

**Gewässeranalyse mit passiver Fernerkundung:**  
**Ein Modell zur Interpretation optischer Spektralmessungen**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
im Fachbereich Geowissenschaften  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
Peter Gege  
aus Seehausen/Obb.

Hamburg  
1994

Als Dissertation angenommen vom Fachbereich Geowissenschaften der Universität  
Hamburg

auf Grund der Gutachten von Prof. Dr. H. Graßl,  
Dr. H. van der Piepen,  
Dr. R. Reuter

Hamburg, den 11. Mai 1994

Prof. Dr. M. Dunst

(Sprecher des Fachbereichs Geowissenschaften)



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	1
<b>2. Passive Spektroskopie bei variabler Bewölkung</b> .....	5
2.1 Analyse der einfallenden Strahlung .....	6
2.1.1 Vier-Quellen-Modell .....	6
2.1.2 Messung der einfallenden Strahlung .....	8
2.1.3 Bestimmung des Spektrums der direkten Sonnenstrahlung ..	9
2.1.4 Bestimmung des Wolkenpektrums .....	15
2.1.5 Normierung der Basisspektren .....	17
2.1.6 Zerlegung der einfallenden Strahlung in 4 Anteile .....	18
2.2 Messung der vom Wasser reflektierten Strahlung .....	21
2.3 Berechnung der Reflexion .....	22
2.3.1 Abhängigkeit der Strahlungsmeßgrößen vom Gesichtsfeld des Sensors .....	22
2.3.2 Definition der Begriffe Reflexion und Albedo .....	25
2.3.3 Zusammenhang zwischen Reflexion und Albedo .....	25
2.3.4 Oberflächenspiegelungen .....	26
2.3.5 Wolkenkorrektur .....	27
<b>3. Optische Eigenschaften von Wasser und seinen Inhaltsstoffen</b> .....	31
3.1 Theorie der Absorption und Streuung .....	32
3.1.1 Die quantenmechanische Herleitung des komplexen Brechungsindex .....	32
3.1.2 Die klassische Herleitung des komplexen Brechungsindex	35
3.1.3 Der komplexe Brechungsindex .....	37
3.1.4 Mietheorie für kugelförmige Teilchen .....	40
3.1.5 Absorption beliebig geformter Teilchen .....	44
3.2 Bestimmung optischer Eigenschaften .....	46
3.2.1 Inhärente optische Eigenschaften .....	46
3.2.2 Modellierung der Streuung .....	52
3.3 Reines Wasser .....	61
3.4 Wichtige Pigmente .....	65
3.4.1 Gelbstoff .....	67

3.4.2	Chlorophylle	69
3.4.3	Phäophytine	73
3.4.4	Phycobiliproteine	74
3.4.5	Carotine	78
3.4.6	Xanthophylle	80
3.5	Phytoplankton	82
3.5.1	Absorption	82
3.5.2	Streuung	86
<b>4.</b>	<b>Modell der Reflexion</b>	<b>87</b>
4.1	Zusammenhang der Reflexion mit Absorption und Streuung	87
4.2	Die Eingabespektren des Modells	88
4.2.1	Wasser	88
4.2.2	Gelbstoff	90
4.2.3	Phytoplankton	91
4.3	Inversion von Reflexionsspektren	94
4.3.1	Das Problem der Inversion	94
4.3.2	Allgemeine Programmstruktur	95
4.3.3	Das Programm INVERS	97
4.3.4	Das Programm WASSER	97
<b>5.</b>	<b>Messungen</b>	<b>99</b>
5.1	Meßgeräte	99
5.1.1	Spektrometer	99
5.1.2	HPLC-Anlage	100
5.1.2	Photometer	102
5.2	Korrelation von Chlorophyll a mit anderen Meßgrößen	104
5.2.1	Phäophytin a	104
5.2.2	Carotinoide	105
5.2.3	Chlorophylle b und c	107
5.2.4	Zellzahlen	108
5.2.5	Biovolumen	109
5.2.6	Sichttiefe	110
5.3	Gelbstoff	111
5.3.1	Literaturangaben über Gelbstoff im Bodensee	111

5.3.2 Gelbstoffmessung am 25.6.91 .....	112
5.4 Beschreibung der Meßstelle .....	114
5.5 Die Entwicklung des Phytoplanktons während des Jahres .....	115
<b>6. Bestimmung der Wasserinhaltsstoffe aus Reflexionsspektren .....</b>	<b>119</b>
6.1 Spektrale Charakterisierung des Phytoplanktons im Bodensee .....	119
6.2 Pigmentbestimmung .....	121
6.2.1 Chlorophyll a .....	121
6.2.2 Phäophytin a .....	128
6.2.3 Carotinoide .....	129
6.3 Klassifizierung des Phytoplanktons .....	131
6.3.1 Fit von Reflexionsspektren mit dem Programm INVERS und Vergleich mit <i>in-situ</i> -Daten .....	131
6.3.2 Optische Klasse: Cryptophyceae .....	136
6.3.3 Optische Klasse: Diatomeen .....	137
6.3.4 Optische Klasse: Grünalgen .....	138
6.3.5 Optische Klasse: Dinoflagellaten .....	139
6.4 Der Spektralbereich um 685 nm .....	140
<b>7. Zusammenfassung .....</b>	<b>143</b>
<b>8. Literatur .....</b>	<b>147</b>
Danksagungen .....	155
Anhang A: Kramers-Kronig-Relationen .....	157
Anhang B: Simplex-Algorithmus .....	161
Anhang C: Software-Überblick .....	163



# 1. Einleitung

## *Gewässerfernerkundung*

Gewässerforschung ist ohne den Einsatz abbildender Instrumente auf Flugzeugen oder Satelliten nicht mehr denkbar, denn nur durch bildhafte Darstellung lassen sich flächenhafte Strukturen, etwa die Verteilung von gelösten und suspendierten Stoffen im Wasser, erkennen. Mit der Beprobung vom Schiff aus lassen sich zwar wesentlich mehr Substanzen bestimmen, und das auch als Tiefenprofil, doch da der Zeitaufwand für die Probenahme und die Analyse von Wasserproben recht groß ist, werden bei Routinemessungen immer nur wenige Meßstellen untersucht. Eine größere Anzahl von Probenahmen wird nur selten, während personalintensiver Meßkampagnen, durchgeführt. Bei solchen Kampagnen kann man sicherstellen, daß die Proben repräsentativ für das Gewässer sind, falls sich zeigt, daß die Wasserinhaltsstoffe einigermaßen homogen verteilt sind. Häufig findet man aber inhomogene Verteilungen vor, sog. "Patches", und dann gewährleistet nur ein Bild zuverlässig die Extrapolation der Meßwerte auf das Untersuchungsareal.

Für manche Anwendungen ist es ausreichend, markante Unterschiede in der Wasserfarbe durch photographische Luftbildaufnahmen zu dokumentieren. Quantitative Aussagen über Konzentrationen lassen sich aus gewöhnlichen Fotos aber nur unter großem Aufwand ableiten. Bei Routineuntersuchungen ist dies nur möglich, wenn die "Wasserfarbe" in einer definierten Weise spektral und radiometrisch charakterisiert ist, das heißt mit einem kalibrierten Sensor.

Für die Konzentrationsbestimmung eignet sich generell nur der sichtbare Bereich des elektromagnetischen Spektrums, da in anderen Spektralbereichen die Eindringtiefe weniger als 1 cm beträgt.\* Nutzt man als Lichtquelle die Sonne, so spricht man von einer *passiven* Messung; beleuchtet man das Wasser mit einer geeigneten Lichtquelle, etwa einem Laser, so nennt man das Verfahren *aktiv*. Die Nachweisgenauigkeit ist bei aktiven Messungen höher, da sich die Lichtquelle in Bezug auf optische Eigenschaften individueller Substanzen im Wasser optimieren läßt. Außerdem können im Pulsbetrieb Tiefenprofile gemessen werden, und aktive Messungen sind auch nachts möglich. Allerdings ist die Bilderzeugung im Flugzeugeinsatz mit einem hohen technischen Aufwand verbunden. Die meisten aktiven Systeme führen Punktmessungen durch, die zu einer Bodenspur zusammengesetzt werden. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf passive Messungen.

Das klassische Beispiel für den Wert passiver Spektralmessungen ist der *Coastal Zone Color Scanner (CZCS)* auf dem amerikanischen Satelliten *Nimbus-7*, der von 1978 bis 1986 in Betrieb war. Aus seinen Messungen konnte erstmals die Chlorophyllkonzentration in den Weltmeeren kartiert werden. Einen Überblick über die Vielfalt der Anwendungen dieses Datensatzes gibt das Buch von Barale und Schlitten-

---

\*Diese Spektralbereiche lassen sich zum Studium der Wasseroberfläche nutzen, etwa zur Messung der Oberflächentemperatur (thermisches Infrarot um 10  $\mu\text{m}$ ) oder zur Bestimmung der Länge und Höhe von Wasserwellen (Mikrowellen im cm-Bereich).



hardt (1993). Es enthält auch einen Artikel, in dem die zukünftigen satellitengestützten Sensoren zur Beobachtung der Meere vorgestellt werden (van der Piepen und Doerffer 1993). Sie bieten mehr Spektralkanäle als der CZCS, wodurch man erwarten kann, daß die Gewässeranalyse in Küstenbereichen erheblich verbessert wird.

Satelliten sind unverzichtbar für globale Beobachtungen, doch für Messungen an kleineren Arealen ist man mit Flugzeugen wesentlich flexibler. Da Erdbeobachtungssatelliten dieselbe Gegend in Zeitabständen von 1 bis 2 Wochen oder länger überfliegen, lassen sich kurzzeitige Ereignisse wie Algenblüten, die oft von besonderem Interesse sind, nur mit Flugzeugen gezielt beobachten. Hier lassen sich auch günstige Wetterverhältnisse ausnützen. Für viele Binnengewässer ist überdies die hohe räumliche Auflösung von Flugzeugmessungen unverzichtbar; man erreicht problemlos Rastergrößen unter 10 Meter. Als Beispiel für ein modernes Flugzeuginstrument, das für die Gewässerfernerkundung optimiert ist, sei das deutsche ROSIS genannt (Doerffer et al. 1989).

Das Ziel jeder Gewässeranalyse ist es, die Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe zu ermitteln. Bei Fernerkundungsmessungen muß dazu das im Wasser reflektierte Licht über ein Modell mit den Inhaltsstoffen in Verbindung gebracht werden. Dieses Modell wird als *Bioalgorithmus* bezeichnet, da viele Inhaltsstoffe biologischer Natur sind. Bei Flugzeug- und Satellitenmessungen sind jedoch zunächst zwei Probleme zu lösen, die bei vergleichbaren Unterwasser-Messungen nicht auftreten:

1. das Streulicht der Atmosphäre, das in den Sensor gelangt, und die Dämpfung des Meßsignals beim Durchgang durch die Atmosphäre müssen berücksichtigt werden (Atmosphärenkorrektur),
2. das an der Wasseroberfläche reflektierte Licht muß berechnet und vom Meßsignal subtrahiert werden.

