprofile stimmen in der Stratopshäre sehr gut mit dem CAMELOT Profil überein. Die mittlere relative Abweichung (Abb. 5.1 (B), orange Linie) beträgt nur bis zu ±5% zwischen 15 – 50 km. In der Troposphäre nähert sich das Retrieval dem CAMELOT Profil, aber stimmt nicht so gut überein wie in der Stratosphäre. Die relativen Abweichungen betragen -5% bis -20% unterhalb von 10 km. Die größten Differenzen sind zwischen 10 – 15 km zu finden. Hier weicht das Profil bis zu +20% ab.

Für den Vergleich von Ozonprofilen muss die vertikale Auflösung beider Profile beachtet werden. In der Sensitivitätsstudie wird das CAMLELOT Profil als perfekt angenommen, d.h. die vertikale Auflösung entspricht exakt den Gitterpunkten. Aus vorangegangen Studien und aus den folgenden Untersuchungen ist bekannt, dass die vertikale Auflösung des TOPAS-Retrieval aus UV-Messungen von TROPOMI deutlich geringer ist. Eine Möglichkeit den Vergleich “fairer” zu gestalten ist die künstliche Verringerung der vertikalen Auflösung

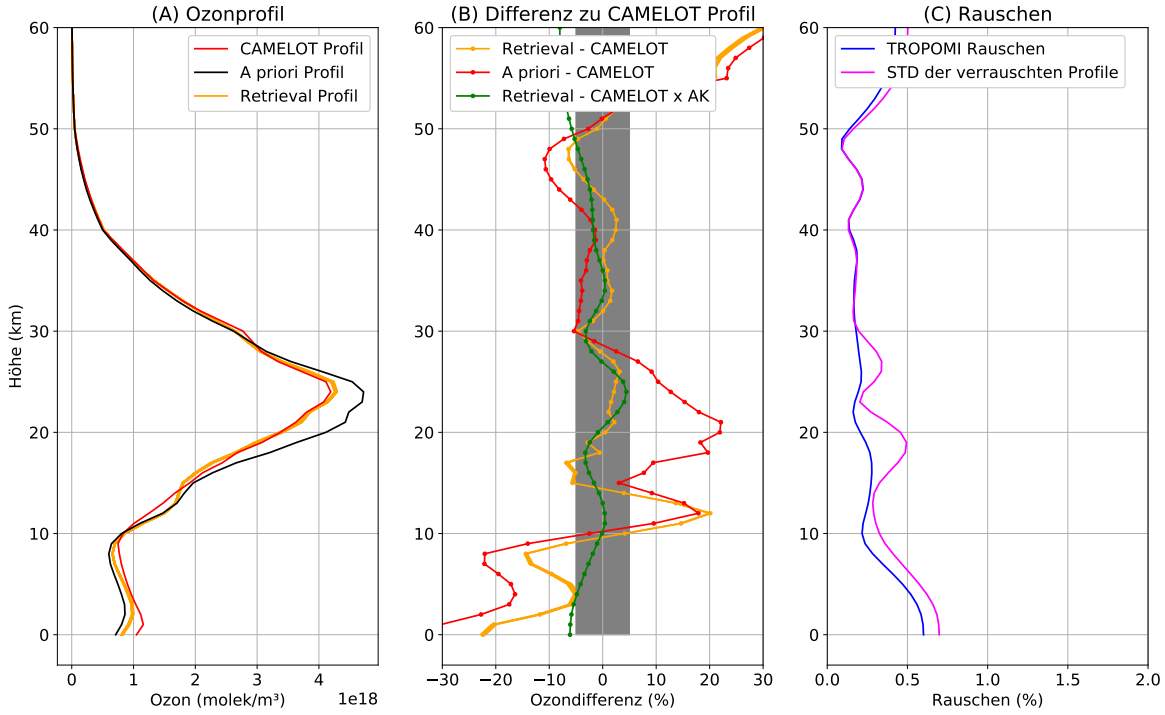

Abbildung 5.1: Ergebnisse des TOPAS-Retrievals für 50 verrauschte synthetische Spektren des Szenarios: Kein Ring und keine Polarisation, Europäisches Profil, 0,1 Albedo und Beobachtungsgeometrie mit den kleinsten Winkeln. (A): 50 abgeleitete Ozonprofile (orange), das Ozonprofil der CAMELOT Studie (rot) und das Profil der Klimatologie (schwarz). (B): Relative Differenzen bezüglich des CAMELOT Profils, bzw des CAMELOT Profils mit angewendeten AKs. (C): Vergleich des angenommenen TROPOMI-typischen Rauschen und der Standardabweichung (STD) der verrauschten Profile.

des höher aufgelösten Profils durch die Anwendung der *"Averaging Kernel"* (AK) Matrix. Mit der folgenden Gleichung werden die höher aufgelösten Ozonprofile angepasst:

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x_a} + \mathbf{X_a}\widetilde{\mathbf{A}}\mathbf{X_a}^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{x_a}). \tag{5.1}$$

Die Differenz zwischen dem abgeleiteten Ozonprofil und dem CAMELOT Profil mit angewendeter AK Matrix (Abb. 5.1 (B), grüne Linie) ist deutlich kleiner und beträgt weniger als ±5% mit nur etwas größeren Werten unterhalb von 3 km und oberhalb von 50 km. Bei der Anpassung des höher aufgelösten Profils muss jedoch folgende Einschränkung beachtet werden: Wenn das Retrieval in bestimmten Höhen nicht sensitiv ist, d.h. die Werte der AK Matrix nahe null liegen, wird das angepasste Ozonprofil gleich dem a priori Profil sein. Die Differenz zwischen abgeleitetem Ozonprofil und Vergleichsprofil mit angewendeter AK Matrix ist dann ebenfalls gleich null, da das nicht-sensitive Retrieval bei dem a priori Profil verbleibt. Ein perfekt übereinstimmendes Profil kann somit sowohl ein besonders gutes Ergebnis bedeuten, als auch ein besonders schlechtes. Bei der Auswertung müssen deshalb immer die Sensitivität des Retrievals, d.h. die vertikale Auflösung des Profils, und die a priori Ozonprofile mit betrachtet werden.

Die AK Matrix ist eines der wichtigsten Instrumente bei der Beschreibung des Retrievals und der Einschätzung der Retrievalqualität. Zum einen kann mit ihr erklärt werden, wieso das Ozonprofilretrieval in unterschiedlichen Höhen unterschiedlich gut mit den wahren Werten übereinstimmt, und zum anderen kann aus der AK Matrix die vertikale Auflösung abgeleitet werden. Die AK Matrix des in Abb. 5.1 gezeigten Szenarios ist in Abb. 5.2 (A) dargestellt. Die Einträge der Matrix für jeden Gitterpunkt des Profils sind farbig angegeben. Die AK Matrix gibt die Sensitivität des Retrievals gegenüber dem wahren Wert an. Im best möglichen Fall ist dieser Wert eins und die Kurven haben die Form von Dreiecken mit dem Wert eins an ihrer jeweiligen Höhe und null an den benachbarten Höhen. Die Sensitivität des Ozonprofilretrieval ist jedoch limitiert, wodurch die AK breiter und deutlich kleiner als eins sind. In der Stratosphäre, bei z.B. 35 km (mittelblau), stammt das Maximum an Informationen über Ozon aus der richtigen Höhe, da der Peak der Kurve bei 35 km liegt. Die Breite der Kurve zeigt aber, dass auch Informationen von etwa 5 km darüber und darunter in den Ozonwert dieser Höhe einfließen. In der gesamten Stratopshäre (von ca. 16 – 50 km) sind die Kurven der AK Matrix zwar nicht perfekt, aber die Peaks sind in den richtigen Höhen und der Verlauf der Kurven ist symmetrisch. Damit können die in Abb. 5.1 gezeigten, guten Ergebnisse in der Stratosphäre erklärt werden. In der Troposphäre gibt es ein Sensitivitätsmaximum in einer Höhe von ca. 4 km. Außerhalb dieses Maximums sind die Werte gering und die Peaks stimmen nicht mit den richtigen Höhen überein. Besonders gering ist die Sensitivität in einer Höhe von 9 km. Außerdem muss darauf hingewiesen werden, dass das Ozonprofil in der Troposphäre auch von Informationen aus Höhenschichten oberhalb beeinflusst wird, und dass die AKs nicht mehr symmetrisch sind. Es ist davon auszugehen, dass in der Troposphäre der Einfluss des a priori Ozonprofils größer ist und dass Ozoninformationen aus verschiedenen Höhenschichten das Ergebnis beeinflussen. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass sich mit dem TOPAS-Retrieval Ozoninformationen in der Troposphäre gewinnen lassen. Diese müssen mit der nötigen Sorgfalt ausgewertet und interpretiert werden.

Eine Möglichkeit den Informationsgehalt des Ozonprofilretrievals zu quantifizieren ist die Berechnung der sog. Anzahl unabhängiger Freiheitsgrade (*"degree of freedom (of signal)"*, DOF). Dafür wird die Summe der Einträge der AK Hauptdiagonalen gebildet. Im besten Fall, wenn jeder AK Eintrag eins ist, entspricht die Summe der Anzahl an Gitterpunkten (61 Level im TOPAS-Retrieval). Dies sagt aus, dass aus dem Signal in der Messung 61 unabhängige Variablen für 61 Level bestimmt werden können, d.h. alle Höhen voneinander unabhängig sind (Rodgers, 2002, Kapitel 2.4.2). Im gezeigten Fall von Abb. 5.2 beträgt die DOF 6,47. Somit kann zwischen 0 – 60 km theoretisch etwa alle 9,5 km ein unabhängiger Ozonwert berechnet werden. Vom Boden bis zur Tropopause, die in einer Höhe von 15 km angenommen wird, können hingegen nur 1,09 DOF abgeleitet werden. Das Ergebnis kann

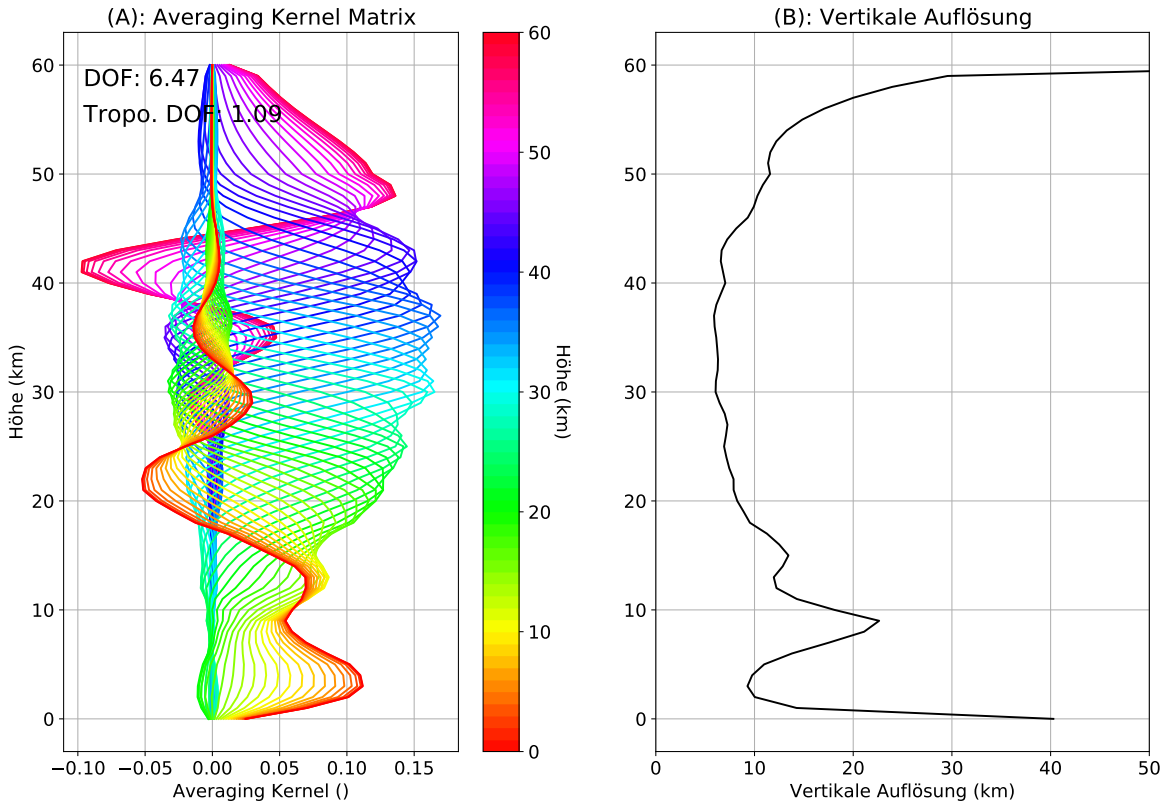

Abbildung 5.2: Auswertung des gleichen Szenarios wie in Abb. 5.1. (A): Den Höhen entsprechende Elemente der AK Matrix. Die DOF ergeben sich aus der Spur der Matrix. Die troposphärische DOF umfasst die Höhen von 0 – 15 km. (B): Vertikale Auflösung berechnet aus dem Reziproken der Hauptdiagonalen der AK Matrix.

dahingehend interpretiert werden, dass in diesem Fall in der Troposphäre keine Änderung in der Profilform zu erwarten ist, sondern dass das a priori Ozonprofil mit einem Wert für das Gesamtozon in der Troposphäre skaliert wird. Diese Interpretation stimmt auch mit den Änderungen der Profilform in Abb. 5.1 (A) überein. In der Troposphäre bleibt die Form des a priori Ozonprofils erhalten, während sie sich in der Stratosphäre durch die größere Anzahl an DOF verändern kann.

Aus den Einträgen der AK Matrix kann auch die vertikale Auflösung des Ozonprofils abgeschätzt werden. Neben der Bestimmung der Breite der Kurve, die sich aus den AK Einträgen bildet (Halbwertsbreite, *"Full Width at Half Maximum"*, FWHM), kann die vertikale Auflösung auch aus der Definition der DOF abgeleitet werden. Da die DOF aus der Summe der Hauptdiagonalen der AK Matrix bestehen, kann die Hauptdiagonale auch als eine Angabe der DOF pro Höhe verstanden werden (Rodgers, 2002, Kapitel. 3.3). Bildet man das Reziproke der Einträge der Diagonalen, so erhält man folglich eine Anzahl an Höhen (-Schichten) pro DOF und damit eine Angabe über die vertikale Auflösung, auch *"data density"* genannt (Purser und Huang, 1993). Dieser Ansatz setzt voraus, dass die Kurven der AK normiert sind und hauptsächlich positiv sind. Im Bereich der Stratosphäre zwischen 15 – 50 km trifft dies ohne Einschränkungen zu, jedoch weist die AK Matrix in der Tropo-

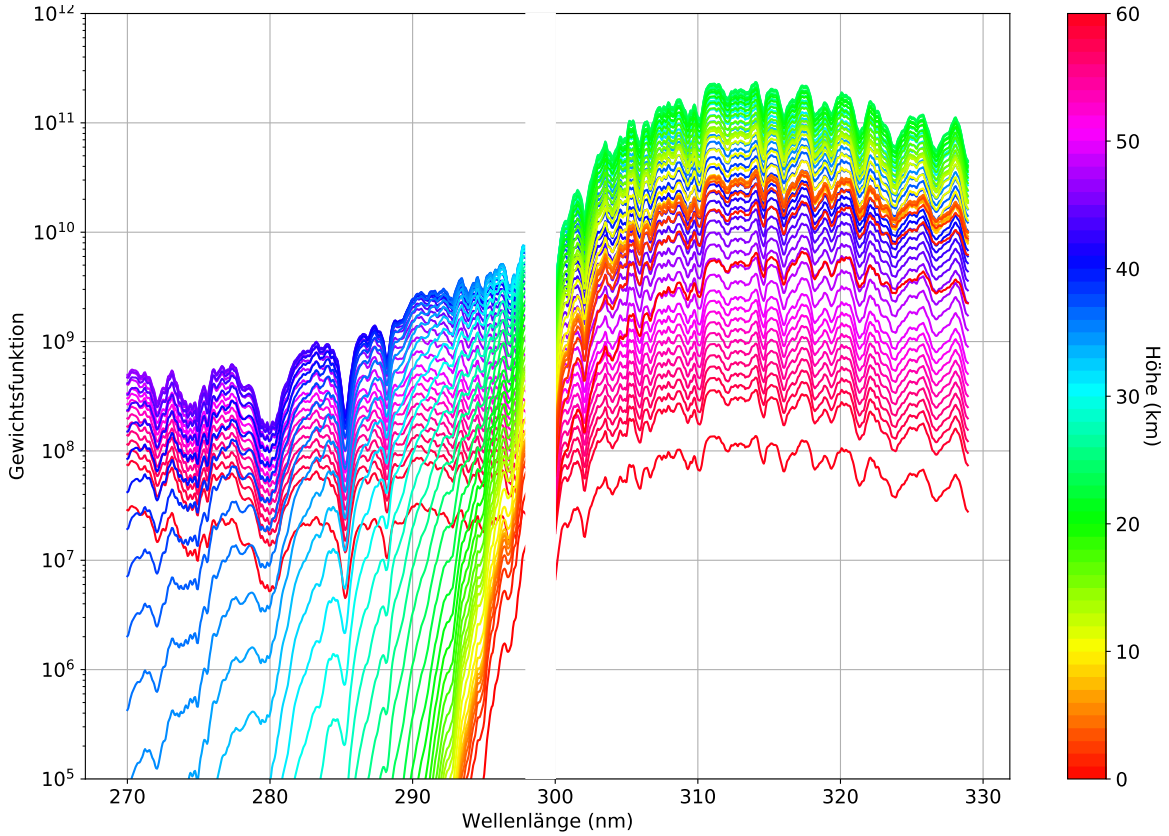

Abbildung 5.3: Für jede Höhe des Retrievals spektral aufgelöste Kurven der Gewichtsfunktion. Auswertung des gleichen Szenarios wie in Abb. 5.1.

sphäre größere negative Werte auf. Da jedoch auch die Berechnung der FWHM in diesem Bereich mit Schwierigkeiten verbunden ist, wird in dieser Arbeit das Konzept der *"data density"* verwendet. Die daraus resultierende vertikale Auflösung des Beispielszenarios ist in 5.2 (B) dargestellt. In der Stratosphäre beträgt die vertikale Auflösung zwischen 7 und 10 km und nimmt in der Troposphäre stark zu. Im Bereich der geringsten Sensitivität bei 20 km Höhe steigt die vertikale Auflösung auf über 20 km an. Der Verlauf der Auflösung in der Troposphäre ist stark von der Beobachtungsgeometrie und der Albedo abhängig und wird im folgenden Abschnitt detailliert beschrieben.

Mit den Gewichtsfunktionen **K** des Ozonprofilretrievals kann die Frage beantwortet werden, aus welchen Teilen der Messung die Profilinformationen in einer bestimmten Höhe stammen. In der Abb. 5.3 sind die Einträge der Matrix als spektral abhängige Gewichtsfunktion für jede Höhe farbig abgebildet. Die absolut größten Werte finden sich für die Höhen um 20 km (grün) in einem Spektralbereich von 310 – 320 nm. Bei einer Änderung der gemessenen Strahlung in diesem Bereich ist das Vorwärtsmodell bei 20 km im Ozonprofil am sensitivsten. Aus dieser Abbildung kann weiterhin eindeutig festgestellt werden woher die Profilinformationen in der Stratosphäre stammen: aus dem UV1-Kanal der TROPOMI-Messung. Anhand des Farbverlaufs von Violett zu Türkis am Maximum der Gewichtsfunktionen im UV1 wird deutlich, dass bei knapp 50 km die Informationen von 270 nm stam-

men und mit sinkender Höhe die sensitivste Wellenlängenzahl ansteigt. Die Wellenlängen um 297 nm liefern dann die meisten Informationen zur Höhe von 30 km. Aus dieser Abbildung ist auch erkennbar, dass Strahlung mit der Wellenlänge kleiner 295 nm den Erdboden nicht erreicht, was dem Fakt entspricht, dass durch Ozon das Leben am Boden vor schädlicher UV-Strahlung geschützt ist. Weiterhin wird auch deutlich, wieso die Profilinformationen in der Troposphäre wenig ausgeprägt sind. Im Bereich des UV2-Kanals sind kaum noch höhenabhängige Informationen zu finden und die Kurven der Gewichtsfunktionen verlaufen fast parallel. Das Wissen um die Herkunft der Profilinformation wird nicht nur benötigt, damit die späteren Ergebnisse des TOPAS-Retrievals aus TROPOMI-Messungen richtig interpretiert werden können, sondern auch für die zuvor nötige Re-Kalibrierung der Messung (Kapitel 5.3). Bevor diese beschrieben wird, sollen noch die Sensitivitätsstudie aller erstellten synthetischen Szenarien analysiert werden und Aussagen über die allgemeine Genauigkeit des Retrievals getroffen werden.

Abschätzung der Genauigkeit durch Auswertung aller Szenarien

Die Ergebnisse des TOPAS-Retrievals für alle erstellten synthetischen Szenarien aus Tabelle 5.4 sind in Abb. 5.4 dargestellt. Für jedes CAMELOT Profil sind alle Kombinationen aus RTM Einstellungen, Beobachtungsgeometrien und beiden Albedowerten zusammengefasst. Im oberen Teil der Grafik sind jeweils die Mittelwerte der 50 verrauschten Retrievaldurchläufe für jedes einzelne Szenario (orange Linien), das originale CAMELOT Profil (rot), das mit den AK angepasste CAMELOT Profil für jedes Szenario (grün) und das Ozonprofil der Klimatologie (schwarz) dargestellt. In der mittleren und unteren Reihe sind wie in Abb. 5.1 die relativen bzw. absoluten Abweichungen zum CAMELOT Profil eingezeichnet.

In der Stratosphäre oberhalb von 20 km stimmen alle abgeleiteten Ozonprofile sehr gut mit dem wahren CAMELOT Profil überein. Die mittlere Abweichung ist bei allen CAMELOT Szenarien kleiner als ±5%, auch dann wenn das Retrieval mit dem angepassten CAMELOT Profil (mittlere und untere Reihe, grüne Linien) verglichen wird. Die Standardabweichung ist ebenfalls kleiner als 5%, aber sie steigt zwischen 20 – 30 km etwas an. Besonders bemerkenswert ist das südpolare Szenario. Hier weicht das a priori Ozonprofil in der gesamten Stratosphäre mehr als -25% vom wahren Profil ab und dennoch stimmen die Ozonprofile des Retrievals sehr gut mit dem CAMELOT Profil überein.

Unterhalb von 20 km und in der Troposphäre sind die Ergebnisse des TOPAS-Retrievals schlechter und sind stärker vom a priori Ozonprofil abhängig. Bei dem unveränderten europäischen Profil sind die Differenzen zwischen Klimatologie und wahrem Ozonprofil überall kleiner als 25%. Im Ergebnis stimmt das Retrieval zwischen 16 – 20 km noch sehr gut mit dem CAMELOT Profil überein. In den Höhenschichten darunter orientiert sich das abgeleitete Ozonprofil stark an der Klimatologie. Zwischen 10 – 15 km weicht es fast gar nicht vom

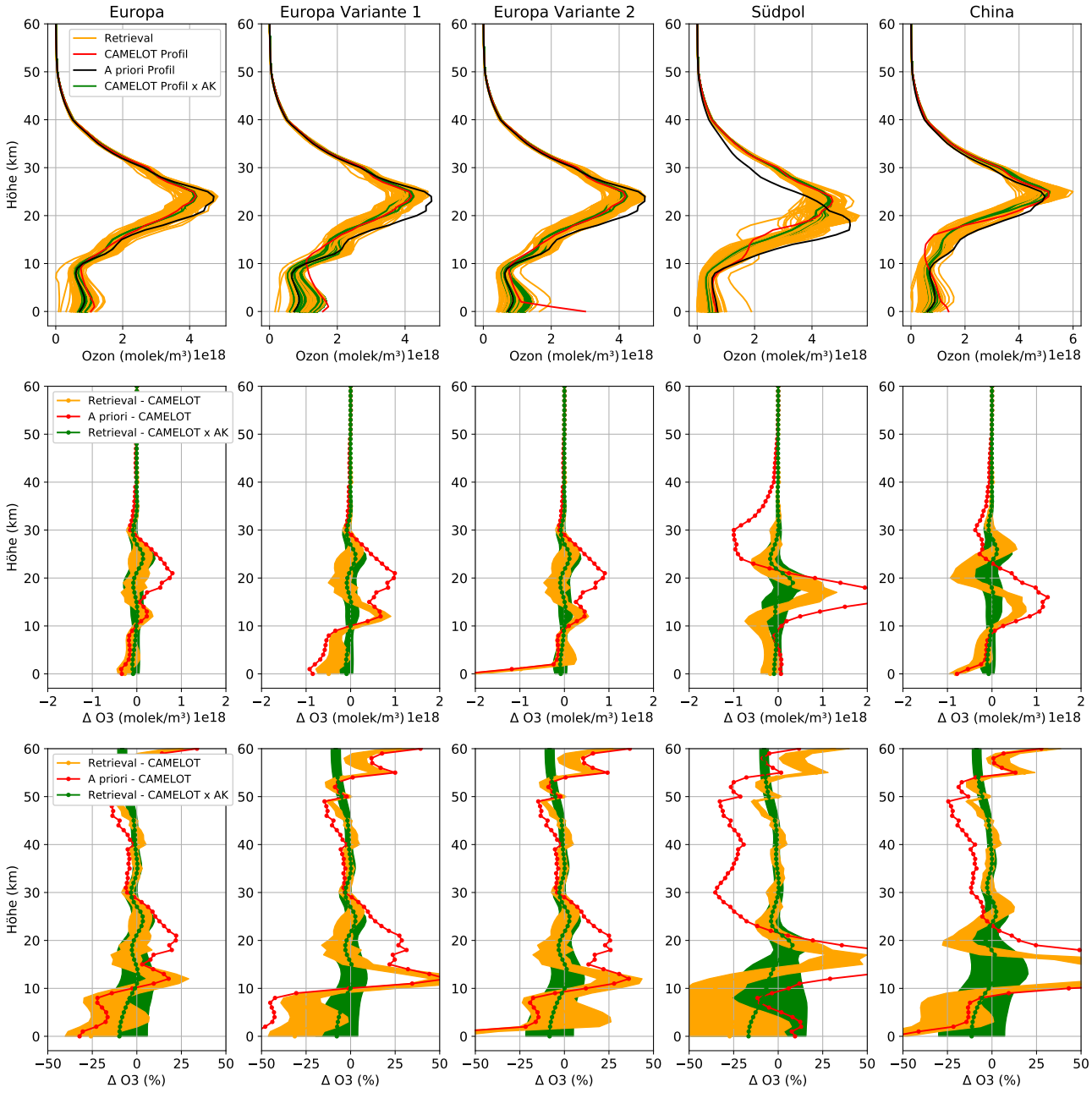

Abbildung 5.4: Ergebnisse des TOPAS-Retrievals für alle Kombinationen der in Tabelle 5.4 aufgeführten synthetischen Szenarien. Entsprechend Abb. 5.1 (A) und (B) sind die Ozonprofile (obere Reihe) und die relativen Differenzen zu den CAMELOT Profilen (untere Reihe) dargestellt. Zusätzlich sind die absoluten Differenzen in der mittleren Reihe abgebildet. Die farbig schattierten Flächen geben eine Standardabweichung zum Mittelwert der 300 Kombinationen pro CAMELOT Szenario an.

a priori Ozonprofil ab und zwischen 0 – 10 km nur wenig. Diese Beobachtungen passen gut mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen zum Informationsgehalt des Ozonprofilretrievals zusammen. Hervorzuheben ist allerdings, dass bei den zusätzlich verschmutzten europäischen Szenarien, besonders bei Variante 1, das Retrieval das Ozonprofil im Vergleich zur Klimatologie deutlich verbessert. Zwischen 0 – 10 km weicht das a priori Ozonprofil um fast 50% vom wahren Wert ab, wohingegen das Retrieval nur eine Differenz von ca. 25% zeigt. Bei den beiden anderen CAMELOT Szenarien weicht das Ozonprofil der Klimatologie unterhalb von 20 km deutlich vom wahren Ozonprofil ab. Die Differenzen sind beim chinesischen Szenario sogar größer als 100%. Diese großen Abweichungen kann das TOPAS-Retrieval unterhalb von 20 km nicht ausgleichen, wobei beim südpolaren Fall sogar noch eine Verbesserung auf +25% um 15 km zu erkennen ist. Auffällig beim südpolaren Szenario ist auch die scheinbar größere Streuung bei den relativen Differenzen unterhalb von 10 km, welche jedoch durch die geringen Ozonwerte in der Troposphäre hervorgerufen wird. Betrachtet man die absoluten Abweichungen, fällt auf, dass diese unterhalb von 10 km gering sind. Diese, im Vergleich zur Stratosphäre, geringen Ozonwerte erschweren das Retrieval in der Troposphäre zusätzlich.

Die relativen Differenzen zu den mit den AK angepassten CAMELOT Profilen betragen in der Troposphäre etwa ±10%, in den unteren Schichten des südpolaren Profils sogar -20%. Es muss hier aber auf die im vorherigen Abschnitt eingegangene Interpretation der AK Matrix geachtet werden. Im Bereich von 10 – 20 km des chinesischen Szenarios sind die Abweichungen zum angepassten CAMELOT Profil gering, allerdings ist der Grund die geringe Sensitivität des Retrievals in der Troposphäre.

Die vertikale Auflösung aller Kombinationen des chinesischen Szenarios, und damit die Sensitivität des Retrievals, ist in Abbildung 5.5 angegeben. Zur besseren Übersicht ist die Grafik in die Kombinationen mit je einem Albedo- und Azimuthwert unterteilt. Die restlichen Winkelkombinationen sind mit unterschiedlichen Farben (Sonnenzenithwinkel, "*solar zenith angle*", SZA) und Linientypen (Blickwinkel, "*viewing angle*", VA) gekennzeichnet. In der Stratosphäre zwischen 20 – 50 km bestehen die Aussagen über die vertikale Auflösung aus Abb. 5.2 unverändert fort. Fast unabhängig von Beobachtungsgeometrie und Albedo beträgt die Auflösung zwischen 7 – 10 km. Unterhalb von 20 km gibt es hingegen starke Abhängigkeiten. Dabei gilt, je größer die Albedo ist, desto mehr Strahlung wird von der Atmosphäre und dem Erdboden zurück gestreut und desto sensibler ist das Ozonprofilretrieval in der Troposphäre. Dies ist vor allem bei Kombinationen mit großen VA und SZA von Bedeutung. Für die vertikale Auflösung ist nicht nur die Menge an zurück gestreuter Strahlung entscheidend, sondern auch die Länge des Weges, der in der Atmosphäre zurück gelegt wird. Je länger der Weg und je intensiver die Strahlung, desto genauer ist die Ozonabsorption messbar und desto besser ist die vertikale Auflösung. Diese beiden Effekte wirken

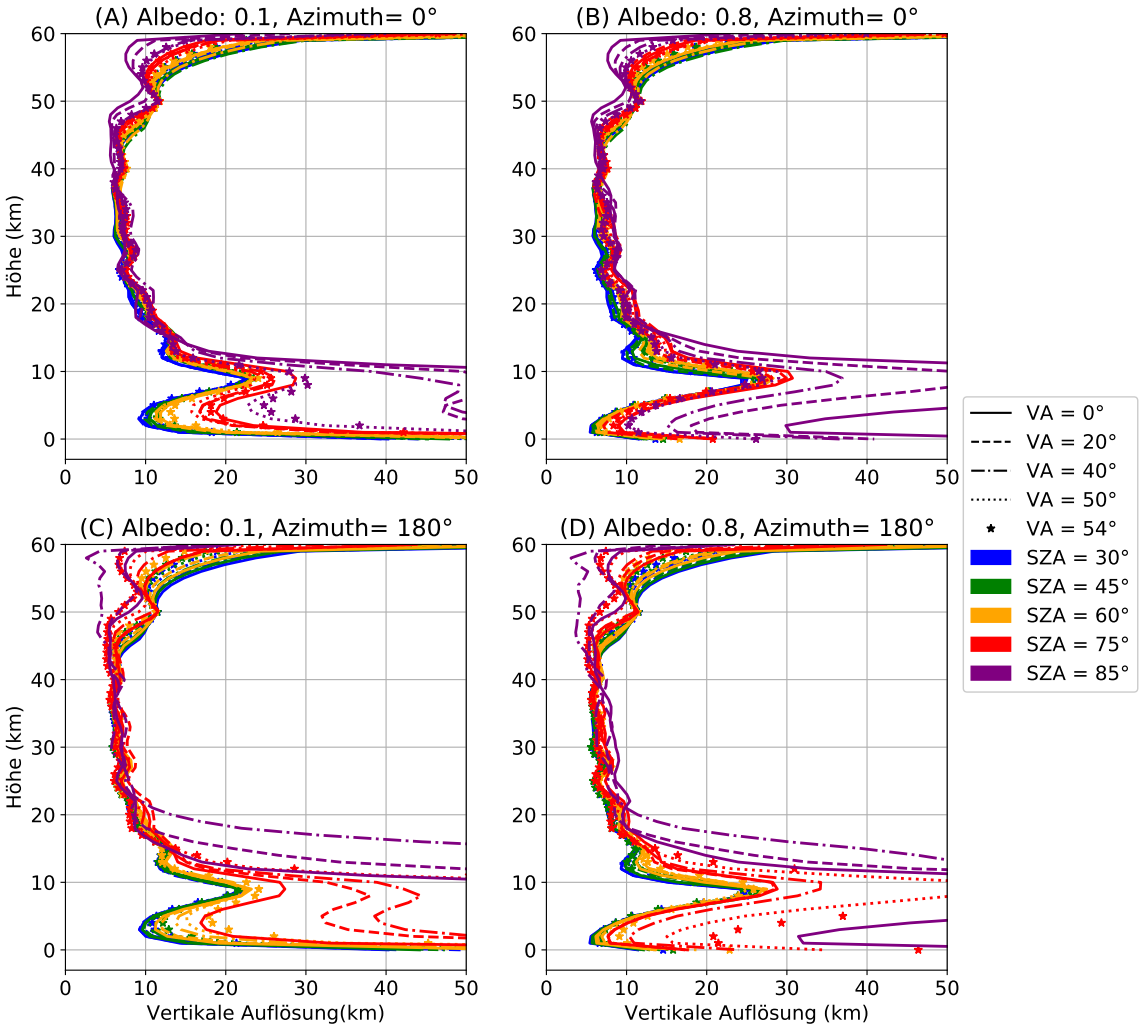

Abbildung 5.5: Vertikale Auflösung des TOPAS-Retrievals für die synthetischen Szenarien des chinesischen CAMELOT Profils. Einige Beobachtungsgeometrien mit sehr großen Winkeln können mit dem RTM nicht berechnet werden.

in entgegengesetzt Richtung. Bei kleineren SZA verkürzt sich die Strecke aber durch die größere Intensität verbessert sich die Auflösung in der Troposphäre. Bei großen SZA von 85° (lila) ist die Troposphäre und der Erdboden für das Ozonprofilretrieval hingegen unsichtbar. Bei einem SZA von 75° (rot) entscheidet vor allem der Azimuthwinkel und damit die Länge des Weges durch die Atmosphäre über die vertikale Auflösung. Bei kleinen Azimuthwinkeln kann das Ozonprofil auch in der Troposphäre bestimmt werden. Der Einfluss des VA ist ebenfalls stark vom Azimuthwinkel abhängig. Für große Azimuthwinkel gilt, dass je kleiner der VA, desto besser ist die vertikale Auflösung und für kleine Azimuthwinkel gilt das Gegenteil.

Im Rahmen der Sensitivitätsstudie kann auch die Korrektur der Polarisation und der Raman-Streuung während der Pre-Prozessierung überprüft werden. Da es technisch mit SCIATRAN nicht möglich ist, synthetische Spektren mit beiden Effekten gleichzeitig zu simulieren, müssen Spektren mit und ohne Polarisation und Ring-Effekt einzeln simuliert

und das Retrieval mit und ohne der entsprechenden Korrektur durchgeführt werden. Die Abb. A1 und A3 im Anhang zeigen die Ergebnisse des Retrievals ohne die notwendigen Korrekturen des Ring-Effekts und der Polarisation. Ohne eine Korrektur des Ring-Effekts treten extrem große Abweichungen in der Stratosphäre und Troposphäre auf. Ohne eine Korrektur der Polarisation, welche vor allem die bodennahe Atmosphäre beeinflusst, nimmt die Streuung in der Troposphäre stark zu. Wenn die notwendigen Korrekturen eingeschaltet werden (Abb. A2 und A4), verschwinden die Abweichungen und die mittleren Differenzen weisen die gleichen Werte wie bei einem Retrieval für synthetische Daten ohne Polarisation oder Ring-Effekt (Abb. A5) auf. Damit kann bestätigt werden, dass sowohl die Polarisationskorrektur als auch die Korrektur für die Raman-Streuung gut funktioniert.

Zusammenfassend kann aus der Sensitivitätsstudie geschlossen werden, dass in der Stratosphäre das TOPAS-Retrieval aus TROPOMI-Messungen im UV-Bereich sehr gute Ergebnisse erzielen wird. Die zu erwartende Genauigkeit beträgt zwischen 20 – 50 km ±5% bei einer Standardabweichung von weniger als 10%. Die vertikale Auflösung beträgt in diesen Höhen zwischen 7 – 10 km. In der Troposphäre sind die Ergebnisse des Ozonprofilretrievals von den a priori Informationen abhängig, da die Sensitivität des Retrievals begrenzt ist. Die vertikale Auflösung verschlechtert sich und ist abhängig von der Albedo und der Beobachtungsgeometrie. Ab einem Sonnenzenithwinkel von 75° kann die Troposphäre und die Erdoberfläche für das Retrieval unsichtbar werden.

5.3 TROPOMI Re-Kalibrierung mit MLS Ozonprofilen

Mit der Anwendung des TOPAS-Retrieval auf reale, von TROPOMI gemessene Daten kommen weitere instrumentenspezifische Aspekte für das Ozonprofilretrieval hinzu, die in der Sensitivitätstudie noch nicht beachtet werden konnten. Zwar wurden die Level 1 Daten von TROPOMI sowohl vor dem Start des Satelliten als auch danach intensiv kalibriert (Ludewig et al., 2020), aber für die Ozonprofile ist eine noch genauere Untersuchung der UV1 und UV2 Kanäle notwendig. Erste Tests mit den TROPOMI L1B Version 2 Daten haben ergeben, dass ohne eine zusätzliche Re-Kalibrierung beinahe in der gesamten Stratosphäre große Abweichungen zu Referenzmessungen auftreten. Wie aus den Gewichtsfunktionen bekannt ist (Abb. 5.3), sind die Profilinformationen in der Stratosphäre von den kürzeren Wellenlängen aus dem UV1-Kanal abhängig. Die Intensität der Strahlung ist in diesem Spektralbereich besonders gering und eine absolute Kalibrierung besonders schwer. Es ist daher eine Re-Kalibrierung der TROPOMI Messungen notwendig, bei der die gemessene Strahlung mit Simulationen, basierend auf Ozonprofilen von MLS, verglichen wird. Diese, manchmal auch *"soft-calibration"* genannte, Re-Kalibrierung ist in der Veröffentlichung von Liu et al. (2010) beschrieben.

Für die Re-Kalibrierung der TROPOMI Messungen werden wolkenfreie Pixel, d.h. mit einem Bedeckungsgrad kleiner als 10%, von vier über den gesamten Testzeitraum verteilten Orbits verwendet. Diese Orbits sind: Orbit Nr. 3704 (01.07.2018), Orbit Nr. 5005 (01.10.2018), Orbit Nr. 6225 (26.12.2018) und Orbit Nr. 7642 (05.04.2019). Die Orbits wurden ausgewählt, da sie fast wolkenfreie Bedingungen über alle Breitengrade hinweg bieten. Außerdem kann eine mögliche zeitliche Komponente der Re-Kalibrierung abgeschätzt werden, da die Orbits über den Testzeitraum verteilt sind. Für die Simulation der wolkenfreien Pixel werden Ozonprofile der räumlich und zeitlich nächstgelegenen MLS Messung verwendet. Unterhalb der Tropopause werden die MLS-Profile im operationellen NASA Produkt mit Reanalysen von MERRA-2 ergänzt (Gelaro et al., 2017) und so auch in der Simulation verwendet. Ozonprofile von MLS eigenen sich für die Re-Kalibrierung, da wie im Kapitel 4.3.1 beschrieben beide Satelliten nur etwa 15 min voneinander entfernt fliegen. In den Tropen, wo die räumliche Distanz zwischen TROPOMI und MLS größer ist, kann die Stratosphäre als stabil und homogen angenommen werden. In den höheren Breitengraden, wo die Dynamik in der Stratosphäre stärker ausgeprägt ist, nehmen die Abstände zwischen TROPOMI und MLS Pixeln aufgrund der Erdkrümmung ab. Die maximal zulässige Distanz zwischen TROPOMI und MLS Pixeln beträgt in der Re-Kalibrierung 1000 km. Zusätzlich wird der Gesamtozongehalt in der Atmosphäre überprüft. Dabei darf der Gesamtozonwert des WFDOAS-Produkts von TROPOMI nicht mehr als 5% von dem des MLS/MERRA-2 Werts abweichen. Die Bodenalbedo wird, wie im späteren Retrieval auch, aus dem WFDOAS-Produkt von TROPOMI entnommen.

Die relativen Differenzen zwischen den von TROPOMI gemessenen Intensitäten (I_geme) und den mit MLS Ozonprofilen simulierten Intensitäten (I_simu) sind in Abb. 5.6 beispielhaft für die Grundpixelnummern 13, 34 und 54 dargestellt. Das resultierende Korrekturspektrum der Re-Kalibrierung ist für jeden Orbit im Bereich der Tropen von $-20°$ bis $+20°$ (obere Reihe) und für die höheren Breitengrade von $\pm 30°$ bis $\pm 50°$ (untere Reihe) eingezeichnet. Im TOPAS-Retrieval wird der daraus gebildete Mittelwert (schwarze Linie) für jedes Pixel verwendet. Liegt ein Pixel zwischen $\pm 20°$ bis $\pm 30°$, findet innerhalb der Pre-Prozessierung eine lineare Interpolation der Korrekturspektren statt. Oberhalb von $\pm 50°$ wird das Korrekturspektrum für die höheren Breitengrade weiter verwendet.