Eine gute Darstellung dieser Probleme und ihrer Lösungsansätze gibt Gordon (1993). Zufriedenstellende Ergebnisse erhält man bisher nur für den Fall, daß folgende Bedingungen erfüllt sind:

- wolkenloser Himmel,
- bekannter Aerosoltyp,
- für mindestens einen Spektralkanal wird das ins Wasser eindringende Licht absorbiert.

Bei wolkenlosem Himmel läßt sich die Strahlungsverteilung des Himmels berechnen und daraus das an der Wasseroberfläche reflektierte Licht, wenn Sonnenstand, Beobachtungswinkel und Windgeschwindigkeit bekannt sind. Subtrahiert man diesen Anteil vom gemessenen Wert, so erhält man für Spektralkanäle, bei denen die Reflexion im Wasser Null ist, das Streulicht der Atmosphäre. Kennt man den Aerosol-

---

typ, das heißt die Größenverteilung und den Brechungsindex der Aerosole, so läßt sich auf den Streulichtanteil in den anderen Wellenlängenbereichen extrapolieren.

Dieses Standardverfahren führt im offenen Ozean zu guten Resultaten, da hier die Reflexion des Wassers im Infraroten vernachlässigbar ist und das Streuverhalten maritimer Aerosole zuverlässig charakterisiert ist. Bei Gewässern mit hohem Schwebstoffgehalt oder mit Oberflächenfilmen – Küstenbereiche der Meere, Flüsse, Binnengewässer – reflektiert das Wasser aber häufig im gesamten Spektralbereich. Außerdem läßt sich das Streuverhalten von Aerosolen, die in terrestrischer Umgebung auftreten, nur ungenau abschätzen. Hier ist es nicht möglich, beim Meßsignal zwischen dem im Wasser, dem an der Wasseroberfläche und dem in der Atmosphäre reflektierten Licht zu unterscheiden. Eine Trennung dieser drei Anteile gelingt nur mit einem Modell, das sowohl die Atmosphäre als auch das Gewässer umfaßt.

Bei Messungen vom Schiff aus vereinfacht sich das Problem, da das von der Atmosphäre in den Sensor gestreute Licht vernachlässigt werden kann. Hier läßt sich untersuchen, wie gut das im Wasser rückgestreute Licht von dem an der Wasseroberfläche reflektierten Licht getrennt werden kann, wenn die Strahlungsverteilung am Himmel nicht bekannt ist. In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren entwickelt, das diese Trennung erfolgreich durchführt. Damit ist die Voraussetzung für das eigentliche Ziel der Arbeit erfüllt, der Entwicklung eines Bioalgorithmus für Gewässer, bei denen im Infraroten die Reflexion nicht vernachlässigbar ist, und in denen eine Vielzahl von Substanzen gelöst oder suspendiert sind.

### *Überblick der Arbeit*

Die Meßdaten für die vorliegende Arbeit wurden während 36 Ausfahrten des Forschungsschiffs "Robert Lauterborn" am Bodensee gesammelt. Mit einem Spektrometer wurden von Deck aus die Spektralmessungen durchgeführt. Darüberhinaus konnte auf umfangreiche *in-situ*-Daten zurückgegriffen werden, die von der Universität Konstanz durch Analyse von Wasserproben gewonnen wurden. Der Datensatz deckt den biologisch interessanten Zeitraum April bis November ab.

Die Messungen wurden, unabhängig vom Wetter, in wöchentlichem Turnus durchgeführt. Der Himmel war sehr häufig bewölkt oder bedeckt, und in solchen Fällen bereiten die Spiegelungen der Wolken an der Wasseroberfläche große Probleme bei der Auswertung von Spektralmessungen. Von daher ergab sich die Notwendigkeit, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem sich die Reflexionen an der Wasseroberfläche korrigieren lassen, auch wenn die Strahlungsverteilung des Himmels nicht bekannt ist. Diese "Wolkenkorrektur" ist Thema des Kapitels 2.

Die weiteren Teile der Arbeit befassen sich mit der Entwicklung eines Bioalgorithmus. Ziel war es nicht, mit Hilfe einer statistischen Auswertung eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Parametern der Spektralmessungen und *in-situ*-Daten zu erzielen, denn ein solcher empirischer Algorithmus ist für andere Gewässertypen nicht geeignet. Es wurde vielmehr Wert darauf gelegt, die optischen Eigenschaften von

Gewässern systematisch darzustellen, um eine modellmäßige Beschreibung zu erhalten, die für jedes Gewässer anwendbar ist. Dieser systematische Teil umfaßt das Kapitel 3.

Ausgehend von Erkenntnissen dieses systematischen Teils wurden 2 PC-Programme geschrieben, mit denen sich durch sog. "inverses Modellieren" die Konzentrationen von Pigmenten bzw. einzelner Phytoplanktonklassen bestimmen lassen. Sie sind in Kapitel 4 beschrieben.

Bevor die Ergebnisse des Modellierens mit *in-situ*-Messungen verglichen werden konnten, mußten diese in Hinblick auf die Erfordernisse der Fernerkundung ausgewertet werden. Der *in-situ*-Datensatz und die daraus abgeleiteten Schlußfolgerungen werden in Kapitel 5 dargestellt.

In Kapitel 6 wird der Vergleich zwischen *in-situ*-Daten und den Ergebnissen der Modellierung durchgeführt. Das Modell bringt eine deutliche Verbesserung gegenüber anderen Modellen: es erlaubt die Unterscheidung zwischen 4 "optischen Klassen" des Phytoplanktons, und dies bei jedem Wetter.

#### *Ausblick*

Da die Modellierung der Albedo von Gewässern, die in der vorliegenden Arbeit vorgestellt wird, zuverlässig funktioniert, bietet sie eine gute Grundlage für ein gekoppeltes Atmosphären-Wasser-Modell, mit dem sich Flugzeug- und Satellitenmessungen auch bei kritischen Gewässertypen und Lichtverhältnissen auswerten lassen. Die Implementierung eines solchen Modells für die Datenauswertung bestehender und zukünftiger Sensoren in bestehende Bildverarbeitungssoftware wird der Schwerpunkt der zukünftigen Arbeit sein.

## 2. Passive Spektroskopie bei variabler Bewölkung

Während aktive spektroskopische Methoden unabhängig von den Lichtverhältnissen sind, haben passive Methoden den Nachteil, nur bei bestimmten Witterungsverhältnissen brauchbare Daten zu liefern. Speziell bei der Spektroskopie von Gewässern, wo ein Großteil der detektierten Strahlung Reflexionen an der Wasseroberfläche sind, hängt die Genauigkeit, mit der Information über den Wasserkörper extrahiert werden kann, erheblich von der Rauigkeit der Wasseroberfläche und von der Bewölkung ab. Wegen solcher Witterungseinflüsse werden viele bei Routinemessungen gewonnene Daten nicht ausgewertet, oder Messungen werden überhaupt nur unter günstigen Bedingungen durchgeführt.

Für die Kontinuität eines Datensatzes ist es ein unbefriedigender Zustand, wenn die Beobachtungsmöglichkeiten in dieser Weise eingeschränkt sind. Deshalb wurde eine Methode entwickelt, um brauchbare Reflexionsspektren auch aus Messungen abzuleiten, die einen unbekanntem Anteil von Oberflächenspiegelungen enthalten oder bei denen die begleitende Messung der einfallenden Strahlung den Einfluß der Bewölkung nicht korrekt wiedergibt.

Es zeigt sich, daß der Spektralverlauf der einfallenden Strahlung im Bereich 400 bis 800 nm für eine Auflösung von 2 nm mit einer Genauigkeit besser als 99.8 Prozent durch die Addition von lediglich 4 Basisspektren dargestellt werden kann. Diese Basisspektren ändern sich weder im Lauf des Tages noch im Laufe des Jahres. Deshalb kann man das Reflexionsspektrum berechnen, ohne die einfallende Strahlung zu messen, wenn man die relativen Anteile der 4 Basisspektren für eine Strahldichtemessung des Wassers kennt. Diese Anteile lassen sich aus dem Reflexionsspektrum selbst ableiten, da sie dort charakteristische Fehler erzeugen, wenn sie nicht korrekt sind.

Im vorliegenden Kapitel wird zunächst das Modell vorgestellt, demzufolge sich die einfallende Strahlung als eine Summe von 4 Basisspektren darstellen läßt. Zwei dieser Basisspektren lassen sich berechnen, die beiden anderen werden aus einer Vielzahl von Messungen abgeleitet. Dieses Modell bildet die Grundlage für eine Wolkenkorrektur bei Messung des Spektralverlaufs der Albedo von Gewässern. Es wird gezeigt, wie sich in einem Inversverfahren gleichzeitig die korrekten Spektren der einfallenden Strahlung und der Reflexion bestimmen lassen. Aus dem Vergleich von korrigierten und unkorrigierten Reflexionsspektren lernt man, daß sich bei Bewölkung meist nur korrigierte Spektren sinnvoll interpretieren lassen.

## 2.1 Analyse der einfallenden Strahlung

### 2.1.1 Vier-Quellen-Modell

Für eine quantitative Interpretation von Spektralmessungen ist es notwendig, die einfallende Strahlung zu kennen.

Das Licht, das auf die Wasseroberfläche fällt, kommt aus dem oberen Halbraum, das heißt von allen Punkten  $(\theta, \Phi)$  des Himmels mit Zenitwinkeln  $\theta$  von 0 bis  $\pi/2$  und Azimutwinkeln  $\Phi$  von 0 bis  $2\pi$ . Ein Detektor mit kleinem Öffnungswinkel mißt die Lichtintensität in der Einheit  $\text{mW m}^{-2} \text{nm}^{-1} \text{sr}^{-1}$ . Diese Größe wird als *Strahldichte*  $L$  (englisch *radiance*) bezeichnet. Ist der Detektor zum Himmel gerichtet (genauer, in den oberen Halbraum), so erfaßt er die abwärts gerichtete Strahlung, was durch den Index "d" (für englisch *downwelling*) gekennzeichnet wird; andernfalls registriert er die aufwärts gerichtete Strahlung (Index "u" für *upwelling*). Das Integral der abwärtsgerichteten Strahldichte über den oberen Halbraum – wegen der Projektion gewichtet mit  $\cos\theta$  – ist die *Bestrahlungsstärke*  $E_d$  (englisch *irradiance*):\*

$$E_d(\lambda) = \int_{\Phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} L_d(\lambda, \theta, \Phi) \cos\theta \sin\theta d\theta d\Phi. \quad (2.1)$$

Die abwärtsgerichtete Strahldichte an den Koordinaten  $(\theta, \Phi)$  des Himmels setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: aus transmittiertem und aus gestreutem Licht. Ist  $E_0(\lambda)$  die Bestrahlungsstärke außerhalb der Atmosphäre (Solarkonstante), so gilt deshalb:

$$L_d(\lambda) = E_0(\lambda) (c'_1 t(\lambda) + c'_2 b(\lambda)).$$

$t(\lambda)$  und  $b(\lambda)$  bezeichnen den Spektralverlauf von Transmission und Streuung,  $c'_1$  und  $c'_2$  geben den jeweiligen Anteil an. Zur Vereinfachung der Gleichungen wurden die Argumente  $(\theta, \Phi)$  weggelassen.

Für die Analyse gemessener Spektren der Bestrahlungsstärke wird nun die Annahme gemacht, daß sich die Strahldichte  $L_d(\lambda)$  als Summe von vier Strahlungsquellen schreiben läßt:

$$L_d(\lambda) = E_0(\lambda) (c_1 t_A(\lambda) + c_2 \lambda^{-4} + c_3 \lambda^{-n} + c_4 t_c(\lambda)). \quad (2.2)$$

---

\*Die Nomenklatur orientiert sich an den Empfehlungen der *International Association of Physical Oceanography, IAPO* (Morel und Smith 1982).

Dabei ist  $t_A(\lambda)$  das Transmissionsspektrum der Atmosphäre,  $\lambda^{-4}$  und  $\lambda^{-n}$  sind Rayleigh- und Mieanteil der Streuung. Das "Wolkenspektrum"  $t_C(\lambda)$  ist eine Kombination aus Transmissions- und Streuspektrum des Wassers in der Atmosphäre (in Form von Dampf oder Wolken), welche sich im Rahmen dieses Modells nicht weiter trennen lassen.

Der Mieanteil  $\lambda^{-n}$  der Streuung stellt die Aerosolstreuung dar. Aerosole werden gewöhnlich als kugelförmige Partikel mit einer bestimmten Größenverteilung behandelt (Mietheorie, vergleiche Abschnitt 3.1.4). Die Größenverteilung ist neben dem Brechungsindex der wichtigste Parameter, der über die Wellenlängenabhängigkeit der Streuung entscheidet. Deshalb bedeutet die Unterscheidung verschiedener Aerosoltypen (zum Beispiel maritim, kontinental) im wesentlichen eine unterschiedliche Größenverteilung. Die Streuung der Aerosole ist näherungsweise proportional zu  $\lambda^{-n}$ , wobei der *Ängströmkoefizient*  $n$  von der Größenverteilung abhängt (siehe etwa Gordon 1993). Je mehr sich der Brechungsindex dem des Wassers nähert und je größer die Partikel sind, desto kleiner wird  $n$ .  $n$  liegt meist zwischen 0.5 und 2.

Da die in der Praxis verwendeten Spektren  $t_A(\lambda)$  und  $t_C(\lambda)$  einen unbekanntem Mieanteil enthalten (siehe 2.1.3 und 2.1.4), ist der Parameter  $n$  nicht der korrekte Ängströmmexponent aus den Mierechnungen, sondern eine Größe, welche die Aerosolstreuung relativ zum Mieanteil in  $t_A(\lambda)$  und  $t_C(\lambda)$  parametrisiert.  $n$  wird deshalb im folgenden als *relativer Ängströmmexponent* bezeichnet. Der korrekte Ängströmmexponent kann mit dem vorliegenden Modell nicht bestimmt werden.

Unter der Voraussetzung, daß sich an verschiedenen Punkten  $(\theta, \Phi)$  des Himmels nur die relativen Anteile  $c_i$  der vier Quellen ändern, aber nicht ihre Spektralabhängigkeit, läßt sich (2.2) in (2.1) einsetzen und alle  $\lambda$ -abhängigen Funktionen können vor das Integral gezogen werden. Damit folgt:

$$E_d(\lambda) = \alpha E_{sun}(\lambda) + \beta E_{sky}(\lambda) + \gamma E_{Mie}(\lambda, n) + \delta E_{cloud}(\lambda). \quad (2.3)$$

Die vier Quellen  $E_x(\lambda)$  werden im weiteren Text mit folgenden Bezeichnungen zitiert:

$$\begin{aligned} E_{sun}(\lambda) &= E_0(\lambda) \cdot t_A(\lambda) &&= \text{direkte Sonnenstrahlung} \\ E_{sky}(\lambda) &= E_0(\lambda) \cdot (\lambda/\lambda_0)^{-4} &&= \text{blauer Himmel} \\ E_{Mie}(\lambda, n) &= E_0(\lambda) \cdot (\lambda/\lambda_1)^{-n} &&= \text{Miestreuung, Aerosolstreuung} \\ E_{cloud}(\lambda) &= E_0(\lambda) \cdot t_C(\lambda) &&= \text{Wolken} \end{aligned}$$

$\lambda_0$  und  $\lambda_1$  sind Referenzwellenlängen, die bei der Normierung der Quellen festgelegt werden (Abschnitt 2.1.5). Die relativen Anteile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  der 4 Quellen  $E_x(\lambda)$  variieren von Messung zu Messung, sie ergeben sich aus den Parametern  $c_i(\theta, \Phi)$  von Gleichung (2.2) durch Integration über den oberen Halbraum.

Das Spektrum  $E_0(\lambda)$  ist aus der Literatur bekannt (Neckel und Labs 1981), die Spektren  $t_A(\lambda)$  und  $t_C(\lambda)$  werden in den folgenden Abschnitten 2.1.3 und 2.1.4 aus Messungen abgeleitet. Wie in Abschnitt 2.1.6 gezeigt wird, funktioniert die Zerlegung eines

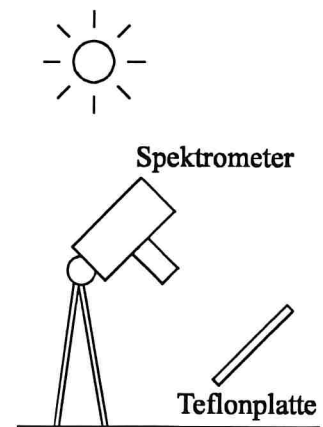
gemessenen Spektrums nach Gleichung (2.3) in der Praxis sehr gut, selbst wenn man  $n=0$  setzt: der Fehler beträgt maximal 0.24%, im Mittel sogar nur 0.11%.

### 2.1.2 Messung der einfallenden Strahlung

Die abwärtsgerichtete Bestrahlungsstärke  $E_d(\lambda)$  kann prinzipiell mit zwei Methoden gemessen werden: mit einem Cosinusetektor oder mit einem Lambertreflektor.

Ein Cosinusetektor integriert die Strahldichte  $L_d(\lambda, \theta, \Phi)$  gemäß Gleichung (2.1) auf, das heißt er mißt direkt die Einstrahlung, wobei er den Anteil aus der Richtung  $(\theta, \Phi)$  mit dem Cosinus des Zenitwinkels  $\theta$  gewichtet. Mit einem Reflektor mißt man  $E_d(\lambda)$  indirekt: man detektiert die vom Reflektor gestreute Strahlung. Wenn der Reflektor die auftreffende Strahlung diffus reflektiert, ohne eine Richtung zu bevorzugen, so spricht man von einem Lambertreflektor. Ein Sensor, der auf einen Lambertreflektor gerichtet ist, registriert eine Strahldichte  $L_d(\lambda) = E_d(\lambda)/\pi$ .

Da kein Cosinusetektor zur Verfügung stand, wurde die Strahldichte gemessen, die von einer weißen Teflonplatte reflektiert wird. Eine Teflonplatte ist zwar kein idealer Lambertreflektor, doch da bei jedem Wetter gemessen wurde, war ein witterungsbeständiger Reflektor erforderlich, so daß die üblichen Weißstandards (gepreßtes Bariumsulfat, Magnesiumoxid oder Titandioxid) nicht in Frage kamen. Um eine diffuse Reflexion über einen möglichst großen Winkelbereich zu erhalten, wurde die Oberfläche der Teflonplatte mit Sandpapier aufgeraut. Dadurch wurde erreicht, daß Spiegelungen erst bei Winkeln oberhalb von etwa  $45^\circ$  auftreten. Zur Vermeidung dieser Spiegelungen wurde bei der Messung darauf geachtet, daß der Winkel zwischen Sonne und Normale der Platte klein war. Wie in nebenstehender Skizze veranschaulicht, wurde der Stativkopf, auf dem das Spektrometer montiert war, so gekippt, daß das Spektrometer möglichst diametral zur Sonne blickte. Die Teflonplatte wurde senkrecht zur optischen Achse des Spektrometers gehalten.



Selbst wenn man einen idealen Lambertreflektor zur Verfügung hätte, ließe sich aus folgenden Gründen das für die Berechnung der Reflexion relevante Spektrum  $E_d(\lambda)$  nicht korrekt ermitteln:

1. Für die Berechnung der Reflexion ist die Kenntnis der Bestrahlungsstärke *unter Wasser* erforderlich. Sie läßt sich aus der Messung von  $E_d(\lambda)$  über Wasser nicht ableiten, denn die abwärtsgerichtete Strahldichte aus dem Zenitwinkel  $\theta$  wird von einem Sensor über Wasser nach Gleichung (2.1) mit  $\cos\theta$  gewichtet, unter Wasser hingegen mit  $\cos\theta'$ , wobei der Winkel  $\theta'$  nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz über  $\sin\theta = n \sin\theta'$  mit dem Winkel  $\theta$  zusammenhängt ( $n$  = Brechungsindex von Wasser). Da  $\theta' < \theta$ , sind die Gewichtsfaktoren unter Wasser größer als über Wasser. Mit zunehmendem  $\theta$  vergrößert sich der Unterschied in der Bewertung. Für die Strahlung in der Nähe des Horizonts beispielsweise ( $\theta=90^\circ$ ,  $\theta'=48.6^\circ$  = Grenz-

winkel der Totalreflexion) ist die Gewichtung über Wasser  $\cos\theta=0$ , unter Wasser hingegen  $\cos\theta'=0.66$ . Zusätzlich zum erhöhten Anteil der Strahlung aus großen Zenitwinkeln mißt ein Detektor unter Wasser im Winkelbereich  $48.6^\circ < \theta' < 90^\circ$  Strahlung, die den Wasserkörper nicht verlassen kann (Streulicht aus dem Wasser).\*

2. Je nach Bewölkung dauert eine Strahldichtemessung des Wassers zwischen 5 und 40 Sekunden. Die Wasserfläche im Blickwinkel des Spektrometers bewegt sich während dieser Zeit, damit ändert sich auch die Bestrahlungsstärke für die Wassersäule unterhalb dieser Fläche. Eine korrekte Mittelung bei der anschließenden Messung der Bestrahlungsstärke ist nicht möglich.
3. Während der Strahldichtemessung des Wassers oder in der Zeit bis zur Messung von  $E_d$  kann sich die Einstrahlung ändern, wenn Wolken am Himmel ziehen.