Die größten Abweichungen zwischen gemessenen und simulierten Spektren treten bei allen Pixeln und bei allen Breitengraden im kurzwelligen UV1-Kanal auf. Hier ist eine Korrektur von +20% bis +30% notwendig. Die maximale relative Differenz von +40% tritt bei Pixel Nr. 34 in den höheren Breitengraden auf und steht im Zusammenhang mit den Magnesiumlinien bei 275 nm und 280 nm. Diese Wellenlängen werden im TOPAS-Retrieval ausgeschlossen. Mit wachsenden Wellenlängen nehmen die relativen Differenzen im UV1 ab. Die Variabilität der Korrekturspektren der einzelnen Orbits ist im UV1-Kanal, im Ge-

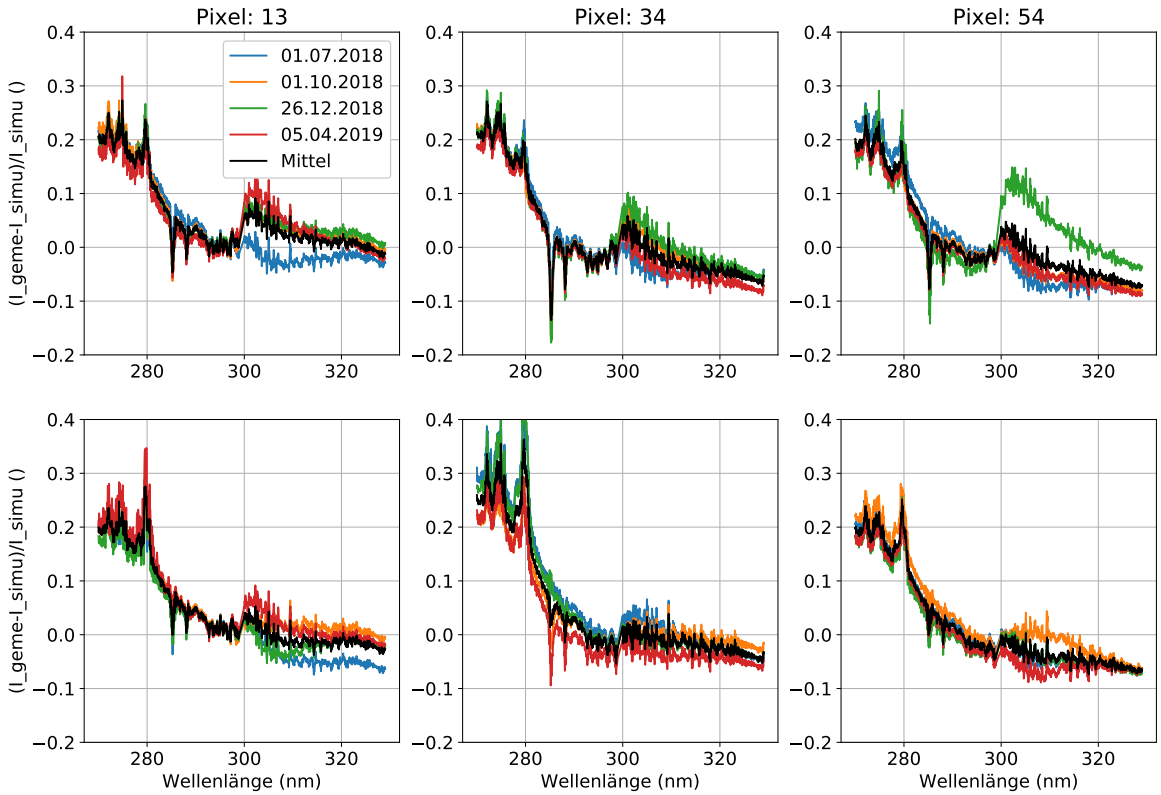

Abbildung 5.6: Korrekturspektren der Re-Kalibrieung mit MLS Ozonprofilen. Dargestellt sind die mittleren relativen Differenzen zwischen der gemessenen Intensität (I_geme) und der simulierten Intensität (I_simu) für die Tropen (−20° bis +20°,obere Reihe) und die höheren Breitengrade (±30° bis ±50°, untere Reihe) von vier ausgewählten Orbits. Im TOPAS-Retrieval wird für jedes Pixel das daraus gemittelte Korrekturspektrum (schwarz) verwendet.

gensatz zum UV2-Kanal, gering. Im UV2-Kanal liegen die Werte der Korrekturspektren generell zwischen ±10%, aber es gibt größere Unterschiede zwischen den einzelnen Orbits. Diese können auftreten, da der UV2-Kanal sensitiver auf Fehler in der angenommen Bodenalbedo oder dem Gesamtozon in der Atmosphäre reagiert. Während des Testzeitraumes ist keine zeitlich abhängige Komponente zwischen den Korrekturspektren der vier Orbits erkennbar.

Die Ergebnisse der Re-Kalibierung sind beispielhaft für ein Ozonprofil vom 6. April 2019 in Abb. 5.7 dargestellt. Für ein TROPOMI-Pixel wurde das TOPAS-Retrieval mit (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie) Korrekturspektrum für die Re-Kalibrierung durchgeführt. In der Grafik links sind in rot die abgeleiteten Ozonprofile in der Einheit des Volumenmischungsverhältnisses und in blau die Ozonkonzentration eingezeichnet. Außerdem ist für den Vergleich ein räumlich und zeitlich passendes Ozonprofil von MLS angegeben. In der Stratosphäre sind für die Ozonprofile ohne Re-Kalibrierung in beiden Einheiten und für alle Höhen große Abweichungen zu erkennen. Die relativen Abweichungen zwischen abgeleitetem Ozonprofil und Ozonprofil von MLS rechts im Bild, welche für beide

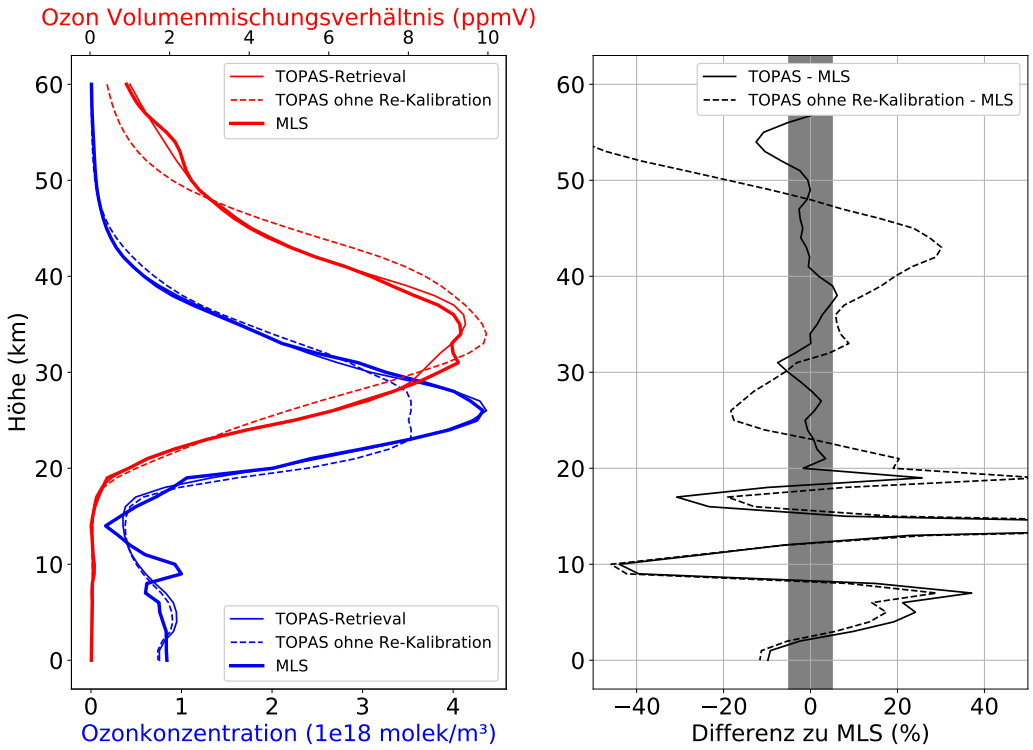

Abbildung 5.7: Vergleich zwischen TOPAS Ozonprofilen mit und ohne Re-Kalibrierung und einem räumlich und zeitlich passenden Ozonprofil von MLS. Das ausgewertete TROPOMI-Pixel wurde am 06.04.2019 bei 16,15° Lat. und -23,53° Lon. aufgenommen. Links: Ozonkonzentration (blau) und Volumenmischungsverhältnis (rot) der TROPOMI und MLS Ozonprofile. Rechts: Relative Differenz zwischen Ozonprofilen von TROPOMI und MLS. Die relativen Abweichungen sind für beide Einheiten identisch. Der grau schattierte Bereich markiert das ±5%-Intervall.

Einheiten gelten, weisen ohne Re-Kalibrierung Werte von ±30% zwischen 20 – 50 km auf. Durch die Anwendung der Korrekturspektren verringern sich die relativen Differenzen in diesem Höhenbereich auf ±5%. Oberhalb von 50 km ist der Effekt der Re-Kalibrierung sogar noch größer. In der Troposphäre hingegen hat die Korrektur kaum Einfluss.

Mit der Abb. 5.8 soll untersucht werden, ob für eine Re-Kalibierung die Simulationen mit den vier Orbits von unterschiedlichen Tagen ausreichend sind. Dazu wurde an einem Tag, dem 10.10.2018, für alle 14 Orbits die Spektren der Re-Kalibrierung für Pixel Nr. 34 bestimmt. Genau wie in Abb. 5.6 gibt es im Kanal UV1 nur geringe Abweichungen zwischen den einzelnen Orbtis. Die größte Streuung tritt im UV2-Kanal auf. Die Variabilität der Korrekturspektren innerhalb eines Tages liegt in einem Bereich von etwa ±10% und damit in einer Größenordnung, wie sie auch zuvor bei der Untersuchung von vier Orbits an verschiedenen Tagen festgestellt wurde. Es wird damit angenommen, dass die Verwendung der vier Orbits von vier verschiedenen Tagen ausreichend ist, um die Variabilität der Korrekturspektren abzudecken. Im Schritt der Pre-Prozessierung im TOPAS-Retrieval wird wegen dieser Variabilität das Korrekturspektrum der Re-Kalibrierung wie ein Pseudo-Absorber behandelt und dessen Amplitude und das Wellenlängengitter zusätzlich angepasst.

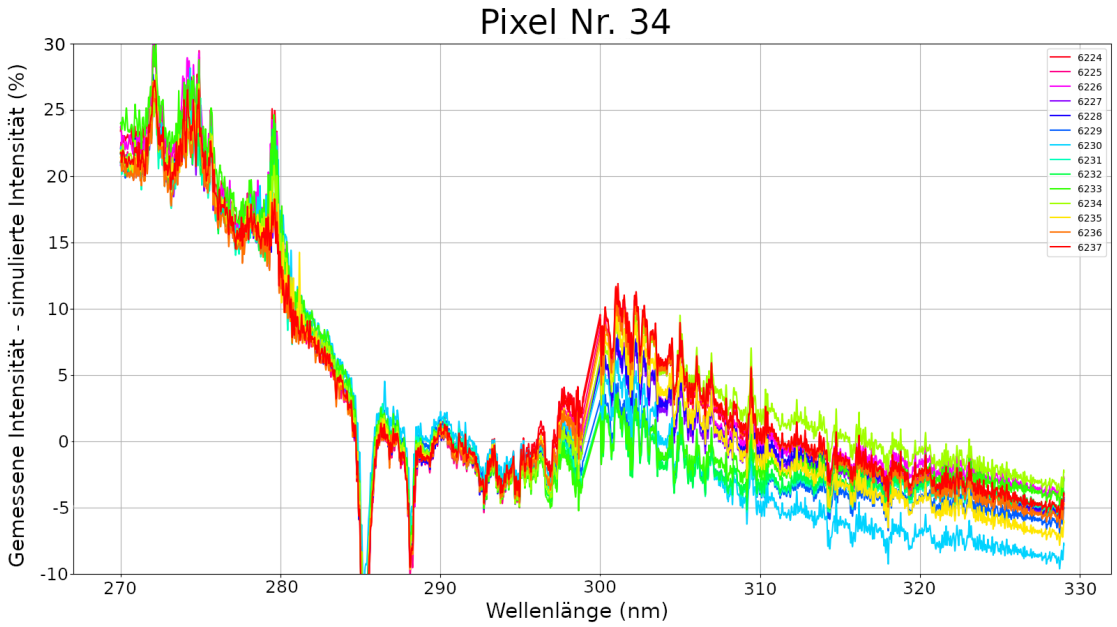

Abbildung 5.8: Korrekturspektren der Re-Kalibrierung von allen 14 TROPOMI Orbits am 26.12.2018.

Die auffällig großen Abweichungen von über 20% zwischen gemessenen und simulierten Strahldichten im Bereichen von Wellenlängen kleiner als 280 nm ist auf die reduzierte Höhe der simulierten Atmosphäre zurückzuführen. Sowohl im TOPAS-Retrieval selbst als auch in den Simulationen für die Re-Kalibrierung wird die Atmosphäre bis in eine Höhe von 60 km berechnet. Dabei wird insbesondere die Rayleigh-Streuung, welche bis in eine Höhe von 80 km wirkt, vernachlässigt. Die so gebildeten Korrekturspektren der Re-Kalibrierung beinhalten somit auch eine Korrektur der Rayleigh-Streuung oberhalb von 60 km. In der Abb. 5.9 sind für das Beispielpixel 34 die mittleren Differenzen zwischen gemessener und simulierter Strahlung bis in eine Höhe von 60 km (links) und 80 km (rechts) in den Tropen dargestellt. Wird die Atmosphäre bis in eine Höhe von 80 km simuliert, reduzieren sich die großen positiven Abweichungen bei den kürzesten Wellenlängen auf ca. +10%. Zwischen 280 nm und 300 nm treten nun aber negative Differenzen zwischen -5% und -10% auf. Im UV2-Kanal ändert sich die simulierte Strahlung wie zu erwarten nicht, da diese Wellenlängen hauptsächlich von der unteren Stratopshäre und Troposphäre dominiert werden. Die unterschiedlichen Ergebnisse des Ozonprofilretrievals mit der Re-Kalibrierung mit Simulationen bis 60 km oder bis 80 km Höhe sind in Abb. 5.10 gezeigt. Dazu wurden für einen Tag alle Ozonprofile der TROPOMI-Pixel Nummer 34 ausgewertet. In der oberen Reihe ist die vertikale Auflösung des TOPAS-Retrieval bis 60 km mit der Re-Kalibrierung bis 60 km abgebildet und der Vergleich der Ergebnisse mit MLS Ozonprofilen gezeigt. In der unteren Reihe sind die äquivalenten Ergebnisse für das Retrieval bis 80 km dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass das Retrieval bis 60 km in der Stratosphäre zwischen 20 – 50 km besser mit den Ozonprofilen von MLS übereinstimmt. Dafür treten in dem weniger sensi-

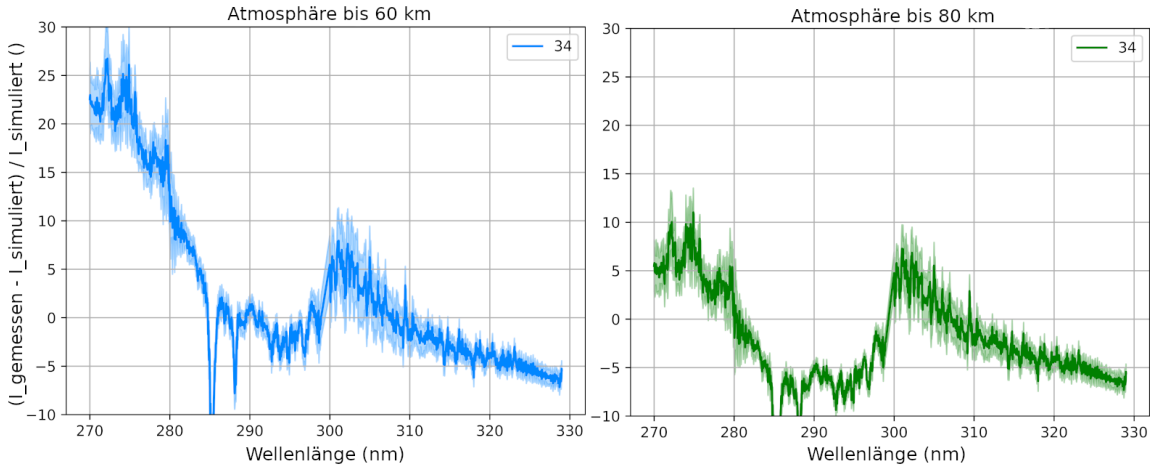

Abbildung 5.9: Vergleich der Korrekturspektren von Pixel Nr. 34 bei simulierten Strahldichten in einer Atmosphäre bis 60 km (links) und bis 80 km (rechts). Gezeigt werden die mittleren relativen Abweichungen zwischen gemessener und simulierter Intensität für alle wolkenfreien Pixel des Orbits Nr. 5005. Wenn die Atmosphäre nur bis 60 km simuliert wird, enthält das Korrekturspektrum für die Re-Kalibrierung auch eine Korrektur für Rayleigh-Streuung oberhalb von 60 km. Daher resultieren die großen relativen Differenzen (links) im kurzwelligen Spektralbereich unterhalb von 280 nm.

tiven Bereich oberhalb von 50 km größere positive Abweichungen auf. Der Vorteil dieser Neuentwicklung des Retrievals mit reduzierter Höhe der Atmosphäre ist neben dem besseren Ergebnis in der Stratosphäre auch die Reduktion der Rechenzeit des TOPAS-Retrievals. Da ein Viertel weniger Gitterpunkte berechnet werden müssen und aufgrund der quadratischen zu berechnenden Matrix, halbiert sich die benötigte Rechenzeit. Aus diesen Gründen wird sowohl das TOPAS-Retrieval, als auch die Simulationen für die Re-Kalibrierung, auf eine Höhe von 60 km begrenzt.

Zusammengefasst kann sowohl die Notwendigkeit als auch die Wirksamkeit der Re-Kalibrierung der TROPOMI-Messungen mit MLS Ozonprofilen bestätigt werden. Mit der gänzlich neuen Methode die Kurrekturspektren zusätzlich in der Pre-Prozessierung anzufitten kann die auftretende Variabilität innerhalb der berechneten Korrekturspektren beherrscht werden. Eine mögliche geringfügige zukünftige Änderungen in der gemessenen Strahldichte von TROPOMI kann ausgeglichen und die Korrektur so zeitunabhängig gemacht werden. Daneben wurde das schon bestehende Konzept der *"soft calibration"* durch die Korrektur der Rayleigh-Streuung oberhalb von 60 km erweitert.

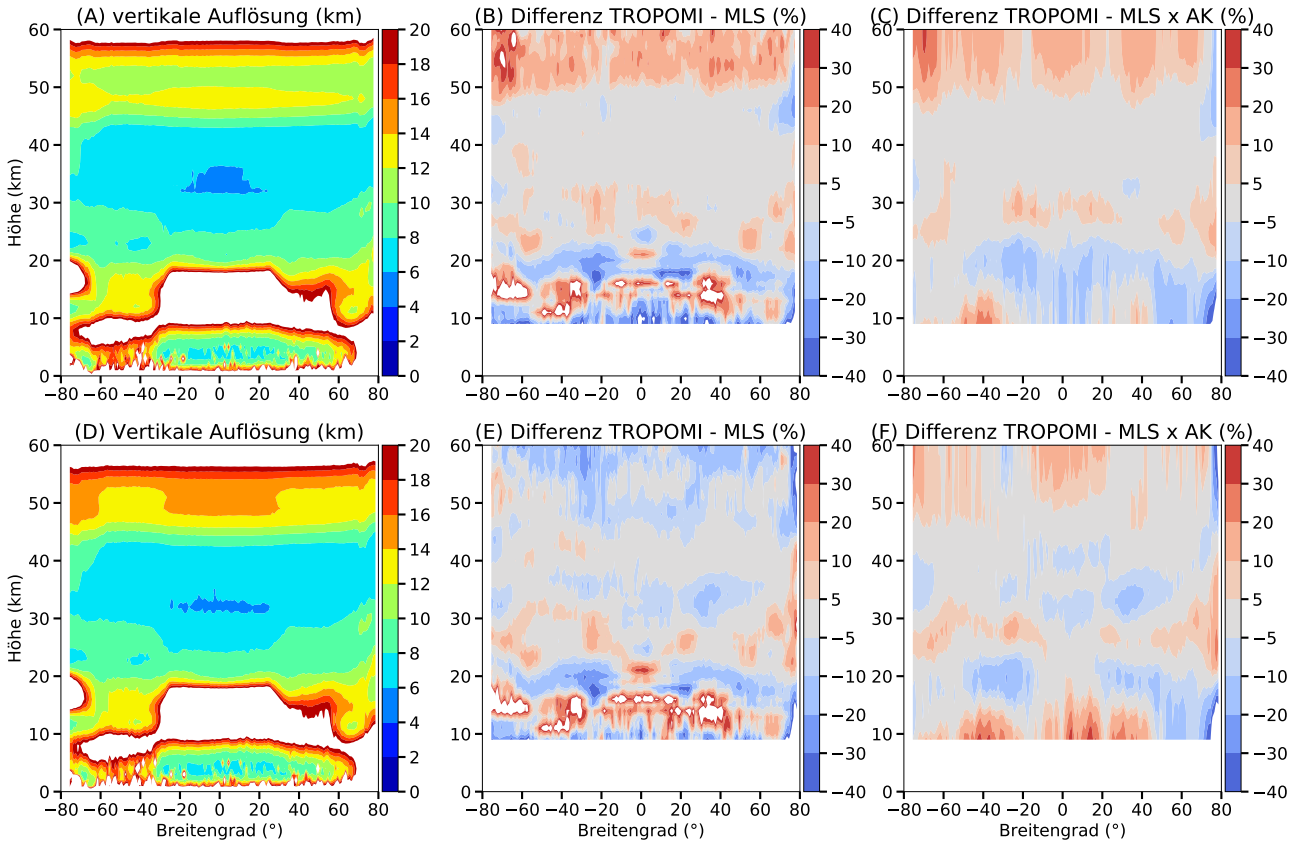

Abbildung 5.10: Auswertung des TOPAS-Retrievals mit TROPOMI-Pixeln mit Pixelnummer 34 vom 01.10.2018. Im oberen Teil wird die Atmosphäre im Retrieval und in der SC bei 60 km begrenzt und im unteren Teil bis 80 km. (A) und (D): Gemittelte vertikale Auflösung basierend auf den AK der Ozonprofile von TROPOMI. (B) und (E): Querschnitt der relativen Differenzen der TROPOMI Ozonprofile und den nächstgelegenen MLS Ozonprofilen gemittelt für je 1°. (C) und (F): Relative gemittelte Differenzen zwischen den Ozonprofilen von TROPOMI und MLS und den angewendeten AKs.

5.4 Ergebnisse des TOPAS-Retrievals für UV Messungen von TROPOMI

Die Ergebnisse des TOPAS-Retrievals für Ozonprofile aus TROPOMI-Messungen im UV Spektralbereich sollen zunächst am Beispiel des 01.10.2018 gezeigt werden. Für diese erste Untersuchung werden alle zusammengefassten TROPOMI-Pixel aller 14 Orbits des Tages ausgewertet. Die Retrievalergebnisse sollen zuerst räumlich dargestellt werden. Dazu werden die Ozonprofile aller ca. 200 000 Pixel auf ein globales Gitter von 1x1° gemittelt und vertikale Ozonsäulen gebildet. Es werden die Ozonprofile zwischen den Höhen 0 km, 8 km, 18 km, 25 km, 30 km, 35 km, 40 km, 45 km und 50 km aufsummiert, wobei die Definition der Säulen in etwa der vertikalen Auflösung entspricht. Die Ozonsäulen für alle Höhenschichten sind in Abb. 5.11 dargestellt. Die Farbskala der absoluten Ozonwerte ändert sich für jeden Abschnitt, da bis zu zwei Größenordnungen zwischen dem kleinsten und größten Wert liegen. Zwischen den Breitengraden von -40° bis +40° fehlen regelmäßig Daten, da

mit den von TROPOMI gemessenen Orbits am Äquator keine komplett globale Abdeckung erreicht wird. Für Breitengrade über ±80° sind keine Ozonprofile verfügbar, da hier entweder das Tageslicht fehlt, oder das Rauschen der Messung wegen der Beobachtungsgeometrie zu groß ist.

Im bodennahen Layer zwischen 0 – 8 km sind besonderes kleinskalige Strukturen erkennbar. Die niedrigen Ozonwerte (dunkelblau) korrelieren mit Wolkenstrukturen und entsprechen nicht den realen Ozonkonzentrationen in der Atmosphäre. Im TOPAS-Retrieval wird die niedrigste ausgewertete Höhe durch die Wolkenobergrenze und den Bedeckungsgrad definiert. Bei bewölkten Pixeln sind die bodennahen Gitterpunkte nicht vorhanden und können demzufolge auch nicht in der Ozonsäule aufsummiert werden. Alle weiteren positiven Strukturen können durchaus dem realen, typischerweise kleinskalig verteilten, Ozongehalt in der Troposphäre entsprechen. Wie in der Literatur und im Kapitel 2.1 beschrieben, ist in der nördlichen Hemisphäre durch anthropogene Quellen mehr Ozon in der Troposphäre als in der südlichen Hemisphäre. Außerdem zeigt auch die Karte der TROPOMI Ozonprofile das typische *"wave-one"* Muster mit hohen Ozonkonzentrationen über dem Südatlantik und Südafrika. Die besonders hohen Ozonkonzentrationen über dem Nordatlantik bei +60° und über dem Chinesischen Festland können direkt auf anthropogene Quellen und auf den Transport der Verschmutzung hinweisen. All diese feinen und vom Längengrad abhängigen Strukturen können nicht mit dem a priori und der Ozonklimatologie im Zusammenhang stehen, da diese nur mit den Breitengraden variabel ist.

In der Ozonsäule der UTLS-Region zwischen 8 – 18 km fällt der geringe Ozongehalt in den Tropen und Subtropen sowie die ausgeprägten Strukturen mit hohem Ozongehalt in den höheren Breitengraden auf. Diese lang gezogenen Bänder werden als sog. Ozon-*"Streamer"* bezeichnet und reichen bis in die unterste Stratosphäre. Sie sind verbunden mit der Dynamik in der nördlichen und südlichen Hemisphäre.

Im Bereich zwischen 18 – 25 km befindet sich das Maximum der Ozonkonzentration in der südlichen Hemisphäre zwischen -40° und -60°. Noch weiter südlich sind im für diese Jahreszeit typischen Ozonloch die niedrigsten Ozonwerte zu finden. Sowohl das Ozonloch als auch die Akkumulation von Ozon in der Atmosphäre im Frühjahr sind im Kapitel 2.1 und 2.2.3 beschrieben und sind am diesem Tag im Oktober in der Südhemisphäre sehr gut zu beobachten.

In den Höhenschichten zwischen 25 – 40 km kehrt sich die Verteilung der minimalen und der maximalen Ozonkonzentration um. Das Maximum liegt nun über den Tropen, da hier das meiste Ozon aufgrund der hohen Sonneneinstrahlung gebildet wird. Zwischen den beiden Hemisphären besteht in diesem Höhenbereich kein großer Unterschied.

In den obersten Layern zwischen 40 – 45 km und 45 – 50 km sind die Werte der Ozonkonzentration am geringsten. Auffällig ist ein Ozonmaximum in der Südhemisphäre über dem

südlichen Indischen Ozean von dessen Entstehung nichts weiter bekannt ist. Außerdem tritt über dem Südatlantik und Südamerika ein stärkeres Rauschen in den Ozonprofilen auf, welches mit der Südatlantischen Anomalie ("*South atlantic anomaly*", SAA) in Verbindung steht. In diesem Bereich ist das Magnetfeld der Erde schwächer und es entstehen höhere Strahlenbelastungen, die auch das Instrument auf dem Satelliten beeinflussen.

Für die Bewertung des TOPAS-Retrievals und der abgeleiteten Ozonprofile soll das abgeleitete Gesamtozon und die abgeleitete Albedo untersucht und mit den a priori Informationen vergleichen werden. Da die a priori Informationen ebenfalls aus TROPOMI-Messungen stammen (Produkt des WFDOAS Gesamtozon) und als solche auch validiert sind (Orfanoz-Cheuquelaf et al., 2021), werden sie hier als weitgehend richtig angenommen. Die mit dem TOPAS-Retrieval bestimmten Werte für das Gesamtozon und die Albedo sind für den 01.10.2018 in der Abb. 5.12 (obere Reihe) dargestellt. Um das Gesamtozon zu bestimmen, wird das gesamte abgeleitete Ozonprofil aufintegriert. Das Ergebnis weißt erwartungsgemäß große Ähnlichkeiten zu den Ozonsäulen zwischen 8 – 18 km und 18 – 25 km auf, da hier das meiste Ozon enthalten ist. In den höhenabhängigen Ozonsäulen werden jedoch, im Gegensatz zum Gesamtozon, feinere Strukturen herausgearbeitet. Die mit dem TOPAS-Retrieval bestimmte Albedo weist, wie die unterste Ozonsäule, eine hohe Variabilität auf. Es sind die zuvor angesprochenen Wolkenstrukturen mit hohen Albedowerten nahe eins dargestellt. Außerdem sind die vereisten arktischen und antarktischen Oberflächen zu sehen, welche scheinbar keinen Einfluss auf das Ozonprofilretrieval in Bodennähe nehmen.

Wird die TOPAS-Albedo mit der WFDOAS-Albedo verglichen (Abb. 5.12 unten rechts), fallen negative Abweichungen auf, die von der Pixelposition im Schwad abhängig sind. Auf der in Blickrichtung des Satelliten rechten Seite treten Differenzen von ca. -0,1 auf. Der Grund dafür ist nicht bekannt, es könnte jedoch eine Unstimmigkeit in der Beobachtungsgeometrie vermutet werden. Auf der anderen Seite kann die Albedo auch eine Art Ausgleichparameter für das Retrieval sein. Immer noch auftretende Fehler in der Kalibrierung könnten sich bis in die Albedo fortpflanzen. Im Retrieval der Albedo wird nur der Effekt der Polarisierung korrigiert und keine zusätzlichen Pseudo-Absorber. Die Korrekturspektren der Re-Kalibrierung mit MLS Ozonprofilen werden nicht gefittet (siehe Kapitel 5.1.3). In den übrigen Gebieten stimmt die Albedo sehr gut überein, obwohl diese nicht aus dem exakt gleichen Spektralbereich abgeleitet wird. Der Vergleich des TOPAS-Gesamtozon mit dem WFDOAS-Gesamtozon (unten links) zeigt nur geringe Differenzen von ±10 DU. Die Abhängigkeit von der Pixelposition ist geringer ausgeprägt und tritt teilweise, z.B. über dem Pazifik, gar nicht auf. Dafür sind große negative Abweichungen von über -30 DU in der arktischen Region auffällig. Auch hierfür ist die Ursache noch nicht endgültig bekannt, aber es können ebenfalls Unsicherheiten beider Retrieval aufgrund der Beobachtungsgeometrie mit sehr großen Winkeln (VA) vermutet werden.

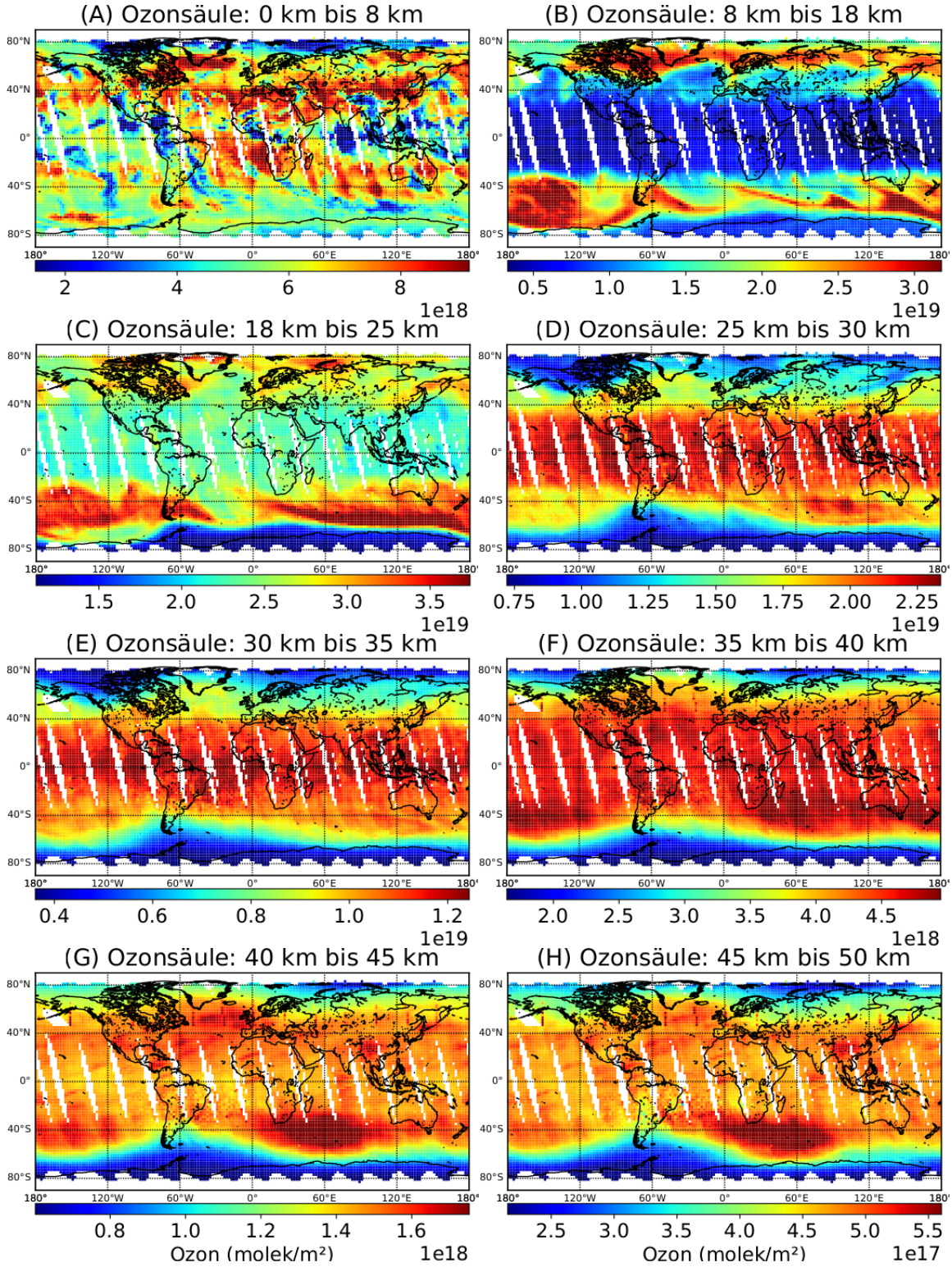

Abbildung 5.11: Ozonsäulen berechnet aus aufsummierten Ozonprofilen des TROPOMI-Retrievals von TROPOMI-Messungen am 01.10.2018. Die Schichtdicke entspricht in etwa der vertiaklen Auflösung der Ozonprofile.

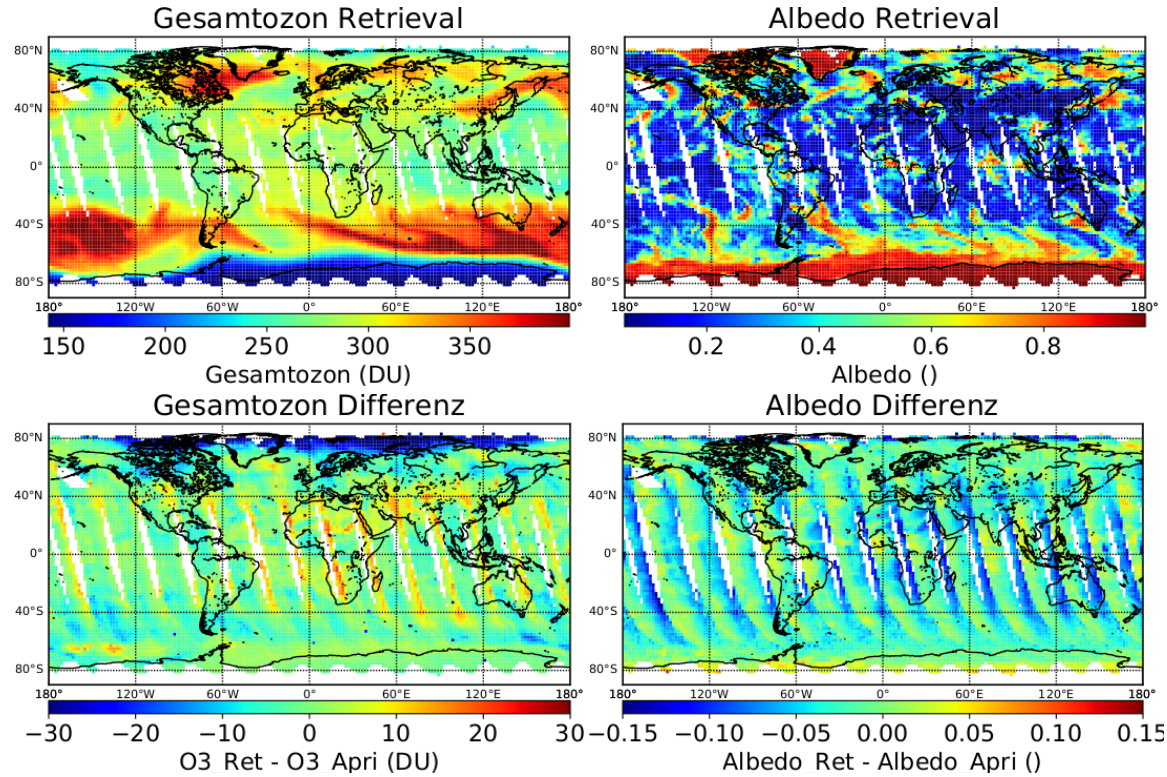

Abbildung 5.12: Auswertung von Gesamtozon und Albedo vom 01.10.2018. Oben: Mit dem TOPAS-Retrieval bestimmtes Gesamtozon und Albedo, wobei das Gesamtozon das Integral über das gesamte Ozonprofil ist. Unten: Differenz zwischen Gesamtozon und Albedo aus dem TOPAS-Retrieval und aus dem WFDOAS-Retrieval, wobei letzteres als a priori Information verwendet wird.

Der Vergleich der mit dem TOPAS-Retrieval abgeleiteten Ozonprofile mit anderen Datensätzen ist durch die hohe räumliche Auflösung nicht ohne weiteres für jedes einzelne Pixel oder jeden Gitterpunkt machbar. Für einen ersten Eindruck werden alle Ozonprofile aus TROPOMI-Messungen vom 01.10.2018 mit dem räumlich und zeitlich nächstgelegenen Ozonprofil von MLS verglichen und die Ergebnisse erneut in Form von Ozonsäulen angegeben auf einem 1x1° Gitter zusammengefasst. Die Abb. 5.13 zeigt die relative Differenz von TROPOMI- und MLS-Ozonsäulen oberhalb von 18 km. Grundsätzlich stimmen die Ozonwerte von TROPOMI und MLS in allen Höhen gut überein. Die Differenzen sind zumeist innerhalb von ±10% und nur in wenigen Gebieten größer. Die größten Abweichungen gibt es im Layer zwischen 18 – 25 km. Hier treten z.B. vor der Küste von Argentinien positive Differenzen von ca. 30% auf, während in angrenzenden Gebieten großflächig leicht negative Werte auftreten. In der Höhenschicht darüber, zwischen 25 – 30 km, fallen eher großflächig positive Werte auf. Oberhalb von 30 km gibt es kaum noch Auffälligkeiten.

Dieser Eindruck wird bestätigt, wenn ein Querschnitt der Ozonprofile entlang der Breitengrade berechnet und mit Ozonkonzentrationen von MLS und OMPS verglichen wird. Die Abbildung 5.14 zeigt den Querschnitt der Ozonprofile von TROPOMI (A), MLS (B) und OMPS (C) vom 01.10.2018 in der oberen Reihe. Da sowohl MLS als auch OMPS mit

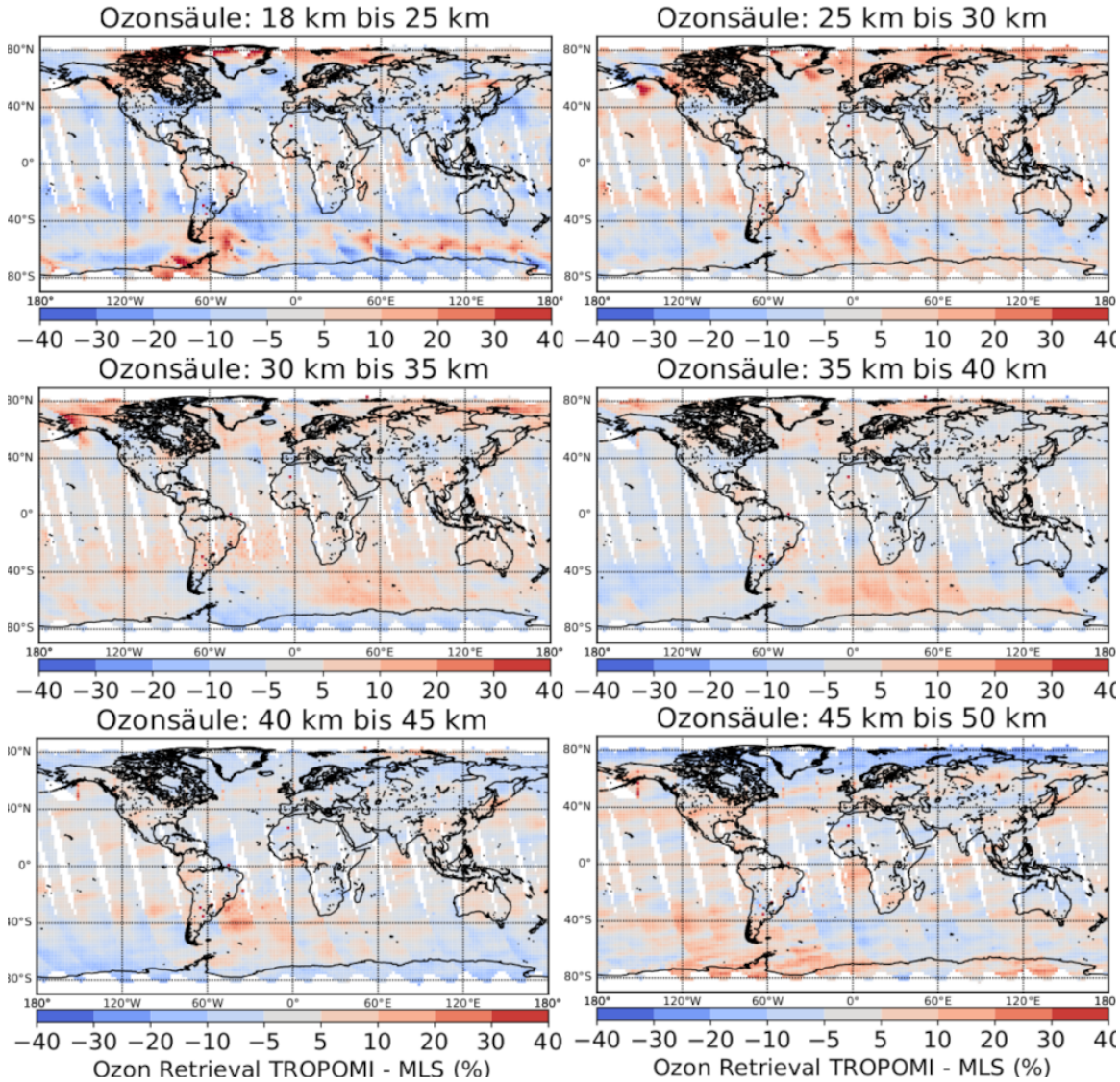

Abbildung 5.13: Differenz zwischen Ozonsäulen berechnet aus Ozonprofilen von TROPOMI und MLS vom 01.10.2018. Es wurde zunächst für die Ozonprofile aller TROPOMI-Pixel die Differenz zum räumlich und zeitlich nächstgegegenem Ozonprofil von MLS bestimmt und anschließend die Ozonsäule gebildet und die Pixel in einem 1x1° Gitter zusammengefasst.

Limb-Geometrie messen, können nur Ozonprofile oberhalb von 9 km ausgewertet werden. Die Querschnitte aller drei Instrumente zeigen die typische bogenförmige Ozonverteilung in der Atmosphäre.