Da die abwärtsgerichtete Bestrahlungsstärke mit dem verwendeten Spektrometer aus prinzipiellen und meßtechnischen Gründen nicht korrekt gemessen werden kann, wurde ein Korrekturverfahren entwickelt, mit dem sich die Reflexion dennoch annähernd korrekt bestimmen läßt. Es ist in Abschnitt 2.3.5 dargestellt.

### 2.1.3 Bestimmung des Spektrums der direkten Sonnenstrahlung

Das Spektrum der direkten Sonnenstrahlung setzt sich aus der Solarkonstante  $E_0(\lambda)$  und dem Transmissionsspektrum der Atmosphäre  $t_A(\lambda)$  zusammen. Die Solarkonstante ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Sie wurde dem Artikel von Neckel und Labs (1981) entnommen, wo sie für eine spektrale Auflösung von 2 nm tabelliert ist. Etwa diese Auflösung besitzt auch das Spektrometer, mit dem die Spektren dieser Arbeit gemessen wurden.\*\*

Aus Gleichung (2.3) ist ersichtlich, daß für  $\delta=0$  die einzige unbekanntes Spektralfunktion  $t_A(\lambda)$  ist, deshalb läßt sich  $t_A(\lambda)$  prinzipiell durch Vergleich zweier Messungen ermitteln, wenn sie sich deutlich in den Anteilen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  unterscheiden. Diese Parameter sowie  $n$  sind unbekannt und müssen beim Vergleich ermittelt werden, hingegen sind  $\lambda_0$  und  $\lambda_1$  beliebig. Bis zur Festlegung von  $\lambda_0$  und  $\lambda_1$  bei der Normierung der 4 Quellen in Abschnitt 2.1.5 werden sie gleich 1 nm gesetzt und in den Gleichungen weggelassen.

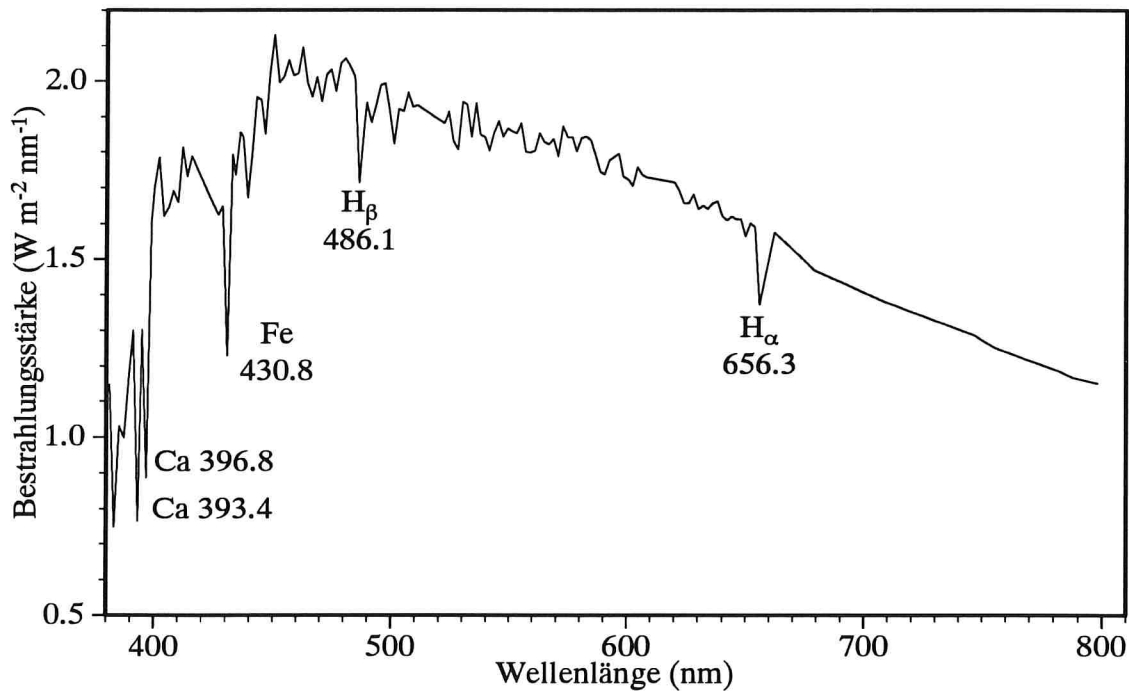
$\delta=0$  bedeutet eine Atmosphäre ohne Wasserdampf und ohne Wolken. Diese hat man nie, doch wenn man die Messungen an wolkenlosen Tagen sieht, läßt sich der Meßtag mit minimalem Wassergehalt identifizieren, wie noch erläutert wird. Ermittelt man für diesen Tag das Spektrum  $t_A(\lambda)$ , so erfüllt dieses völlig den Zweck, die *variablen* Spektren zu trennen. Deshalb wird für den Tag mit minimalem Wassergehalt der Atmosphäre  $\delta=0$  gesetzt.

---

\*Die hier angesprochene Problematik wird ausführlich in Abschnitt 2.3.1 diskutiert.

\*\*Die Details zum Spektrometer stehen in Abschnitt 5.1.1.





**Abb. 2.1: Solarkonstante  $E_0(\lambda)$ .** Nach Neckel und Labs (1981). Spektrale Auflösung: 2 nm. Zuordnung der Absorptionslinien nach Bergmann und Schäfer (1981).

Für eine Messung  $E_1$ , die an einem Tag mit  $\delta=0$  durchgeführt wird, läßt sich nach (2.3) die gesuchte Funktion

$$t_A(\lambda) = \frac{E_1(\lambda) - \beta_1 E_0(\lambda) \lambda^{-4} - \gamma_1 E_0(\lambda) \lambda^{-n}}{\alpha_1 E_0(\lambda)} \quad (2.4)$$

berechnen, wenn die Anteile  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\gamma_1$  und der relative Ångströmkoefizient  $n$  bekannt sind. Um diese Anteile zu ermitteln, muß ein Vergleich mit einer zweiten Messung  $E_2$  durchgeführt werden. Wenn  $t_A(\lambda)$  für beide Messungen identisch ist, so folgt

$$\frac{E_1(\lambda) - \beta_1 E_0(\lambda) \lambda^{-4} - \gamma_1 E_0(\lambda) \lambda^{-n}}{\alpha_1 E_0(\lambda)} = \frac{E_2(\lambda) - \beta_2 E_0(\lambda) \lambda^{-4} - \gamma_2 E_0(\lambda) \lambda^{-n}}{\alpha_2 E_0(\lambda)}$$

und daraus nach Umformung

$$E_0(\lambda) \lambda^{-4} = \frac{\alpha_2 E_1(\lambda) - \alpha_1 E_2(\lambda) + (\alpha_1 \gamma_2 - \alpha_2 \gamma_1) E_0(\lambda) \lambda^{-n}}{\alpha_2 \beta_1 - \alpha_1 \beta_2} .$$

Auf der linken Seite steht eine bekannte Funktion, auf der rechten Seite sind die Funktionen  $E_1(\lambda)$ ,  $E_2(\lambda)$ ,  $E_0(\lambda)$  bekannt, die Parameter  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\gamma_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma_2$ ,  $n$  sind gesucht. Die rechte Seite läßt sich zwar durch Variation dieser Parameter in einem Inversverfahren an die linke Seite anpassen. Das Ergebnis ist allerdings nicht eindeutig, weil den 6 Anteilen nur 3 festgelegte Funktionen gegenüberstehen. Eindeutig können nur 3 Anteile  $x$ ,  $y$ ,  $z$  bestimmt werden:

$$E_0(\lambda) \lambda^{-4} = x E_1(\lambda) - y E_2(\lambda) + z E_0(\lambda) \lambda^{-n} \equiv f_1(\lambda). \quad (2.5)$$

Sind  $x$ ,  $y$ ,  $z$  bekannt, so kann man damit das Verhältnis  $\alpha_1/\alpha_2$  angeben, denn wie man sieht, ist

$$\frac{y}{x} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}.$$

Dieses Verhältnis ist nützlich, weil bei seiner Kenntnis eine Fitfunktion  $f_2(\lambda)$  existiert, welche 4 freie Parameter mit 4 bekannten Funktionen verknüpft, so daß die 4 Parameter eindeutig bestimmt werden können. Diese Fitfunktion folgt direkt aus (2.4):

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\alpha_1 t_A E_0}{\alpha_2 t_A E_0} = \frac{E_1(\lambda) - \beta_1 E_0(\lambda) \lambda^{-4} - \gamma_1 E_0(\lambda) \lambda^{-n}}{E_2(\lambda) - \beta_2 E_0(\lambda) \lambda^{-4} - \gamma_2 E_0(\lambda) \lambda^{-n}} \equiv f_2(\lambda). \quad (2.6)$$

Bestimmt man mit Hilfe dieser Gleichung die freien Parameter  $\beta_1$ ,  $\gamma_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma_2$  sowie  $n$ , so läßt sich aus Gleichung (2.4) bis auf einen multiplikativen Faktor  $\alpha_1$  das Spektrum  $t_A(\lambda)$  berechnen.

Die dargestellte Methode zur Berechnung des Spektrums  $t_A(\lambda)$  ist als Pascal-Programm mit dem Namen SKY realisiert. Es führt zunächst einen Fit der Funktion  $f_1(\lambda)$  nach Gleichung (2.5) aus, wobei nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Summe

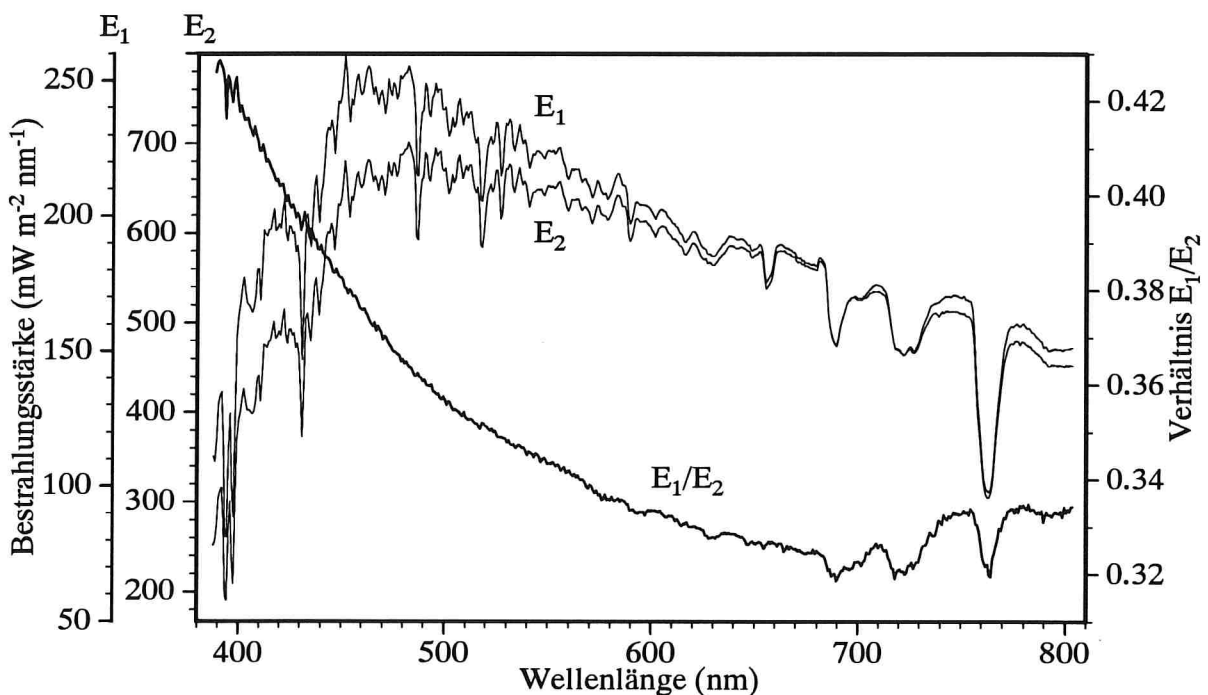
$$\sum_i \left( E_0(\lambda_i) \lambda_i^{-4} - f_1(\lambda_i) \right)^2$$

minimiert wird ( $\lambda_i$  = Spektralkanal Nummer  $i$ ). Weil die Summe der drei Spektren  $E_1(\lambda)$ ,  $E_2(\lambda)$ ,  $E_0(\lambda)\lambda^{-n}$  eine starke Wellenlängenabhängigkeit von  $\lambda^{-4}$  ergeben muß, die in den Einzelspektren nicht sichtbar ist, führt bereits ein kleiner Fehler in  $f_1(\lambda)$  zu einer deutlichen Abweichung von der Sollkurve. Da der Fit so empfindlich auf Abweichungen reagiert, bestimmt die Genauigkeit von  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_0$  die Genauigkeit des Fits; die Fitparameter  $x$ ,  $y$ ,  $z$  sind daher sehr präzise. Als Ergebnis wird das Verhältnis  $y/x = \alpha_1/\alpha_2$  weiterverwendet.

In einem zweiten Schritt paßt das Programm die Fitfunktion  $f_2(\lambda)$  an das Verhältnis  $\alpha_1/\alpha_2$  an und ermittelt die Parameter  $\beta_1$ ,  $\gamma_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma_2$ ,  $n$ . Die Anpassung geschieht in beiden Schritten durch den Simplex-Algorithmus, der im Anhang B erläutert ist.

Im letzten Schritt wird nach Gleichung (2.4) die gesuchte Funktion  $t_A(\lambda)$  berechnet. Da der Parameter  $\alpha_1$  nicht ermittelt wird, ist  $t_A(\lambda)$  nur bis auf einen multiplikativen Faktor festgelegt. Dieser wird durch eine Eichung der Funktion  $E_0(\lambda) t_A(\lambda)$  ermittelt, wie in Abschnitt 2.1.5 erläutert wird.

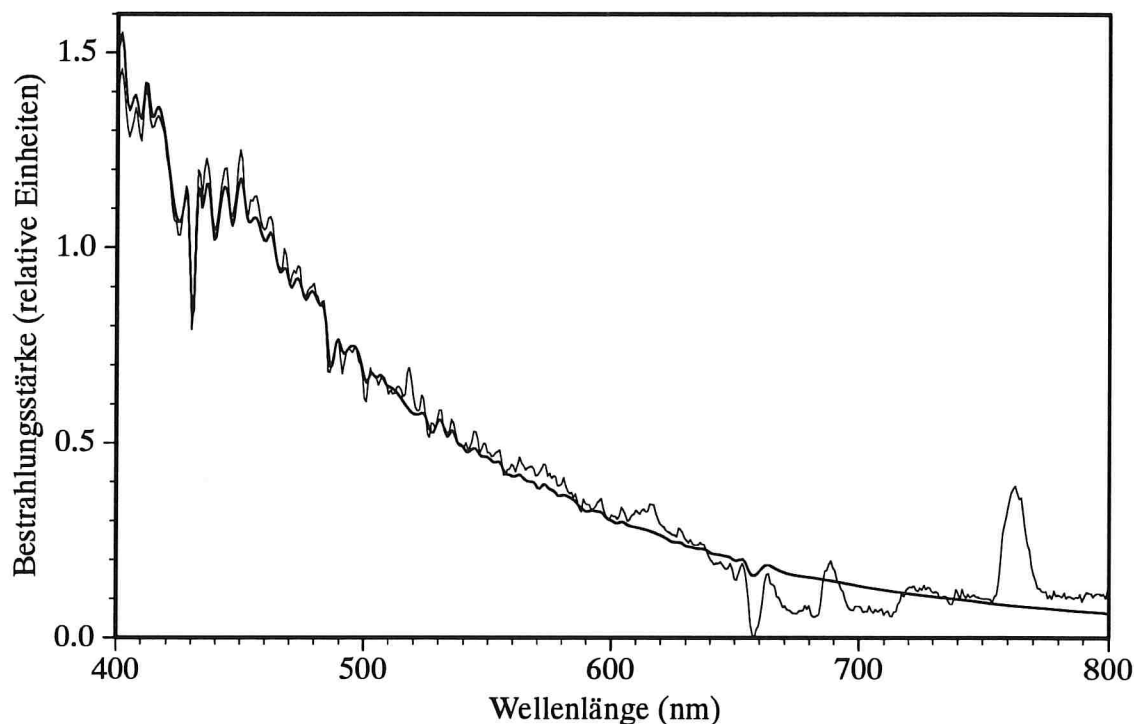
Der geschilderte Prozeß, der letztlich zum Spektrum  $t_A(\lambda)$  führt, ist in den Bildern 2.2 bis 2.5 illustriert.



**Abb. 2.2:** Vergleich zweier Messungen  $E_1$ ,  $E_2$  der abwärtsgerichteten Bestrahlungsstärke.

Bild 2.2 zeigt zwei Messungen  $E_1$ ,  $E_2$  der Bestrahlungsstärke vom 23.4.91 sowie das Verhältnis  $E_1/E_2$ . Am Verhältnis läßt sich erkennen, daß sich die beiden Messungen spektral unterscheiden, also daß die relativen Anteile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  verschieden sind. Dies ist die Voraussetzung für die Ableitung des Spektrums  $t_A(\lambda)$ .

Bild 2.3 zeigt das Ergebnis des Fits nach Gleichung (2.5). Die dicke Kurve ist das Spektrum des blauen Himmels  $E_0(\lambda) \lambda^{-4}$ , die dünne Kurve ist die Funktion  $f_1(\lambda)$  mit  $x=28.05$ ,  $y=66.17$ ,  $z=0.8491$ ,  $n=0$ . Da das Verhältnis  $y/x=\alpha_1/\alpha_2$  die einzige Information ist, die aus der Anpassung von Bild 2.3 weiterverwendet wird, führt die auf einige schmale Spektralbereiche begrenzte Abweichung der Fitkurve von der Sollkurve zu keinem nennenswerten Fehler bei der Funktion  $t_A(\lambda)$ .



**Abb. 2.3: Anpassung der beiden Messungen von Bild 2.2 an das Spektrum des blauen Himmels nach Gleichung (2.5).**

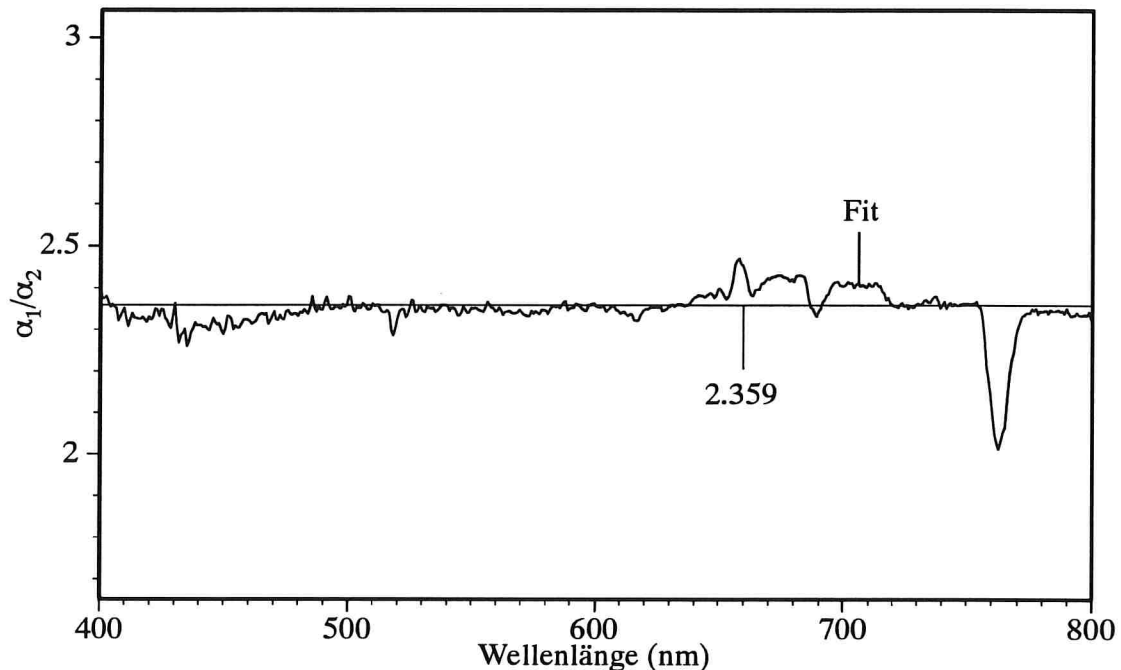
Der in Bild 2.3 dargestellte Fit entspricht einem Verhältnis  $\alpha_1/\alpha_2 = 2.359$ . An dieses Verhältnis wird nach Gleichung (2.6) die Funktion  $f_2(\lambda)$  angepaßt. Das Ergebnis zeigt Bild 2.4. Offenbar gelingt die Anpassung recht gut.