Bevor auf den Vergleich zwischen den Instrumenten eingegangen wird, soll noch die mittlere vertikale Auflösung von TROPOMI entlang der Breitengrade (D) analysiert werden. Diese weist neben einer starken Abhängigkeit von der Höhe auch eine Breitengradabhängigkeit unterhalb von 20 km auf. In der Stratosphäre zwischen 20 – 50 km beträgt die vertikale Auflösung weniger als 10 km, zwischen 25 – 40 km sogar nur zwischen 6 km und 8 km. Unterhalb von 20 km und oberhalb von 50 km steigt die Auflösung stark an, da die Sensitivität, wie im Kapitel 5.2.2 beschrieben, abnimmt. In den Tropen gibt es zwischen 10 – 20 km nahezu keine Informationen aus der Messung, da hier neben der niedrigen Sensitivität auch der Ozongehalt in der Atmosphäre besonders gering ist. Gleiches gilt für den Bereich des Ozonlochs in der südlichen Hemisphäre. Unterhalb von 10 km verbessert sich die vertikale Auflösung in den Tropen auf bis zu 10 km. In den höheren Breitengraden, in der Nordhemisphäre ab ca. +50° und in der Südhemisphäre ab ca. -35°, kehrt sich der Informationsgehalt des Retrievals in den unteren Höhenschichten um. Wegen der vorherrschenden Beobachtungsgeometrie mit allgemein größeren Winkeln (SZA), ist die vertikale Auflösung zwischen 10 – 20 km noch recht gut, aber verschlechtert sich in Richtung Boden immer mehr.

Der Vergleich zwischen den Querschnitten der Ozonprofile von TROPOMI und MLS/OMPS ((E) und (G)) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung in der Stratosphäre. Zwischen 20 – 50 km treten kaum Differenzen größer als ±5% auf. Nur in den Regionen nahe der Pole treten etwas größere Abweichungen besonders beim Vergleich mit OMPS auf. Oberhalb von 50 km, wo das Retrieval weniger sensitiv ist, tritt bei TROPOMI im Vergleich mit beiden anderen Instrumenten ein positiver Bias mit Werten von +20% und z.T. darüber auf. Dieser steht mit der Korrektur der Re-Kalibrierung in Zusammenhang, wie die Abb. 5.10 im Anhang zeigt. Unterhalb von 20 km lässt sowohl die Sensitivität des TOPAS-Retrieval für TROPOMI-Daten nach, als auch die Genauigkeit von Ozonprofilen von MLS und OMPS. Der direkte Vergleich zwischen den Instrumenten zeigt, dass die Differenz der Ozonprofile hier sehr kleinskalige Abweichungen aufweist. Dies kann mit der geringen vertikalen Auflösung von TROPOMI Ozonprofilen einhergehen, weswegen unterhalb von 20 km auf den Vergleich mit den angewendeten AKs ((F) und (H)) eingegangen werden soll. Die Differenzen zu MLS Ozonprofilen mit angewendeten AKs zeigen leicht negative Werte in der UTLS Region. Im Vergleich mit OMPS treten verstärkt positive Abweichungen im Bereich der Subtropen auf.

Abschließend soll noch der Vergleich mit dem Querschnitt der a priori Ozonprofile ((I) und (J)) betrachtet werden. Obgleich die Ozonprofile der Klimatologie mit dem Gesam-

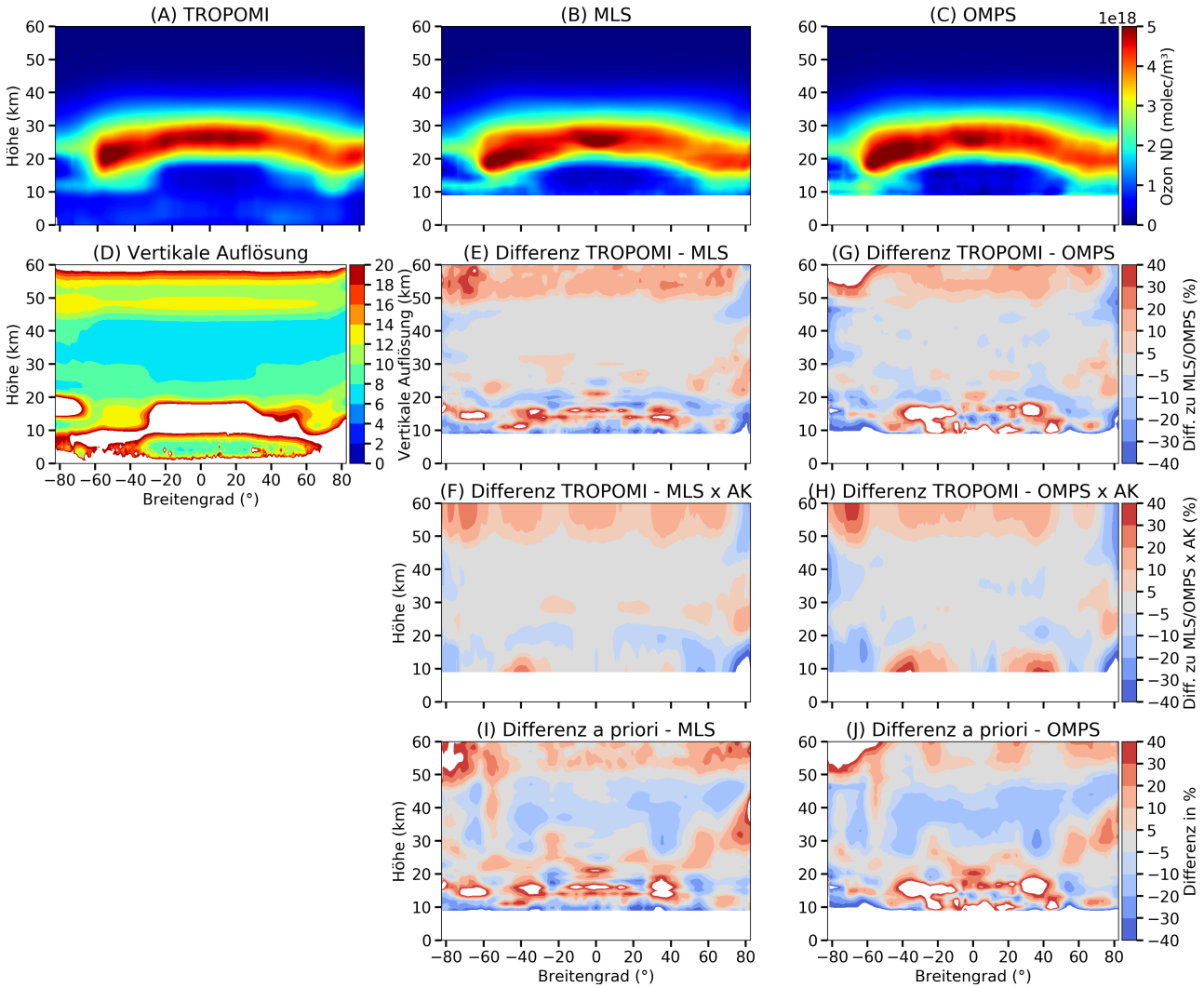

Abbildung 5.14: Querschnitt der Ozonprofile vom 01.10.2018 gemittelt für je 1°. (A) - (C): Gemittelte Ozonprofile von TROPOMI mit dem TOPAS-Retrieval und von MLS und OMPS. (D): Gemittelte vertikale Auflösung basierend auf den AK der Ozonprofile von TROPOMI. (E) - (J) relative gemittelte Differenzen zwischen den Ozonprofilen von TROPOMI und MLS/OMPS (und den angewendeten AKs) und den a priori Ozonprofilen.

tozon des WFDOAS-Produkts skaliert werden, treten beinahe überall Abweichungen von über ±10% auf. Die Abbildungsteile (E) und (I) verdeutlichen die starken Verbesserungen, die mit dem TOPAS-Retrieval erreicht werden können. Es wird ersichtlich, dass die gute Übereinstimmung zwischen TROPOMI und MLS (E) nicht nur auf gute a priori Informationen zurückgehen, sondern klar dem Retrieval zuzuordnen ist.

5.5 Validation der Ozonprofile von TROPOMI

Im nächsten Schritt ist die Validation der Ozonprofile notwendig, da der vorangegangene Vergleich mit MLS und OMPS Ozonprofilen noch nicht ausreichend ist, um gesicherte Aussagen über die Retrievalqualität zu treffen. Für die Validation werden im gesamten Test-

zeitraum für TROPOMI-Pixel räumlich und zeitlich passende Ozonprofile von Ozonsonden und Lidar ausgewertet. Die Lidarmessungen sind für die Validation in der Stratosphäre zwischen 15 – 50 km und die Ozonsonden für den Bereich der Troposphäre und der unteren Stratosphäre bis ca. 30 km geeignet.

5.5.1 Lidar

Für die Validation der Ozonprofile aus TROPOMI-Messungen im UV Spektralbereich werden stratosphärische Ozonprofile von fünf verschiedenen Stationen, welche im Kapitel 4.3.4 beschrieben werden, verwendet. Die Abb. 5.15 zeigt die gemittelten relativen Abweichungen (durchgezogene Linien) und die dazugehörigen Standardabweichungen (gestrichelte Linien) zwischen den abgeleiteten Ozonprofilen und den stratosphärischen Lidar (schwarz). Allgemein zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von ±5% zwischen 15 – 45 km, wenn alle Stationen mit den 177 passenden Ozonprofilen betrachtet werden. Die Genauigkeit liegt damit genau im Rahmen der Präzision der Lidarprofile (grau schattierter Bereich). Die Standardabweichung liegt im Bereich von 25 – 35 km bei 10% und nimmt in der Atmosphäre nach oben und unten zu. Wenn die abgeleiteten Ozonprofile von TROPOMI mit den Lidarprofilen inklusive der angewendeten AK (rot) verglichen werden, bleiben die Differenzen unverändert niedrig und die Standardabweichung nimmt besonders unterhalb von 18 km stark ab. Der Vergleich mit dem a priori Ozonprofil (grau) macht die großen Verbesserungen durch das TOPAS-Retrieval deutlich. Das gemittelte Differenzprofil zwischen a priori und Lidar zeigt in der Stratosphäre Werte zwischen -10% und +20%, welche nach dem Retrieval deutlich reduziert (±5%) sind. Oberhalb von 50 km werden nur von der Station Hohenpeissenberg Ozonkonzentrationen gemessen, welche jedoch mit einer erhöhten Unsicherheit einhergehen.

Die einzelnen Stationen bestätigen zu großen Teilen die Beobachtungen aller gemittelter Stationen. Von OHP werden nur zwischen 15 – 45 km Ozonprofile geliefert, welche aber sehr gut mit den TROPOMI-Profilen übereinstimmen. In Table Mountain tritt im Bereich von 20 km eine negative Differenz von -10% auf und darunter sind positive Abweichungen von bis zu +20% erkennbar. In Hohenpeissenberg stimmen die Ozonprofile von TROPOMI und dem Lidar, bis auf die Höhen von über 50 km, exzellent überein. In Mauna Loa treten erneut positive und negative Differenzen von ±10% unterhalb von 30 km auf und in Lauder scheint sowohl das Retrieval als auch das a priori im Vergleich zum Ozonprofil der Lidarmessung einige Oszillationen aufzuweisen, aber insgesamt stimmt auch hier das TROPOMI-Retrieval gut mit den Validationsdaten überein.

Zusätzlich zu den Lidardaten wird noch der Vergleich zwischen Ozonprofilen von TROPOMI und MLS mit angewendeten AK (grün) gezeigt, wenn ein passendes MLS-Profil zur Verfügung steht. Die Ergebnisse unterstreichen die sehr gute Übereinstimmung des TOPAS-

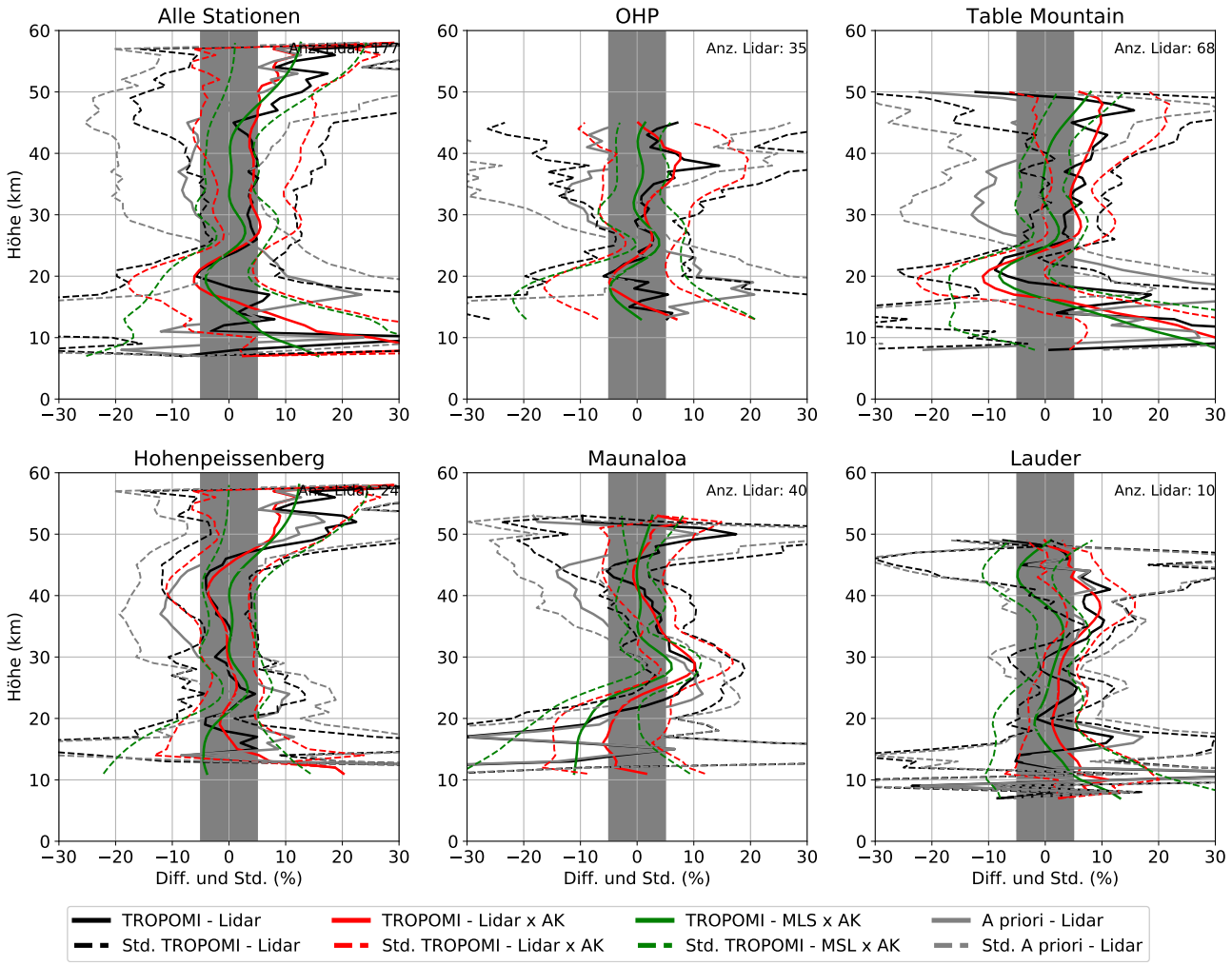

Abbildung 5.15: Ergebnisse der Validation mit stratopshärischen Lidarmessungen an fünf global verteilten Stationen. Angegeben sind die gemittelten Differenzprofile und die dazugehörigen Standardabweichungen. Der grau markierte Bereich gibt die in der Literatur angegebene Genauigkeit der Lidarmessung an. Zusätzlich zu den Ozonprofilen der stratosphärischen Lidar sind auch, soweit verfügbar, passende MLS-Ozonprofile angegeben.

Retrievals mit den Validationsdaten. Nur an den Stationen Table Mountain und Mauna Loa treten Differenzen größer als ±5% auf.

Für die Bewertung des TOPAS-Retrievals in der Stratopshäre sollen nicht nur Mittelwerte und Differenzen untersucht werden, sondern auch das von der Höhe abhängige Streuverhalten. Dazu werden Streudiagramme, auch Punktwolken genannt, zwischen 15 – 50 km aller 5 km in Abb. 5.16 für alle Lidarstationen gemeinsam gezeigt. Neben den Punkten sind auch die daraus berechneten Ausgleichsgeraden mit den dazugehörigen Formeln und der Korrelationskoeffizient R für den Vergleich zwischen TROPOMI und dem Lidarprofil (schwarz) und TROPOMI und dem Lidarprofil mit angewendeten AK (rot) angegeben. Zusätzlich finden sich die identischen Informationen für das a priori Ozonprofil und die Lidarmessung in grau.

In der Höhe von 15 km sind die Ergebnisse des TOPAS-Retrievals fast identisch zu den a

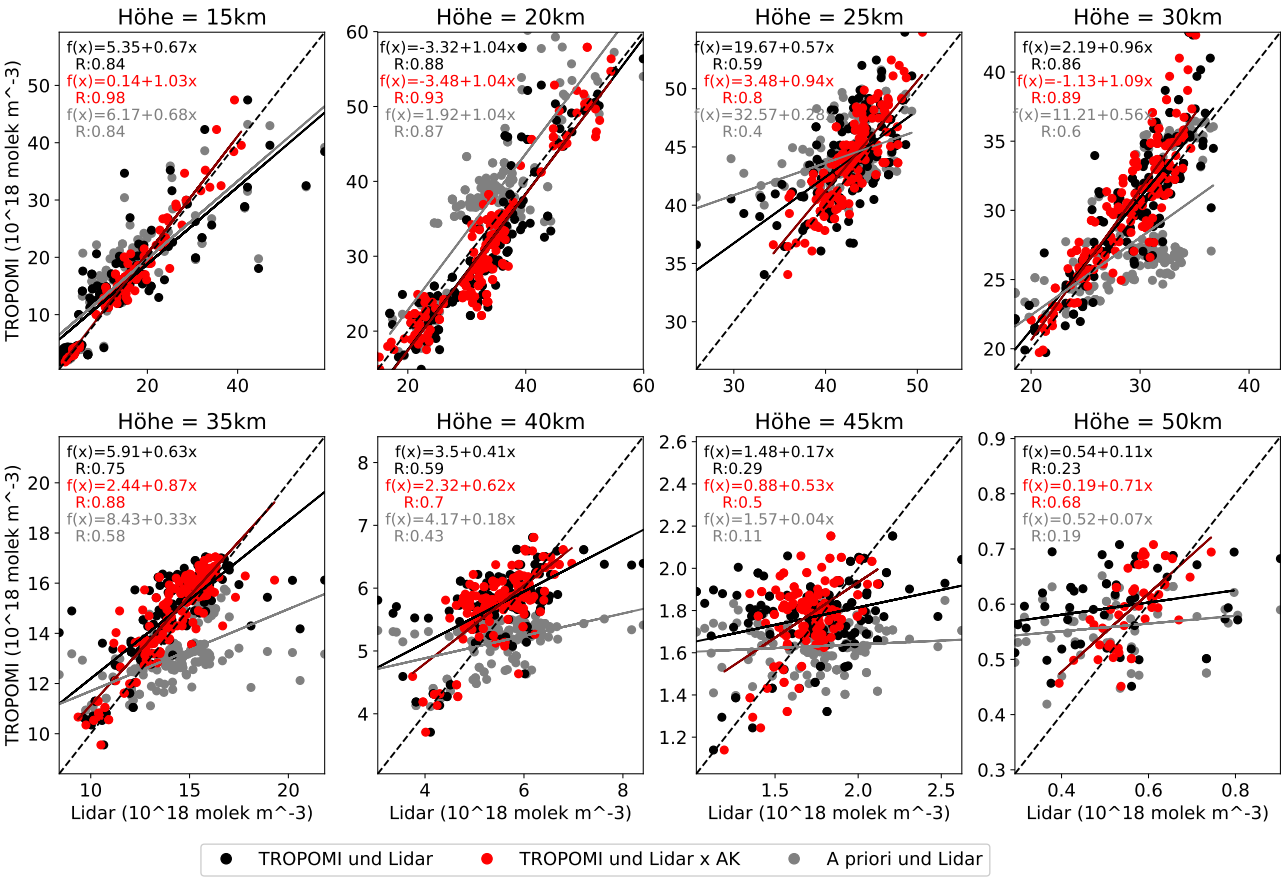

Abbildung 5.16: Streudiagramme für den Vergleich von TROPOMI und a priori Ozonprofilen mit Lidarmessungen mit und ohne angewendete AK. Die eingezeichneten Ausgleichsgeraden mit den dazugehörigen Formeln werden mittels linearer Regression aus den Punkten bestimmt. Die schwarz gestrichelte Linie gibt den idealen Verlauf der Gerade an.

priori Informationen. Eine Verbesserung, die die Breite der Streuung, die Ausgleichsgerade und den Korrelationskoeffizient R betrifft, tritt nur bei Anwendung der AK auf. Dies deutet auf die geringe Sensitivität des TOPAS-Retrievals in der angegeben Höhe hin. Auch bei der Höhe von 20 km und 25 km sind die Verbesserungen von a priori zu TOPAS-Retrieval noch nicht so stark ausgeprägt, aber doch vorhanden. Bei 25 km verbessert sich R von 0.4 auf 0.59 und auch die Ausgleichsgerade nähert sich der idealen Linie (schwarz, gestrichelt). Die größten Verbesserungen sind in den Höhen von 30 km, 35 km und 40 km zu finden. Es kann eine gute Korrelation mit einem im Vergleich zum a priori reduzierten Bias und einer reduzierten Streuung erreicht werden. Oberhalb von 45 km besteht fast keine Korrelation zwischen a priori Informationen und Lidarmessung. Das TOPAS-Retrieval kann aber die Ergebnisse etwas verbessern, besonders wenn die AK auf die Lidarprofile angewendet werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in der Stratosphäre die mit dem TOPAS-Retrieval abgeleiteten Ozonprofile von TROPOMI sehr gut mit den Lidarmessungen übereinstimmen. Die festgestellten Abweichungen liegen in etwa im Rahmen der in der

Literatur angegebenen Unsicherheit für die Ozonprofile der stratosphärischen Lidar.

5.5.2 Ozonsonden

In der Troposphäre und unteren Stratosphäre bis ca. 30 km eignen sich Ozonmessungen von Ozonsondenaufstiegen für die Validation des TOPAS-Retrievals. Wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben, stehen insgesamt 251 räumlich und zeitlich mit TROPOMI übereinstimmende Ozonsonden in den Tropen und höheren Breitengraden zur Verfügung.

Die Abb. 5.17 zeigt das Ergebnis der Validation in Form von gemittelten Differenzen zwischen TROPOMI und den Ozonsonden mit und ohne angewendeten AK (rot und schwarz) und zwischen dem a priori Ozonprofil und den Ozonsonden (grau). Aufgrund der Vielzahl an Stationen sind die Ergebnisse für verschiedene Breitengrade unterteilt und gemittelt. Zunächst fällt die sehr gute Übereinstimmung aller Differenzprofile von TROPOMI und Ozonsonden auf (oben links). Im global gemittelten Vergleich weichen die abgeleiteten TOPAS-Profile, außer im Bereich um 10 km, nicht mehr als ±10% von den Ozonsonden ab. Werden die AKs auf die Ozonprofile der Sonden angewendet, sinkt die Differenz auf ±5%. Im Vergleich zum a priori, welches Abweichungen im Bereich von ±10 – 20% zeigt, verbessert das TOPAS-Retrieval die Ozonprofile hinsichtlich des Bias. Die Standardabweichung (schwarz gestrichelt) nimmt in der Troposphäre deutlich zu und verringert sich im Vergleich zum a priori nicht. In der Stratosphäre beträgt sie, genau wie bei der Validation mit Ozonprofilen aus Lidarmessungen, etwa 10% und steigt in der UTLS Region (8 – 15 km) auf ca. 50%. Diese große Streuung liegt zum einen an der geringen Sensitivität des Retrievals, aber auch an den sehr geringen Ozonkonzentrationen in dieser Höhe. Unterhalb von 8 km sinkt die Standardabweichung auf etwa 30%, aber auch hier verringert sie sich gegenüber dem a priori nicht. Wenn der Vergleich zu den Ozonsonden mit angewendeten AKs betrachtet wird (rot gestrichelt), nimmt die Standardabweichung hier deutlich ab auf max. 30%. Allerdings kann diese Reduktion nicht ausschließlich als Verbesserung interpretiert werden, da, wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben, die Anwendung der AK bei geringer Sensitivität des Retrievals automatisch eine perfekte Übereinstimmung erzeugt. Die Ergebnisse der Sensitivitätsstudie haben außerdem gezeigt, dass besonders im Bereich um 15 km der Informationsgehalt des Retrievals gering ist und die Validation mit Ozonsonden und angewendeten AKs unter Vorbehalt zu betrachten ist.

Die Ergebnisse in der Südhemisphäre (oben Mitte und rechts) bestätigen zum einen die vorangegangen Aussagen über die Verbesserung durch das TOPAS-Retrieval, aber zum anderen verdeutlichen sie auch die Problematik in der UTLS-Region. In der Stratosphäre oberhalb von 18 km stimmen die von TROPOMI abgeleiteten Ozonprofile sehr gut mit den Sonden überein. In den niedrigeren südlichen Breitengraden (-50° bis -20°) verbessert das TOPAS-Retrieval die Ozonprofile im Gegensatz zum a priori. Eine Verbesserung ist eben-

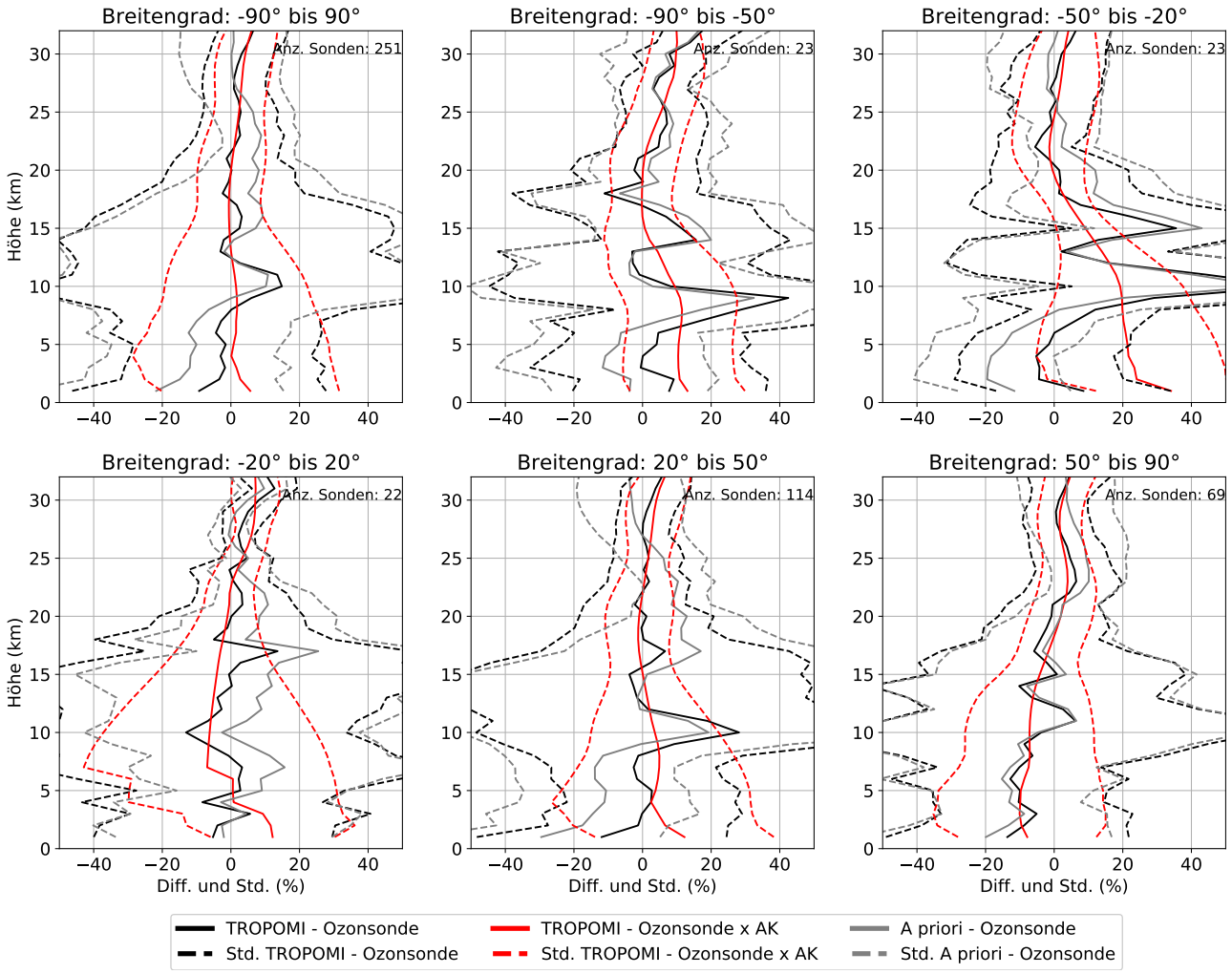

Abbildung 5.17: Ergebnisse der Validation mit räumlich und zeitlich übereinstimmenden Ozonsonden: gemittelte Differenzen von TROPOMI und den Ozonsonden (schwarz) und den Ozonsonden mit angewendeten AK (rot) für unterschiedliche Breitengrade. Der Vergleich zwischen a priori Ozonprofilen und Ozonsonden ist in grau angegeben. Die Standardabweichung der gemittelten Differenzprofile sind als gestrichelte Linien gekennzeichnet.

falls in den Höhen von 1 – 7 km zu beobachten. Hier weicht das a priori im Mittel -20% von den Ozonsonden ab, während das TOPAS-Retrieval gut mit ihnen übereinstimmt. Problematisch sind erneut die Höhen zwischen 8 – 18 km. Das a priori Ozonprofil weicht mit über 50% sehr stark von den Ozonsonden ab und das Retrieval kann mit der geringen Sensitivität in diesem Höhenbereich keine Verbesserung erzielen. Der Vergleich mit den Ozonsonden und angewendeten AK ist hier besonders kritisch zu sehen, da es durch die nichtsymmetrische AK Matrix in den unteren Höhenschichten wahrscheinlich zur Verzerrung der Informationen kommt. Die größten Abweichungen von ca. +20% werden im Bereich von 5 km abgegeben, obwohl hier das TOPAS-Retrieval besonders gut mit den Ozonsonden übereinstimmt.

In der nördlichen Hemisphäre bei niedrigeren Breitengraden (unten Mitte) stimmen die a

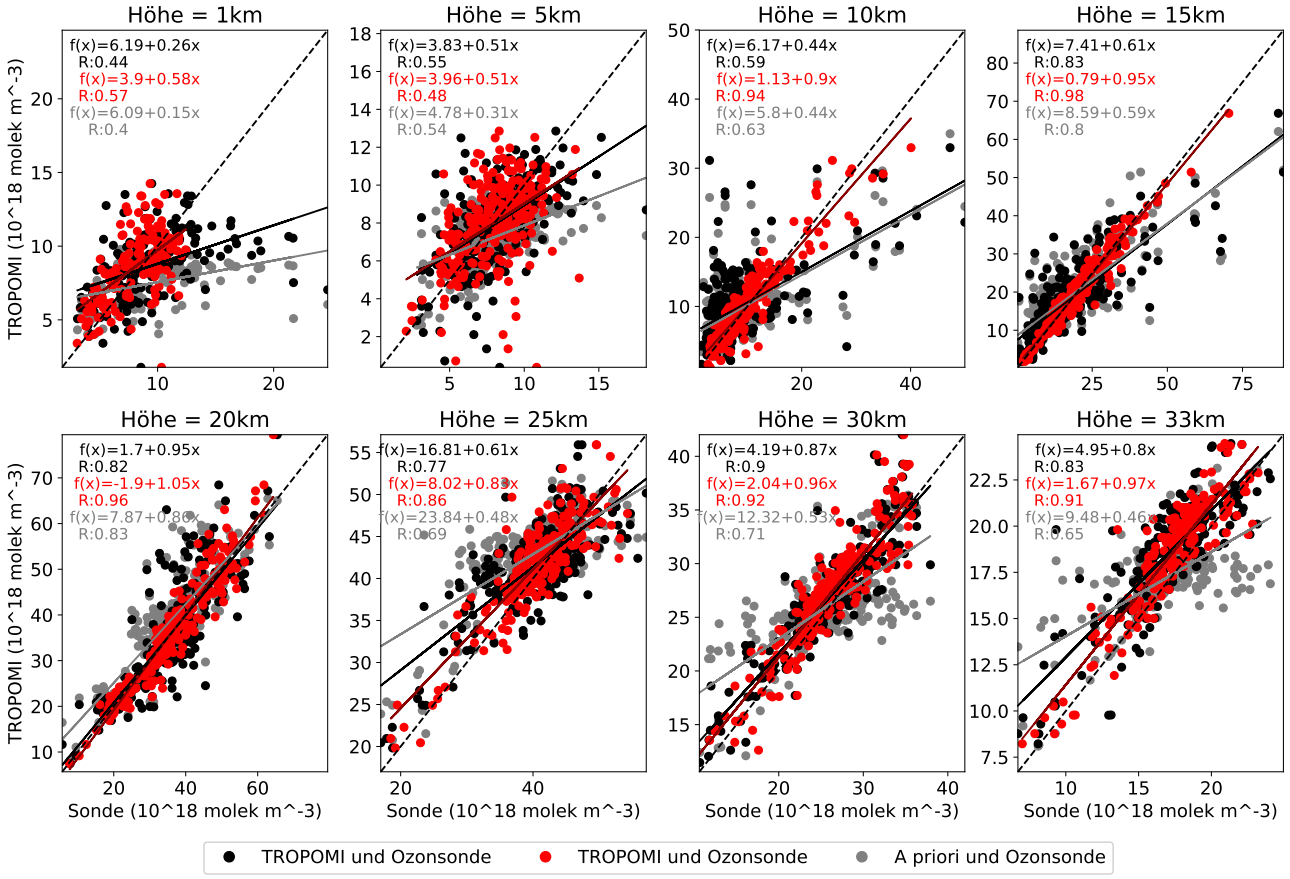

Abbildung 5.18: Streudiagramme für die Validation der TROPOMI-Ozonprofile und Ozonsonden analog zu Abb. 5.16.

priori Ozonprofile besser mit den Ozonsonden überein und damit sind auch die Ergebnisse in der UTLS Region des TOPAS-Retrievals besser. In der Stratopshäre und unteren Troposphäre erzielt das Ozonprofilretrieval eine deutliche Verbesserung gegenüber den a priori Informationen. Im Bereich von 10 km treten Abweichungen von etwa +25% auf. In den höheren Breitengraden (unten rechts) sind die Änderungen des Retrievals im Vergleich zu den a priori Ozonprofilen gering. Die Ursache ist zum einen die bereits recht gute Übereinstimmung von a priori und Ozonsonden und zum anderen der geringe Informationsgehalt bei der vorherrschenden Beobachtungsgeometrie mit großen Winkeln (SZA).

Das Streuverhalten und die Korrelationen zwischen Ozonprofilen von TROPOMI und den Ozonsonden soll, wie für die stratosphärischen Lidar, mit Streudiagrammen untersucht werden. Die Abb. 5.18 zeigt für acht Höhenschichten zwischen 1 – 33 km die mittels linearer Regression berechnete Ausgleichsgerade, die Korrelation und das Streuverhalten zwischen TROPOMI, bzw. dem a priori, und den Ozonsonden mit und ohne angewendete AK. Die Farbgestaltung ist analog den Streudiagrammen der Validation mit Lidarmessungen.

In den Höhen 1 km und 5 km ist die Streuung im Vergleich zu den Ozonkonzentrationen für alle drei Gegenüberstellungen gleichermaßen groß. Die a priori Ozonprofile weisen tendenziell zu kleine Ozonkonzentrationen auf, was vom TOPAS-Retrieval etwas korrigiert

wird. Die Ausgleichsgeraden der TROPOMI-Ozonprofile nähern sich dem idealen Verlauf, erreichen ihn aber nicht. Die Korrelation ist in beiden Höhen und für alle Daten gering. In den problematischen Höhen 10 km und 15 km verbessert sich das Ozonprofilretrieval im Vergleich zum a priori kaum bzw. nicht. Die Korrelation bleibt gleich und auch der Verlauf der Ausgleichsgeraden ist nahezu identisch (grau und schwarze Gerade). Im Gegensatz dazu weist scheinbar die Gegenüberstellung von TROPOMI und den Ozonsonden mit angewendeten AK fast perfekte Ergebnisse auf. Dieser Eindruck entsteht, wie zuvor schon diskutiert, durch die geringe Sensitivität des TOPAS-Retrievals in diesem Höhenbereich. In der Höhe ab 20 km wird die gute Übereinstimmung zwischen TROPOMI und den Ozonsonden verbunden mit einer sehr guten Korrelation deutlich. In jeder der im unteren Teil der Abbildung dargestellten Höhen verbessert sich das TOPAS-Retrieval im Vergleich zu den a priori Informationen. Die Korrelationen reichen von 0.77 bis 0.9 und die Ausgleichsgeraden nähern sich dem idealen Verlauf an. Die Anwendung der AK auf die Ozonprofile der Sonden in Verbindung mit dem Wissen über die vorhandene Sensitivität des Retrievals in diesen Höhen liefert erwartungsgemäß eine Verbesserung der Ergebnisse der Validation.

5.6 Fazit zum TROPOMI Ozonprofilretrieval

Mit dem im Kapitel 3.3 und 5.1 vorgestellten TOPAS-Retrieval können aus spektral hoch aufgelösten Messungen im UV Bereich von 270 – 329 nm von TROPOMI Ozonprofile zwischen 0 – 60 km bestimmt werden. Eine Sensititvitätssstudie mit synthetischen, theoretisch am Satelliten messbaren Spektren gibt Aufschluss über den Informationsgehalt und die Qualität des Ozonprofilretrievals. In der Stratosphäre zwischen 18 – 50 km ist das TOPAS-Retrieval sehr sensitiv gegenüber Ozon und verfügt über einen hohen Informationsgehalt. Die vertikale Auflösung beträgt zwischen 6 – 10 km. Unterhalb von 18 km und in der Troposphäre nimmt der Informationsgehalt stark ab und erreicht bei ca. 9 km in der UTLS Region ein Minimum. In der Höhe von etwa 4 km ist abhängig von Beobachtungsgeometrie, Albedo und Gesamtozon ein zweites Informationsmaximum zu finden und die vertikale Auflösung nimmt zu. Dies bedeutet für das TOPAS-Retrieval, dass in den meisten Fällen die Qualität der Ozonprofil in der Troposphäre nicht vergleichbar zu jener in der Stratosphäre ist. Allerdings sind Ozoninformationen auch unterhalb von 18 km vorhanden, welche mit Umsicht interpretiert werden müssen. Die Auswertung der Sensitivitätsstudie zeigt weiterhin, dass in der Stratosphäre das abgeleitete Ozonprofil, unabhängig von den a priori Informationen, sehr gut mit den wahren Ozonprofilen übereinstimmt. Die Differenzen bleiben fast ausschließlich innerhalb von ±5%. In der Troposphäre ist das abgeleitete Ozonprofil stark von den verwendeten a priori Informationen abhängig. Zwar können Verbesserungen festgestellt werden, aber es gilt: Je besser das a priori Ozonprofil ist, desto besser ist auch das

Ergebnis des TOPAS-Retrievals.

Wenn das TOPAS-Retrieval mit realen TROPOMI-Messungen durchgeführt werden soll, müssen die am Satelliten gemessenen Spektren zuvor re-kalibriert werden. Dies ist notwendig, da die Ozonprofile extrem empfindlich auf Störungen im kurzwelligen UV Bereich reagieren und damit eine Anpassung der absoluten Strahlungswerte notwendig wird. Für die Re-kalibrierung werden für alle wolkenfreien Pixel von vier TROPOMI-Orbits die zu messenden Spektren mit MLS-Ozonprofilen als Eingangswerte mit SCIATRAN simuliert. Die daraus für jedes Pixel für die Tropen und Extratropen berechneten Korrekturspektren werden während der Pre-Prozessierung (vgl. Kapitel 5.1.2) gefittet und somit zusätzlich an die Messung angepasst. Dieses neue Verfahren der Re-Kalibrierung, die Korrektur der Rayleigh-Streuung oberhalb von 60 km und die an TROPOMI individuell angepassten Einstellungen des TOPAS-Retrievals machen die Besonderheit des Ozonprofilretrievals aus.

Die ersten Ergebnisse des TOPAS-Retrievals für TROPOMI-Messungen im UV Bereich, im Kapitel 5.4, demonstrieren das Potential und die Qualität der zeitlich und räumlich hoch aufgelösten vertikalen Ozonprofile. Die Auswertung von allen TROPOMI-Pixeln eines Tages in Form von Karten mit Ozonsäulen von verschiedenen Höhenbereichen zeigt die dynamische Verteilung von Ozon in der gesamten Atmosphäre. Es können sowohl großskalige Phänomene wie das Ozonloch, als auch kleinskalige Strukturen wie Ozonstreamer in der unteren Stratosphäre oder die Ozonverteilung in der Troposphäre dargestellt werden. Ein Vergleich mit den Ozonprodukten von MLS und OMPS-LP weist eine sehr gute Übereinstimmung zu TROPOMI auf. Die entlang der Breitengrade gemittelten Ozonprofile stimmen zwischen 20 – 50 km, außer in den sehr hohen Breitengraden, innerhalb von ±10% überein.

Die Validation der Ozonprofile von TROPOMI mit Ozonprofilen von stratosphärischen Lidar und Ozonsonden beweist schließlich die Qualität des TOPAS-Retrievals. In der Stratopshäre stimmen die Profile innerhalb von 20 – 50 km sehr gut überein und die gemittelten Differenzen liegen zumeist bei ±5%. Der Vergleich mit Ozonsonden von 0 – 33 km zeigt ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung in der Stratosphäre. In der Troposphäre, unterhalb von 9 km, stimmen die abgeleiteten Ozonprofile des TOPAS-Retrieval mit weniger als ±20% Abweichung besser mit den Ozonsonden überein als die a priori Informationen. Nur in der UTLS Region, zwischen 9 – 18 km, dominiert das a priori Ozonprofil das Ergebnis des Retrievals. Da diese Region besonders variabel und auch von geringen Ozonkonzentrationen bestimmt ist, wird die Verwendung von besseren a priori Informationen kaum möglich sein. Eine Verbesserung des TOPAS-Retrievals und der daraus abgeleiteten Ozonprofile muss durch einen größeren Informationsgehalt in der UTLS Region erreicht werden.

Die erzielten Ergebnisse des Ozonprofilretrievals für TROPOMI Messungen sind vergleichbar mit den vorangegangenen veröffentlichten Ozonprofilen von den Instrumenten

OMI (Liu et al., 2010) und GOME und GOME-2 (van Peet et al., 2014; Miles et al., 2015). Die vertikale Auflösung und die DOF von Ozonprofilen von TROPOMI sind besser als von GOME und GOME-2, aber vergleichbar mit OMI. Die Genauigkeit in der Stratosphäre beträgt bei TROPOMI, genauso wie bei OMI, ±5% und liegt damit innerhalb des von der CAPACITY Studie geforderten Rahmens (H. Kelder et al., 2006). Auch in der Troposphäre und der UTLS Region sind die Ergebnisse vergleichbar und z.T. sogar besser. Allerdings wären hier weitere Untersuchungen mit einem größeren Datensatz von Vorteil, damit belastbarere Aussagen getroffen werden können.

In nächsten Schritt dieser Arbeit werden die spektralen Messungen im UV Bereich von TROPOMI mit Messungen im infrarot (IR) Bereich von dem Instrument CrIS kombiniert. Das Ziel ist es, die exzellenten Ergebnisse des Retrievals in der Stratosphäre zu erhalten und von den zusätzlichen Ozoninformationen, die das IR Spektrum für die Troposphäre und UTLS Region bietet, zu profitieren.

6 Kombiniertes UV+IR Ozonprofilretrieval von TROPOMI und CrIS

Im zweiten Hauptteil dieser Arbeit wird das TOPAS-Retrieval aus dem UV Spektralbereich von TROPOMI mit Messungen im IR Bereich von CrIS kombiniert. Die dafür notwendigen Anpassungen des Retrievals werden beschrieben und es werden die Ergebnisse des kombinierten Retrievals mit den Ergebnissen der Retrieval der einzelnen Spektralbereiche verglichen. Die Qualität der abgeleiteten Ozonprofile wird durch eine Validation mit Ozonsonden und troposphärischen Lidarmessungen beurteilt und in der Stratosphäre wird ein Vergleich zu Ozonprofilen von MLS gezogen. In der Veröffentlichung von (Mettig et al., 2022) sind die folgenden Untersuchungen und Ergebnisse dokumentiert.

6.1 Aufbau und Einstellungen des kombinierten UV+IR Retrievals

Das kombinierte Ozonprofilretrieval basiert auf dem TOPAS-Retrieval für UV Messungen von TROPOMI und wird mit einem zweiten Wellenlängenbereich, dem infrarot (IR) Teil aus Messungen von CrIS ergänzt. Das Ziel ist es, alle positiven Eigenschaften und Ergebnisse des UV Retrievals zu erhalten und zugleich den Informationsgehalt und damit die Qualität der Ozonprofile in der Troposphäre und unteren Stratosphäre durch die Hinzunahme des gemessenen IR Spektrums zu erhöhen. Der Aufbau des TOPAS-Retrievals bleibt unverändert und soweit möglich werden alle Einstellungen wie im UV-Retrieval beibehalten. Allerdings erfordert sowohl das Strahlungstransfermodell, als auch die Tikhonov Regularisierung einige Anpassungen. In den folgenden Abschnitten werden die notwendigen Konfigurationen für den IR Teil des RTM und für die Pre-Prozessierung des IR Spektrums erläutert. Bei der Beschreibung der Tikhonov Regularisierung werden hauptsächlich die Änderungen im Bezug zum TOPAS-Retrieval mit UV Messungen (vgl. Kapitel 5.1.3) erläutert.

6.1.1 Strahlungstransfermodell und Pre-Prozessierung des IR Teils

Mit dem Strahlungstransfermodell werden, genau wie im UV Teil, die theoretisch am Satelliten gemessenen Intensitäten im IR Spektralbereich simuliert. Anders als im UV wird im IR ein sog. *"line-by-line"*-Modell verwendet, welches ebenfalls in SCIATRAN V4.5 implementiert ist. Mithilfe einer molekularspektroskopischen Datenbank, in diesem Fall HITRAN 2020 (Gordon et al., 2021), werden die einzelnen Absorptionslinien der atmosphärischen Gase im Spektralbereich von 9350 – 9900 nm in 0,05 nm Schritten berechnet. Die notwendige Schrittweite und der Abschneidebereich um jede Absorptionslinie wurden ausgie-

big untersucht. Bei zu großer Schrittweite und zu kleinem Abschneidebereich entspricht das modellierte Spektrum nicht der realen Messung des Instruments und bei zu kleiner Schrittweite und zu großem Abschneidebereich ist die Rechnung zu zeitintensiv. Wegen dem großen Rechenaufwand sollen so wenig atmosphärische Gase wie möglich in das Modell eingehen. Für den ausgewählten Spekralbereich sind dies: O_3, H_2O und CO_2. Da CO_2 wichtig ist für die Gesamtintensität der simulierten Strahlung, ist es im Modell enthalten, aber aufgrund seiner geringen Variabilität in der Atmosphäre wird es in allen Berechnungen bei einem konstanten Profil (B2D Chemie-Transport-Modell (Sinnhuber, 2003)) belassen. Die beiden anderen Gase, O_3 und H_2O, ändern sich in jeder Iteration des RTM und sind Teil des Retrievals, wobei das Wasserdampfprofil nur mit einem Wert für den Gesamtwasserdampf skaliert wird.

Anders als im UV Retrieval haben Polarisation oder Raman-Streuung in diesem Spektralbereich keinen Einfluss. Es ist auch kein Sonnenspektrum notwendig, da in dem langwelligen IR Bereich die Strahlung ausschließlich von der Erdoberfläche und Atmosphäre abgestrahlt wird und daher auch terrestrische Strahlung genannt wird. Für die Modellierung ist deswegen die Bodentemperatur entscheidend, welche im Retrieval aus dem operationellen Level 2 Produkt von CrIS (Barnet, 2019a) stammt. Die notwendigen Temperatur- und Druckprofile werden, genau wie im UV Bereich, aus den ECMWF ERA-5 Reanalysen verwendet. Die Albedo wird gemäß der pyhsikalischen Definition im IR Bereich durch die Emissivität ersetzt. Im TOPAS-Retrieval wird die in der Realität spektral abhängige Emissivität konstant bei 1 belassen.

In der Pre-Prozessierung wird im IR Wellenlängenbereich ein lineares Polynom gefittet. Dieses soll die im Strahlungstransportmodell vernachlässigte Emissivität berücksichtigen, von der angenommen wird, dass sie sich linear verhält. Um schließlich das von CrIS gemessene Spektrum zu berechnen, muss in der Pre-Prozessierung das hoch aufgelöste Spektrum mit der Instrumentenfunktion von CrIS gefaltet werden. In diesem Fall gleicht diese Funktion einer mathematischen Hamming-Fensterfunktion (Han et al., 2013). Alle Einstellungen für das RTM und die Pre-Prozessierung sind in der Tabelle 6.1 übersichtlich dargestellt.

Ein Beispiel für gemessene und mit dem RTM modellierte Spektren nach der Pre-Prozessierung ist in Abb. 6.1 (A) dargestellt. Für ein TROPOMI- und ein CrIS-Pixel vom 06.07.2018 um 12:11 Uhr UTC sind die Spektren der beiden Spektralbereiche gemeinsam aber mit unterschiedlichen Skalen der Intensität dargestellt. Im Gegensatz zum UV Bereich ist die Spannweite der IR Strahlungsintensität geringer und bleibt innerhalb einer Größenordnung. Außerdem ist die spektrale Auflösung gröber und es können weniger Details im Spektrum dargestellt werden. Die Übereinstimmung zwischen den simulierten und den gemessenen Spektren ist, abgesehen vom sehr kurzwelligen UV Bereich, augenscheinlich sehr gut. Im folgenden Schritt des TOPAS-Retrievals, der Tikhonov Regularisierung, wird aus

Tabelle 6.1: Einstellungen für den IR Teil des Strahlungstransfermodells und das Pre-Processing

Parameter	Setting
Strahlungstransfermodell	SCIATRAN V4.5 (Rozanov et al., 2011) *"line-by-line"*-Modell
Molekularspektroskopische Datenbank	HITRAN 2020 (Gordon et al., 2021)
Spektrale Auflösung von CrIS	0.625 cm^{-1} (entspricht ~5 nm)
Spektralbereich	9350 – 9900 nm, 0.05 nm Schritte
Emissivität	Auf konstant 1 gesetzt
A priori Wasserdampfprofil	Standard Atmosphäre
Bodentemperatur	CrIS L2 Produkt der Bodentemperatur (Barnet, 2019a)
Polynom	Lineares Polynom
Faltung	Hamming Funktion (Han et al., 2015)

dieser Übereinstimmung das Ozonprofil abgeleitet.

6.1.2 Tikhonov Regularisierung des kombinierten UV+IR Retrievals

Die Tikhonov Regularisierung kann, wie sie in der Formel 3.20 beschrieben wird, auch für mehrere, nicht aneinander grenzende Wellenlängenbereiche verwendet werden. Dazu müssen nur der Vektor $\mathbf{y}$ und die Matrix $\mathbf{S_y}$, welche die Messung und die Kovarianz der Messung enthalten, mit den entsprechenden Werten von TROPOMI und CrIS gefüllt werden. Im Vergleich zum TOPAS-Retrieval für ausschließlich UV-Messungen von TROPOMI, wie es im Kapitel 5 verwendet wird, gibt es beim kombinierten TOPAS-Retrieval drei grundlegende Änderungen: Die Wasserdampfsäule wird als zusätzliche physikalische Größe abgeleitet, der Tikhonovparameter der 1. Ordnung wird angepasst und die Einträge der Kovarianzmatrix des Messfehlers beruhen nicht mehr auf dem Rauschen der Messung.

Wenn im kombinierten TOPAS-Retrieval das Ozonprofil aus dem UV und IR Bereich zwischen 270 – 329 nm und 9350 — 9900 nm abgeleitet werden soll, kann der Wasserdampf in der Atmosphäre nicht vernachlässigt werden, da dieser im IR Spektrum einen wesentlichen Anteil an der Absorption ausmacht. Die vertikale Verteilung von Wasserdampf ist in ihrer Form aber gleichbleibend, weshalb nur die Information über die integrierte Wasserdampfsäule aus dem Wellenlängenbereich von 9350 — 9900 nm abgeleitet wird.

Der Tikhonovparameter der 1. Ordnung wird dahingehend modifiziert, dass größere Änderungen der Ozonprofile in der Troposphäre und unteren Stratosphäre zugelassen werden. Mit dem erhöhten Informationsgehalt durch das IR Spektrum von CrIS, können die Beschränkungen der Regularisierung in der Troposphäre gelockert werden ohne dass es

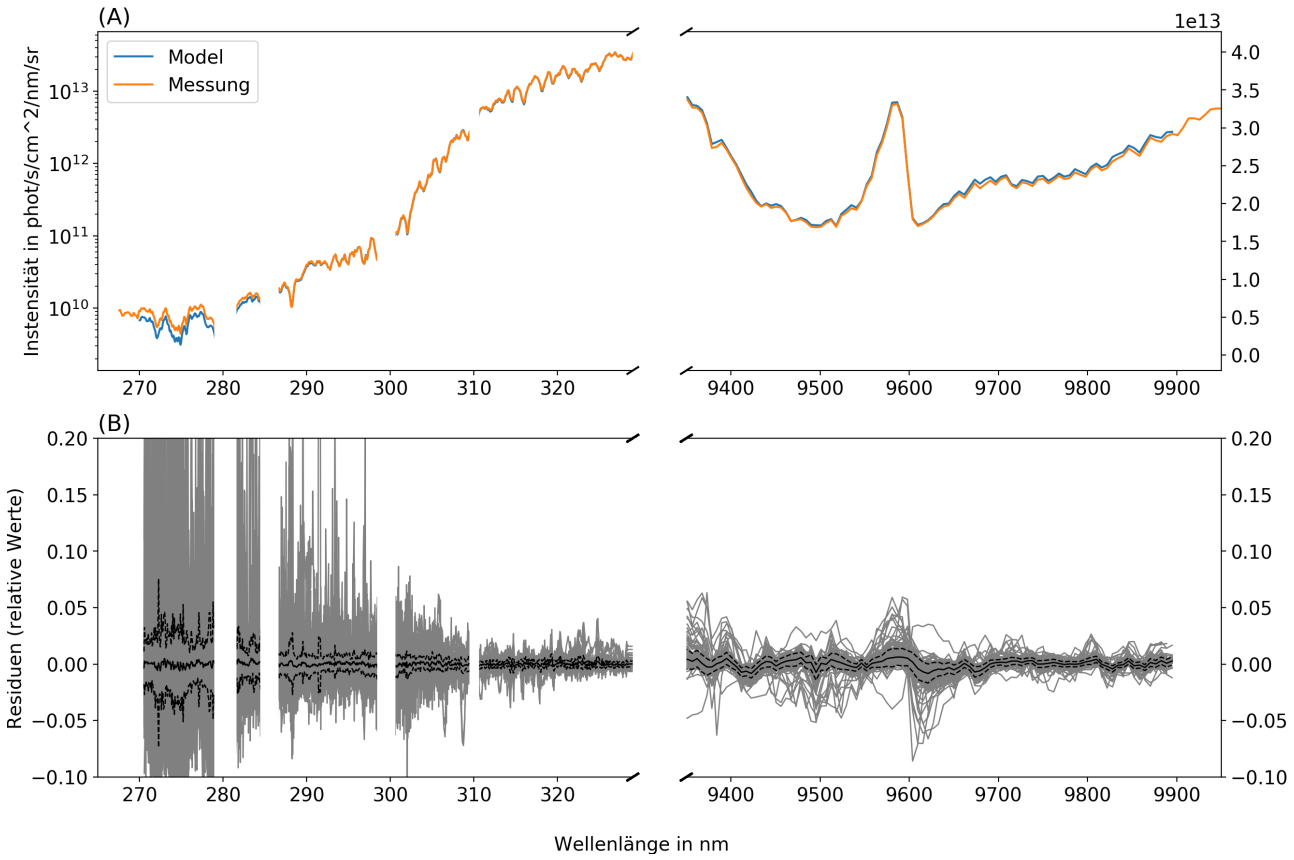

Abbildung 6.1: (A): Gemessene Intensitäten von TROPOMI (270 – 329 nm) und CrIS (9350 – 9900 nm) a. 06.07.2018 um 12:11 Uhr UTC. verglichen mit der modellierten Intensität des RTM nach der Pre-Prozessierung. (B): Residuen aus logarithmischen Fits von 242 Ozonprofilretrieval bei denen passende Ozonsonden zur Verfügung stehen. Die Residuen der einzelnen Retrieval sind in grau angegeben und der Mittelwert (durchgezogene Linie) und die Standardabweichung (gestrichelte Linie) sind in schwarz eingezeichnet.

zu Oszillationen im Profil kommt. Im Gegenzug dazu mussten die Beschränkungen in der oberen Stratosphäre etwas verstärkt werden, damit das stratosphärische Ozonprofil möglichst wenig von CrIS-Messungen gestört wird. Wie auch für das Retrieval im UV Bereich von TROPOMI wurden für die Bestimmung des Tikhonovparameters empirische Versuche durchgeführt, um dem optimalen Wert nahe zu kommen. In der Stratosphäre von 20 – 60 km wird ein Parameter der 1. Ordnung von 0,02 angenommen. Darunter findet eine lineare Interpolation zwischen den Höhen 16 km, 10 km, 6 km und 1 km und den Werten 0,06, 0,1, 0,06 und 0,02 statt. Die Werte des Tikhonovparameters der 1. Ordnung haben sich im Vergleich zum TOPAS-Retrieval für UV Messungen von TROPOMI um fast eine Größenordnung geändert, da die Stärke der notwendigen Regularisierung von weiteren Faktoren wie der Varianz der a priori Informationen und des Messfehlers abhängig ist. Während erstere auch für das kombinierte TOPAS-Retrieval mit einem konstanten Wert von 30% angenommen wird, hat sich letztere grundlegend geändert.

Im kombinierten TOPAS-Retrieval wird die Kovarianzmatrix des Messfehlers $\mathbf{S}_y$ nicht

Tabelle 6.2: Einstellungen des TOPAS-Retrievals für kombinierte UV+IR Messungen bei der Tikhonov Regularisierung

Parameter	Einstellung
Abgeleitete Größen	· Vertikales Ozonprofil (UV und IR) · Integrierte Wasserdampfsäule (IR) · Skalare Albedo (UV)
Wellenlängenbereich	· 270 – 329 nm und 9350 – 9900 nm für Ozonprofile (UV und IR) · 9350 – 9900 nm für Wasserdampfsäule (IR) · 310 – 329 nm für skalare Albedo (UV)
Regularisierung	· Tikhonovparameter der 0. Ordnung: 11.11 (entspricht einer a priori Varianz von 30%) · Tikhonovparameter der 1. Ordnung:: 0.02 oberhalb von 20 km, lineare Interpolation zwischen 16 km, 10 km, 6 km und 1 km mit den entsprechenden Werten von 0.06, 0.1, 0.06 und 0.02
Kovarianzmatrix des Messfehlers	Residuen aus der Pre-Prozessierung
Vertikales Gitter	0 - 60 km, 1 km Schritte
Klimatologie der Ozonprofile	Lamsal et al. (2004)
A priori Gesamtozon	WFDOAS Retrieval (Weber et al., 2018)
A priori Albedo	WFDOAS Retrieval (Weber et al., 2018)
Temperatur- und Druckprofile	ECMWF ERA5 Reanalyse (Hersbach et al., 2020)
Konvergenzkriterium	2% Änderung des Ozonprofils oder des RMS des spektralen Fits

mehr mit dem Rauschen der instrumentspezifischen Messung gefüllt. Das zugrunde liegende Problem sind die großen Unterschiede im Rauschen der beiden Instrumente TROPOMI und CrIS. Durch das Zusammenfassen von mehreren TROPOMI-Pixeln verbessert sich rechnerisch das Rauschen im UV Bereich stark. Da das Rauschen in der Tikhonov Regularisierung eine Funktion der Wichtung einnimmt, hat die Messung von CrIS unverhältnismäßig wenig Einfluss. Durch die Verwendung der Residuen aus der Pre-Prozessierung wird die Information aus den Spektren nicht mehr mit dem Rauschen der Messung gewichtet, sondern mit der Übereinstimmung von Modell und Messung nach dem Fit. Dadurch wird erreicht, dass die Messungen beider Instrumente gleichermaßen in das Ozonprofilretrieval eingehen können. In Abb. 6.1 (B) sind die Residuen für einen Beispieldatensatz von 242 Pixeln dargestellt. Die Streuung der Residuen, angegeben durch die Standardabweichung als gestrichelte Linie, schwankt zwischen knapp 5% im kurzwelligen UV1-Bereich unterhalb von 280 nm und weniger als 0,5% im UV2-Bereich oberhalb von 310 nm. Die Residuen im IR Spektralbereich liegen mit bis zu 2% in etwa in der Mitte der Werte des UV Bereichs.

Alle Einstellungen, die die Tikhonov Regularisierung des kombinierten TOPAS-Retrievals betreffen, sind in Tabelle 6.2 übersichtlich dargestellt.

6.2 Beispielergebnisse und Vergleich von UV, IR und UV+IR Retrieval

Der Fokus der Untersuchung des kombinierten TOPAS-Retrievals (UV+IR Retrieval) soll darin liegen, die potentiellen Verbesserungen, vor allem im UTLS Bereich und in der Troposphäre im Vergleich zum UV Retrieval, festzustellen. Dem gegenüber gestellt und in den Vergleich mit einbezogen wird auch das IR Retrieval, in welchem ausschließlich CrIS-Messungen verwendet werden. Für solch einen Vergleich sollen alle Einstellungen aller drei Retrievaltypen UV, IR und UV+IR exakt gleich bleiben. Dazu wird das im Kapitel 6.1 beschriebene TOPAS-Retrieval verwendet und nur die jeweils benötigten Wellenlängenbereiche an- oder ausgeschaltet. Die Einstellungen sind für das kombinierte Retrieval optimiert und garantieren die Stabilität dessen. Dies bedeutet auf der einen Seite den Nachteil, dass für das UV Retrieval und auch für das IR Retrieval theoretisch optimalere Einstellungen gefunden werden können. Die Ergebnisse des UV Retrieval in diesem Kapitel entsprechen deshalb nicht exakt denen aus dem vorangegangen Kapitel 5. Auf der anderen Seite besteht der Vorteil darin, dass die Ergebnisse sehr gut miteinander vergleichbar hinsichtlich des Informationsgehalts und der Verteilung von Informationen sind. Nur so können belastbare Aussagen über das Potential eines kombinierten Ozonprofielretrieval aus Messungen von TROPOMI und CrIS getroffen werden.

Im folgenden Abschnitt sollen zunächst anhand eines Fallbeispiels die Eigenschaften der drei TOPAS-Retrieval untersucht und die Ergebnisse der Ozonprofile betrachtet werden. Die Abb. 6.2 zeigt die Ergebnisse des UV+IR (immer rot), UV (immer blau) und IR (immer gelb) Retrievals für ein passendes TROPOMI- und CrIS-Pixel am 27.09.2018 am Standpunkt des Table Mountain Observatorium in Kalifornien. Für diese Pixel stehen räumlich und zeitlich passende Messungen von troposphärischen und stratosphärischen Lidar, von einer Ozonsonde und ein passendes Ozonprofil von MLS zur Verfügung. In der Abbildung stehen sich die Ozonprofile der drei Retrievaltypen und Vergleichmessungen in der Stratosphäre (A und B) und in der Troposphäre und UTLS Region (C und D) gegenüber.

In der Stratosphäre (A) sind die Ozonkonzentrationen der drei Retrievaltypen (farbig), des a priori Ozonprofils (grau), der statosphärischen Lidarmessung (schwarz, durchgezogen) und das Ozonprofil von MLS (schwarz, gestrichelt) dargestellt. Das Lidarprofil und die MLS-Messung weisen einige Abweichungen voneinander im Bereich von ±10% auf. Das a priori Ozonprofil enthält unterhalb von 25 km deutlich zu viel Ozon und darüber zu wenig Ozon. Alle drei TOPAS-Retrieval weichen von a priori Ozonprofil ab und stimmen

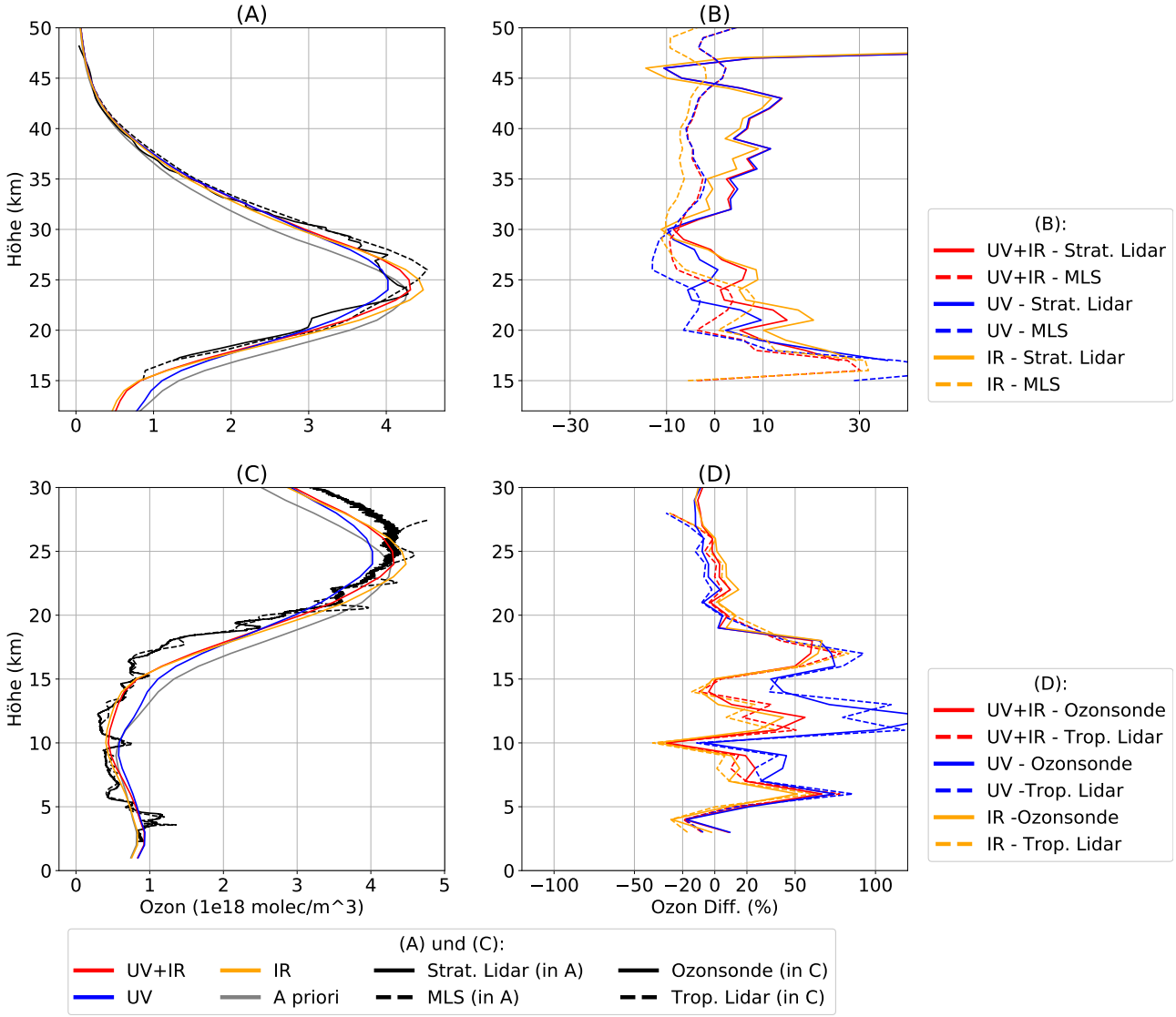

Abbildung 6.2: Vergleich zwischen Ergebnissen des UV+IR, UV und IR Retrieval und einer zeitlich und räumlich passenden stratosphärischen Lidarmessung und eines MLS-Ozonprofiles (A und B) und einer passenden troposphärischen Lidarmessung und eine Ozonsonde (C und D). Die TROPOMI- und CrIS-Daten stammen vom 27.09.2018 und wurden bei einer Breite von +34.2° und einer Länge -117.9° am Standort des Table Mountain Observatoriums aufgenommen. Alle Vergleichsmessungen von Ozonsonde, Lidar und MLS weisen eine maximale Distanz von 100 km zum TROPOMI-/CrIS-Pixel auf. Die zeitliche Differenz beträgt 25 Minuten zu MLS und 6 bzw. 8 Stunden zu der Ozonsonde und den Lidar, da es sich bei diesen um Nachtmessungen handelt.

gut mit den Vergleichsmessungen von MLS und dem Lidar überein. Werden die relativen Differenzen (B) zwischen den Ozonprofilen der drei Retrieval und von MLS und dem Lidar betrachtet, fällt auf, dass oberhalb von 30 km das UV+IR und das UV Retrieval fast exakt übereinstimmen. Alle Retrievalergebnisse stimmen oberhalb von 30 km innerhalb von ±10% mit den Verlgeichsmessungen überein. Unterhalb von 30 km unterscheiden sich die drei TOPAS-Retrieval. Im Bereich von 20 – 30 km stimmt das UV-Retrieval am besten mit dem stratosphärischen Lidar überein, während die Differenzen zwischen UV+IR im Vergleich zu MLS am geringsten sind. Aufgrund der Abweichung zwischen den beiden Vergleichsmessungen ist es daher nicht möglich zu sagen, welches Ozonprofil den realen Zustand der Atmosphäre besser wiedergibt.

In der Troposphäre sind in (C) erneut die Ozonkonzentrationen der drei TOPAS-Retrieval und des a priori Profils angegeben und zusätzlich das Ozonprofil der Ozonsonde (schwarz, durchgezogen) und des troposphärischen Lidar (schwarz gestrichelt) als Vergleichsmessung. Die beiden Letzteren stimmen sehr gut miteinander überein. Das a priori Ozonprofil weist im Gegensatz eine sehr stark erhöhte Ozonkonzentration im Bereich von 10 – 25 km auf. Anders als in der Stratosphäre ist der Unterschied zwischen den drei TOPAS-Retrieval sehr ausgeprägt, da sich das UV Retrieval bis in eine Höhe von 15 km stark am a priori Ozonprofil orientiert. Die relativen Differenzen (D) zwischen den drei TOPAS-Retrieval und den Vergleichsmessungen zeigen, dass zwischen 10 – 15 km das UV Retrieval etwa +100% von den Ozonprofilen der Ozonsonde und des Lidars abweicht. Mit Verwendung der IR Messung von CrIS im IR und UV+IR Retrieval kann diese Differenz auf unter +50% gesenkt werden. Auch in den Höhenbereichen darüber und darunter stimmen die TOPAS-Retrieval mit IR Messungen besser mit den Vergleichsmessungen überein.

Die Qualität des Retrievals kann eingeschätzt werden, wenn die Reihen der AK Matrix, wie in Abb. 6.3 für alle drei TOPAS-Retrieval gezeigt, dargestellt werden. Für jede Höhe des Retrievals ist eine farbige Linie, entsprechend der Farbskala rechts, eingezeichnet. Diese zeigt die Änderung des Retrievals gegenüber einer Änderung des wahren Ozonwerts in der Atmosphäre an. Vom UV Retrieval (Mitte) ist aus den vorangegangen Untersuchungen in Kapitel 5 schon bekannt, dass die Sensitivität in der Stratosphäre sehr hoch ist, aber in der Troposphäre und besonders in der UTLS-Region nur begrenzt vorhanden ist. Das IR Retrieval (rechts) weist hingegen in der Stratosphäre oberhalb von 30 km gar keine Sensitivität auf. Erst ab etwa 25 km reagiert das Retrieval auf Änderungen des wahren Ozonwerts in der Atmosphäre. Das Maximum der Sensitivität liegt in diesem Beispiel bei 18 km. Darunter nimmt auch beim IR Retrieval die Sensitivität bis zu einem Minimum bei 10 km etwas ab. Im Bereich von 5 km erreicht sie jedoch ein zweites Maximum. Das UV+IR TOPAS-Retrieval (links) kombiniert die Vorteile der Sensitivität von beiden einzelnen Retrieval. In der Troposphäre und in der UTLS-Region kann das Retrieval von den Messungen im UV

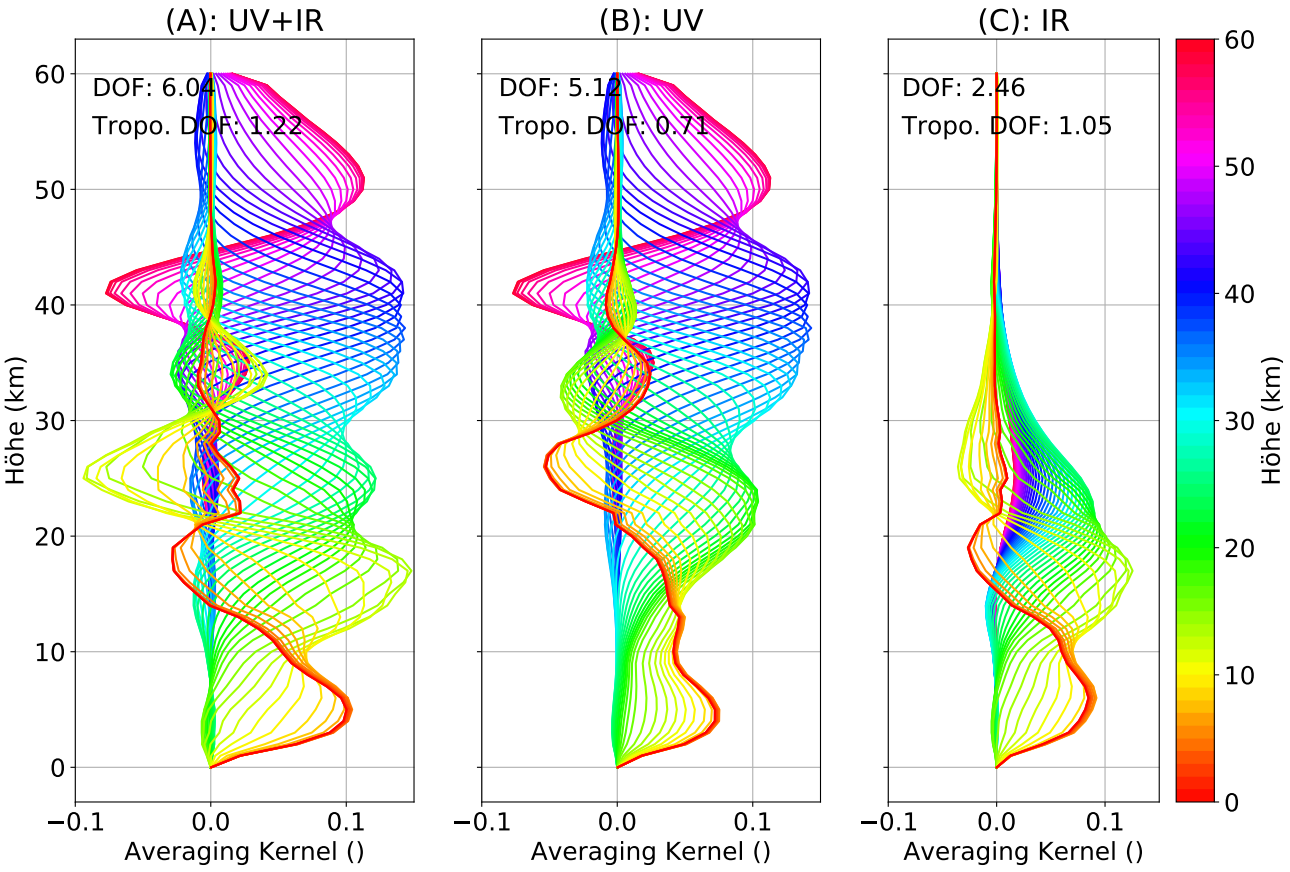

Abbildung 6.3: Den Höhen entsprechende Elemente der AK Matrix der drei TOPAS-Retrieval aus UV+IR, UV und IR Messungen für das Fallbeispiel aus Abb. Fig. 6.2. Die DOF ergeben sich aus der Spur der Matrix. Die troposphärische DOF umfasst die Höhenschicht von 0 km bis zur Höhe von 2 PVU aus der ECMWF ERA-5 Reanalyse, welche bei ca. 15 km in diesem Fall liegt.

und IR Spektrum profitieren und der Bereich, in dem das Retrieval wenig sensitiv reagiert, kann stark verkleinert werden. In der Stratosphäre bleiben die schon im vorangegangen Kapitel untersuchten guten Eigenschaften des UV Retrievals erhalten.

Neben dem offensichtlichen Vorteil der Kombination der beiden Spektralbereiche auf der Seite der positiven AK Matrix Werte, soll auf eine Besonderheit auf der Seite der negativen AK Einträge hingewiesen werden. Betrachtet man beispielsweise beim UV Retrieval den Verlauf der roten bis orangen Kurven (0 – 5 km), fällt der große negative Beitrag von ca. 26 km kommend auf. Dieser bedeutet vereinfacht gesprochen, dass das UV Retrieval bei 0 – 5 km sensitiv auf eine Änderung bei 26 km reagiert. Im kombinierten UV+IR Retrieval wirkt sich eine Änderung bei 26 km aber nicht so stark auf den Bereich 0 – 5 km auf, sondern vermehrt auf die Höhenschicht um 15 km. Der auffällig große negative Beitrag in hellgrün tritt in dieser Ausprägung weder beim UV noch beim IR Retrieval auf. Mit der Verwendung der beiden Spektralbereiche wird also nicht nur der Informationsgehalt der einzelnen Retrieval in einer additiven Form kombiniert, sondern es treten gewisse Verschiebungen in der Herkunft der Höheninformation auf.

Der Informationsgehalt der drei Ozonprofilretrieval ist als DOF und troposphärischer DOF ebenfalls in der Abb. 6.3 enthalten. Die Anzahl der DOF wird durch die Summe der Hauptdiagonalen der AK Matrix bestimmt. Für die troposphärische DOF wird die Hauptdiagonale von 0 km bis zur Tropopause, welche mit 2 PVU (*"potential vorticity unit"*) definiert wird, addiert. Mit der potentiellen Vortizität kann die Drehimpulserhaltung in einem rotierenden System beschrieben werden und sie wird hier und in den folgenden Auswertungen aus dem Datensatz der ECMWF ERA-5 Reanalyse entnommen. Am geringsten ist die Anzahl an DOF und damit der Informationsgehalt im TOPAS-Retrieval mit IR Messungen von CrIS. Hier können in diesem Beispiel nur rund 2,5 unabhängige Variablen bestimmt werden. Diese geringe Zahl deckt sich mit den Auswertungen des opterationellen CrIS L2 Produktes der NASA (Barnet, 2019a). Aus den bisherigen Studien (Smith und Barnet, 2019, 2020) geht hervor, dass im Mittel nur 1,9 DOF aus dem operationellen Produkt für Ozonprofile bestimmt werden können. In der Troposphäre kann mit dem IR TOPAS-Retrieval etwa 1 DOF und damit das Gesamtozon in der Troposphäre oder ein skaliertes Profil berechnet werden. Mit dem UV Retrieval können in diesem Fall nur etwas mehr als 5 unabhängige Variablen in der gesamten Atmosphäre abgeleitet werden, wovon nicht mal eine komplett in der Troposphäre liegt. Damit ist dieses UV TOPAS-Retrieval etwas schlechter, als das in Kapitel 5 für TROPOMI optimierte UV Retrieval. Diese Einschränkungen müssen hingenommen werden, wenn ein stabiles Retrieval für die Messung von TROPOMI und CrIS erstellt werden soll. Das kombinierte Retrieval erfordert eine strengere Regularisierung in der Stratosphäre, da sonst aus Gründen, die mit der Verschiebung der Höheninformation zusammenhängen und im späteren Teil der Arbeit diskutiert werden, Oszillationen in der Stratosphäre auftreten können. Im UV+IR TOPAS-Retrieval können mit den optimierten Einstellungen in diesem Beispielfall etwa 6 DOF in der gesamten Atmosphäre und 1.22 DOF in der Troposphäre bestimmt werden. Im Vergleich zum optimierten UV Retrieval aus Kapitel 5 ist der Informationsgehalt in der Stratosphäre geringer, während in der Troposphäre mehr Informationen abgeleitet werden können.

Aus der AK Matrix können noch weitere Informationen über das Retrieval, wie die vertikale Auflösung oder die sog. *"measurement response"* (Reaktion auf die Messung), gewonnen werden. In der Abb. 6.4 wird die vertikale Auflösung der drei TOPAS-Retrieval gezeigt. Diese wird, wie zuvor im Kapitel 5.2.2 beschrieben, durch das Reziproke der Hauptdiagonalen der AK Matrix bestimmt. Oberhalb von 30 km unterscheidet sich die vertikale Auflösung und damit der Informationsgehalt des UV und UV+IR Retrievals nicht, da die IR Messung in diesem Höhenbereich keinen Einfluss nimmt. Oberhalb von 25 km nimmt die Auflösung des IR Retrievals ab und geht ab 30 km gegen unendlich, was eine fehlende Sensitivität des Retrievals impliziert. Unterhalb von 20 km sind sich die vertikalen Auflösungen des IR und UV+IR Retrievals sehr ähnlich. Im Höhenbereich von 5 – 20 km, in dem das UV Retrie-

val eine geringe Sensitivität aufweist, kann das Verwenden der IR Messung von CrIS das Ozonprofilretrieval hinsichtlich der vertikalen Auflösung stark verbessern. Das Ergebnis des kombinierten UV+IR Retrievals zeigt für dieses Beispiel, dass in allen Höhenbereichen die vertikale Auflösung und damit die Sensitivität gegenüber Ozon am besten ist. Mit dieser verbesserten Sensitivität geht in dem gezeigten Beispiel auch eine Verbesserung des Ozonprofils in der Troposphäre und UTLS-Region einher.

Die "*measurement response*" (in der Abbildung rechts) weist idealerweise einen Wert von eins auf, was bedeutet, dass alle Information des abgeleiteten Ozonprofils aus der Messung stammt. Die richtige Höhe wird bei der Herkunft der Information dabei nicht beachtet. Genau wie die vertikale Auflösung ist die "*measurement response*" beim UV+IR und UV Retrieval oberhalb von 30 km identisch. Unterhalb von 30 km zeigt die "*measurement response*" des UV+IR TOPAS-Retrievals die besseren Werte: bei etwa 20 km sind die Werte niedriger als beim UV Retrieval und damit näher beim Idealwert und genauso unterhalb von 15 km, wo das kombinierte Retrieval eine größere "*measurement response*" und damit eine verbesserte Sensitivität in der Troposphäre zeigt. Die Sensititvität des IR Retrievals liegt in der Troposphäre zwischen denen des UV und UV+IR Retreivals, aber bereits oberhalb von 20 km lässt sie mit steigender Höhe sukzessive nach.

Mit diesem Beispiel der Ergebnisse des Ozonprofilretrievals und den Untersuchungen zum Informationsgehalt kann das Potential des kombinierten Retrievals gezeigt werden. Die Verbesserungen des UV+IR Retrievals im Vergleich zum UV Retrieval hinsichtlich der vertikalen Auflösung und des Informationsgehalts sind nicht sehr groß, aber da wenig zeitlich und räumlich hoch aufgelöste satellitengestütze Ozonmessungen in der Troposphäre zur Verfügung stehen, sollte jede Möglichkeit genutzt werden, um diese zu erhalten und weiter zu verbessern. Inwiefern sich die Ozonprofile des kombinierten TOPAS-Retrievals aus TROPOMI- und CrIS-Messungen in der Realität, und nicht nur potentiell verbessern, wird im folgenden Kapitel mit der Validation der drei Retrievalarten untersucht.

6.3 Validation der Ozonprofile von TROPOMI und CrIS

Bei der Validation der Ozonprofile des kombinierten UV+IR Retrievals und dem Vergleich mit dem UV und IR Retrieval soll die Troposphäre und die untere Stratosphäre im Mittelpunkt stehen, da hier die größten Veränderungen zu erwarten sind. Neben den zu untersuchenden Ozonprofilen sollen für die Vergleiche auch die Ozonsäulen der Troposphäre ("*tropospheric ozone column*", TOC) mit einbezogen werden. Für die Validation der drei TOPAS-Retrieval aus Messungen von TROPOMI und CrIS stehen im Zeitraum des TROPOMI-Testdatensatzes Messungen von drei troposphärischen Lidarstationen und von einer Vielzahl von Ozonsonden, welche in den Kapiteln 4.3.4 und 4.3.3 beschrieben sind, zur Verfü-

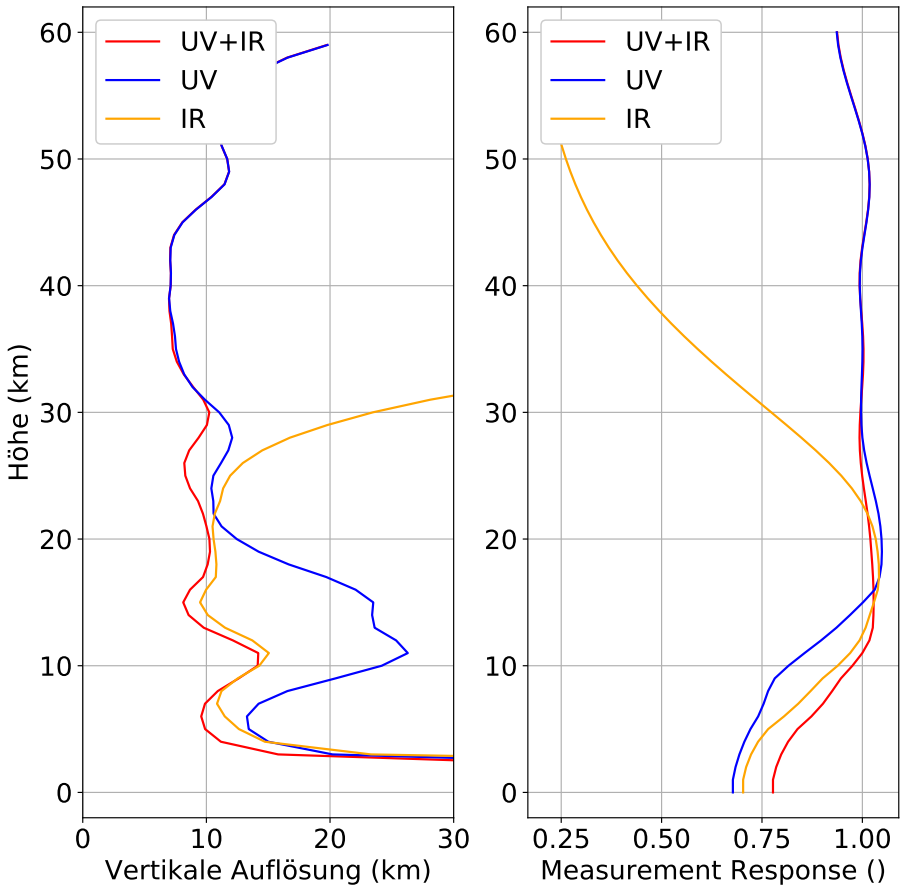

Abbildung 6.4: Links: Vertikale Auflösung der drei Retrievaltypen für den UV+IR, UV und IR Spektralbereich. Die vertikale Auflösung wird aus den reziproken Einträgen der Hauptdiagonalen der AK Matrix bestimmt. Rechts: Sensitivität der drei Retrievaltypen angegeben als sog. "*measurement response*" (Reaktion auf die Messung) bei welcher die Reihen der AK Matrix aufsummiert werden.

gung. Im letzten Teil der Validation soll der Fokus auf der unteren Stratosphäre liegen und die potentielle Verbesserung im Vergleich zu MLS Ozonprofilen gezeigt werden.