Als Ergebnis führt der Vergleich der beiden Messungen  $E_1$ ,  $E_2$  von Bild 2.2 zum Spektrum  $t_A(\lambda)$  von Bild 2.5. Da  $\alpha_1$  nicht bekannt ist, ist die Skalierung der y-Achse zunächst willkürlich. Eine geeignete Normierung wird in Abschnitt 2.1.5 besprochen, sie ist im Bild 2.5 bereits durchgeführt.

In Bild 2.5 ist außerdem ein berechnetes Transmissionsspektrum der Atmosphäre eingezeichnet. Die Rechnung wurde mit dem Programm LOWTRAN 7 (Kneizys et al. 1988) für eine Standardatmosphäre ("US Standard") durchgeführt.

Wie der Vergleich zeigt, gibt  $t_A(\lambda)$  die Transmission der Atmosphäre qualitativ richtig wieder: Lage und Form der Absorptionsbanden von Sauerstoff und Wasser stimmen, die Größenordnung der Transmission ist korrekt. Allerdings sind in  $t_A(\lambda)$  Strukturen zu erkennen, die eindeutig dem Sonnenspektrum zuzuordnen sind, am auffälligsten bei 430.8 nm die Fe-Linie und bei 656.3 nm die  $H_\alpha$ -Linie.

Der Grund dafür, daß sich die spektralen Charakteristika der Sonne im Spektrum  $t_A(\lambda)$  abbilden, liegt in der unterschiedlichen spektralen Auflösung von Solarkonstante und Spektrometer. Weil  $E_0(\lambda)$  vor allem im Blauen und Grünen viele Absorptionslinien hat, hängt die Amplitude  $E_0(\lambda_i)$  in Kanal  $\lambda_i$  empfindlich von Lage und Breite des Kanals ab.



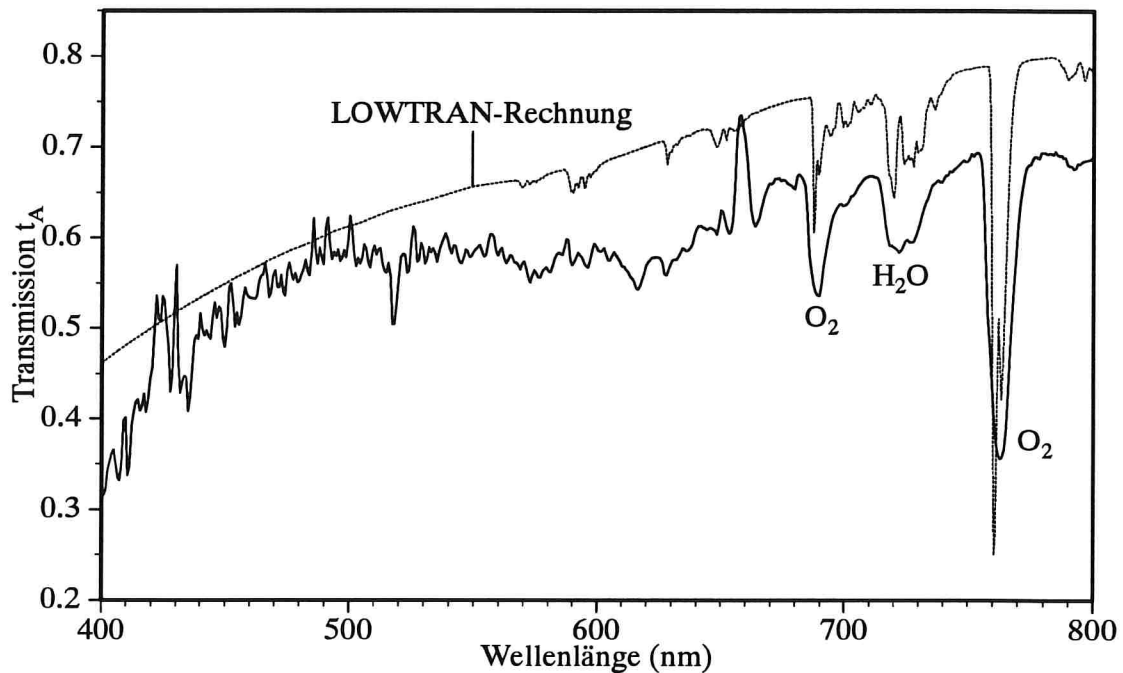
**Abb. 2.4:** Die Fitfunktion  $f_2(\lambda)$  für die Messungen von Bild 2.2.

Darin liegt die Ursache des "Rauschens" von  $t_A(\lambda)$  im Bereich 400 - 600 nm.

Die mit LOWTRAN 7 berechnete Transmissionskurve hängt über den gesamten Spektralbereich weniger stark von  $\lambda$  ab als  $t_A(\lambda)$ . Der Grund ist, daß die Miestreuung mit dem dargestellten Algorithmus nicht vollständig von der Transmission getrennt werden kann.

Der Ansatz  $\delta=0$ , der für die Elimination von  $t_c(\lambda)$  aus den Gleichungen notwendig ist, gibt nämlich die Realität nicht korrekt wieder. Daß die Atmosphäre am 23.4.91 in Wahrheit nicht wasserfrei war, erkennt man am Vorhandensein der Wasserabsorptionsbande bei 715 - 730 nm. Da  $t_c(\lambda)$  die Summe eines Transmissions- und eines Streutermes der Wassertröpfchen ist, führt die Vernachlässigung von  $t_c(\lambda)$  zu Fehlern bei den übrigen Spektren in (2.3). Die Rayleighstreuung ist nicht betroffen, aber die Spektren der direkten Sonnenstrahlung und der Miestreuung. Sie lassen sich nicht korrekt trennen: der Anteil der Miestreuung des unberücksichtigten Wasserdampfs überlagert das Spektrum der direkten Sonnenstrahlung. Daher läßt sich die Wellenlängenabhängigkeit der Aerosolstreuung nur relativ zu diesem Mieanteil feststellen: die Größe  $n$  in den Gleichungen ist nicht der korrekte Ångströmexponent. Wie im Abschnitt 2.1.6 gezeigt wird, kann in der Praxis  $n=0$  gesetzt werden.

Um die variablen Anteile im Sonnenspektrum nach Gleichung (2.3) zu trennen, spielt es keine Rolle, daß  $t_A(\lambda)$  nicht das korrekte Transmissionspektrum und  $n$  nicht der korrekte Ångströmexponent sind. Die Zerlegung (2.3) erfüllt ohne Beschränkung der Genauigkeit den Zweck, wofür sie in der Praxis angewendet wird, nämlich die Reflexionsspektren zu verbessern.



**Abb. 2.5: Transmissionsspektrum  $t_A(\lambda)$  der Atmosphäre, abgeleitet aus den beiden Messungen von Bild 2.2. Das LOWTRAN-Spektrum basiert auf dem Atmosphärentyp "1976 US Standard", Aerosoltyp "rural".**

In der geschilderten Art und Weise wurden für Meßtage ohne Bewölkung oder mit geringer Bewölkung und klarer Luft jeweils mehrere Transmissionsspektren berechnet, insgesamt 57. Da die Transmission im Bereich 715 - 730 nm wesentlich von der Konzentration an Wasser in der Atmosphäre abhängt, wurde die Stärke dieser Absorptionsbande (relativ zur Absorption knapp außerhalb der Bande) als Kriterium für die Wasserdampfkonzentration benutzt. Die Bande war am 23.4.91 am wenigsten ausgeprägt, deshalb wurde das bei der weiteren Auswertung benutzte Spektrum  $t_A(\lambda)$  aus einer Messung dieses Tages abgeleitet.

### 2.1.4 Bestimmung des Wolkenspektrums

Für die Bestimmung des Wolkenspektrums  $t_c(\lambda)$  wurde das Programm CLOUD geschrieben. Sie verläuft ganz analog zur Bestimmung von  $t_A(\lambda)$ : für  $\delta_1 > 0$  läßt es sich aus einer Messung  $E_1(\lambda)$  über die Beziehung

$$t_c(\lambda) = \frac{E_1(\lambda) - \alpha_1 E_0(\lambda) t_A(\lambda) - \beta_1 E_0(\lambda) \lambda^{-4} - \gamma_1 E_0(\lambda) \lambda^{-n}}{\delta_1 E_0(\lambda)} \quad (2.7)$$

berechnen, wenn die Anteile  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\gamma_1$  und der relative Ängströmkoefizient  $n$  bekannt sind. Diese Parameter lassen sich wie zuvor ermitteln, indem  $E_1(\lambda)$  mit einer zweiten Messung  $E_2(\lambda)$  verglichen wird, die einen anderen Wolkenanteil  $\delta_2$  aufweist. Die

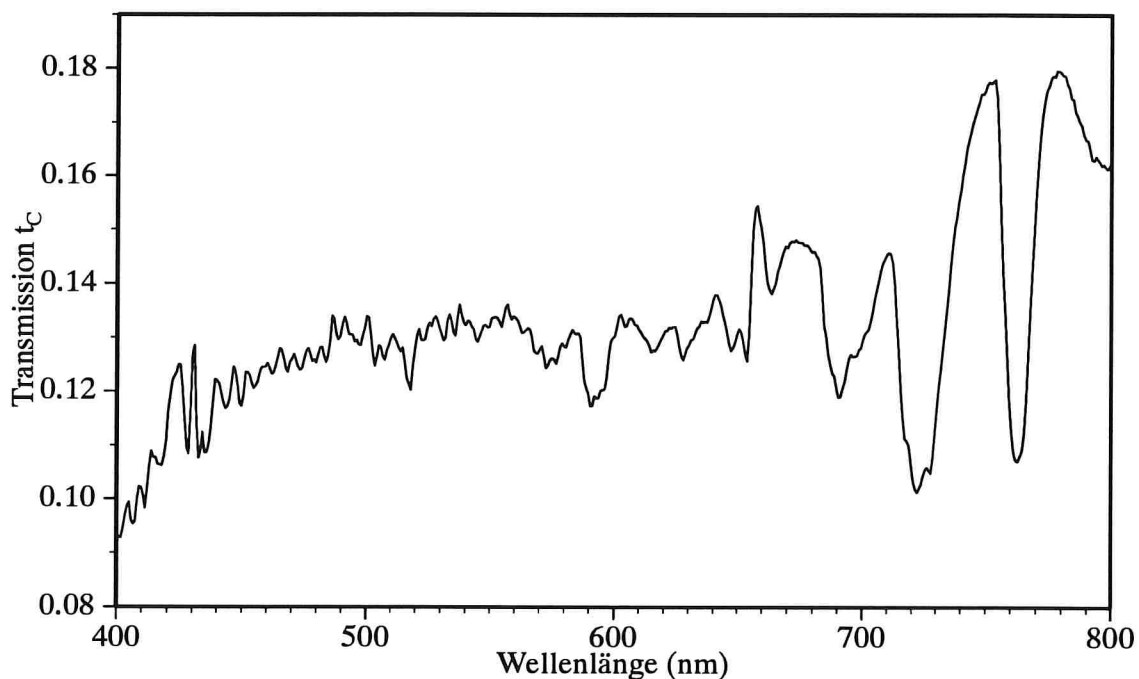
Bestimmung der 7 Parameter  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2, n$  geschieht ganz analog zu (2.6) durch Anpassen der Funktion  $f_3(\lambda)$  an das Verhältnis  $\delta_1/\delta_2$ :