6.3.1 Troposphärische Lidar

Die Validation mit troposphärischen Lidar profitiert von der hohen Genauigkeit und der guten vertikalen Auflösung der gemessenen Ozonprofile. Je nach verwendetem Lidarinstrument an den verschiedenen Messstationen können Ozonprofile zwischen 3 km und 12 km bzw. 3 km und 15 km mit einer Unsicherheit von ca. ±10% gemessen werden. Für Table Mountain in Kalifornien stehen zusätzlich Messungen in der Nacht zur Verfügung, welche zwar eine etwas größere Zeitdifferenz von etwa 8 Stunden aufweisen, aber dafür bis in eine Höhe von 25 km reichen.

Alle zeitlich und räumlich zu TROPOMI- und CrIS-Pixeln passenden Lidarmessungen werden in der Abb. 6.5 mit dem UV+IR, UV und IR TOPAS-Retrieval und dem verwendeten a priori Ozonprofil verglichen. Vom Observatorium in Haute Provence (OHP) sind

33 passende Lidarmessungen im Testzeitraum verfügbar und der Vergleich der gemittelten Ozonprofile und die Differenzen zeigen, dass alle drei Retrievaltypen in gleichem Maße gut übereinstimmende Ozonprofile liefern. Während das a priori Ozonprofil unterhalb von 10 km um bis zu -20% abweicht, bleiben die TOPAS-Retrieval innerhalb des grau hinterlegten ±10% Intervalls und damit im Bereich der angegebenen Genauigkeit der troposphärischen Lidar. Oberhalb von 10 km gibt es einige Abweichungen und hier stimmt das IR Retrieval am besten mit der Lidarmessung überein. Der rot eingezeichnete Vergleich mit den Lidarprofilen mit angewendeten AKs zeigt ebenfalls, dass alle Retrieval in allen Höhen sehr gut mit den Lidarmessungen übereinstimmen, wenn die vertikale Auflösung mit einbezogen wird. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass in der folgenden Validation weniger auf die Vergleiche mit angewendeter AK Matrix eingegangen wird, da diese bei zu geringer vertikaler Auflösung keine Aussagekraft haben. Da es zu erwarten ist (siehe Abb. 6.4), dass der Informationsgehalt besonders bei dem nicht optimalen UV Retrieval in der Troposphäre limitiert ist, sind die Ergebnisse der Ozonprofile mit AK kaum sinnvoll interpretierbar. Die Standardabweichung, welche im Vergleich zum a priori kaum verändert ist, lässt keine Verbesserung hinsichtlich der Streuung der Profile erkennbar werden. Die vertikale Auflösung ist bei dem kombinierten UV+IR Retrieval, wie für alle anderen Stationen auch, am besten und liegt ab einer Höhe von 3 km zwischen 8 und 15 km.

An der Lidarmesstation in Huntsville unterscheiden sich die Ergebnisse der drei Retrievaltypen deutlicher als in OHP. Im Gegensatz zum mittleren a priori Ozonprofil, welches bis etwa ±25% vom Ozonprofil des troposphärischen Lidar abweicht, ist die Differenz der drei TOPAS-Retrieval reduziert. Am besten stimmt auch hier das kombinierte UV+IR Retrieval mit der Lidarmessung überein. Nur im Höhenbereich von 8 – 10 km, wo auch der Informationsgehalt am geringsten ist, ist die Differenz größer als ±10%. Die beiden Retrieval mit den einzelnen Spektralbereichen sind etwas schlechter, wobei das IR Retrieval generell einen negativen Bias aufweist. Die Standardabweichung des kombinierten UV+IR Retrieval verbessert sich im Vergleich zum a priori von bis zu 40% auf ca. 20%, aber unterhalb von 8 km verschlechtert sie sich etwas.

Die besten Ergebnisse erzielt das kombinierte TOPAS-Retrieval aus Messungen von TROPOMI und CrIS bei der Station von Table Mountain, wo auch die meisten räumlich und zeitlich passenden Lidarmessungen verfügbar sind. Bei den am Tag und in der Nacht gemessenen Ozonprofilen des troposphärischen Lidars sind keine größeren Unterschiede zu erwarten, da es keinen Ozontagesgang in diesem Höhenbereich gibt und auch keine Verschmutzung in der Troposphäre zu erwarten sind. Die Nachtmessungen werden aber zusätzlich gezeigt, da sie höhere Schichten bis zu 25 km erreichen. Bei den Ergebnissen von Table Mountain fällt auf, dass das klimatologische a priori Ozonprofil sehr stark von den realen Bedingungen abweicht. Zwischen 10 – 20 km treten mittlere Abweichungen von

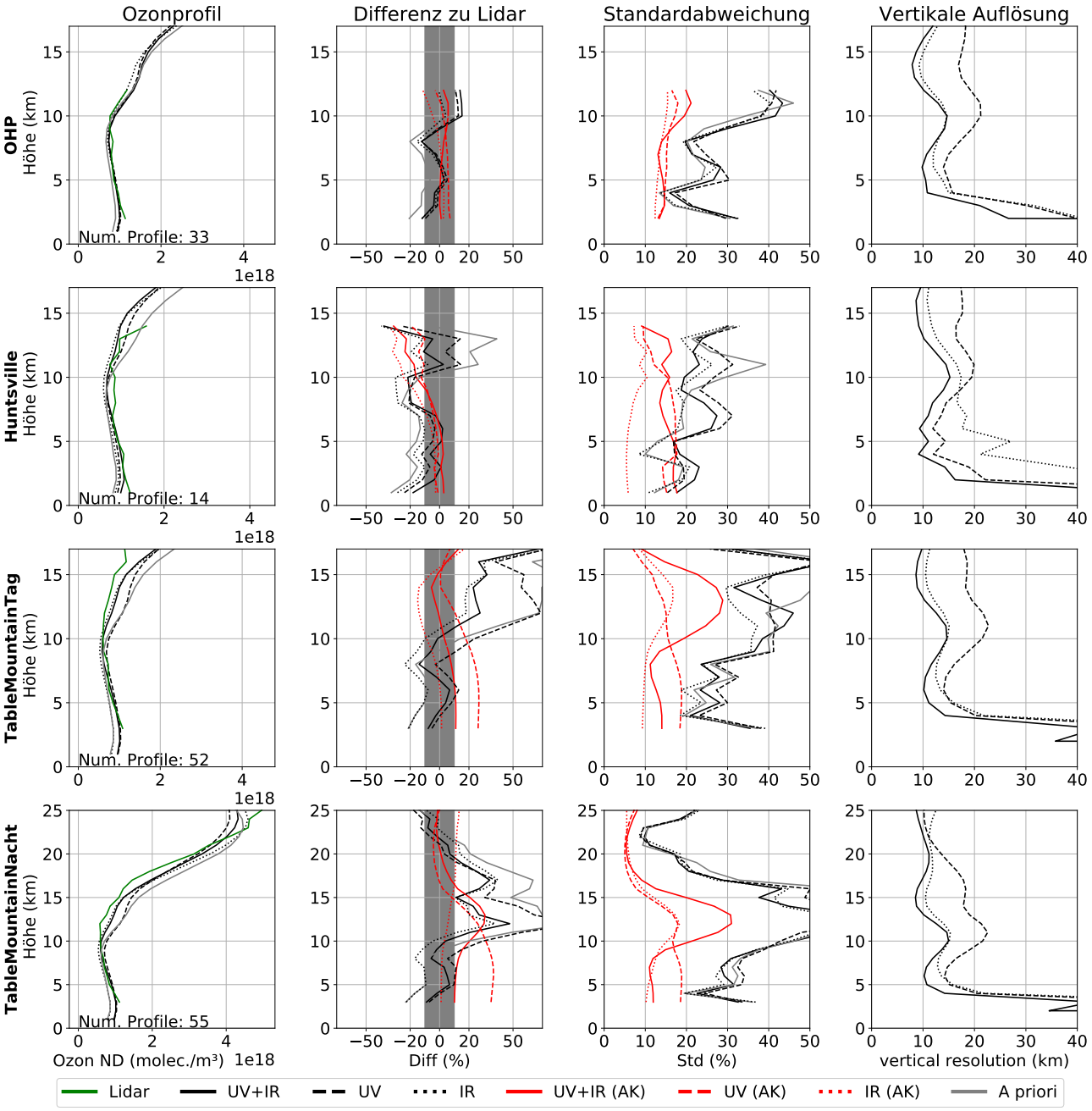

Abbildung 6.5: Vergleich der Ozonprofile von UV+IR, UV und IR TOPAS-Retrieval aus Messungen von TROPOMI und CrIS mit tropospherischen Lidarmessungen von drei Messstationen, wobei Table Mountain Tag- und Nachtmessungen bereit stellt. Gezeigt werden die gemittelten Ozonprofile (1. Spalte), die gemittelten Differenzprofile im Bezug zu den troposphärischen Lidarmessungen (2. Spalte), die Standardabweichung der gemittelten Differenzprofile (3. Spalte) und die gemittelte vertikale Auflösung der drei Retrievaltypen (4. Spalte). Der grau hinterlegte Bereich im Teil der Differenzprofile markiert das ±10% Intervall und damit die Genauigkeit der Lidarmessung.

+20% bis weit über+50% auf. Mit diesen Voraussetzungen kann das UV Retrieval nicht gut umgehen und bleibt zwischen 10 – 15 km nah am a priori Ozonprofil. Das IR und das UV+IR Retrieval können das resultierende Ozonprofil stark verbessern und die mittlere Abweichung in diesem Höhenbereich auf etwa +20% (Tagmessung) reduzieren. Oberhalb von 15 km (Nachtmessung) verbessern alle drei Retrievaltypen das Ozonprofil in etwa gleichem Ausmaß. Unterhalb von 10 km stimmen das UV+IR und das UV Retrieval innerhalb von ±10% mit der Lidarmessung überein, wohingegen das IR Retrieval erneut einen negativen Bias aufweist. Die Standardabweichung aller drei Retrievaltypen verändert sich im Vergleich zum a priori kaum. Nur im Bereich von 15 km verringert sich die Streuung der Differenzprofile.

Im nächsten Schritt der Validation werden die Ozonsäulen der Troposphäre (TOC) der drei TOPAS-Retrieval berechnet und mit den TOC der Lidarmessungen verglichen. Von jedem abgeleiteten Ozonprofil wird dazu die Ozonkonzentration von der untersten Höhe des Retrievals, welche von der Bewölkung und von der Oberflächenhöhe abhängt, bis zur Tropopausenhöhe, die wieder aus der ECMWF ERA-5 Reanalyse entnommen wird, aufsummiert. Die jeweiligen Höhen, die für die drei Retrievaltypen für jedes Pixel identisch sind, werden auch verwendet, um die TOC der Ozonprofile der Lidarmessung zu bestimmen. Somit entstehen gut vergleichbare TOCs, die aber in der Realität mehr Ozon enthalten könnten, da die Retrievaluntergrenze durch Wolken künstlich hoch gesetzt wird.

Die Abb. 6.6 zeigt die Differenzen der TOC zwischen dem troposphärischen Lidar der drei Stationen und den drei Retrievaltypen bzw. dem a priori Ozonprofil. Die linke Spalte zeigt für jede Station und jeden Retrievaltyp einen sog. Box-Whisker-Plot und in der rechten Spalte sind die absoluten Differenzen für jede Messung auf einer Zeitachse angegeben. Diese zeitliche Darstellung zeigt zum einen, dass es bei keiner der Stationen eine zeitlich bedeutsame Entwicklung gibt, und zum anderen werden die Einschränkungen, die durch den limitierten Testdatensatz entstehen, deutlich. Bei den ersten beiden Lidarstationen werden fast gar keine Validaitonsmessungen außerhalb des Sommers und Herbstes gefunden und auch bei Table Mountain sind im Frühjahr keine Messungen vorhanden. Die Legende rechts zeigt die Mittelwerte und die Standardabweichung der TOC-Differenzen.

An der Station OHP zeigt der Box-Whisker-Plot und auch die Legende auf der rechten Seite, dass für das UV Retrieval der Mittelwert und der Median, dargestellt als Linie in der Box des Box-Whisker-Plots , am nächsten bei null liegen und damit die beste Übereinstimmung zur Lidarmessung erzielt wird. Allerdings ist beim UV Retrieval die Streuung der Differenzen am größten, was durch die Ausdehnung der Box (oberes und unteres Quartil) und durch die Standardabweichung deutlich wird. Die Streuung der TOC-Differenzen ist beim UV+IR und IR Retrieval etwas kleiner und damit besser, aber der Median und der Mittelwert weicht leicht in negative Richtung ab.

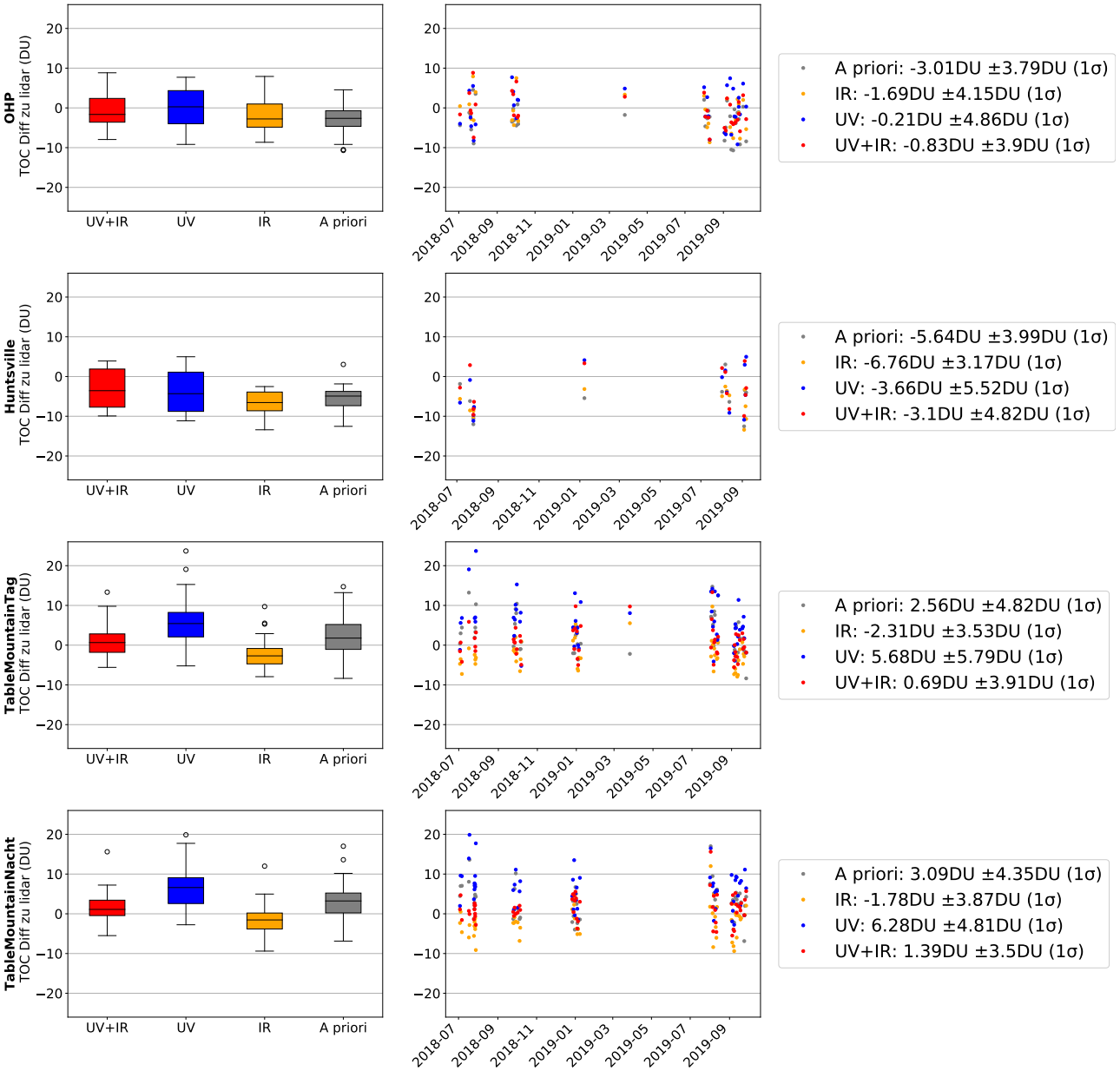

Abbildung 6.6: Troposphärische Ozonsäule der drei TOPAS-Retrieval aus Messungen von TROPOMI und CriS und des a priori Ozonprofiles verglichen mit den TOC der troposphärischen Lidarmessungen. Links: Box-Whisker-Plot der TOC Differenzen mit Median in der Box, oberes und unteres Quartil als Begrenzung der Box. Die Whisker sind definiert als die eineinhalbfache Distanz zwischen dem oberen und unteren Quartilen und alle Werte, die darüber oder darunter liefen sind mit Kreisen als Ausreißer gekennzeichnet. Rechts: Zeitliche Darstellung der TOC-Differenzen der linken Seite. Die Legende gibt den Mittelwert und die Standardabweichung der Differenzen an.

Die Ergebnisse des TOC Vergleichs an der Station in Huntsville sind denen in OHP recht ähnlich. Die TOC der drei Retrievaltypen und des a priori Ozonprofiles sind zu niedrig im Vergleich zur Lidarmessung. Die geringste Differenz weist das kombinierte Retrieval auf, allerdings verbunden mit einer größeren Streuung. Die TOC des IR Retrievals und des a priori Ozonprofils weichen hingegen signifikant von der TOC des Lidars ab.

Wie schon bei dem Vergleich der Ozonprofile ist auch bei den TOC die größte Verbesserung bei der Station von Table Mountain zu erkennen. Die Ozonwerte des kombinierten UV+IR Retrievals stimmen mit einer geringen Streuung sehr gut mit den Lidarmessungen überein. Das UV Retrieval und das a priori Ozonprofil weisen einen zu hohen Ozongehalt in der Troposphäre auf, während das IR Retrieval den Ozongehalt unterschätzt.

Die Streuung und die Korrelation der TOC Differenzen zwischen den drei Retrievaltypen bzw. den a priori Informationen und den troposphärischen Lidar soll mithilfe von Streudiagrammen und linearer Regression untersucht werden. In Abb. 6.7 sind die Streudiagramme der vier Datensätze von den drei Stationen dargestellt. Generell fällt auf, dass die Korrelation bei fast allen Auswertungen sehr gut ist mit R-Werten von zumeist über 0,7. Nur bei OHP fällt die Korrelation bei allen drei Retrievaltypen und dem a priori etwas geringer aus. Die Streuung an der Station Huntsville ist im Gegensatz zu den anderen Lidarstationen nicht gleichmäßig um die ideale Linie (schwarz gestrichelt) verteilt. Hohe Ozonmengen in der Troposphäre (größer als 40 DU) werden vom TOPAS-Retrieval an dieser Station tendenziell unterschätzt. Wie auch aus den beiden vorangegangenen Auswertungen (Abb. 6.5 und 6.6) ersichtlich, liegen die TOC des IR Retrievals generell zu niedrig. Besonders deutlich wird dies bei den beiden Datensätzen von Table Mountain, bei denen die drei Retrievaltypen und die a priori TOC die größten Unterschiede aufweisen. Während die Ausgleichsgerade durch die Punkte des kombinierten UV+IR Retrieval dem idealen Verlauf sehr nah kommt, sind die Geraden der UV und IR Retieval deutlich nach oben bzw. unten verschoben.

Schon mit den wenigen für die Validation zur Verfügung stehenden troposphärischen Lidar Stationen, kann der Vorteil und Nutzen des kombinierten Ozonprofilretrievals gezeigt werden. Besonders wenn die a priori Informationen oder das UV Retrieval aus TROPOMI Messungen größere Abweichungen in der Troposphäre aufweist, kann das Hinzufügen von weiteren Informationen aus dem IR Spektrum das resultierende Ozonprofil verbessern.

6.3.2 Ozonsonden

Die weltweit mit Ozonsonden gemessenen Ozonprofile bilden eine weitere Möglichkeit die mit dem TOPAS-Retrieval abgeleiteten Ozonprofile in der Troposphäre und in der unteren Stratosphäre zu validieren. Der im Kapitel 4.3.3 beschriebene Datensatz von WOUDC und SHADOZ Ozonsonden enthält zwar im Gegensatz zu den troposphärischen Lidar mehr Messungen, allerdings sind diese nicht gleichmäßig global verteilt. Der Großteil der Ozon-

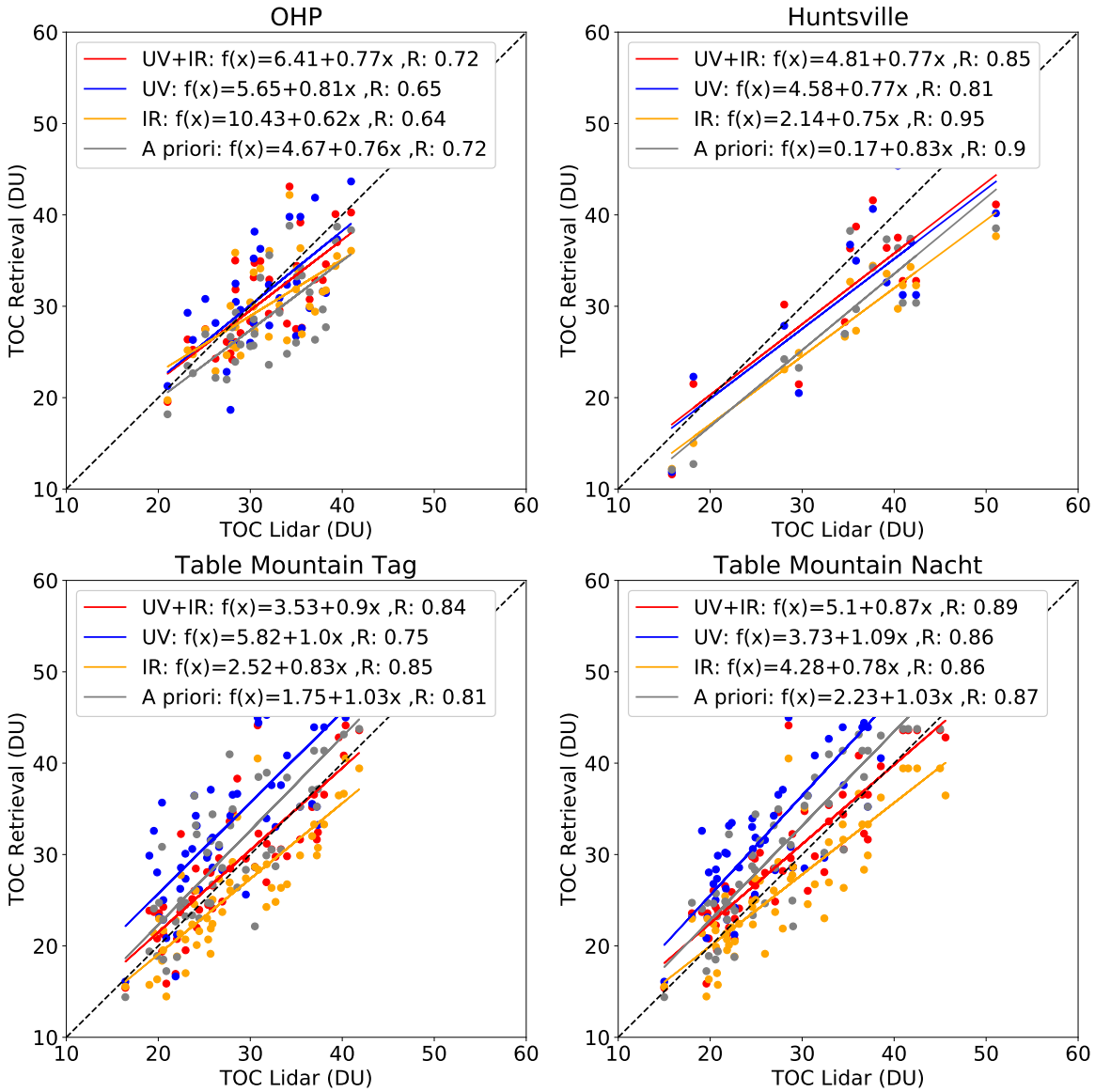

Abbildung 6.7: Streudiagramm für den Vergleich von troposphärischen Ozonsäulen von den drei Retrievaltypen mit den Spektralbereichen UV+IR, UV und IR und den troposphärischen Ozonsäulen der Lidarmessungen. Die eingezeichneten Ausgleichsgeraden mit den dazugehörigen Formeln werden mittels linearer Regression aus den Punkten bestimmt. Die schwarz gestrichelte Linie gibt den idealen Verlauf der Gerade an.

sondenaufstiege des WOUDC Netzwerkes findet in der nördlichen Hemisphäre statt und das SHADOZ Netzwerk besteht per Definition aus tropischen Stationen. Im Zeitraum des Testdatensatzes von TROPOMI können in den Tropen (-20° bis +20°) 60 und in den mittleren nördlichen Breitengraden (+20° bis +60°) 122 zeitlich und räumlich passende Ozonsondenprofile gefunden werden. Außerhalb dieser Breitengrade ist die Anzahl an passenden Profilen deutlich geringer: hohe nördliche Breiten (+60° bis +90°) 7 Profile, mittlere südliche Breiten (-20° bis -60°) 7 Profile und hohe südliche Breiten (-60° bis -90°) 9 Profile. Die folgende Validation wird sich deswegen auf die mittleren nördlichen Breiten und die Tropen fokussieren. Im Anhang der Arbeit finden sich zusätzlich noch die entsprechenden Abbildungen für alle Breitengrade (Abb. A6 und A7).

Die Validation der Ozonprofile in den Tropen und mittleren nördlichen Breiten ist in Abb. 6.8 dargestellt. Es wird das gemittelte Ozonprofil (ganz links) für das UV+IR, UV und IR TOPAS-Retrieval (schwarz durchgezogen, bzw. gestrichelt und gepunktet), für das a priori Ozonprofil (grau) und für die Ozonsonden (grün) gezeigt. Das mittlere Ozonprofil in den Tropen weist das typische höher gelegene Ozonmaximum in der Stratosphäre bei 26 km und die ebenfalls hoch reichende Tropopause bzw. Ozonopause bei etwa 17 km auf. Generell sind die Ozonwerte in der tropischen Troposphäre geringer als in den nördlichen Breiten. Dieser Teil der Abbildung und die nächste Spalte “Differenz zu Sonde” zeigt, dass in der Stratosphäre das a priori Ozonprofil zu große Ozonkonzentrationen aufweist.

In der tropischen Stratosphäre zwischen 20 – 30 km zeigt das gemittelte Differenzprofil zwischen dem UV Retrieval und den Ozonsonden eine sehr gute Übereinstimmung mit maximalen Abweichungen von ±5%. Das kombinierte Retrieval weist etwas größere Differenzen im Bereich von ±10% auf und das IR Retrieval zeigt einen positiven Bias von über +10%. In der tropischen Troposphäre zwischen 0 – 15 km wird das beste Ergebnis vom IR Retrieval erzielt. Die Differenz zu den Ozonsonden beträgt hier nicht mehr als ±10%. Das UV Retrieval zeigt in der Troposphäre mit sinkenden Höhen eine leicht positive Tendenz und die Abweichung zu den Ozonsonden beträgt in den bodennahen Schichten bis zu +20%. Das kombinierte Retrieval weist in der Troposphäre im Bereich von 5 km nur geringe Differenzen von weniger als ±10% zu den Ozonsonden auf, aber deutliche Abweichungen von bis zu ±25% im Bereich von 10 – 15 km.

In den nördlichen Breiten lassen sich Parallelen zu den Tropen feststellen. In der Stratosphäre treten beim UV+IR und UV Retrieval nur geringe Abweichungen von weniger als ±10% auf, wohingegen das IR Retrieval einen deutlichen positiven Bias von über 10% zeigt. In der Troposphäre unterhalb von 10 km weisen alle drei Retrievaltypen negative Abweichungen zu den Ozonsonden auf, wobei das kombinierte Retrieval die größte Abweichung zeigt. Zwischen 10 – 15 km weicht das kombinierte Retrieval, genau wie in den Tropen, stark in positive Richtung von den Ozonsonden ab und zeigt Differenzen von über +30%.

Auch das a priori Ozonprofil und die Retrievals aus den einzelnen Spektralbereichen weisen einen positiven Bias auf, welcher aber weniger stark ausgeprägt ist. Wie auch bei der Validation mit den troposphärischen Lidar sind die Vergleiche mit den Ozonsonden und angewendeter AK Matrix (rot) zwar eingezeichnet, aber es soll nicht im Detail darauf eingegangen werden. Der Vergleich mit den AK ist abhängig von der Sensitivität des Retrievals in der entsprechenden Region. Das UV und das IR Retrieval zeigen daher beispielsweise in den nördlichen Breiten unterhalb von 15 km kaum Abweichungen.

Die Standardabweichung der gemittelten Differenzprofile (3. Spalte) zeigt, ähnlich wie in den vorangegangenen Untersuchungen (vgl. Abb. 4.3), wenig Veränderung im Vergleich zu den a priori Informationen. In den Tropen reduziert sich die Streuung der Profile nur im Bereich von 5 – 10 km um 5 – 10%. Die vertikale Auflösung der drei Retrievaltypen ist in der rechten Spalte der Abb. 6.8 angegeben. In den Tropen verbessert die Kombination des UV und IR Spektralbereichs die Auflösung zwischen 10 – 25 km stark. Sie sinkt in der UTLS Region von über 40 km (UV Retrieval) auf unter 20 km (kombiniertes und IR Retrieval). In den nördlichen Breiten fällt die Verbesserung geringer aus, aber beträgt immer noch knapp 10 km.

In der Abb. 6.9 sind die Ozonprofile der nördlichen Breiten in die Jahreszeiten Sommer (Juni, Juli und August - JJA) und Herbst (September, Oktober und November - SON) unterteilt. Damit soll eine eventuelle jahreszeitliche Abhängigkeit untersucht und die große Abweichung zwischen dem kombinierten Retrieval und den Ozonsonden im Bereich 10 – 15 km genauer betrachtet werden. In den Jahreszeiten Winter und Frühjahr, welche im Anhang in Abb. A7 zu finden sind, sind nur wenige Daten verfügbar. Die Ergebnisse vom Winter ähneln jenen vom Herbst. Im Frühjahr ist mit nur sechs vergleichbaren Ozonprofilen keine statistisch belastbare Aussage zu treffen. Für die abgebildeten Jahreszeiten Sommer und Herbst sind jeweils 52 bzw. 50 vergleichbare Ozonprofile vorhanden. Neben den drei TOPAS-Retrievals wird auch das CrIS L2 Ozonprofilprodukt (blau) mit den Sonden verglichen. Die Ozonprofile von CrIS verfügen zwar nur über wenige DOF (siehe Kapitel 4.2), aber anders als das TOPAS-Retrieval wird keine Klimatologie als a priori verwendet, sondern eine Reanalyse von MERRA2 (Wargan et al., 2017). Die oprationellen CrIS-Profile scheinen somit eine feinere Höhenauflösung zu besitzen, was sich aber nicht in den DOF widerspiegelt.

Die gemittelten Ozonprofile (links) unterscheiden sich im Sommer und Herbst nicht sehr stark. Im Sommer ist das Ozonmaximum etwas stärker ausgeprägt und es tritt im Bereich der Tropopause augenscheinlich ein kleiner Peak bei 14 km auf. Die gemittelten Differenzprofile (Mitte) zeigen im Sommer, genau wie in Abb. 6.8, für alle drei TOPAS-Retrievals, das CrIS L2 Produkt und die a priori Information eine große positive Abweichung von 25 – 40% zu den Ozonsonden. In der Stratosphäre oberhalb von 15 km stimmen das kombinierte

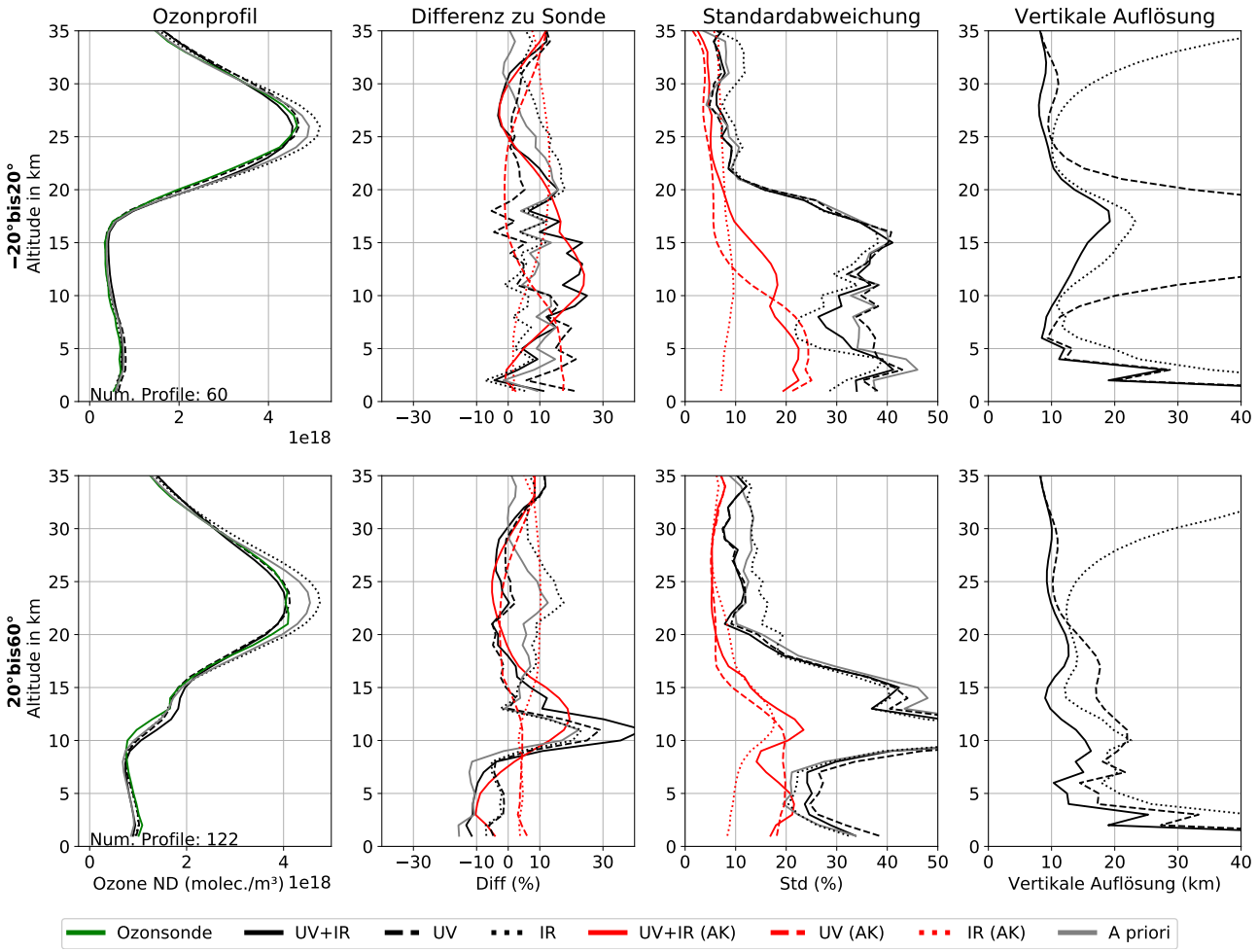

Abbildung 6.8: Vergleich der Ozonprofile von UV+IR, UV und IR TOPAS-Retrieval aus Messungen von TROPOMI und CrIS mit Ozonsonden in den Tropen von -20° bis +20° (oben) und in den mittleren nördlichen Breiten von +20° bis +60° (unten) . Gezeigt werden die gemittelten Ozonprofile (1. Spalte), die gemittelten Differenzprofile im Bezug zu den Ozonsonden (2. Spalte), die Standardabweichung der gemittelten Differenzprofile (3. Spalte) und die gemittelte vertikale Auflösung der drei Retrievaltypen (4. Spalte).

und das UV Retrieval gut mit den Ozonsonden überein, während das IR TOPAS-Retrieval positive Abweichungen von ca. +10% zeigt. Im Herbst sind die positiven Differenzen des IR Retrievals in der Stratosphäre sogar noch stärker ausgeprägt (+20%) und es tritt auch beim UV+IR Retrieval eine positive Abweichung von über +30% auf. Im Herbst sind jedoch im Gegensatz zum Sommer die Abweichungen der anderen TOPAS-Retrievals und des a priori Ozonprofils gering (±10%). Es kann damit festgehalten werden, dass die problematische Abweichung des kombinierten Retrievals im Bereich von 10 – 15 km unabhängig vom a priori auftritt. Außerdem muss festgestellt werden, dass das CrIS L2 Ozonprofilprodukt in der Stratosphäre keine großen Abweichungen aufweist und im Herbst nahe der Tropopause die Abweichungen geringer sind als beim kombinierten TOPAS-Retrieval. Damit ist die Ursache für die genannten Abweichungen sehr wahrscheinlich im TOPAS-Retrieval und nicht im Validationsdatensatz zu suchen.

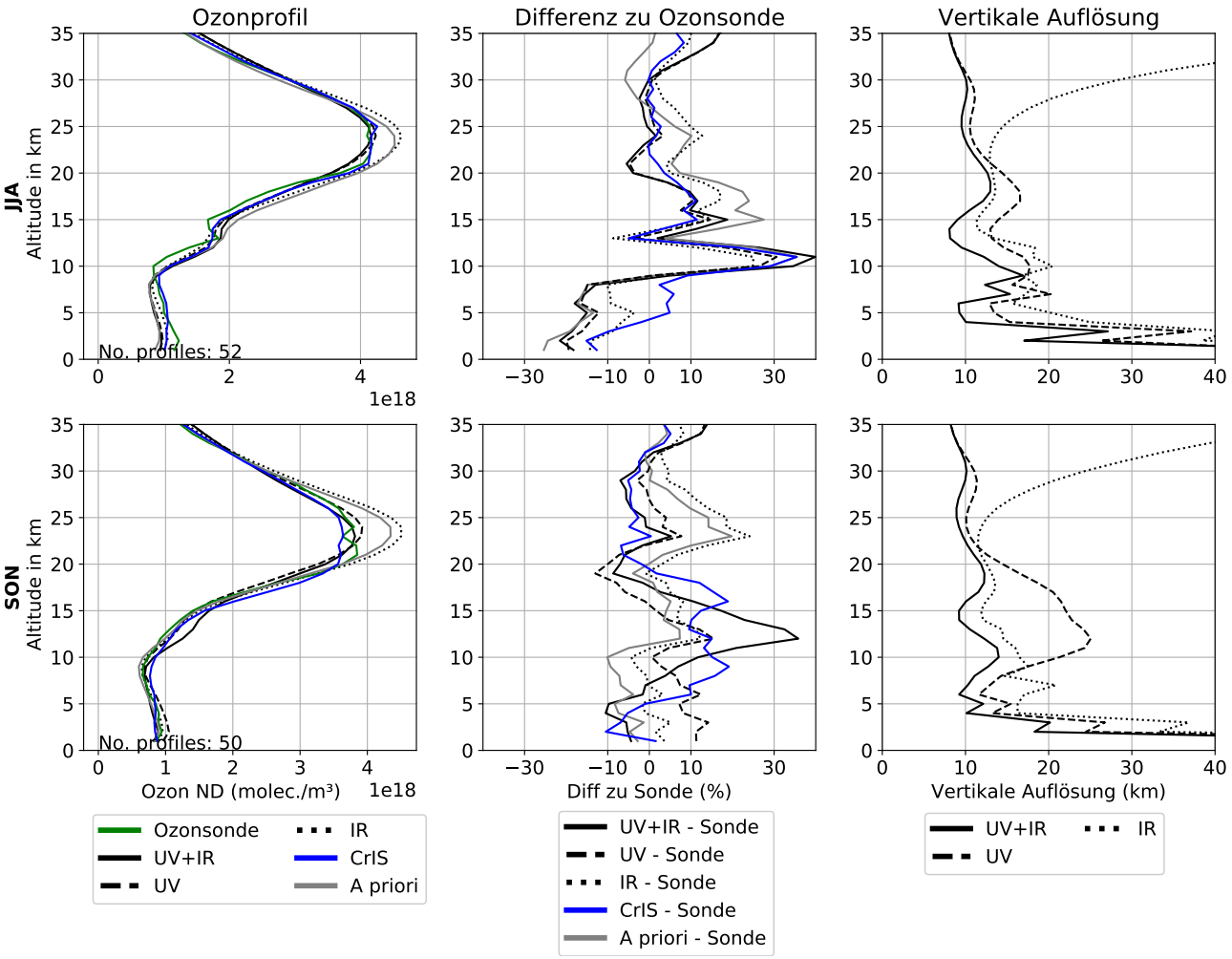

Abbildung 6.9: Vergleich der Validationsdaten der nördlichen Breiten aus Abb. 6.8 unterteilt in die Sommermonate Juni, Juli und August (JJA) und in die Herbstmonate September, Oktober und November (SON). Zusätzlich zu den drei TOPAS-Retrieval wird das passende CrIS L2 Ozonprofilprodukt (blau) mit den Ozonsonden verglichen.

Warum diese Verschlechterung beim Vergleich des kombinierten UV+IR Retrieval mit den Ozonsonden im Höhenbereich von 10 – 15 km auftritt ist noch nicht bekannt. Eine mögliche Ursache ist die große positive Abweichung des IR Retrievals in der Stratosphäre im Bereich des Ozonmaximums. Diese tritt besonders ausgeprägt beim Vergleich mit den Ozonsonden und fast gar nicht beim Vergleich mit den tropospherischen Lidar auf. Das IR Retrieval enthält bei der Validation mit Ozonsonden zu viel Ozon in der Stratosphäre, aber in der Troposphäre, wo das Retrieval besonders sensitiv ist, stimmen die Ozonprofile mit den Sonden gut überein. Bei der Kombination mit den UV Retrieval wird die Stratosphäre vom UV Spektralbereich dominiert und die positive Abweichung in der Stratosphäre verschwindet. Die Abb. 6.3 (A) zeigt, dass die AK Matrix des kombinierten Retrievals bei 15 km (hellgrün) einen großen negativen Beitrag von 25 km aufweist. Dies könnte bedeuten, dass beim kombinierten Retrieval die “fehlende” Ozonkonzentration des IR Retrievals bei 25 km durch die Verknüpfung mit der Höhenregion von 10 – 15 km ausgeglichen wird. Dieser Er-

klärung folgend würde sich das kombinierte Retrieval in der Troposphäre verbessern, wenn das IR Retrieval die Ozonkonzentration in der Stratosphäre besser einschätzen könnte. Allerdings ist auch die Ursache für die Problematik des IR Retrievals in der Stratosphäre noch unbekannt.

Eine weitere mögliche Ursache für die schlechte Übereinstimmung des UV+IR Retrievals mit den Ozonsonden zwischen 10 – 15 km könnte die fehlende Genauigkeit der Sonden in diesem Höhenbereich sein. Für die Tropen und das SHADOZ Netzwerk hat Witte et al. (2018) gezeigt, dass die Unsicherheit der Ozonsonden unterhalb der Tropopause bis zu 15 – 20% betragen kann und damit im Bereich der beobachteten Abweichungen liegt. Zusätzlich werden auch für die Ozonsonden in allen Breitengraden weitere notwendige Korrekturmaßnahmen im Bereich der UTLS Region von der wissenschaftlichen Community diskutiert. Ob aber diese zusätzlichen Korrekturen die Abweichungen von über +30% in den nördlichen Breiten erklären, darf bezweifelt werden.

Nachdem die vertikal aufgelösten Ozonprofile untersucht und mit Ozonsonden verglichen wurden sollen die troposphärischen Ozongesamtsäulen (TOC) betrachtet werden. Dazu werden, wie bei den troposphärischen Lidar, die Ozonkonzentrationen des Profils vom untersten Level des Retrievals bis zur Tropopause integriert. In der Abb. 6.10 werden wie in Abb. 6.6 für die troposphärischen Lidar die TOCs der drei TOPAS-Retrievals und des a priori Ozonprofils mit den TOCs der Ozonsonden verglichen. Dazu werden links Box-Whisker-Plots zur Übersicht und rechts die Differenzen auf einer Zeitachse mit Mittelwert und Standardabweichung in der Legende gezeigt.

In den Tropen stimmen die TOCs des IR Retrievals am besten mit den Ozonsonden überein. Sowohl der Mittelwert als auch die Standardabweichung sind mit Werten von $+1,28 \pm 3,20$ DU am kleinsten. Die beiden anderen TOPAS-Retrievals und die a priori Ozonprofile zeigen eine größere Differenz im Bereich von +3,0 bis +3,8 DU mit einer größeren Streuung. Das kombinierte Retrieval weist im Vergleich mit dem UV Retrieval und dem a priori eine etwas kleinere Standardabweichung auf. Eine zeitliche Abhängigkeit ist bei den Differenzen zu den Ozonsonden in den Tropen nicht festzustellen. In den nördlichen Breitengraden stimmen die mittleren TOC-Werte des kombinierten Retrievals, des IR Retrievals und der a priori Ozonprofile sehr gut mit den Ozonsonden überein und überschreiten den Wert von ±1 DU nicht. Nur das UV Retrieval besitzt einen leichten positiven Bias von ca. +2 DU. Auch bei der Streuung weist das UV Retrieval mit ±7.29 DU den größten Wert auf, während die anderen Retrieval und das a priori zwischen $\pm 5,0$ und ±5.8 DU liegen. In den nördlichen Breiten ist im Gegensatz zu den Tropen eine gewisse Abhängigkeit von der Zeit zu erkennen. Während der Winter- und Frühjahrsmonate zeigen die TOCs eine eher positive Abweichung zu den Ozonsonden. Genauere Untersuchungen sind aber erst in der Zukunft mit einem größeren Datensatz möglich.

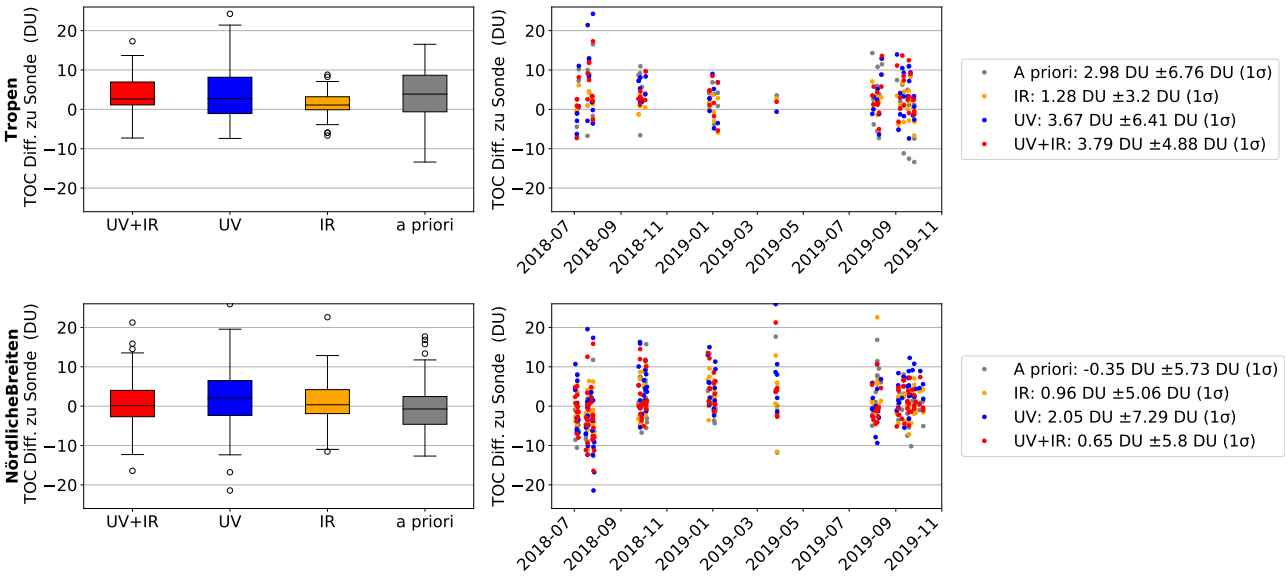

Abbildung 6.10: Troposphärische Ozonsäule der drei TOPAS-Retrieval aus Messungen von TROPOMI und CriS und des a priori Ozonprofiles verglichen mit den TOC der Ozonsonden in den Tropen und nördlichen Breitengraden. Links: Box-Whisker-Plot der TOC Differenzen. Rechts: Zeitliche Darstellung der TOC-Differenzen der linken Seite. Die Details der Abbildung entsprechen Abb. 6.6.

Schließlich werden die TOC der TOPAS-Retrieval und der a priori Ozonprofile mit den TOC der Ozonsonden in Form von Streudiagrammen verglichen und hinsichtlich ihrer Korrelation untersucht. Die Abb. 6.11 zeigt die Streudiagramme der TOC für tropische Ozonsonden und TROPOMI-/CrIS-Pixel (links) und für die Pixel der nördlichen Breitengrade (rechts). Die Details der Abbildung entsprechen den Streudiagrammen für die troposphärischen Lidar (Abb. 6.7). In den Tropen wird durch das Streudiagramm deutlich, dass die a priori Informationen über keine hohe Korrelation (R-Wert von 0,55) zu den Ozonsonden verfügen und größere Ozonsäulenwerte unterschätzt werden. Die beste Korrelation von 0,92 wird bei den TOC des IR Retrievals erreicht. Die Punkte liegen mit nur einer sehr geringen Streuung um eine Ausgleichsgerade, welche sehr nahe der idealen Geraden (schwarz gestichelt) verläuft. Auch das kombinierte UV+IR Retrieval kann in den Tropen eine gute Korrelation von 0,88 erzielen, wenn auch die Punkte weiter gestreut sind als beim IR Retrieval. Die Korrelation des UV Retrievals verbessert sich im Gegensatz zu den a priori Ozonprofilen nur wenig und auch die Streuung der Punkte ist am größten. In den nördlichen Breitengraden ist das Streudiagramm weniger differenziert als in den Tropen und sowohl die Ausgleichsgeraden als auch die Streuung der Punkte ist für alle Retrievaltypen und das a priori Profil ähnlich. Die Korrelation ist erneut beim IR Retrieval am besten, während das UV Retrieval die geringste Korrelation zu den Ozonsonden zeigt.

Zusammenfassend kann aus der Validation mit den Ozonsonden festgehalten werden, dass bei den Ozonprofilen das UV+IR und das UV Retrieval in der Stratosphäre und das IR

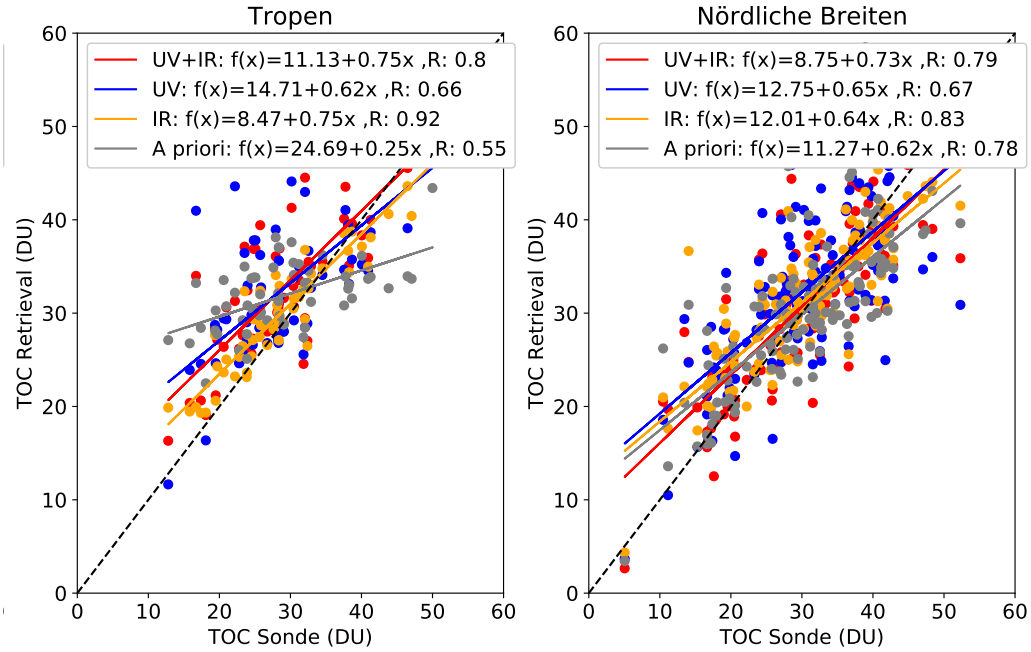

Abbildung 6.11: Streudiagramm für den Vergleich von troposphärischen Ozonsäulen von den drei Retrievaltypen mit den Spektralbereichen UV+IR, UV und IR und den troposphärischen Ozonsäulen der Ozonsonden in den Tropen und nördlichen Breitengraden. Die Details der Abbildung entsprechen Abb. 6.7.

Retrieval in der Troposphäre die besten Ergebnisse erzielen. In der UTLS Region kommt es im Bereich von 10 – 15 km zu einem großen positiven Bias von +20 bis +40% beim kombinierten Retrieval. Die Ursache kann eine Verschiebung von Ozoninformationen ausgehend vom IR Retrieval aus der Stratosphäre in die Troposphäre sein. Das IR Retrieval zeigt im Bereich des Ozonmaximums in der Stratosphäre Abweichungen von +10 bis +20% und die AK Matrix offenbart, dass im kombinierten Retrieval die Höhenbereiche von 25 km und 10 – 15 km miteinander verbunden sind. Wenn die Profilinformationen nicht berücksichtigt werden, sondern die Ozonsäule in der Troposphäre betrachtet wird, scheinen sich die großen positiven Abweichungen beim kombinierten Retrieval auszugleichen. Wie bei den Ozonprofilen weisen auch die TOC des IR Retrievals die beste Übereinstimmung mit den Ozonsonden auf, aber das kombinierte Retrieval verbessert die Ozonsäule in der Troposphäre im Vergleich zum UV Retrieval und reduziert auch die Streuung der Ergebnisse.

6.3.3 Vergleich mit MLS

Im letzten Teil der Validation sollen die abgeleiteten Ozonprofile des kombinierten UV+IR und des UV Retrievals mit Ozonprofilen von MLS verglichen werden. Dazu wurden alle TROPOMI- und CrIS-Pixel eines Tages ausgewählt für welche sich zeitlich und räumlich passende MLS Messungen finden lassen und die Ozonprofile mit den beiden TOPAS-Retrievals bestimmt. Insgesamt können über 1400 TROPOMI- und CrIS-Pixel mit passen-

den MLS Messungen an einem Tag gefunden werden. Diese Auswertung eines Tages, des 01.10.2018, lässt zwar noch keine gesicherten Aussagen über eine veränderte Qualität des Retrievals zu, aber sie kann erste Hinweise liefern und bietet einen Ansatzpunkt für zukünftige Analysen.

Bevor die Ergebnisse des UV+IR und des UV Retrievals mit Ozonprofilen von MLS verglichen werden, soll die vertikale Auflösung der gemittelten Profile entlang der Breitengrade von −90° bis +90° untersucht werden. In der Abb. 6.12 sind die auf 1° gemittelten vertikalen Auflösungen der Ozonprofile des kombinierten Retrievals (oben) und des UV Retrievals (unten) eines Tages dargestellt. Wie bereits in den vorangegangenen Untersuchungen festgestellt werden konnte, ist die vertikale Auflösung in der Stratosphäre mit bis zu 7 km besser als in der Troposphäre. Im Vergleich der beiden Retrievaltypen wird deutlich in welchen Höhen und wie sehr die Kombination mit dem IR Spektralbereich das UV Ozonprofilretrieval hinsichtlich des Informationsgehalts verbessern kann. Die größte Verbesserung ist unterhalb von 20 km festzustellen. In den Tropen und Subtropen (−30° bis +30°) verbessert sich die Auflösung besonders stark zwischen 10 – 20 km. Wenn nur der UV Spektralbereich verwendet wird, sind aus diesem Höhenbereich kaum Ozoninformationen vorhanden und die vertikale Auflösung beträgt über 28 km (rot). Mit dem kombinierten Retrieval sinkt die Auflösung auf unter 20 km und es können, zusammen mit der höher aufgelösten Troposphäre unterhalb von 10 km, Profilinformationen abgeleitet werden. In den höheren nördlichen und südlichen Breitengraden (südlich von −30° und nördlich von +30°) treten Verbesserungen auch unterhalb von 10 km auf. So können beispielsweise zwischen +40° und +60° Ozonprofile mit einer vertikalen Auflösung von fast durchgehend 10 km zwischen 3 – 55 km bestimmt werden. Im Höhenbereich von 20 – 30 km ist über alle Breitengrade hinweg ebenfalls eine, wenn auch schwach ausgeprägte, Verbesserung der Auflösung von etwa 2 km (eine Farbstufe) zu erkennen. Oberhalb von 30 km ist die vertikale Auflösung von beiden Retrievaltypen identisch.

Im Gegensatz zur den troposphärischen Lidar und den Ozonsonden sind die Ozonprofile von MLS nicht in der Troposphäre verfügbar sondern reichen nur maximal 11 km, wobei schon unterhalb von 18 km die Genauigkeit der Messung deutlich abnimmt. Da sich oberhalb von 30 km die beiden TOPAS-Retrievaltypen nicht unterscheiden, werden für den Vergleich mit den MLS Ozonprofilen nur die Höhen zwischen 14 – 30 km berücksichtigt. In der Abb. 6.13 (A) und (B) sind die gemittelten relativen Differenzen der Ozonprofile innerhalb von 1° Breitengrad zwischen dem kombinierten Retrieval bzw. dem UV Retrieval und den MLS Ozonprofilen dargestellt. Die mittleren relativen Differenzen zwischen den a priori Ozonprofilen und MLS werden im Teil (C) gezeigt. Hier sind große positive Werte unterhalb von 20 km sowie ein mit der Höhe oszillierendes Band positiver Abweichungen zwischen 20 –30 km auffällig. In den Ergebnissen beider TOPAS-Retrievals ist das oszil-

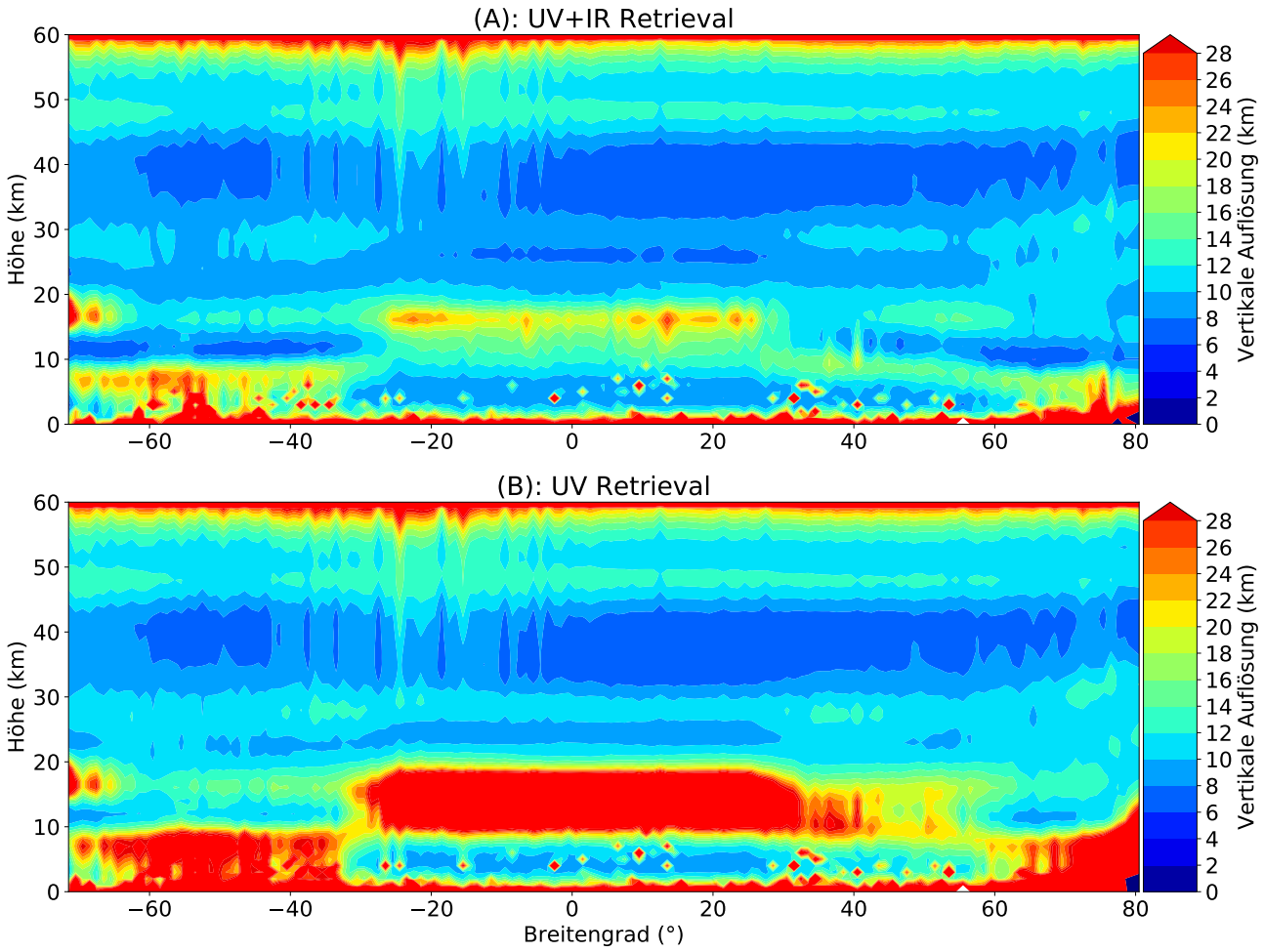

Abbildung 6.12: Vertikale Auflösung entlang eines Querschnitts gemittelter Breitengrade (1° gebinnt) für Ozonprofile eines Tages (01.10.2018). Es wurden nur die Pixel mit passenden MLS Ozonprofilen ausgewertet (1400 Ozonprofile). Oben: Vertikale Auflösung des kombinierten TOPAS-Retrieval aus dem UV und IR Spektral Bereich. Unten: Vertikale Auflösung des UV Ozonprofilretrieval.

lierende Band weitgehend verschwunden, wohingegen die positiven Abweichungen in der UTLS Region noch vorhanden sind. Beim UV Retrieval sind nun negative Abweichungen in der Stratosphäre dominanter. Wird das UV+IR Retrieval betrachtetet, treten besonders zwischen −40° und −20° und zwischen +20° und +40° weniger positive und negative Abweichungen auf.

Eine übersichtlichere Analyse der Verbesserungen und Verschlechterungen des kombinierten TOPAS-Retrievals im Bezug zum UV Retrieval findet sich im Teil (D) und (E) der Abb. 6.13. Es sind die Differenzen zwischen Abbildungsteil (A) und (B) dargestellt, wobei als Verbesserung alle Werte von $|(\mathrm{UV}-\mathrm{MLS})/\mathrm{MLS}|-|(\mathrm{UV+IR}-\mathrm{MLS})/\mathrm{MLS}| > 0$ betrachtet werden. Alle negativen Werte müssen als Verschlechterung angesehen werden. Der Übersicht halber wurden alle Verbesserungen und Verschlechterungen <= ±2% weiß maskiert. In der Südhemisphäre gibt es südlich von −30° keine markanten Veränderungen. Im Teil (D) treten die Verbesserungen im Bereich der südlichen Hemisphäre von −30° bis −15° und in der

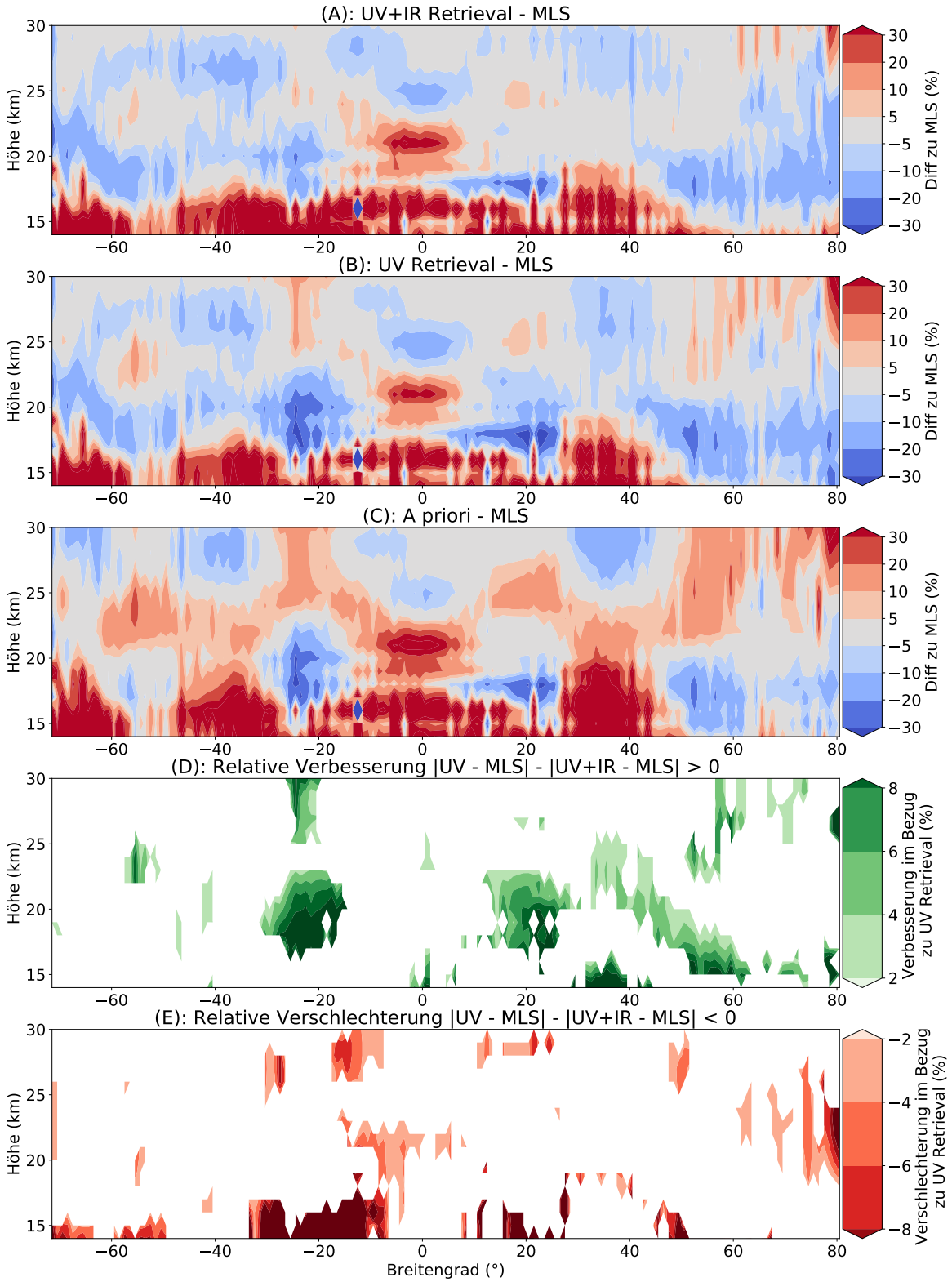

Abbildung 6.13: (A) bis (C): Querschnitt der gemittelten Differenzen zwischen dem UV+IR Retrieval, dem UV Retrieval und den a priori Ozonprofilen und Ozonprofilen von MLS. Ausgewertet werden die TROPOMI- und CrIS-Pixel mit verfügbaren räumlich und zeitlich passenden MLS Messungen am 01.10.2018. (D) und (E): Verbesserungen und Verschlechterungen des kombinierten TOPAS-Retrieval im Bezug zum UV Retrieval. Es werden die Differenzen zwischen den relativen Abweichungen (A) und (B) gezeigt, wobei zur besseren Übersicht alle Änderungen kleiner als ±2% weiß maskiert wurden.

Nordhemisphäre von 15° bis 60° deutlich hervor. In den Tropen gibt es keine Verbesserungen, sondern es treten, wie im Teil (E) zu erkennen, Verschlechterungen bei 20 km zwischen −20° und 0° auf. Des Weiteren treten Verschlechterungen in den untersten betrachteten Höhen auf, wobei die Aussagen hier nur unter Vorbehalt getroffen werden können, da MLS in diesen Höhen an Genauigkeit verliert.

Insgesamt können aus dem Vergleich der beiden Ozonprofilretrieval mit Ozonprofilen von MLS an diesem Tag sowohl einige verbesserte Aspekte aber auch einige wenige negative Veränderungen festgestellt werden. Die vertikale Auflösung des kombinierten Retrievals verbessert sich im Gegensatz zum UV Retrieval insbesondere unterhalb von 20 km. Der Vergleich mit den Ozonprofilen von MLS zeigt, dass es in den mittleren Breitengraden der nördlichen und südlichen Hemisphäre einige Verbesserungen bei der Verwendung beider Spektralbereiche gibt. In den Tropen und in den Höhen unterhalb von 18 km scheint das UV Retrieval besser mit MLS übereinzustimmen.

6.4 Fazit zum kombinierten UV+IR Retrieval

Aus Messungen im UV und IR Spektralbereich von den Instrumenten TROPOMI und CrIS konnte ein kombiniertes Ozonprofilretrieval erstellt werden und die Eigenschaften und das Potential dieses Ansatzes wurden im Kapitel 6 dargestellt und beschrieben. Genau wie das UV Retrieval aus TROPOMI-Messungen aus Kapitel 5 beruht auch das kombinierte Retrieval auf dem TOPAS-Algorithmus. Die Methodik der Tikhonov Regularisierung erlaubt auf recht unkomplizierte Weise die beiden Spektralbereiche UV und IR für die Erstellung von Ozonprofilen zu nutzen und sie ist im Kapitel 6.1 erläutert. Der Hauptunterschied des kombinierten UV+IR Retrievals im Gegensatz zum optimierten UV Retrieval ist das Ersetzen der SNR-Werte der Instrumente durch Fitresiduen in der Pre-Prozessierung und die Einführung eines höhenabhängigen Tikhonovparameters 1. Ordnung.

Das Ziel des kombinierten Retrievals aus UV und IR Messungen ist die Verbesserung des Ozoninformationsgehalt in der Troposphäre im Vergleich zum UV Retrieval. Es sollen sowohl in der Stratosphäre als auch in der Troposphäre verlässliche Ozonprofile erstellt werden. Für die Charakterisierung und für die Einschätzung der Qualität des kombinierten Retrievals wurde es mit dem UV Retrieval und dem IR Retrieval mit gleichen Einstellungen verglichen. Die Auswertung der AK Matrix und der vertikalen Auflösung zeigt eine Steigerung des Ozoninformationsgehalt und einen Anstieg der DOF in der gesamten Atmosphäre um 1 DOF, von ca. 5,1 DOF beim UV Retrieval auf 6,0 DOF beim UV+IR Retrieval. Durch die höhere vertikale Auflösung des IR Retrievals in der Troposphäre verbessert sich auch das kombinierte Retrieval. Im Vergleich mit den vorangegangenen Studien mit Kombinationen von Instrumenten wie TES oder IASI (Fu et al., 2013; Cuesta et al., 2013) kann zwar eine

vergleichbare Anzahl von DOF in der gesamten Atmosphäre gefunden werden, aber der Einfluss des IR Spektrums von CrIS ist geringer (DOF TES: 4,3; DOF IASI: 3,3, DOF CrIS: 2,5). Es kann davon ausgegangen werden, dass die geringere spektrale Auflösung von CrIS der Grund dafür ist. Das IR Retrieval aus Messungen von CrIS erreicht in dem gezeigten Beispiel ca. 2,5 DOF und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie das operationelle L2 CrIS Ozonprofilprodukt (Barnet, 2019b). Oberhalb von 30 km ist das IR Retrieval nicht mehr sensitiv gegenüber Ozon.

Für die Validation der Ozonprofile des kombinierten Retrievals werden die Ergebnisse mit Ozonprofilen von troposphärischen Lidar, von Ozonsonden und mit MLS Ozonprofilen verglichen. Die troposphärischen Lidar zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem UV+IR Retrieval von ±10% unterhalb von 10 km. Die Ozonprofile und die TOC verbessern sich im Vergleich zu den beiden Retrieval aus nur einem Spektralbereich. An der Station von Table Mountain, wo auch die meisten Ozonprofile für die Validation verfügbar sind, zeigt sich die deutlichste Verbesserung. Die TOC des UV Retrievals weichen um ca. $+6 \pm 5$ DU beim UV Retrieval ab und nur um ca. $+1 \pm 3,5$ DU beim UV+IR Retrieval.

Die Ergebnisse der Validation mit den Ozonsonden sind nicht so eindeutig, wie jene der troposphärischen Lidar. Zwar stimmen auch hier die Ozonprofile des kombinierten Ozonprofilretrievals bis in eine Höhe von 10 km recht gut mit den Ozonsonden überein, aber in dem Höhenbereich von 10 – 15 km tritt ein größerer positiver Bias von bis zu 40% unabhängig von den a priori Informationen auf. Dieser Bias kann weder beim alleinigen UV Retrieval noch beim IR Retrival beobachtet werden. Die Ursache dieses Bias ist noch nicht geklärt. Neben der ebenfalls gesteigerten Unsicherheit der Ozonsonden in diesem Höhenbereich kann als Ursache auch vermutet werden, dass eine Kopplung von den Höhen 25 km und 10 – 15 km und ein positiver Bias beim IR Retrieval in der Höhe von 25 km zu einer Verschiebung von Ozoninformationen im kombinierten Retrieval führt. Auch bei anderen Ozonprofilenretrieval der Instrumente TES und IASI wurden positive Bias im Bereich zwischen 10 – 25 km beobachtet (Worden et al., 2007b; Nassar et al., 2008; Verstraeten et al., 2013; Dufour et al., 2012; Boynard et al., 2016). Die Ursache ist auch hier, wie im Kapitel 3.1 beschrieben, nicht bekannt, aber für eine weitere Verbesserung der Ozonprofile aus IR Spektren sollte in diese Richtung weiter geforscht werden. Bei den TOC zeigt sich hingegen eine Verbesserung des UV+IR Retrievals gegenüber des UV Retrievals. Die gemittelten Werte stimmen besser mit den TOCs der Ozonsonden überein und die Streuung der Werte ist geringer.

Im Ausblick auf zukünftig mögliche umfangreichere Auswertungen wurden für einen Tag im Oktober 2018 alle verfügbaren TROPOMI- und CrIS-Pixel mit räumlich und zeitlich passenden MLS Ozonprofilen ausgewertet und mit den Ozonprofilen von MLS verglichen. Es kann gezeigt werden, dass sich die vertikale Auflösung im Mittel über alle Breitengra-

de hinweg bis in eine Höhe von 30 km verbessert. Die Ergebnisse der Ozonprofile zeigen in der unteren Stratosphäre zwischen 18 – 30 km, wo MLS besonders genaue Ozonprofile liefern kann, dass sich das kombinierte Ozonprofilretrieval im Vergleich zum UV Retrieval in Bereichen der Tropen und Subtropen beider Hemisphären (±15° bis ±30°) und der nördlichen Breitengrade zwischen +30° und +60° verbessern kann. Allerdings treten in einigen Gebieten in den Tropen und allgemein in den Höhen unterhalb von 18 km einige Verschlechterungen auf.

Insgesamt kann belegt werden, dass die Kombination des UV und IR Spektralbereich von den Instrumenten TROPOMI und CrIS mit einem erhöhten Informationsgehalt der Ozonprofile in der Troposphäre einhergeht. Allerdings fällt dieser nicht sehr groß aus und ist geringer als in vorangegangenen Untersuchungen mit TES oder IASI. Eine qualitative Verbesserung der Ozonprofile in der Troposphäre und unteren Stratosphäre könnte in einer Validation mit troposphärischen Lidar und bedingt auch mit Ozonsonden festgestellt werden. Weitere umfangreichere Untersuchungen sind hinsichtlich des beobachteten Bias zwischen 10 – 15 km beim kombinierten Retrieval und hinsichtlich des positiven Bias in der Höhe des Ozonmaximums beim IR Retrieval notwendig.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der hier vorliegenden Arbeit wurden die Erstellung und die Ergebnisse von Ozonprofilretrieval im UV und IR Spektralbereich aus satellitengestützten Nadirmessungen erfolgreich umgesetzt und umfangreich untersucht. Der neu geschaffene TOPAS-Algorithmus ermöglicht es sowohl die UV und IR Messungen von TROPOMI/S5P und CrIS/Soumi NPP einzeln als auch in kombinierter Form auszuwerten. Die abgeleiteten Ozonprofile wurden hinsichtlich ihres Informationsgehalts untersucht und ihrer Richtigkeit und Genauigkeit mit Vergleichsmessungen validiert.

Die neuen Erkenntnisse und Fortschritte auf dem Gebiet der Ozonprofilretrieval aus Nadirmessungen dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- **Die Neuentwicklung des TOPAS-Ozonprofilretrievals für das UV und IR Spektrum.** Das neu entwickelte TOPAS-Retrieval zur Bestimmung von Ozonprofilen aus UV und IR Nadirmessungen enthält eine neue Methode zur Anwendung der Re-Kalibrierung von Satellitenmessungen. Für das Instrument TROPOMI konnte gezeigt werden, dass sich die notwendige Re-Kalibrierung des UV Spektrums mittels Anfitten des Korrekturspektrums innerhalb des Retrievals verbessert. Zusätzlich kann die Rechenzeit des Retrievals halbiert werden, indem die maximale Höhe des Retrievals auf 60 km reduziert wird und die dabei vernachlässigte Rayleigh-Streuung im Korrekturspektrum der Re-Kalibrierung berücksichtigt wird.

- **Die erstmalige Auswertung der Ozonprofile aus den Messungen von TROPOMI in den Kanälen UV1 und UV2 in dem Wellenlängebereich 270 – 329 nm (Mettig et al., 2021)**. Mit einer Sensitivitätsstudie wurde der Informationsgehalt des Ozonprofilretrivals untersucht und es konnte die gute Genauigkeit und vertikale Auflösung in der Stratosphäre gezeigt werden. In der Troposphäre hingegen ist der Informationsgehalt stark limitert. Die Ergebnisse der Profilauswertung der TROPOMI-Messung wurden mit Ozonsonden, bodengestützten stratosphärischen Lidarmessungen und Ozonprofilen von MLS/Aura und OMPS-LP/Soumi-NPP validiert. In der Stratosphäre können Ozonprofile mit einer vertikalen Auflösung von 6 – 10 km und einer Genauigkeit von ±5% bestimmt werden. In der Troposphäre stimmen die Ozonprofile zwar innerhalb von ±10% mit den Ozonsonden überein, aber die vertikale Auflösung ist stark reduziert und die Ergebnisse sind von den a priori Informationen abhängig.

- **Die Kombination der Nadirmessung im UV Spektrum von TROPOMI und im IR Spektrum von CrIS in einem Ozonprofilretrieval Mettig et al. (2022)**. Die spektralen Messungen von CrIS im Bereich von 9350 – 9900 nm werden dabei erstmals für ein kombiniertes Ozonprofilretrieval verwendet. Die Untersuchung des kombinierten Retrievals zeigt einen gesteigerten Informationsgehalt in der unteren Stratosphäre und in der Troposphäre um ca. 1 DOF (“*degree of freedom of signal*”) im Vergleich zum UV

Retrieval. Die Validation der Ergebnisse mit Ozonsonden und bodengestützten troposphärischen Lidarnmessungen zeigt eine Verbesserung der Qualität der troposphärischen Gesamtsäule. Die mittleren Abweichungen und die Streuung der Ergebnisse nehmen ab. Die troposphärischen Ozonprofile zeigen zwar eine verbesserte vertikale Auflösung, aber auch eine systematische Abweichung im Höhenbereich um 15 km deren Ursache noch weiter erforscht werden muss.

Die Auswertung und Untersuchung von Ozonsäulen und Ozonprofilen in der Stratopshäre und Troposphäre gehört zu den Aufgaben und Zielen des Umweltmonitoring in der Atmosphäre. Unsere schützende Ozonschicht in der Stratosphäre soll bewahrt und erhalten bleiben und eine möglichst saubere Luftqualität soll erreicht werden. Dafür wurden und werden gesellschaftliche Vereinbarungen und Regeln wie das Montreal Protokoll (UNE, 1987) oder der "*Green Deal*" der Europäischen Union (Eur, 11.12.2019) erlassen. Die für die Überprüfung und Umsetzung benötigten Ozondaten können satellitengestützte Nadirmessungen im UV und IR Spektrum liefern.

Diese Arbeit konnte zeigen, dass die stratosphärischen Ozonprofile von TROPOMI in sehr guter Qualität bestimmt werden können. Mit der vertikalen Auflösung von bis zu 6 km können die meisten stratosphärische Merkmale von Ozon dargestellt werden und die Genauigkeit von ±5% entspricht den Anforderungen (H. Kelder et al., 2006). Diese Ergebnisse decken sich mit den Aussagen der für simulierte TROPOMI-Messungen durchgeführten Sensitivitätsstudie. Dies bedeutet, dass für Ozonprofile aus TROPOMI-Messungen, nach der erfolgreichen Re-Kalibrierung, die optimal möglichen Ergebnisse weitgehend erreicht sind. Abgesehen von der Schwierigkeit und den Verzögerungen bei der Kalibrierung der UV Kanäle (Ludewig et al., 2020) kann daher das Instrument TROPOMI als geeignet und erfolgreich bei der Auswertung von stratosphärischen Ozonprofilen bezeichnet werden. In zukünftigen Untersuchungen sollte mit einer dann vorhandenen größeren Datenmenge die zeitliche Stabilität der TROPOMI-Messungen und der Ozonprofile untersucht werden. Es können Zeitreihen mit anderen gegenwärtigen Nadir- und Limb-Instrumenten wie OMI, OMPS oder MLS gebildet werden. Auch wenn dabei die geringere vertikale Auflösung beachtet werden muss, kann eine zukünftige lückenlose Fortführung so gewährleistet werden. Damit kann der Auftrag von TROPOMI, eine kontinuierliche Beobachtungsreihe zu garantieren, als erfolgreich angesehen werden.

Bei der Auswertung der troposphärischen Ozonprofile zeigt das UV Nadirretrieval die Grenzen der Machbarkeit. Die vertikale Auflösung in der Troposphäre ist nicht ausreichend, um ein angemessen hoch aufgelöstes Ozonprofil zu erreichen und die erstellten Ozonprofile bleiben abhängig von den a priori Informationen. Der Informationsgehalt in der Troposphäre ist aber ausreichend für die Bestimmung einer troposphärischen Gesamtozonsäule. Die zukünftige Auswertung von troposphärischem Ozon aus Nadirmesungen

im UV Bereich kann sich auf die Ozonsäule in der Troposphäre konzentrieren. Auch hier kann TROPOMI einen wertvollen Beitrag für das Monitoring liefern. Neben räumlich und zeitlich begrenzten Ozonsonden- und Lidarmessungen bietet TROPOMI räumlich und zeitlich hoch aufgelöste Daten. Obgleich die Ozoninformationen aus Nadirmessungen begrenzt sind, sind sie doch die einzige Möglichkeit mit satellitenbasierten Instrumenten die Troposphäre zu untersuchen, da sowohl Limbmessungen als auch Okkultation der Atmosphäre auf Grund der Beobachtungsgeometrie nicht die Troposphäre erfassen kann.

Eine Verbesserung der troposphärischen Ozoninformation kann mit der Kombination von UV und IR Nadirmessungen erreicht werden. Das Potential der Ozonprofile aus IR Messungen ist groß, da sich die Ozoninformation auf die Troposphäre und untere Stratosphäre bis 30 km konzentriert. Leider hat sich in unseren Untersuchungen gezeigt, dass das Instrument CrIS nicht an die Ergebnisse vorangegangener Instrumente wie z.B. TES/Aura heranreicht (Worden et al., 2007a; Cuesta et al., 2013; Fu et al., 2013). Wahrscheinlich wegen der schlechteren spektralen Auflösung ist der Informationsgehalt und die vertikale Auflösung der Ozonprofile geringer. Trotzdem erhöht sich die Qualität der troposphärischen Ozonmessung im kombinierten UV+IR Retrieval. In der Troposphäre kann mit der Kombination beider Spektralbereiche ein Informationsgehalt von 1,5 bis 2 Freiheitsgraden erreicht werden. Die Genauigkeit der bestimmbaren Ozonsäule nimmt im Vergleich zum UV Retrieval zu. Bei der Ableitung der Ozonprofile besteht noch Bedarf nach weiteren Untersuchungen, da eine größere positive systematische Abweichung in der Höhe von 15 km festgestellt wurde. Ob an dieser Stelle weitere spektroskopische Analysen der Linienparameter von Ozon notwendig sind (Boynard et al., 2016; Dufour et al., 2012), oder ob es noch Verbesserungen im IR Ozonprofilretrieval bedarf, gilt es in der Zukunft zu erforschen. Obgleich die bisherige Methode der Tikhonov Regularisierung gut für die Kombination von UV und IR Spektrum funktioniert, könnten auch noch weitere Methoden getestet werden. Möglich wäre es beispielsweise auch in einem ersten Schritt den Ozongehalt in der Stratosphäre aus UV Messungen zu bestimmen und in einem zweiten Schritt das stratosphärische Profil zu fixieren und ein troposphärisches IR Ozonprofielretrieval durchzuführen.

Mit einem spektral höher aufgelösten IR Instrument könnten noch signifikante Verbesserungen erreicht werden, wie vorangegangene Auswertungen von z.Bsp. TES oder IASI demonstriert haben. Da TES und TROPOMI keine zeitliche Überschneidung besitzen und IASI und TROPOMI aufgrund der weit auseinander liegenden Orbits für eine Kombination ungeeignet sind, wären spektral hoch aufgelöste UV und IR Instrumente auf einer gemeinsamen Plattform zukünftig ideal. Ab 2024 wird dies mit der zweiten Generation der Metop Serie (EUMETSAT, 2022) realisiert. 2024, 2031 und 2038 sind Satelliten mit dem Nachfolger von TROPOMI, Sentinel-5 genannt, und mit den neusten Versionen von IASI geplant. Mit der besseren spektralen Auflösung von IASI und dem bereits erprobten Vorgänger von

Sentinel-5 besteht das Potential die Ozonprofile, insbesondere auch in der Troposphäre, weiter zu verbessern. Zusammen mit bodengestützen Messungen, Ozonsonden und satellitenbasierten Nadir- und Limbmessungen kann ein globales und zeitlich hoch aufgelöstes Ozonmonitoring in der Stratosphäre und Troposphäre erreicht werden.