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{E_1(\lambda) - \alpha_1 E_0(\lambda) t_A(\lambda) - \beta_1 E_0(\lambda) \lambda^{-4} - \gamma_1 E_0(\lambda) \lambda^{-n}}{E_2(\lambda) - \alpha_2 E_0(\lambda) t_A(\lambda) - \beta_2 E_0(\lambda) \lambda^{-4} - \gamma_2 E_0(\lambda) \lambda^{-n}} \equiv f_3(\lambda). \quad (2.8)$$

Das zweistufige Verfahren von Abschnitt 2.1.3, bei dem zunächst das Verhältnis  $\delta_1/\delta_2$  bestimmt wird, hat sich hier als nicht zweckmäßig erwiesen. Der Grund ist, daß das Verhältnis  $\delta_1/\delta_2$  nicht exakt genug festgelegt werden kann, weil die (2.5) entsprechende Gleichung hier mit 4 freien Parametern bei 4 vorgegebenen Kurven eine zu große Fehlertoleranz besitzt. Stattdessen wird  $\delta_1/\delta_2$  als achter Fitparameter in (2.8) angepaßt.

Während bei der Bestimmung von  $t_A(\lambda)$  jene Spektren verwendet wurden, bei denen der Anteil von Wasser in der Atmosphäre minimal ist, werden für die Bestimmung von  $t_C(\lambda)$  gerade jene Spektren verwendet, wo dieser Anteil maximal ist. Wie zuvor wird der Wasseranteil über die Absorptionsbande bei 715 - 730 nm abgeschätzt.

Insgesamt wurden 52 Spektren  $t_C(\lambda)$  berechnet. Bild 2.6 zeigt jenes, bei dem der Gehalt an Wasser in der Atmosphäre maximal ist. Die Normierung der y-Achse ist in Abschnitt 2.1.5 beschrieben.



**Abb. 2.6:** Wolkenspektrum  $t_C(\lambda)$ .

### 2.1.5 Normierung der Basisspektren

Damit bei der Zerlegung (2.3) die Parameter  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  die Anteile der Quellen  $E_{\text{sun}}$ ,  $E_{\text{sky}}$ ,  $E_{\text{Mie}}$ ,  $E_{\text{cloud}}$  an der Bestrahlungsstärke  $E_d$  darstellen, ist eine Normierung der Quellen erforderlich, das heißt das Integral über die Wellenlänge muß für alle Quellen dasselbe sein:

$$I_0 = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} E_x(\lambda) d\lambda. \quad (2.9)$$

Der Referenzwert  $I_0$  ist beliebig. Es wird hier der Wert für die Solarkonstante ( $E_x(\lambda) = E_0(\lambda)$ ) verwendet,

$$I_0 = 674.7 \text{ W m}^{-2},$$

mit den Grenzen  $\lambda_{\min} = 387.86 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\max} = 803.46 \text{ nm}$ , das ist der Wertebereich der Messungen. Würde man  $\lambda_{\min}=0$  und  $\lambda_{\max}=\infty$  setzen, so ergäbe sich der bekannte Wert von  $1372 \text{ W m}^{-2}$ .

Da  $E_x(\lambda)$  das Produkt von  $E_0(\lambda)$  mit einer Funktion  $g(\lambda)$  ist, bedeutet die Normierung (2.9) eine Neuskalierung von  $g(\lambda)$ . Die Spektren  $t_A(\lambda)$  und  $t_C(\lambda)$  wurden in den Abschnitten 2.1.3 und 2.1.4 nur bis auf einen multiplikativen Faktor  $\alpha_1$  bzw.  $\delta_1$  berechnet. Diese Faktoren werden bei der Normierung anhand von Gleichung (2.9) festgelegt.

Der Normierungsfaktor der Rayleighstreuung (blauer Himmel) ist  $\lambda_0$ . Aus (2.9) erhält man  $\lambda_0 = 528.16 \text{ nm}$ . Der Skalierungsfaktor der Miestreuung,  $\lambda_1$ , ist eine Funktion von  $n$ : für  $n=1$  ist  $\lambda_1 = 559.46 \text{ nm}$ , für  $n=0.1$  ist  $\lambda_1 = 576.58 \text{ nm}$ .

Die 4 normierten Basisspektren  $E_{\text{sun}}(\lambda)$ ,  $E_{\text{sky}}(\lambda)$ ,  $E_{\text{Mie}}(\lambda)$ ,  $E_{\text{cloud}}(\lambda)$  sind in Bild 2.7 dargestellt.

Um die "Helligkeit" einer Messung  $E_d(\lambda)$  zu charakterisieren, ist das Verhältnis der integrierten Bestrahlungsstärke

$$I_d = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} E_d(\lambda) d\lambda$$

zur integrierten Solarkonstante geeignet:

$$\Sigma = \frac{I_d}{I_0}.$$

Wegen der Normierung (2.9) folgt aus (2.3):

$$\Sigma = \alpha + \beta + \gamma + \delta.$$



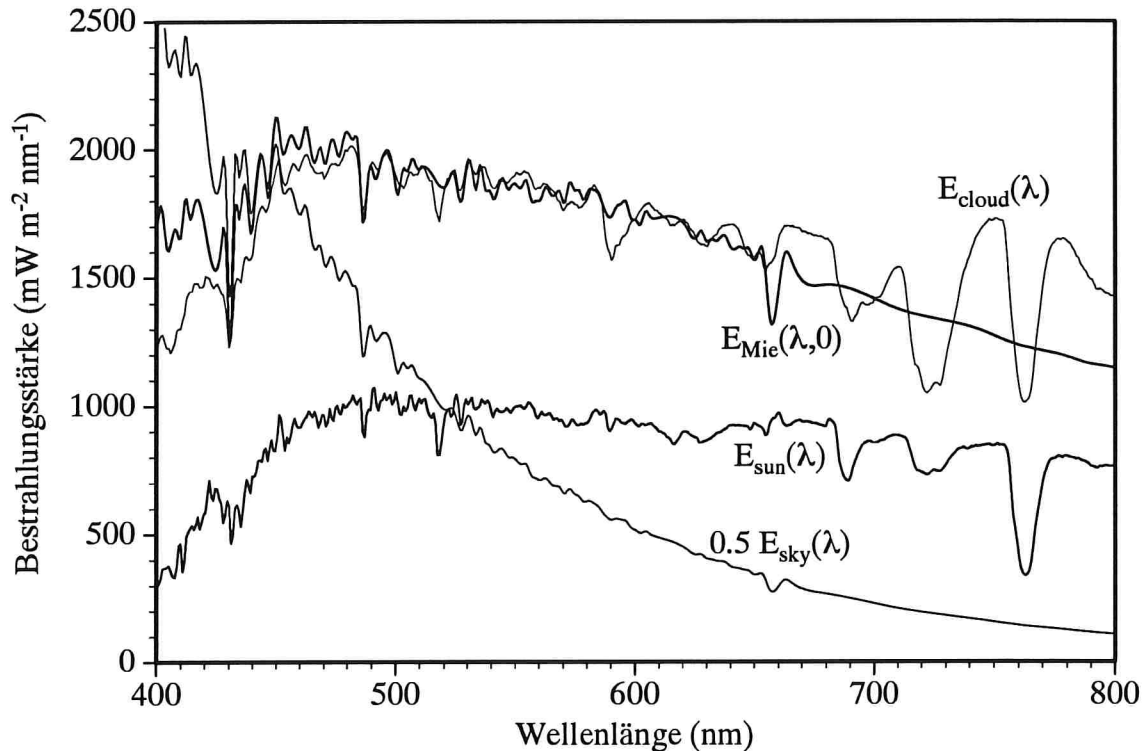


Abb. 2.7: Die 4 Basisspektren des Modells.

Da  $\Sigma$  bekannt ist, sind beim Fit nur drei der Anteile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  voneinander unabhängig. Die Anteile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  lassen sich besser miteinander vergleichen, wenn man sie auf die Summe  $\Sigma$  bezieht. Die mit einem Strich gekennzeichneten Größen

$$\alpha' = \frac{\alpha}{\Sigma}, \quad \beta' = \frac{\beta}{\Sigma}, \quad \gamma' = \frac{\gamma}{\Sigma}, \quad \delta' = \frac{\delta}{\Sigma}$$

geben dann die relativen Anteile der einzelnen Strahlungsquellen einer Messung an, denn  $\alpha' + \beta' + \gamma' + \delta' = 1$ .