Literaturverzeichnis

The European green deal: Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, Com / European Commission, European Commission, Brussels, URL https://eur-lex.europa.eu, 11.12.2019.

Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer: Final act, 1987, UNEP, Nairobi, 1987.

Abarca, J. F. und Casiccia, C. C.: Skin cancer and ultraviolet-B radiation under the Antarctic ozone hole: southern Chile, 1987-2000, Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine, 18, 294–302, doi:10.1034/j.1600-0781.2002.02782.x, 2002.

Adams, C., Bourassa, A. E., Sofieva, V., Froidevaux, L., McLinden, C. A., Hubert, D., Lambert, J.-C., Sioris, C. E., und Degenstein, D. A.: Assessment of Odin-OSIRIS ozone measurements from 2001 to the present using MLS, GOMOS, and ozonesondes, Atmospheric Measurement Techniques, 7, 49–64, doi:10.5194/amt-7-49-2014, 2014.

Andrews, D. G., Holton, J. R., und Leovy, C. B.: Middle atmosphere dynamics, vol. v. 40 of *International geophysics series*, Acad. Press, Orlando, URL http://www.sciencedirect.com/science/publication?issn=00746142&volume=40, 1987.

Arosio, C., Rozanov, A., Malinina, E., Eichmann, K.-U., von Clarmann, T., und Burrows, J. P.: Retrieval of ozone profiles from OMPS limb scattering observations, Atmospheric Measurement Techniques, 11, 2135–2149, doi:10.5194/amt-11-2135-2018, 2018.

Bak, J., Liu, X., Kim, J.-H., Haffner, D. P., Chance, K., Yang, K., und Sun, K.: Characterization and correction of OMPS nadir mapper measurements for ozone profile retrievals, Atmospheric Measurement Techniques, 10, 4373–4388, doi:10.5194/amt-10-4373-2017, 2017.

Baldwin, M. P., Gray, L. J., Dunkerton, T. J., Hamilton, K., Haynes, P. H., Randel, W. J., Holton, J. R., Alexander, M. J., Hirota, I., Horinouchi, T., Jones, D. B. A., Kinnersley, J. S., Marquardt, C., Sato, K., und Takahashi, M.: The quasi-biennial oscillation, Reviews of Geophysics, 39, 179–229, doi:10.1029/1999RG000073, 2001.

Barnet, C.: Sounder SIPS: Suomi NPP CrIMSS Level 2 CLIMCAPS Full Spectral Resolution: Cloud Cleared Radiances V2, doi:10.5067/ATJX1J10VOMU, 2019a.

Barnet, C.: Sounder SIPS: Suomi NPP CrIMSS Level 2 CLIMCAPS Full Spectral Resolution: Cloud Cleared Radiances V2, doi:10.5067/ATJX1J10VOMU, 2019b.

Bates, D. R. und Nicolet, M.: ATMOSPHERIC HYDROGEN, Publications of the Astronomical Society of the Pacific, 62, 106–110, URL http://www.jstor.org/stable/40672506, 1950.

Beer, R.: TES on the aura mission: scientific objectives, measurements, and analysis overview, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 44, 1102–1105, doi:10.1109/TGRS.2005.863716, 2006.

Bhartia, P. K., Klenk, K. F., Kaveeshwar, V. G., Ahmad, S., Fleig, A. J., McPeters, R. D., und Mateer, C. L.: Algorithm for vertical ozone profile determination for the Nimbus-4 BUV data set, 4th Conference on Atmospheric Radiation, pp. 27–32, 1981.

Bhartia, P. K., McPeters, R. D., Mateer, C. L., Flynn, L. E., und Wellemeyer, C.: Algorithm for the estimation of vertical ozone profiles from the backscattered ultraviolet technique, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 101, 18 793–18 806, doi:10.1029/96JD01165, 1996.

Birner, T. und Bönisch, H.: Residual circulation trajectories and transit times into the extratropical lowermost stratosphere, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 817–827, doi:10.5194/acp-11-817-2011, 2011.

Bowman, K. W., Steck, T., Worden, H. M., Worden, J., Clough, S., und Rodgers, C.: Capturing time and vertical variability of tropospheric ozone: A study using TES nadir retrievals, Journal of Geophysical Research, 107, ACH 21–1–ACH 21–11, doi:10.1029/2002JD002150, 2002.

Bowman, K. W., Rodgers, C. D., Kulawik, S. S., Worden, J., Sarkissian, E., Osterman, G., Steck, T., Lou, M., Eldering, A., Shephard, M., Worden, H., Lampel, M., Clough, S., Brown, P., Rinsland, C., Gunson, M., und Beer, R.: Tropospheric emission spectrometer: retrieval method and error analysis, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 44, 1297–1307, doi:10.1109/TGRS.2006.871234, 2006.

Boynard, A., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Hurtmans, D., Turquety, S., George, M., Hadji-Lazaro, J., Keim, C., und Meyer-Arnek, J.: Measurements of total and tropospheric ozone from IASI: comparison with correlative satellite, ground-based and ozonesonde observations, Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 6255–6271, doi:10.5194/acp-9-6255-2009, URL https://acp.copernicus.org/articles/9/6255/2009/, 2009.

Boynard, A., Hurtmans, D., Koukouli, M. E., Goutail, F., Bureau, J., Safieddine, S., Lerot, C., Hadji-Lazaro, J., Wespes, C., Pommereau, J.-P., Pazmino, A., Zyrichidou, I., Balis, D., Barbe, A., Mikhailenko, S. N., Loyola, D., Valks, P., van Roozendael, M., Coheur, P.-F.,

und Clerbaux, C.: Seven years of IASI ozone retrievals from FORLI: validation with independent total column and vertical profile measurements, Atmospheric Measurement Techniques, 9, 4327–4353, doi:10.5194/amt-9-4327-2016, 2016.

Brewer, A. W.: Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere, Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 75, 351–363, doi:10.1002/qj.49707532603, 1949.

Burrows, J., Bovensmann, H., Bergametti, G., Flaud, J., Orphal, J., Noël, S., Monks, P., Corlett, G., Goede, A., von Clarmann, T., Steck, T., Fischer, H., und Friedl-Vallon, F.: The geostationary tropospheric pollution explorer (GeoTROPE) mission: objectives, requirements and mission concept, Advances in Space Research, 34, 682–687, doi:10.1016/j.asr.2003.08.067, 2004.

Burrows, J. P., Weber, M., Buchwitz, M., Rozanov, V., Ladstätter-Weißenmayer, A., Richter, A., DeBeek, R., Hoogen, R., Bramstedt, K., Eichmann, K.-U., Eisinger, M., und Perner, D.: The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission Concept and First Scientific Results, Journal of the Atmospheric Sciences, 56, 151–175, doi:10.1175/1520-0469(1999)056{\textless}0151:TGOMEG{\textgreater}2.0.CO;2, 1999.

Cayla, F. und Javelle, P.: IASI: instrument overview, in: Infrared Spaceborne Remote Sensing III, edited by Strojnik, M. und Andresen, B. F., SPIE Proceedings, pp. 316–328, SPIE, doi:10.1117/12.221368, 1995.

Chance, K. und Kurucz, R. L.: An improved high-resolution solar reference spectrum for earth's atmosphere measurements in the ultraviolet, visible, and near infrared, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 111, 1289–1295, doi:10.1016/j.jqsrt.2010.01.036, 2010.

Chapman, S.: A theory of upper-atmospheric ozone, Edward Stanford, London, 1930.

Clough, S. A., Rinsland, C. P., und Brown, P. D.: Retrieval of tropospheric ozone from simulations of nadir spectral radiances as observed from space, Journal of Geophysical Research, 100, 16 579, doi:10.1029/95JD01388, 1995.

Coldewey-Egbers, M., Weber, M., Lamsal, L. N., de Beek, R., Buchwitz, M., und Burrows, J. P.: Total ozone retrieval from GOME UV spectral data using the weighting function DOAS approach, Atmospheric Chemistry and Physics, 5, 1015–1025, doi:10.5194/acp-5-1015-2005, 2005.

Cooper, O. R., Parrish, D. D., Ziemke, J., Balashov, N. V., Cupeiro, M., Galbally, I. E., Gilge, S., Horowitz, L., Jensen, N. R., Lamarque, J.-F., Naik, V., Oltmans, S. J., Schwab, J., Shindell,

D. T., Thompson, A. M., Thouret, V., Wang, Y., und Zbinden, R. M.: Global distribution and trends of tropospheric ozone: An observation-based review, Elementa: Science of the Anthropocene, 2, doi:10.12952/journal.elementa.000029, 2014.

Crutzen, P. J.: The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 96, 320–325, doi:10.1002/qj.49709640815, 1970.

Cuesta, J., Eremenko, M., Liu, X., Dufour, G., Cai, Z., Höpfner, M., von Clarmann, T., Sellitto, P., Foret, G., Gaubert, B., Beekmann, M., Orphal, J., Chance, K., Spurr, R., und Flaud, J.-M.: Satellite observation of lowermost tropospheric ozone by multispectral synergism of IASI thermal infrared and GOME-2 ultraviolet measurements over Europe, Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 9675–9693, doi:10.5194/acp-13-9675-2013, 2013.

Cuesta, J., Kanaya, Y., Takigawa, M., Dufour, G., Eremenko, M., Foret, G., Miyazaki, K., und Beekmann, M.: Transboundary ozone pollution across East Asia: daily evolution and photochemical production analysed by IASI + GOME2 multispectral satellite observations and models, Atmospheric Chemistry and Physics, 18, 9499–9525, doi:10.5194/acp-18-9499-2018, 2018.

de Beek, R., Weber, M., Rozanov, V., Rozanov, A., Richter, A., und Burrows, J.: Trace gas column retrieval – an error assessment study for GOME-2, Advances in Space Research, 34, 727–733, doi:10.1016/j.asr.2003.06.042, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273117704004715, 2004.

de Mazière, M., Thompson, A. M., Kurylo, M. J., Wild, J. D., Bernhard, G., Blumenstock, T., Braathen, G. O., Hannigan, J. W., Lambert, J.-C., Leblanc, T., McGee, T. J., Nedoluha, G., Petropavlovskikh, I., Seckmeyer, G., Simon, P. C., Steinbrecht, W., und Strahan, S. E.: The Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC): history, status and perspectives, Atmospheric Chemistry and Physics, 18, 4935–4964, doi:10.5194/acp-18-4935-2018, 2018.

Deshler, T., Mercer, J. L., Smit, H. G. J., Stubi, R., Levrat, G., Johnson, B. J., Oltmans, S. J., Kivi, R., Thompson, A. M., Witte, J., Davies, J., Schmidlin, F. J., Brothers, G., und Sasaki, T.: Atmospheric comparison of electrochemical cell ozonesondes from different manufacturers, and with different cathode solution strengths: The Balloon Experiment on Standards for Ozonesondes, Journal of Geophysical Research, 113, doi:10.1029/2007JD008975, 2008.

Dobson, G. M. B.: Origin and distribution of the polyatomic molecules in the atmosphere,

Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 236, 187–193, doi:10.1098/rspa.1956.0127, 1956.

Dobson, G. M. B. und Harrison, D. N.: Measurements of the amount of ozone in the earth's atmosphere and its relation to other geophysical conditions, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 110, 660–693, doi:10.1098/rspa.1926.0040, 1926.

Dufour, G., Eremenko, M., Griesfeller, A., Barret, B., LeFlochmoën, E., Clerbaux, C., Hadji-Lazaro, J., Coheur, P.-F., und Hurtmans, D.: Validation of three different scientific ozone products retrieved from IASI spectra using ozonesondes, Atmospheric Measurement Techniques, 5, 611–630, doi:10.5194/amt-5-611-2012, 2012.

Eremenko, M., Dufour, G., Foret, G., Keim, C., Orphal, J., Beekmann, M., Bergametti, G., und Flaud, J.-M.: Tropospheric ozone distributions over Europe during the heat wave in July 2007 observed from infrared nadir spectra recorded by IASI, Geophysical Research Letters, 35, doi:10.1029/2008GL034803, 2008.

ESA: Sentinel-5P - Missions - Sentinel Online - Sentinel Online, URL https://sentinels.copernicus.eu/web/sentinel/missions/sentinel-5p,Accessed:2021-12-06, 2021.

EUMETSAT: Metop satellites - future Missions, URL https://www.eumetsat.int/our-satellites/metop-series?sjid=future,Accessed:2021-05-26, 2021.

EUMETSAT: Metop-SG is EUMETSAT's next generation of polar-orbiting satellites, URL https://www.eumetsat.int/metop-sg,Accessed:2022-04-14, 2022.

Farman, J. C., Gardiner, B. G., und Shanklin, J. D.: Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClOx/NOx interaction, Nature, 315, 207–210, doi:10.1038/315207a0, URL https://www.nature.com/articles/315207a0, 1985.

Fletcher, K. und McMullan, K.: Sentinel 5 Precursor: ESA's Atmospheric Chemistry and Pollution-Monitoring Mission, vol. ESA SP-1332, European Space Agency, Leiden, The Netherlands, 2016.

Flynn, L., Long, C., Wu, X., Evans, R., Beck, C. T., Petropavlovskikh, I., McConville, G., Yu, W., Zhang, Z., Niu, J., Beach, E., Hao, Y., Pan, C., Sen, B., Novicki, M., Zhou, S., und Seftor, C.: Performance of the Ozone Mapping and Profiler Suite (OMPS) products, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 119, 6181–6195, doi:10.1002/2013JD020467, 2014.

Flynn, L. E., Hornstein, J., und Hilsenrath, E.: The ozone mapping and profiler suite (OMPS), in: Science for society: exploring and managing a changing planet, pp. 152–155, IEEE Operations Center, Piscataway, NJ, doi:10.1109/IGARSS.2004.1368968, 2004.

Froidevaux, L., Jiang, Y. B., Lambert, A., Livesey, N. J., Read, W. G., Waters, J. W., Browell, E. V., Hair, J. W., Avery, M. A., McGee, T. J., Twigg, L. W., Sumnicht, G. K., Jucks, K. W., Margitan, J. J., Sen, B., Stachnik, R. A., Toon, G. C., Bernath, P. F., Boone, C. D., Walker, K. A., Filipiak, M. J., Harwood, R. S., Fuller, R. A., Manney, G. L., Schwartz, M. J., Daffer, W. H., Drouin, B. J., Cofield, R. E., Cuddy, D. T., Jarnot, R. F., Knosp, B. W., Perun, V. S., Snyder, W. V., Stek, P. C., Thurstans, R. P., und Wagner, P. A.: Validation of Aura Microwave Limb Sounder stratospheric ozone measurements, Journal of Geophysical Research, 113, doi:10.1029/2007JD008771, 2008.

Fu, D., Worden, J. R., Liu, X., Kulawik, S. S., Bowman, K. W., und Natraj, V.: Characterization of ozone profiles derived from Aura TES and OMI radiances, Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 3445–3462, doi:10.5194/acp-13-3445-2013, 2013.

Fu, D., Kulawik, S. S., Miyazaki, K., Bowman, K. W., Worden, J. R., Eldering, A., Livesey, N. J., Teixeira, J., Irion, F. W., Herman, R. L., Osterman, G. B., Liu, X., Levelt, P. F., Thompson, A. M., und Luo, M.: Retrievals of tropospheric ozone profiles from the synergism of AIRS and OMI: methodology and validation, Atmospheric Measurement Techniques, 11, 5587–5605, doi:10.5194/amt-11-5587-2018, 2018.

Gaudel, A., Ancellet, G., und Godin-Beekmann, S.: Analysis of 20 years of tropospheric ozone vertical profiles by lidar and ECC at Observatoire de Haute Provence (OHP) at 44°N, 6.7°E, Atmospheric Environment, 113, 78–89, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.04.028, 2015.

Gelaro, R., McCarty, W., Suárez, M. J., Todling, R., Molod, A., Takacs, L., Randles, C., Darmenov, A., Bosilovich, M. G., Reichle, R., Wargan, K., Coy, L., Cullather, R., Draper, C., Akella, S., Buchard, V., Conaty, A., da Silva, A., Gu, W., Kim, G.-K., Koster, R., Lucchesi, R., Merkova, D., Nielsen, J. E., Partyka, G., Pawson, S., Putman, W., Rienecker, M., Schubert, S. D., Sienkiewicz, M., und Zhao, B.: The Modern-Era Retrospective Analysis for Research and Applications, Version 2 (MERRA-2), Journal of climate, Volume 30, 5419–5454, doi:10.1175/JCLI-D-16-0758.1, 2017.

Goldberg, M. D., Kilcoyne, H., Cikanek, H., und Mehta, A.: Joint Polar Satellite System: The United States next generation civilian polar-orbiting environmental satellite system, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 118, 13,463–13,475, doi:10.1002/2013JD020389, 2013.

Gordon, I. E., Rothman, L. S., Hargreaves, R. J., Hashemi, R., Karlovets, E. V., Skinner, F. M., Conway, E. K., Hill, C., Kochanov, R. V., Tan, Y., Wcisło, P., Finenko, A. A., Nelson, K., Bernath, P. F., Birk, M., Boudon, V., Campargue, A., Chance, K. V., Coustenis, A., Drouin, B. J., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Hodges, J. T., Jacquemart, D., Mlawer, E. J., Nikitin,

A. V., Perevalov, V. I., Rotger, M., Tennyson, J., Toon, G. C., Tran, H., Tyuterev, V. G., Adkins, E. M., Baker, A., Barbe, A., Canè, E., Császár, A. G., Dudaryonok, A., Egorov, O., Fleisher, A. J., Fleurbaey, H., Foltynowicz, A., Furtenbacher, T., Harrison, J. J., Hartmann, J.-M., Horneman, V.-M., Huang, X., Karman, T., Karns, J., Kassi, S., Kleiner, I., Kofman, V., Kwabia-Tchana, F., Lavrentieva, N. N., Lee, T. J., Long, D. A., Lukashevskaya, A. A., Lyulin, O. M., Makhnev, V., Matt, W., Massie, S. T., Melosso, M., Mikhailenko, S. N., Mondelain, D., Müller, H., Naumenko, O. V., Perrin, A., Polyansky, O. L., Raddaoui, E., Raston, P. L., Reed, Z. D., Rey, M., Richard, C., Tóbiás, R., Sadiek, I., Schwenke, D. W., Starikova, E., Sung, K., Tamassia, F., Tashkun, S. A., Auwera, J. V., Vasilenko, I. A., Vigasin, A. A., Villanueva, G. L., Vispoel, B., Wagner, G., Yachmenev, A., und Yurchenko, S. N.: The HITRAN2020 molecular spectroscopic database, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, p. 107949, doi:10.1016/j.jqsrt.2021.107949, 2021.

Grulke, N. E. und Heath, R. L.: Ozone effects on plants in natural ecosystems, Plant Biology, 22 Suppl 1, 12–37, doi:10.1111/plb.12971, 2020.

H. Kelder, A. Goede, und M. van Weele: CAPACITY: Operational Atmospheric Chemistry Monitoring Missions, 1609-042X, 35, 2629, URL https://www.researchgate.net/publication/234428025_CAPACITY_Operational_Atmospheric_Chemistry_Monitoring_Missions, 2006.

Han, Y., Revercomb, H., Cromp, M., Gu, D., Johnson, D., Mooney, D., Scott, D., Strow, L., Bingham, G., Borg, L., Chen, Y., DeSlover, D., Esplin, M., Hagan, D., Jin, X., Knuteson, R., Motteler, H., Predina, J., Suwinski, L., Taylor, J., Tobin, D., Tremblay, D., Wang, C., Wang, L., Wang, L., und Zavyalov, V.: Suomi NPP CrIS measurements, sensor data record algorithm, calibration and validation activities, and record data quality, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 118, 12,734–12,748, doi:10.1002/2013JD020344, 2013.

Han, Y., Suwinski, L., Tobin, D., und Chen, Y.: Effect of self-apodization correction on Cross-track Infrared Sounder radiance noise, Applied Optics, 54, 10 114–10 122, doi:10.1364/AO.54.010114, 2015.

Harris, N. R. P., Hassler, B., Tummon, F., Bodeker, G. E., Hubert, D., Petropavlovskikh, I., Steinbrecht, W., Anderson, J., Bhartia, P. K., Boone, C. D., Bourassa, A., Davis, S. M., Degenstein, D., Delcloo, A., Frith, S. M., Froidevaux, L., Godin-Beekmann, S., Jones, N., Kurylo, M. J., Kyrölä, E., Laine, M., Leblanc, S. T., Lambert, J.-C., Liley, B., Mahieu, E., Maycock, A., de Mazière, M., Parrish, A., Querel, R., Rosenlof, K. H., Roth, C., Sioris, C., Staehelin, J., Stolarski, R. S., Stübi, R., Tamminen, J., Vigouroux, C., Walker, K. A., Wang, H. J., Wild, J., und Zawodny, J. M.: Past changes in the vertical distribution of ozone –

Part 3: Analysis and interpretation of trends, Atmospheric Chemistry and Physics, 15, 9965–9982, doi:10.5194/acp-15-9965-2015, 2015.

Hasekamp, O. P. und Landgraf, J.: Ozone profile retrieval from backscattered ultraviolet radiances: The inverse problem solved by regularization, Journal of Geophysical Research, 106, 8077–8088, doi:10.1029/2000JD900692, 2001.

Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horányi, A., Muñoz-Sabater, J., Nicolas, J., Peubey, C., Radu, R., Schepers, D., Simmons, A., Soci, C., Abdalla, S., Abellan, X., Balsamo, G., Bechtold, P., Biavati, G., Bidlot, J., Bonavita, M., Chiara, G., Dahlgren, P., Dee, D., Diamantakis, M., Dragani, R., Flemming, J., Forbes, R., Fuentes, M., Geer, A., Haimberger, L., Healy, S., Hogan, R. J., Hólm, E., Janisková, M., Keeley, S., Laloyaux, P., Lopez, P., Lupu, C., Radnoti, G., Rosnay, P., Rozum, I., Vamborg, F., Villaume, S., und Thépaut, J.-N.: The ERA5 global reanalysis, Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 146, 1999–2049, doi:10.1002/qj.3803, 2020.

Hoogen, R., Rozanov, V. V., und Burrows, J. P.: Ozone profiles from GOME satellite data: Algorithm description and first validation, Journal of Geophysical Research, 104, 8263–8280, doi:10.1029/1998JD100093, 1999.

Huang, G., Liu, X., Chance, K., Yang, K., Bhartia, P. K., Cai, Z., Allaart, M., Ancellet, G., Calpini, B., Coetzee, G. J. R., Cuevas-Agulló, E., Cupeiro, M., de Backer, H., Dubey, M. K., Fuelberg, H. E., Fujiwara, M., Godin-Beekmann, S., Hall, T. J., Johnson, B., Joseph, E., Kivi, R., Kois, B., Komala, N., König-Langlo, G., Laneve, G., Leblanc, T., Marchand, M., Minschwaner, K. R., Morris, G., Newchurch, M. J., Ogino, S.-Y., Ohkawara, N., Piters, A. J. M., Posny, F., Querel, R., Scheele, R., Schmidlin, F. J., Schnell, R. C., Schrems, O., Selkirk, H., Shiotani, M., Skrivánková, P., Stübi, R., Taha, G., Tarasick, D. W., Thompson, A. M., Thouret, V., Tully, M. B., van Malderen, R., Vömel, H., von der Gathen, P., Witte, J. C., und Yela, M.: Validation of 10-year SAO OMI Ozone Profile (PROFOZ) product using ozonesonde observations, Atmospheric Measurement Techniques, 10, 2455–2475, doi:10.5194/amt-10-2455-2017, URL https://amt.copernicus.org/articles/10/2455/2017/amt-10-2455-2017-discussion.html, 2017.

Huang, G., Liu, X., Chance, K., Yang, K., und Cai, Z.: Validation of 10-year SAO OMI ozone profile (PROFOZ) product using Aura MLS measurements, Atmospheric Measurement Techniques, 11, 17–32, doi:10.5194/amt-11-17-2018, 2018.

IPCC, ed.: Climate Change 2021: The Physical Science Basis: Contribution of Working Group I to the IPCC Sixth Assessment Report|Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press

(In Press), URL https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC_AR6_WGI_Full_Report.pdf, 2021.

Jerrett, M., Burnett, R. T., Pope, C. A., Ito, K., Thurston, G., Krewski, D., Shi, Y., Calle, E., und Thun, M.: Long-term ozone exposure and mortality, New England Journal of Medicine, 360, 1085–1095, doi:10.1056/NEJMoa0803894, 2009.

Johnson, B. J.: Electrochemical concentration cell (ECC) ozonesonde pump efficiency measurements and tests on the sensitivity to ozone of buffered and unbuffered ECC sensor cathode solutions, Journal of Geophysical Research, 107, doi:10.1029/2001JD000557, 2002.

Johnson, F. S., Purcell, J. D., Tousey, R., und Watanabe, K.: Direct measurements of the vertical distribution of atmospheric ozone to 70 kilometers altitude, Journal of Geophysical Research, 57, 157–176, doi:10.1029/JZ057i002p00157, 1952.

Johnston, H.: Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust, Science (New York, N.Y.), 173, 517–522, doi:10.1126/science.173.3996.517, 1971.

Kim, Y.-H., Min, S.-K., Son, S.-W., und Choi, J.: Attribution of the local Hadley cell widening in the Southern Hemisphere, Geophysical research letters, 44, 1015–1024, doi:10.1002/2016GL072353, 2017.

Kroon, M., de Haan, J. F., Veefkind, J. P., Froidevaux, L., Wang, R., Kivi, R., und Hakkarainen, J. J.: Validation of operational ozone profiles from the Ozone Monitoring Instrument, Journal of Geophysical Research, 116, doi:10.1029/2010JD015100, 2011.

Krueger, A. J., Heath, D. F., und Mateer, C. L.: Variations in the stratospheric ozone field inferred from Nimbus satellite observations, Pure and Applied Geophysics, 106-108, 1254–1263, doi:10.1007/BF00881077, URL https://link.springer.com/article/10.1007/BF00881077, 1973.

Kuang, S., Newchurch, M. J., Burris, J., und Liu, X.: Ground-based lidar for atmospheric boundary layer ozone measurements, Applied Optics, 52, 3557–3566, doi:10.1364/AO.52.003557, 2013.

Lamsal, L. N., Weber, M., Tellmann, S., und Burrows, J. P.: Ozone column classified climatology of ozone and temperature profiles based on ozonesonde and satellite data, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 109, doi:10.1029/2004JD004680, 2004.

Landgraf, J. und Hasekamp, O. P.: Retrieval of tropospheric ozone: The synergistic use of thermal infrared emission and ultraviolet reflectivity measurements from space, Journal of Geophysical Research, 112, doi:10.1029/2006JD008097, 2007.

Leblanc, T., Sica, R. J., van Gijsel, J. A. E., Godin-Beekmann, S., Haefele, A., Trickl, T., Payen, G., und Liberti, G.: Proposed standardized definitions for vertical resolution and uncertainty in the NDACC lidar ozone and temperature algorithms – Part 2: Ozone DIAL uncertainty budget, Atmospheric Measurement Techniques, 9, 4051–4078, doi: 10.5194/amt-9-4051-2016, 2016.

Lee, J. A.: Trends in melanoma incidence and mortality, Clinics in Dermatology, 10, 9–13, doi:10.1016/0738-081X(92)90052-Z, 1992.

Lefohn, A. S., Malley, C. S., Smith, L., Wells, B., Hazucha, M., Simon, H., Naik, V., Mills, G., Schultz, M. G., Paoletti, E., de Marco, A., Xu, X., Zhang, L., Wang, T., Neufeld, H. S., Musselman, R. C., Tarasick, D., Brauer, M., Feng, Z., Tang, H., Kobayashi, K., Sicard, P., Solberg, S., und Gerosa, G.: Tropospheric ozone assessment report: Global ozone metrics for climate change, human health, and crop/ecosystem research, Elementa (Washington, D.C.), 1, 1, doi:10.1525/elementa.279, 2018.

Levelt, P. und Veefkind, P.: ESA CAMELOT study: Challenges in future operational missions for GMES atmospheric monitoring, sentinel 4 and 5, in: EGU General Assembly Conference Abstracts, EGU General Assembly Conference Abstracts, p. 8911, 2009.

Liou, K.-N.: An introduction to atmospheric radiation, vol. v. 84 of *International geophysics series*, Academic Press, Amsterdam and Boston, 2nd ed. edn., URL https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=195011, 2002.

Liu, X., Chance, K., Sioris, C. E., Spurr, R. J. D., Kurosu, T. P., Martin, R. V., und Newchurch, M. J.: Ozone profile and tropospheric ozone retrievals from the Global Ozone Monitoring Experiment: Algorithm description and validation, Journal of Geophysical Research, 110, doi:10.1029/2005JD006240, 2005.

Liu, X., Bhartia, P. K., Chance, K., Spurr, R. J. D., und Kurosu, T. P.: Ozone profile retrievals from the Ozone Monitoring Instrument, Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 2521–2537, doi:10.5194/acp-10-2521-2010, URL https://acp.copernicus.org/articles/10/2521/2010/, 2010.

Livesey, N. J., Filipiak, M. J., Froidevaux, L., Read, W. G., Lambert, A., Santee, M. L., Jiang, J. H., Pumphrey, H. C., Waters, J. W., Cofield, R. E., Cuddy, D. T., Daffer, W. H., Drouin, B. J., Fuller, R. A., Jarnot, R. F., Jiang, Y. B., Knosp, B. W., Li, Q. B., Perun, V. S., Schwartz, M. J., Snyder, W. V., Stek, P. C., Thurstans, R. P., Wagner, P. A., Avery, M., Browell, E. V., Cammas, J.-P., Christensen, L. E., Diskin, G. S., Gao, R.-S., Jost, H.-J., Loewenstein, M., Lopez, J. D., Nedelec, P., Osterman, G. B., Sachse, G. W., und Webster, C. R.: Validation of

Aura Microwave Limb Sounder O 3 and CO observations in the upper troposphere and lower stratosphere, Journal of Geophysical Research, 113, doi:10.1029/2007JD008805, 2008.

Livesey, N. J., Read, W. G., Wagner, P. A., Froidevaux, L., Lambert, A., Manney, G. L., Valle, L., Pumphrey, H. C., Santee, M. L., Schwartz, M. J., Fuller, R. A., Jarnot, R. F., Knosp, B. W., und Lay, R. R.: Aura Microwave Limb Sounder (MLS): Version 5.0x Level 2 and 3 data quality and description document., Jet Propulsion Laboratory, 2020.

Loyola, D. G., Gimeno García, S., Lutz, R., Argyrouli, A., Romahn, F., Spurr, R. J. D., Pedergnana, M., Doicu, A., Molina García, V., und Schüssler, O.: The operational cloud retrieval algorithms from TROPOMI on board Sentinel-5 Precursor, Atmospheric Measurement Techniques, 11, 409–427, doi:10.5194/amt-11-409-2018, 2018.

Ludewig, A., Kleipool, Q., Bartstra, R., Landzaat, R., Leloux, J., Loots, E., Meijering, P., van der Plas, E., Rozemeijer, N., Vonk, F., und Veefkind, P.: In-flight calibration results of the TROPOMI payload on-board theSentinel-5 Precursor satellite, doi:10.5194/amt-2019-488, 2020.

Maycock, A. C., Randel, W. J., Steiner, A. K., Karpechko, A. Y., Cristy, J., Saunders, R., Thompson, D. W. J., Zou, C.-Z., Chrysanthou, A., Abraham, N. L., Akiyoshi, H., Archibald, A. T., Butchart, N., Chipperfield, M., Dameris, M., Deushi, M., Dhomse, S., Di Genova, G., Jöckel, P., Kinnison, D. E., Kirner, O., Ladstädter, F., Michou, M., Morgenstern, O., Connor, F. O., Oman, L., Pitari, G., Plummer, D. A., Revell, L. E., Rozanov, E., Stenke, A., Visioni, D., Yamashita, Y., und Zeng, G.: Revisiting the mystery of recent stratospheric temperature trends, Geophysical research letters, 45, 9919–9933, doi:10.1029/2018GL078035, 2018.

McPeters, R. D., Bhartia, P. K., Haffner, D., Labow, G. J., und Flynn, L.: The version 8.6 SBUV ozone data record: An overview, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 118, 8032–8039, doi:10.1002/jgrd.50597, 2013.

Meijer, Y. J., Swart, D. P. J., Baier, F., Bhartia, P. K., Bodeker, G. E., Casadio, S., Chance, K., Del Frate, F., Erbertseder, T., Felder, M. D., Flynn, L. E., Godin-Beekmann, S., Hansen, G., Hasekamp, O. P., Kaifel, A., Kelder, H. M., Kerridge, B. J., Lambert, J.-C., Landgraf, J., Latter, B., Liu, X., McDermid, I. S., Pachepsky, Y., Rozanov, V., Siddans, R., Tellmann, S., van der A, R. J., van Oss, R. F., Weber, M., und Zehner, C.: Evaluation of Global Ozone Monitoring Experiment (GOME) ozone profiles from nine different algorithms, Journal of Geophysical Research, 111, doi:10.1029/2005JD006778, URL https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2005JD006778, 2006.

Mettig, N., Weber, M., Rozanov, A., Arosio, C., Burrows, J. P., Veefkind, P., Thompson, A. M., Querel, R., Leblanc, T., Godin-Beekmann, S., Kivi, R., und Tully, M. B.: Ozone profile retrieval from nadir TROPOMI measurements in the UV range, Atmospheric Measurement Techniques, 14, 6057–6082, doi:10.5194/amt-14-6057-2021, 2021.

Mettig, N., Weber, M., Rozanov, A., Burrows, J. P., Veefkind, P., Thompson, A. M., Stauffer, R. M., Leblanc, T., Ancellet, G., Newchurch, M. J., Kuang, S., Kivi, R., Tully, M. B., van Malderen, R., Piters, A., Kois, B., Stübi, R., und Skrivankova, P.: Combined UV and IR ozone profile retrieval from TROPOMI and CrIS measurements, Atmospheric Measurement Techniques, 15, 2955–2978, doi:10.5194/amt-15-2955-2022, 2022.

Miles, G. M., Siddans, R., Kerridge, B. J., Latter, B. G., und Richards, N. A. D.: Tropospheric ozone and ozone profiles retrieved from GOME-2 and their validation, Atmospheric Measurement Techniques, 8, 385–398, doi:10.5194/amt-8-385-2015, 2015.

Molina, L. T. und Molina, M. J.: Production of chlorine oxide (Cl2O2) from the self-reaction of the chlorine oxide (ClO) radical, The Journal of Physical Chemistry, 91, 433–436, doi:10.1021/j100286a035, 1987.

Molina, M. J. und Rowland, F. S.: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, Nature, 249, 810–812, doi:10.1038/249810a0, URL https://www.nature.com/articles/249810a0, 1974.

Munro, R., Siddans, R., Reburn, W. J., und Kerridge, B. J.: Direct measurement of tropospheric ozone distributions from space, Nature, 392, 168–171, doi:10.1038/32392, 1998.

Nair, P. J., Godin-Beekmann, S., Froidevaux, L., Flynn, L. E., Zawodny, J. M., Russell III, J. M., Pazmiño, A., Ancellet, G., Steinbrecht, W., Claude, H., Leblanc, T., McDermid, S., van Gijsel, J. A. E., Johnson, B., Thomas, A., Hubert, D., Lambert, J.-C., Nakane, H., und Swart, D. P. J.: Relative drifts and stability of satellite and ground-based stratospheric ozone profiles at NDACC lidar stations, Atmospheric Measurement Techniques, 5, 1301–1318, doi:10.5194/amt-5-1301-2012, URL https://amt.copernicus.org/articles/5/1301/2012/, 2012.

Nalli, N. R., Gambacorta, A., Liu, Q., Tan, C., Iturbide-Sanchez, F., Barnet, C. D., Joseph, E., Morris, V. R., Oyola, M., und Smith, J. W.: Validation of Atmospheric Profile Retrievals from the SNPP NOAA-Unique Combined Atmospheric Processing System. Part 2: Ozone, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 56, 598–607, doi:10.1109/TGRS.2017.2762600, 2018.

NASA: Nasa Ozone Watch: Ozone facts, URL https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/SH.html, 2018.

Nassar, R., Logan, J. A., Worden, H. M., Megretskaia, I. A., Bowman, K. W., Osterman, G. B., Thompson, A. M., Tarasick, D. W., Austin, S., Claude, H., Dubey, M. K., Hocking, W. K., Johnson, B. J., Joseph, E., Merrill, J., Morris, G. A., Newchurch, M., Oltmans, S. J., Posny, F., Schmidlin, F. J., Vömel, H., Whiteman, D. N., und Witte, J. C.: Validation of Tropospheric Emission Spectrometer (TES) nadir ozone profiles using ozonesonde measurements, Journal of Geophysical Research, 113, doi:10.1029/2007JD008819, 2008.

Newchurch, M. J., Kuang, S., Leblanc, T., Alvarez, R. J., Langford, A. O., Senff, C. J., Burris, J. F., McGee, T. J., Sullivan, J. T., DeYoung, R. J., Al-Saadi, J., Johnson, M., und Pszenny, A.: TOLNET – A Tropospheric Ozone Lidar Profiling Network for Satellite Continuity and Process Studies, EPJ Web of Conferences, 119, 20 001, doi:10.1051/epjconf/201611920001, 2016.

Nolte, P.: Ein Leben für die Chemie: 200 Jahre Christian Friedrich Schönbein, 1799 - 1999, vol. 5 of *Sonderreihe A der Metzinger Heimatblätter*, Arbeitskreis Stadtgeschichte der Volkshochschule Metzingen-Ermstal, Metzingen, 1999.

Orfanoz-Cheuquelaf, A., Rozanov, A., Weber, M., Arosio, C., Ladstätter-Weißenmayer, A., und Burrows, J. P.: Total ozone column retrieval from OMPS-NM measurements, doi:10.5194/amt-2021-61, 2021.

Park, M., Randel, W. J., Kinnison, D. E., Bourassa, A. E., Degenstein, D. A., Roth, C. Z., McLinden, C. A., Sioris, C. E., Livesey, N. J., und Santee, M. L.: Variability of Stratospheric Reactive Nitrogen and Ozone Related to the QBO, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 122, 10,103–10,118, doi:10.1002/2017JD027061, 2017.

Petropavlovskikh, I., Godin-Beekmann, S., Hubert, D., Damadeo, R., Hassler, B., und Sofieva, V.: SPARC/IO3C/GAW Report on Long-term Ozone Trends and Uncertainties in the Stratosphere, doi:10.17874/f899e57a20b, 2019.

Purser, R. J. und Huang, H.-L.: Estimating Effective Data Density in a Satellite Retrieval or an Objective Analysis, Journal of Applied Meteorology, 32, 1092–1107, doi:10.1175/1520-0450(1993)032{\textless}1092:EEDDIA{\textgreater}2.0.CO;2, 1993.

Randel, W. J., Garcia, R. R., Calvo, N., und Marsh, D.: ENSO influence on zonal mean temperature and ozone in the tropical lower stratosphere, Geophysical Research Letters, 36, n/a–n/a, doi:10.1029/2009GL039343, 2009.

Rodgers, C. D.: Inverse methods for atmospheric sounding: Theory and practice, vol. 2 of *Series on atmospheric oceanic and planetary physics*, World Scientific, Singapore, doi:10.1142/3171, 2002.

Rozanov, A., Bovensmann, H., Bracher, A., Hrechanyy, S., Rozanov, V., Sinnhuber, M., Stroh, F., und Burrows, J. P.: NO2 and BrO vertical profile retrieval from SCIAMACHY limb measurements: Sensitivity studies, Advances in Space Research, 36, 846–854, doi: 10.1016/j.asr.2005.03.013, 2005.

Rozanov, A., Weigel, K., Bovensmann, H., Dhomse, S., Eichmann, K.-U., Kivi, R., Rozanov, V., Vömel, H., Weber, M., und Burrows, J. P.: Retrieval of water vapor vertical distributions in the upper troposphere and the lower stratosphere from SCIAMACHY limb measurements, Atmospheric Measurement Techniques, 4, 933–954, doi:10.5194/amt-4-933-2011, 2011.

Rozanov, A. V., Rozanov, V. V., und Burrows, J. P.: Combined differential-integral approach for the radiation field computation in a spherical shell atmosphere: Nonlimb geometry, Journal of Geophysical Research, 105, 22 937–22 942, doi:10.1029/2000JD900378, 2000.

Rozanov, V. V., Diebel, D., Spurr, R. J. D., und Burrows, J. P.: GOMETRAN: A radiative transfer model for the satellite project GOME, the plane-parallel version, Journal of Geophysical Research, 102, 16 683–16 695, doi:10.1029/96JD01535, 1997.

Rozanov, V. V., Rozanov, A. V., Kokhanovsky, A. A., und Burrows, J. P.: Radiative transfer through terrestrial atmosphere and ocean: Software package SCIATRAN, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 133, 13–71, doi:10.1016/j.jqsrt.2013.07.004, 2014.

Sauvage, B., Thouret, V., Thompson, A. M., Witte, J. C., Cammas, J.-P., Nédélec, P., und Athier, G.: Enhanced view of the "tropical Atlantic ozone paradox" and "zonal wave one" from the in situ MOZAIC and SHADOZ data, Journal of Geophysical Research, 111, doi: 10.1029/2005JD006241, 2006.

Schulz, F. M. und Stamnes, K.: Angular distribution of the Stokes vector in a plane-parallel, vertically inhomogeneous medium in the vector discrete ordinate radiative transfer (VDISORT) model, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 65, 609–620, doi:10.1016/S0022-4073(99)00115-6, 2000.

Schwander, H., Mayer, B., Ruggaber, A., Albold, A., Seckmeyer, G., und Koepke, P.: Method to determine snow albedo values in the ultraviolet for radiative transfer modeling, Applied Optics, 38, 3869–3875, doi:10.1364/ao.38.003869, 1999.

Seinfeld, J. H. und Pandis, S. N.: Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, Wiley, J, New York, NY, 2., aufl. edn., 2006.

Serdyuchenko, A., Gorshelev, V., Weber, M., Chehade, W., und Burrows, J. P.: High spectral resolution ozone absorption cross-sections – Part 2: Temperature dependence, Atmospheric Measurement Techniques, 7, 625–636, doi:10.5194/amt-7-625-2014, 2014.

Shanklin, J. D. und Gardiner, B. G.: The Antarctic ozone hole, British Antarctic Survey, Cambridge, URL http://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/521344/, 1989.

Siewert, C. E.: A concise and accurate solution to Chandrasekhar's basic problem in radiative transfer, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 64, 109–130, doi:10.1016/S0022-4073(98)00144-7, 2000.

Simeoni, D., Astruc, P., Miras, D., Alis, C., Andreis, O., Scheidel, D., Degrelle, C., Nicol, P., Bailly, B., Guiard, P., Clauss, A., Blumstein, D., Maciaszek, T., Chalon, G., Carlier, T., und Kayal, G.: Design and development of IASI instrument, in: Infrared Spaceborne Remote Sensing XII, edited by Strojnik, M., SPIE Proceedings, p. 208, SPIE, doi:10.1117/12.561090, 2004.

Singer, S. F. und Wentworth, R. C.: A method for the determination of the vertical ozone distribution from a satellite, Journal of Geophysical Research, 62, 299–308, doi:10.1029/JZ062i002p00299, 1957.

Sinnhuber, B.-M.: Total ozone during the unusual Antarctic winter of 2002, Geophysical Research Letters, 30, doi:10.1029/2002GL016798, 2003.

Smit, H. G. J., Straeter, W., Johnson, B. J., Oltmans, S. J., Davies, J., Tarasick, D. W., Hoegger, B., Stubi, R., Schmidlin, F. J., Northam, T., Thompson, A. M., Witte, J. C., Boyd, I., und Posny, F.: Assessment of the performance of ECC-ozonesondes under quasi-flight conditions in the environmental simulation chamber: Insights from the Juelich Ozone Sonde Intercomparison Experiment (JOSIE), Journal of Geophysical Research, 112, doi:10.1029/2006JD007308, 2007.

Smith, N. und Barnet, C. D.: Uncertainty Characterization and Propagation in the Community Long-Term Infrared Microwave Combined Atmospheric Product System (CLIMCAPS), Remote Sensing, 11, 1227, doi:10.3390/rs11101227, 2019.

Smith, N. und Barnet, C. D.: CLIMCAPS observing capability for temperature, moisture, and trace gases from AIRS/AMSU and CrIS/ATMS, Atmospheric Measurement Techniques, 13, 4437–4459, doi:10.5194/amt-13-4437-2020, 2020.

Solomon, A. und Polvani, L. M.: Highly Significant Responses to Anthropogenic Forcings of the Midlatitude Jet in the Southern Hemisphere, Journal of Climate, 29, 3463–3470, doi:10.1175/JCLI-D-16-0034.1, 2016.

Solomon, S.: Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history, Reviews of Geophysics, 37, 275–316, doi:10.1029/1999RG900008, 1999.

Solomon, S., Garcia, R. R., Rowland, F. S., und Wuebbles, D. J.: On the depletion of Antarctic ozone, Nature, 321, 755–758, doi:10.1038/321755a0, URL https://www.nature.com/articles/321755a0, 1986.

Steinbrecht, W., Schwarz, R., und Claude, H.: New Pump Correction for the Brewer–Mast Ozone Sonde: Determination from Experiment and Instrument Intercomparisons, Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 15, 144–156, doi:10.1175/1520-0426(1998)015{\textless}0144:NPCFTB{\textgreater}2.0.CO;2, 1998.

Steinbrecht, W., Froidevaux, L., Fuller, R., Wang, R., Anderson, J., Roth, C., Bourassa, A., Degenstein, D., Damadeo, R., Zawodny, J., Frith, S., McPeters, R., Bhartia, P., Wild, J., Long, C., Davis, S., Rosenlof, K., Sofieva, V., Walker, K., Rahpoe, N., Rozanov, A., Weber, M., Laeng, A., von Clarmann, T., Stiller, G., Kramarova, N., Godin-Beekmann, S., Leblanc, T., Querel, R., Swart, D., Boyd, I., Hocke, K., Kämpfer, N., Maillard Barras, E., Moreira, L., Nedoluha, G., Vigouroux, C., Blumenstock, T., Schneider, M., García, O., Jones, N., Mahieu, E., Smale, D., Kotkamp, M., Robinson, J., Petropavlovskikh, I., Harris, N., Hassler, B., Hubert, D., und Tummon, F.: An update on ozone profile trends for the period 2000 to 2016, Atmospheric Chemistry and Physics, 17, 10 675–10 690, doi:10.5194/acp-17-10675-2017, 2017.

Sterling, C. W., Johnson, B. J., Oltmans, S. J., Smit, H. G. J., Jordan, A. F., Cullis, P. D., Hall, E. G., Thompson, A. M., und Witte, J. C.: Homogenizing and Estimating the Uncertainty in NOAA's Long Term Vertical Ozone Profile Records Measured with the Electrochemical Concentration Cell Ozonesonde, doi:10.5194/amt-2017-397, 2017.

Strow, L. L., Motteler, H., Tobin, D., Revercomb, H., Hannon, S., Buijs, H., Predina, J., Suwinski, L., und Glumb, R.: Spectral calibration and validation of the Cross-track Infrared Sounder on the Suomi NPP satellite, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 118, 12,486–12,496, doi:10.1002/2013JD020480, 2013.

Thompson, A. M., Witte, J. C., Sterling, C., Jordan, A., Johnson, B. J., Oltmans, S. J., Fujiwara, M., Vömel, H., Allaart, M., Piters, A., Coetzee, G. J. R., Posny, F., Corrales, E., Diaz, J. A., Félix, C., Komala, N., Lai, N., Ahn Nguyen, H. T., Maata, M., Mani, F., Zainal, Z., Ogino, S.-y., Paredes, F., Penha, T. L. B., Silva, F. R., Sallons-Mitro, S., Selkirk, H. B., Schmidlin, F. J., Stübi, R., und Thiongo, K.: First Reprocessing of Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) Ozone Profiles (1998–2016): 2. Comparisons With Satellites and Ground–Based Instruments, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 122, doi:10.1002/2017JD027406, 2017.

Tikhonov, A. N.: Solution of incorrectly formulated problems and the regularization method, Soviet Math. Dokl., 4, 1035–1038, 1963.

Tobin, D., Revercomb, H., Knuteson, R., Taylor, J., Best, F., Borg, L., DeSlover, D., Martin, G., Buijs, H., Esplin, M., Glumb, R., Han, Y., Mooney, D., Predina, J., Strow, L., Suwinski, L., und Wang, L.: Suomi-NPP CrIS radiometric calibration uncertainty, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 118, 10,589–10,600, doi:10.1002/jgrd.50809, 2013.

Tropomi: Ozone Profiles, URL http://www.tropomi.eu/data-products/ozone-profiles;Accessed:2022-04-01, 2022.

Twomey, S.: On the deduction of the vertical distribution of ozone by ultraviolet spectral measurements from a satellite, Journal of Geophysical Research, 66, 2153–2162, doi:10.1029/JZ066i007p02153, 1961.

van der A, R. J.: Ozone profile retrieval from recalibrated Global Ozone Monitoring Experiment data, Journal of Geophysical Research, 107, doi:10.1029/2001JD000696, 2002.

van Peet, J. C. A., van der A, R. J., Tuinder, O. N. E., Wolfram, E., Salvador, J., Levelt, P. F., und Kelder, H. M.: Ozone ProfilE Retrieval Algorithm (OPERA) for nadir-looking satellite instruments in the UV–VIS, Atmospheric Measurement Techniques, 7, 859–876, doi:10.5194/amt-7-859-2014, 2014.

Veefkind, J. P., Aben, I., McMullan, K., Förster, H., de Vries, J., Otter, G., Claas, J., Eskes, H. J., de Haan, J. F., Kleipool, Q., van Weele, M., Hasekamp, O., Hoogeveen, R., Landgraf, J., Snel, R., Tol, P., Ingmann, P., Voors, R., Kruizinga, B., Vink, R., Visser, H., und Levelt, P. F.: TROPOMI on the ESA Sentinel-5 Precursor: A GMES mission for global observations of the atmospheric composition for climate, air quality and ozone layer applications, Remote Sensing of Environment, 120, 70–83, doi:10.1016/j.rse.2011.09.027, 2012.

Verstraeten, W. W., Boersma, K. F., Zörner, J., Allaart, M. A. F., Bowman, K. W., und Worden, J. R.: Validation of six years of TES tropospheric ozone retrievals with ozonesonde measurements: implications for spatial patterns and temporal stability in the bias, Atmospheric Measurement Techniques, 6, 1413–1423, doi:10.5194/amt-6-1413-2013, 2013.

von der Gathen, P., Kivi, R., Wohltmann, I., Salawitch, R. J., und Rex, M.: Climate change favours large seasonal loss of Arctic ozone, Nature communications, 12, 3886, doi:10.1038/s41467-021-24089-6, 2021.

Wallace, J. M. und Hobbs, P. V.: Atmospheric science: An introductory survey, vol. 92 of *International geophysics series*, Academic Press, Amsterdam and Heidelberg, 2. ed. edn., URL http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0634/2005034642-d.html, 2006.

Wargan, K., Labow, G., Frith, S., Pawson, S., Livesey, N., und Partyka, G.: Evaluation of the Ozone Fields in NASA's MERRA-2 Reanalysis, Journal of Climate, 30, 2961–2988, doi: 10.1175/JCLI-D-16-0699.1, 2017.

Waters, J. W., Froidevaux, L., Harwood, R. S., Jarnot, R. F., Pickett, H. M., Read, W. G., Siegel, P. H., Cofield, R. E., Filipiak, M. J., Flower, D. A., Holden, J. R., Lau, G. K., Livesey, N. J., Manney, G. L., Pumphrey, H. C., Santee, M. L., Wu, D. L., Cuddy, D. T., Lay, R. R., Loo, M. S., Perun, V. S., Schwartz, M. J., Stek, P. C., Thurstans, R. P., Boyles, M. A., Chandra, K. M., Chavez, M. C., Chen, G.-S., Chudasama, B. V., Dodge, R., Fuller, R. A., Girard, M. A., Jiang, J. H., Jiang, Y., Knosp, B. W., LaBelle, R. C., Lam, J. C., Lee, K. A., Miller, D., Oswald, J. E., Patel, N. C., Pukala, D. M., Quintero, O., Scaff, D. M., van Snyder, W., Tope, M. C., Wagner, P. A., und Walch, M. J.: The Earth observing system microwave limb sounder (EOS MLS) on the aura Satellite, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 44, 1075–1092, doi:10.1109/TGRS.2006.873771, 2006.

Weber, M., Coldewey-Egbers, M., Fioletov, V. E., Frith, S. M., Wild, J. D., Burrows, J. P., Long, C. S., und Loyola, D.: Total ozone trends from 1979 to 2016 derived from five merged observational datasets – the emergence into ozone recovery, Atmospheric Chemistry and Physics, 18, 2097–2117, doi:10.5194/acp-18-2097-2018, 2018.

Witte, J. C., Thompson, A. M., Smit, H. G. J., Fujiwara, M., Posny, F., Coetzee, G. J. R., Northam, E. T., Johnson, B. J., Sterling, C. W., Mohamad, M., Ogino, S.-Y., Jordan, A., und da Silva, F. R.: First reprocessing of Southern Hemisphere ADditional OZonesondes (SHADOZ) profile records (1998-2015): 1. Methodology and evaluation, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 122, 6611–6636, doi:10.1002/2016JD026403, 2017.

Witte, J. C., Thompson, A. M., Smit, H. G. J., Vömel, H., Posny, F., und Stübi, R.: First Reprocessing of Southern Hemisphere ADditional OZonesondes Profile Records: 3. Uncertainty in Ozone Profile and Total Column, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 123, 3243–3268, doi:10.1002/2017JD027791, 2018.

Worden, H. M., Logan, J. A., Worden, J. R., Beer, R., Bowman, K., Clough, S. A., Eldering, A., Fisher, B. M., Gunson, M. R., Herman, R. L., Kulawik, S. S., Lampel, M. C., Luo, M., Megretskaia, I. A., Osterman, G. B., und Shephard, M. W.: Comparisons of Tropospheric Emission Spectrometer (TES) ozone profiles to ozonesondes: Methods and initial results, Journal of Geophysical Research, 112, doi:10.1029/2006JD007258, URL https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2006JD007258, 2007a.

Worden, J.: Predicted errors of tropospheric emission spectrometer nadir retrievals from spectral window selection, Journal of Geophysical Research, 109, doi:10.1029/2004JD004522, 2004.

Worden, J., Liu, X., Bowman, K., Chance, K., Beer, R., Eldering, A., Gunson, M., und Worden, H.: Improved tropospheric ozone profile retrievals using OMI and TES radiances, Geophysical Research Letters, 34, doi:10.1029/2006GL027806, 2007b.

World Meteorological Organization: Scientific assessment of Ozone depletion: 2014. Pursuant to Article 6 of the Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer, vol. 55 of *Report / World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project*, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2015.

World Meteorological Organization: Scientific assessment of ozone depletion: 2018, vol. no. 58 of *Global Ozone Research and Monitoring Project–Report*, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2018.

WOUDC Ozonesonde Monitoring Community, World Meteorological Organization-Global Atmosphere Watch Program, und World Ozone And Ultraviolet Radiation Data Centre: Ozonesonde, doi:10.14287/10000008.

Zhao, F., Liu, C., Cai, Z., Liu, X., Bak, J., Kim, J., Hu, Q., Xia, C., Zhang, C., Sun, Y., Wang, W., und Liu, J.: Ozone profile retrievals from TROPOMI: Implication for the variation of tropospheric ozone during the outbreak of COVID-19 in China, The Science of the total environment, 764, 142 886, doi:10.1016/j.scitotenv.2020.142886, URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720364160, 2021.

Anhang

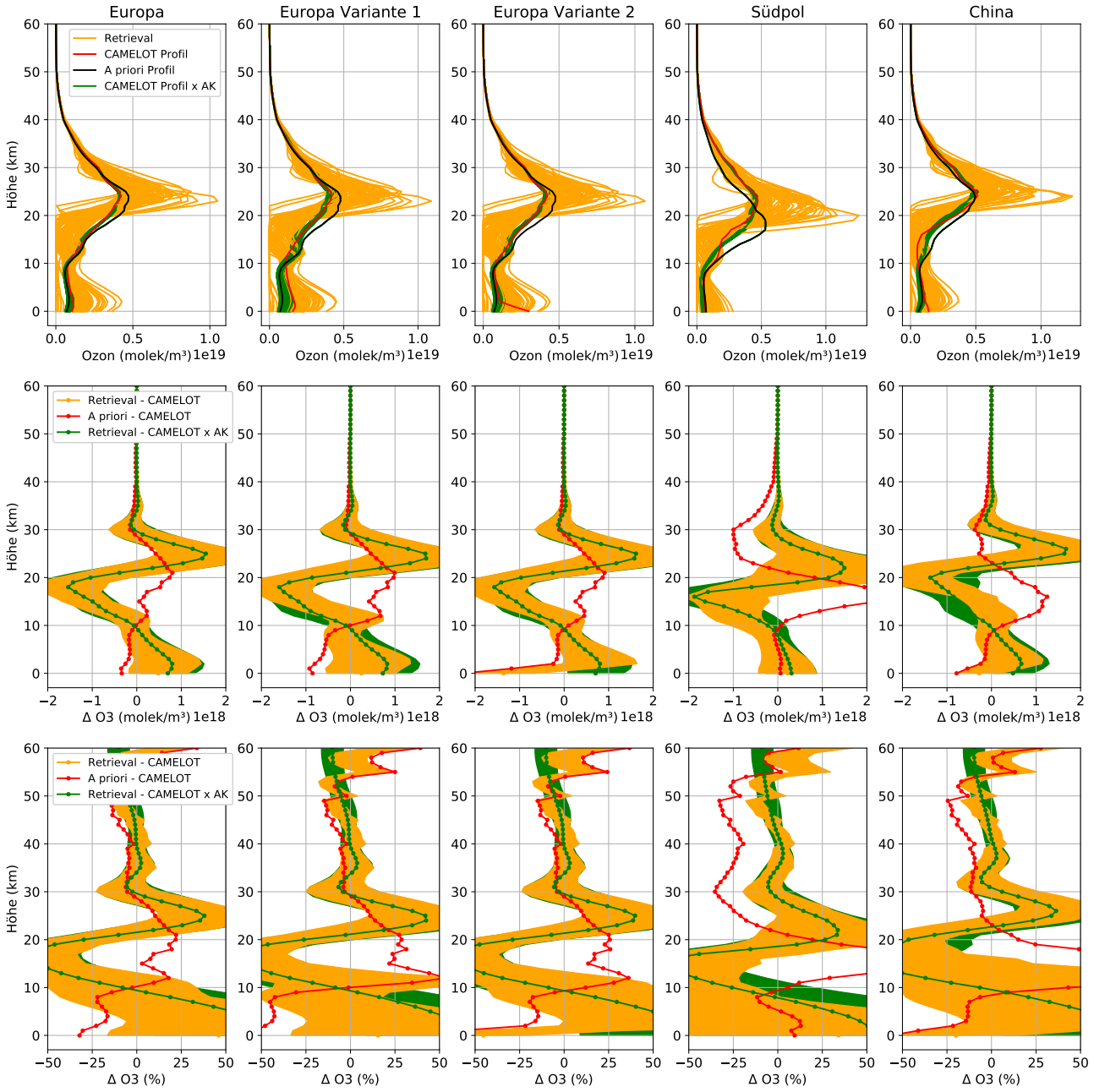

Abbildung A1: Ergebnisse des TOPAS-Retrievals ohne Korrektur des Ring-Spektrums für synthetische Spektren mit Raman-Streuung.

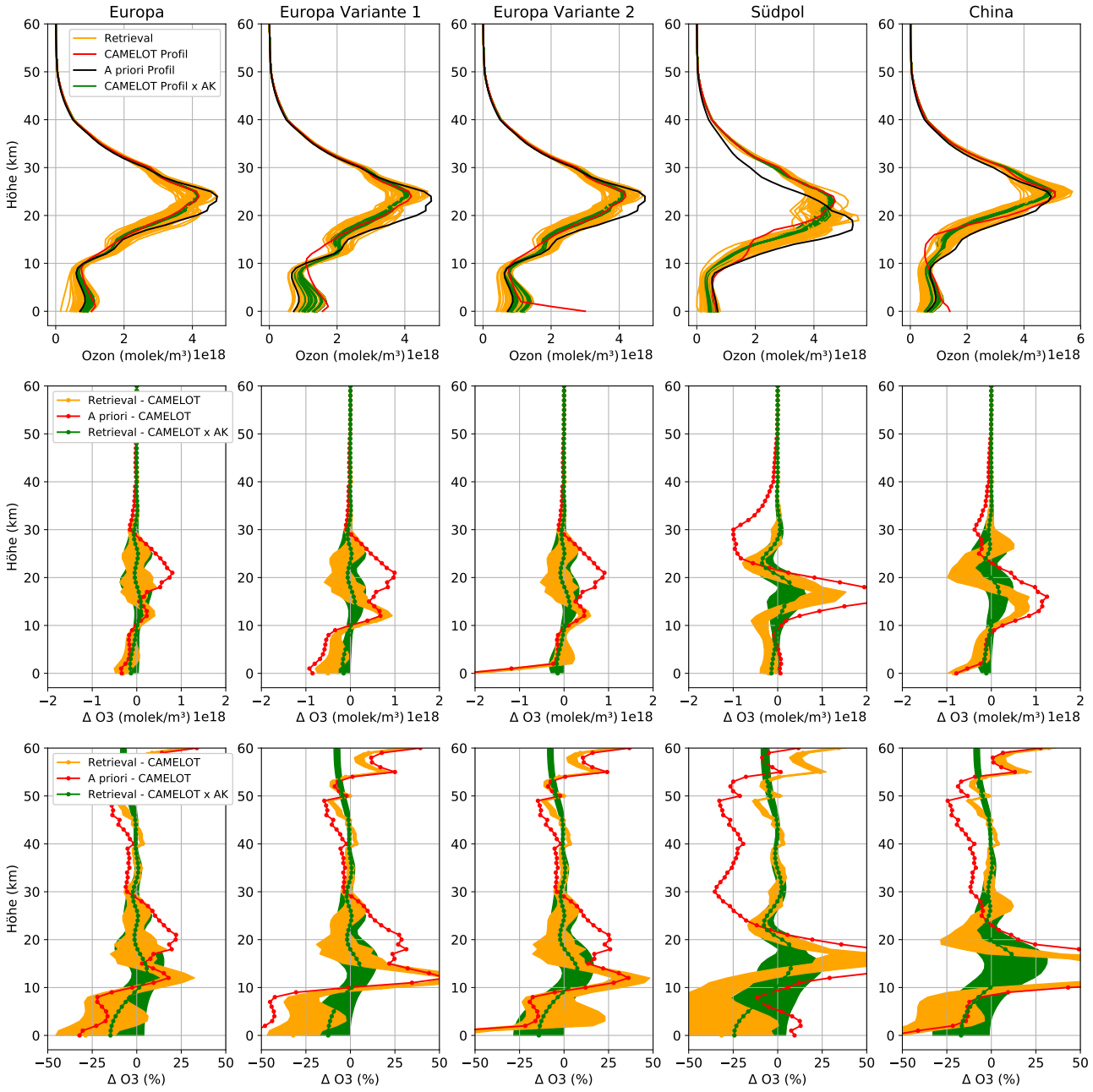

Abbildung A2: Ergebnisse des TOPAS-Retrievals mit Korrektur des Ring-Spektrums für synthetische Spektren mit Raman-Streuung.

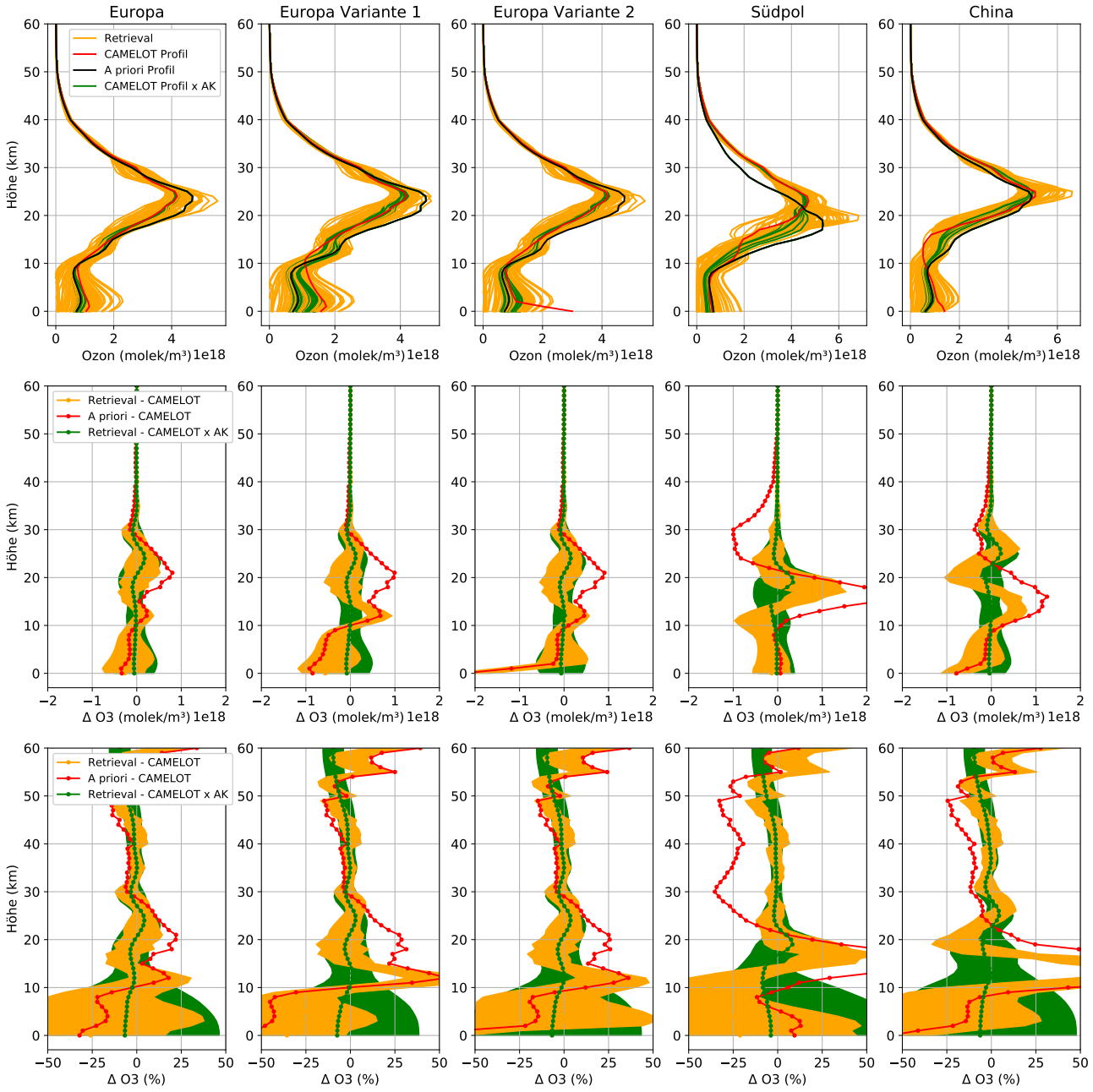

Abbildung A3: Ergebnisse des TOPAS-Retrievals ohne Korrektur der Polarisation für synthetische Spektren mit Polarisation.

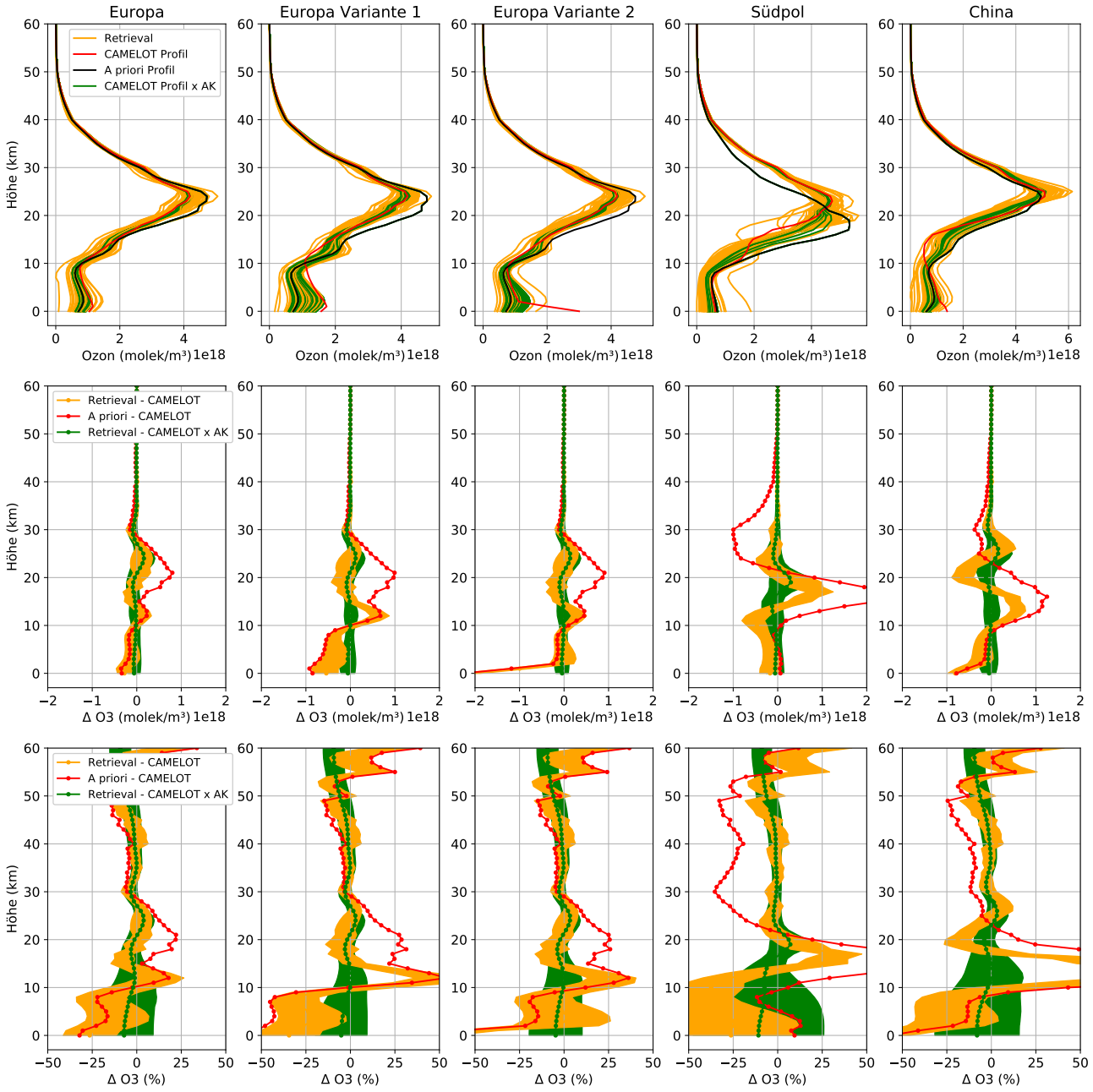

Abbildung A4: Ergebnisse des TOPAS-Retrievals mit Korrektur der Polarisation für synthetische Spektren mit Polarisation.

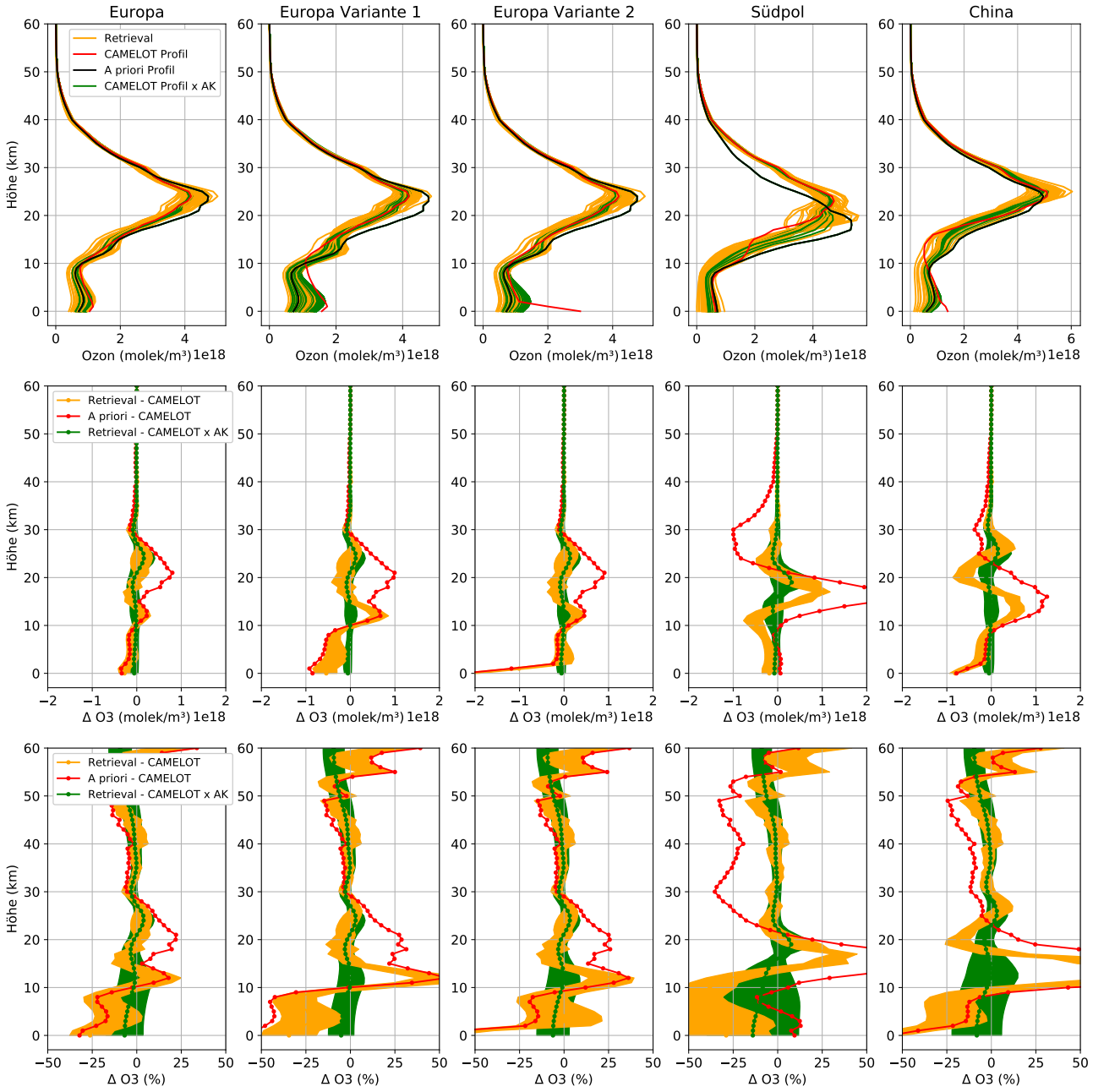

Abbildung A5: Ergebnisse des TOPAS-Retrievals ohne Korrekturen für synthetische Spektren ohne Polarisation und ohne Ring-Spektrum.

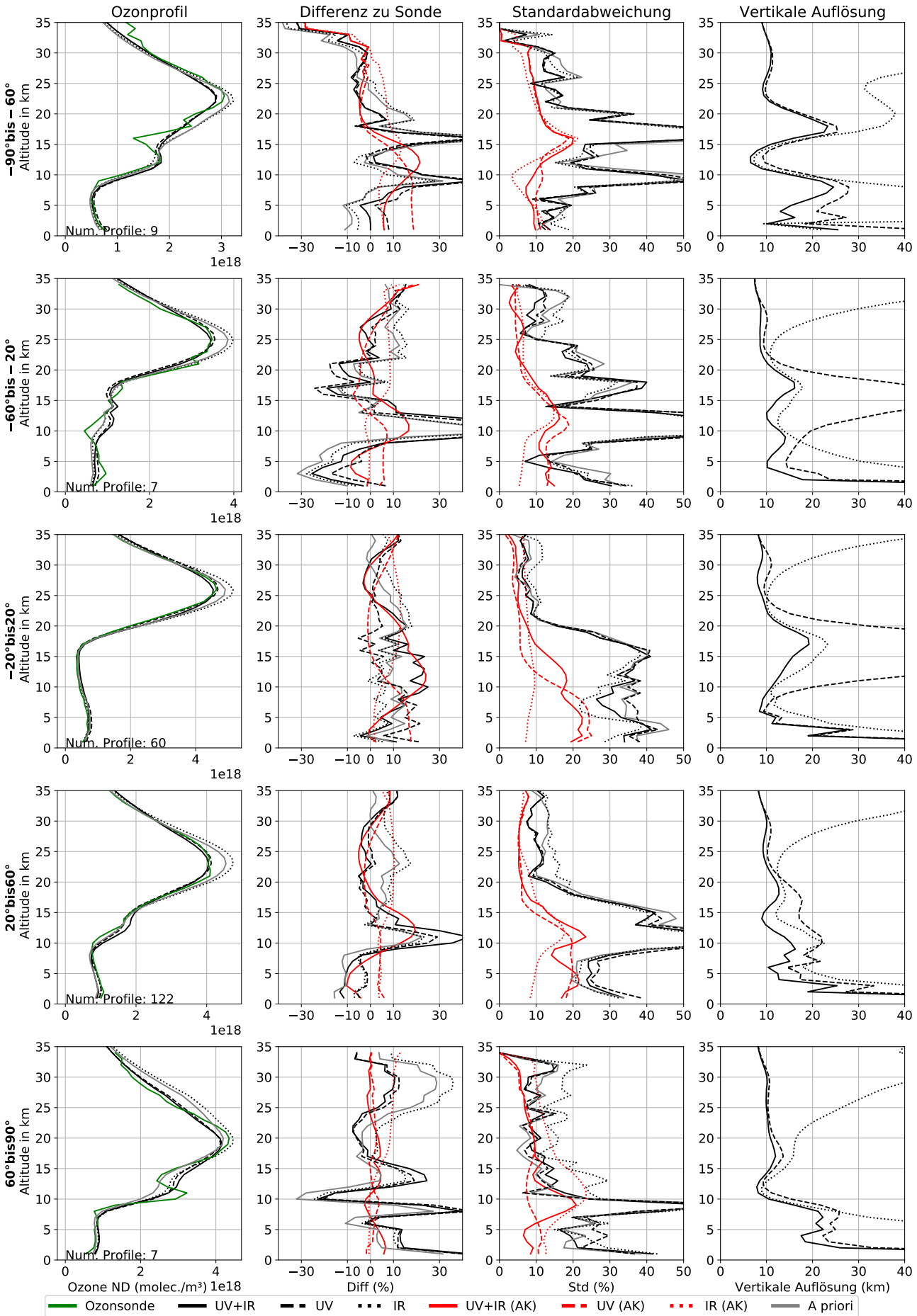

Abbildung A6: Validation der Ozonprofile aus TROPOMI- und CrIS-Messungen mit Ozonsonden für alle Breitengrade. Die Abbildung ist analog zu Abb. 6.8.

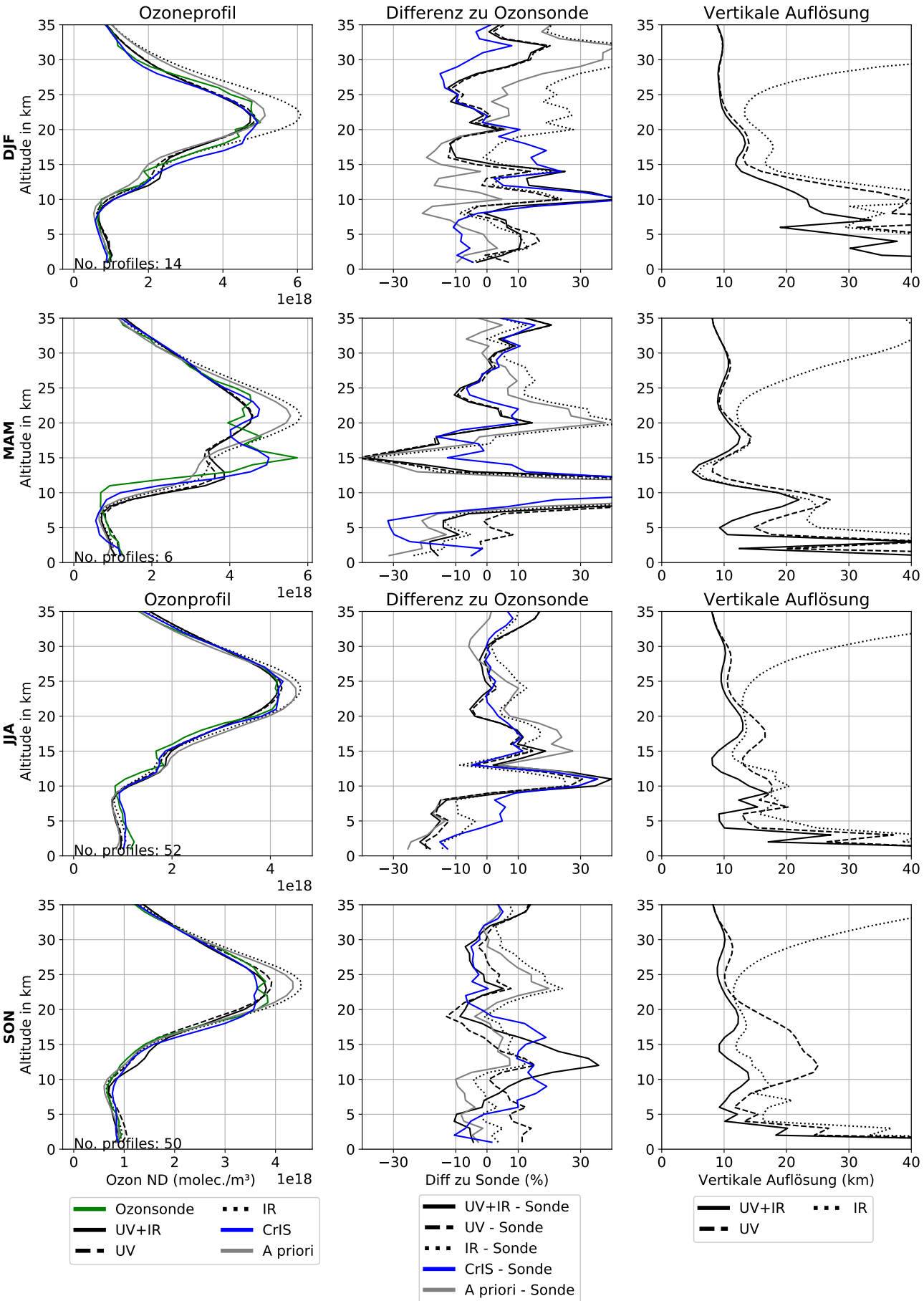

Abbildung A7: Validation der Ozonprofile aus TROPOMI- und CrIS-Messungen mit Ozonsonden und dem CrIS L2 Produkt für alle Jahreszeiten. Die Abbildung ist analog zu Abb. 6.9.

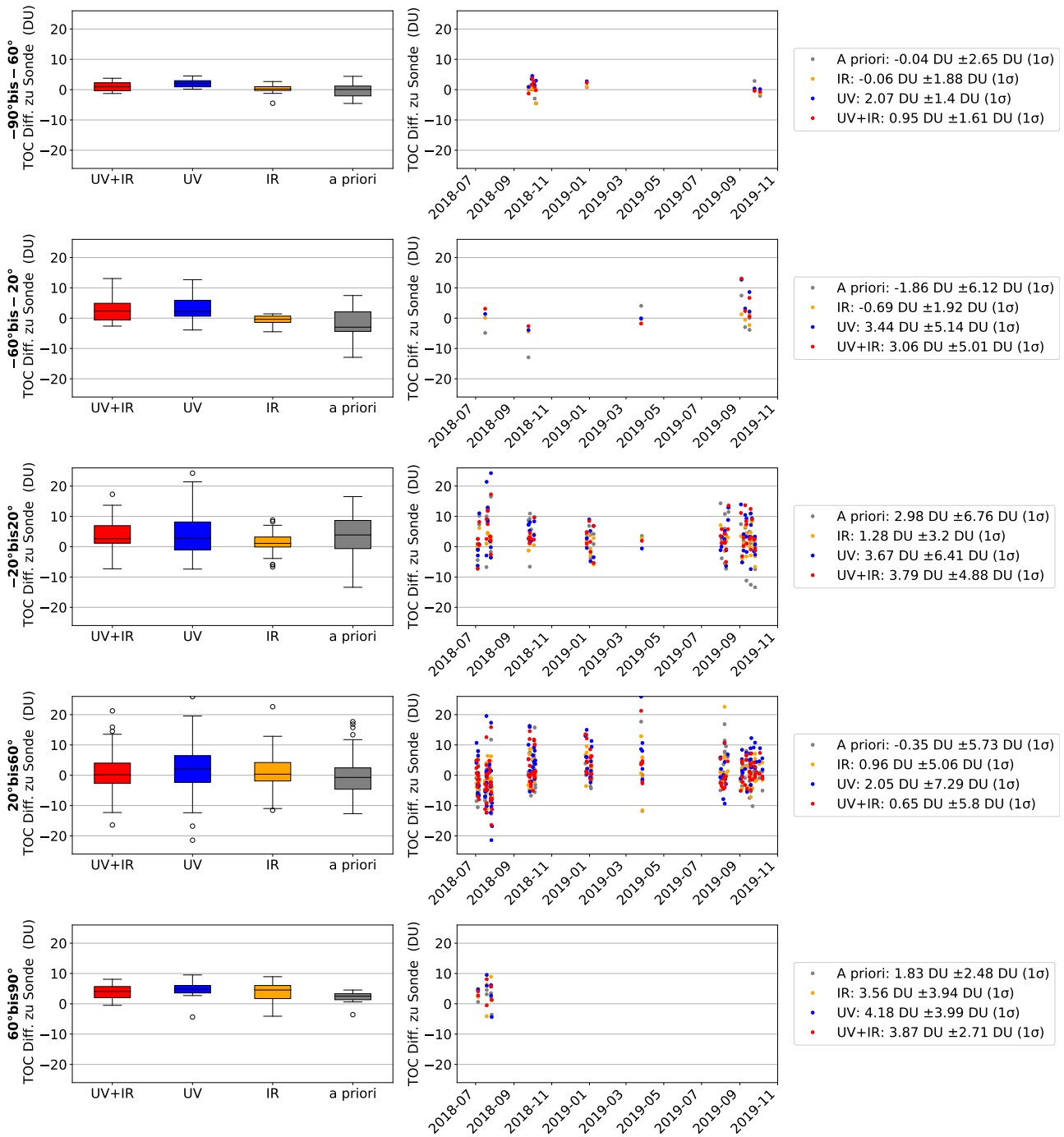

Abbildung A8: Validation der TOC aus TROPOMI- und CrIS-Messungen mit TOC der Ozonsonden für alle Breitengrade. Die Abbildung ist analog zu Abb. 6.10.