### 2.1.6 Zerlegung der einfallenden Strahlung in 4 Anteile

Da die Spektren  $t_A(\lambda)$  und  $t_C(\lambda)$  nun bekannt sind, läßt sich ein gemessenes Spektrum  $E_d(\lambda)$  nach Gleichung (2.3) in seine 4 Bestandteile  $E_{\text{sun}}(\lambda)$ ,  $E_{\text{sky}}(\lambda)$ ,  $E_{\text{Mie}}(\lambda, n)$  und  $E_{\text{cloud}}(\lambda)$  zerlegen. Dies führt das Programm WEISS durch. Es paßt die Fitfunktion  $f_4(\lambda)$  durch Variation der 5 Parameter  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $n$  an  $E_d(\lambda)$  an:

$$E_d(\lambda) = \alpha E_{\text{sun}}(\lambda) + \beta E_{\text{sky}}(\lambda) + \gamma E_{\text{Mie}}(\lambda, n) + \delta E_{\text{cloud}}(\lambda) \equiv f_4(\lambda). \quad (2.10)$$

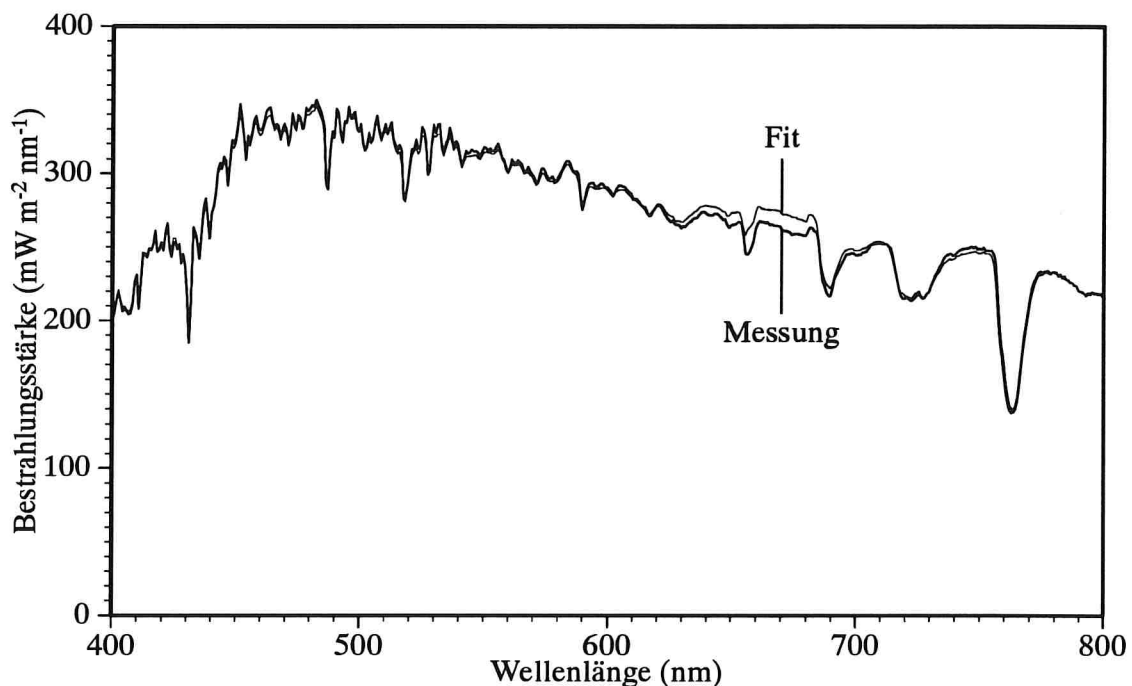


Abb. 2.8: Beispiel für die Modellierung der einfallenden Strahlung  $E_d(\lambda)$ .

Das Ergebnis der Zerlegung von  $E_d(\lambda)$  sind die 4 Anteile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  und der relative Ängströmexponent  $n$ . Der Fehler bei der Zerlegung ist die Differenz

$$E_R(\lambda) = E_d(\lambda) - f_4(\lambda), \quad (2.11)$$

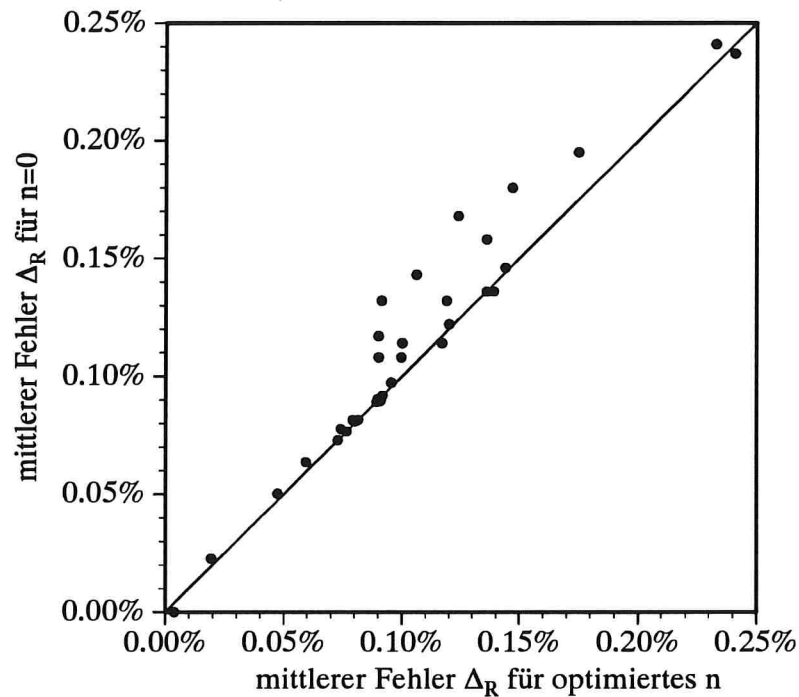
die relative mittlere quadratische Abweichung

$$\Delta_R = \frac{1}{K} \sqrt{\sum_{i=1}^K \left( \frac{E_R(\lambda_i)}{E_d(\lambda_i)} \right)^2} \quad (2.12)$$

wird als mittlerer Fehler bezeichnet ( $\lambda_i$  = Kanal Nummer  $i$ ,  $K$  = Zahl der Kanäle).

Bild 2.8 zeigt, daß die Zerlegung in der Praxis gut funktioniert. Die dicke Kurve ist das gemessene Spektrum  $E_d(\lambda)$ , die dünne Kurve der Fit  $f_4(\lambda)$ . Die Fitparameter sind  $\alpha'=0.7177$ ,  $\beta'=0.0415$ ,  $\gamma'=0.09987$ ,  $\delta'=0.1420$ ,  $\Sigma=0.1654$ ,  $n=0$ , der mittlere Fehler beträgt  $\Delta_R=0.108\%$ . Es wurde kein außergewöhnlich gutes Ergebnis ausgewählt, sondern ein durchschnittliches!

Um zu überprüfen, welchen Einfluß der relative Ängströmexponent  $n$  auf die Qualität des Fits hat, wurde für 33 Messungen der Bestrahlungsstärke der Fit doppelt ausgeführt: einmal paßte das Programm den Parameter  $n$  an, einmal war  $n=0$  fest. Das Ergebnis zeigt Abbildung 2.9.



**Abb. 2.9: Einfluß des relativen Ångströmxponenten  $n$  auf die Qualität des Fits der einfallenden Strahlung.**

Auf der Abszisse von Bild 2.9 ist der mittlere Fehler  $\Delta_R$  für den Fit mit optimiertem  $n$  aufgetragen, auf der Ordinate für  $n=0$ . In einigen Fällen ist das Fitergebnis zwar besser, wenn  $n$  eine Fitvariable ist, doch generell gibt es keinen großen Unterschied: mittelt man  $\Delta_R$  für alle 33 Fits, so erhält man 0.105% Fehler bei variablem  $n$  und 0.114% Fehler bei  $n=0$ . Für die Modellierung der Bestrahlungsstärke braucht man also den relativen Ångströmkoeffizienten  $n$  nicht zu berücksichtigen.

Bild 2.9 verdeutlicht außerdem, daß der Fehler bei der Modellierung der Bestrahlungsstärke sehr klein ist: der größte beobachtete Fehler betrug 0.241%, der mittlere Fehler 0.114% (bei  $n=0$ ).

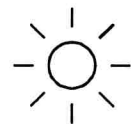
Die Bestrahlungsstärke läßt sich also in sehr guter Näherung durch eine Summe von lediglich 4 Basisspektren darstellen. Diese Schlußfolgerung ergibt sich auch aus dem Artikel von Condit und Grum (1964), in dem 191 sog. Tageslichtspektren und 60 sog. Himmelslichtspektren analysiert wurden, um Filter für die Farbfotografie zu entwickeln. Es wurde dazu mit einer Auflösung von 5 nm das von einer weißen Bariumsulfatplatte reflektierte Licht gemessen, und zwar in Abhängigkeit vom Sonnenstand, von der Bewölkung und von der Orientierung der Platte relativ zur Sonne. Die Spektren wurden in 2 Gruppen eingeteilt: *Himmelslichtspektren*, wo aus geometrischen Gründen kein direktes Sonnenlicht die Platte erreichen konnte (Schatten), und *Tageslichtspektren* (alle übrigen). Von jeder Gruppe wurde eine Eigenvektoranalyse durchgeführt (Simonds 1963). Es genügten jeweils 4 Eigenvektoren, um die spektralen Unterschiede zu erklären: Bei den Tageslichtspektren erklärten sie 98.2% der Variabi-

lität, bei den Himmelslichtspektren 99.4% (Summe der ersten 4 Eigenwerte der Kovarianzmatrix, bezogen auf die Spur).

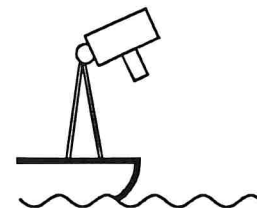
Wie allgemein gültig das hier vorgestellte Modell ist, läßt sich dennoch schwer einschätzen. Zwar bestätigen die Messungen von Condit und Grum die Aussage, daß sich mit 4 Basisspektren die Bestrahlungsstärke darstellen läßt. Doch sowohl deren Messungen als auch die hier verwendeten wurden immer am selben Ort durchgeführt. Middleton (1954) hat jedoch gezeigt, daß Intensität und Spektralverteilung der Bestrahlungsstärke bei bedecktem Himmel beträchtlich von der Albedo der Erdoberfläche abhängen. Es ist also wahrscheinlich, daß zumindest über Landoberflächen die Basisspektren des vorgestellten Modells modifiziert werden müssen, um bei bedecktem Himmel die Bestrahlungsstärke zu modellieren.

## 2.2 Messung der vom Wasser reflektierten Strahlung

Alle Spektralmessungen am Bodensee wurden vom Forschungsschiff "Robert Lauterborn" der Universität Konstanz aufgenommen. Das Spektrometer wurde, wie in der Skizze dargestellt, auf ein Stativ montiert, und an der Reling festgebunden.



Um bei der Messung der aufwärtsgerichteten Strahldichte des Wassers den Anteil von Oberflächenreflexionen zu minimieren, ist ein Winkel zwischen optischer Achse des Spektrometers und Wasseroberfläche von  $90^\circ$  anzustreben. Da der Abstand zur Wasseroberfläche nur etwa 2 Meter beträgt, würde jedoch bei einem Winkel von  $90^\circ$  das Gesichtsfeld des Spektrometers vollständig das eigene Spiegelbild erfassen. Der tatsächliche Winkel war deshalb kleiner als  $90^\circ$  und richtete sich nach dem bestmöglichen Kompromiß zwischen Vermeiden von Schatten und Minimieren von Sonnenreflexen:



- Bei rauher Wasseroberfläche erfaßt das Spektrometer unvermeidlich direkte Sonnenreflexe. Der Anteil dieses "Sunglints" hängt vom Sonnenstand, von der Rauigkeit der Wasseroberfläche und von der Blickrichtung relativ zur Sonne ab. Er wird klein, wenn man die Sonne im Rücken hat, das heißt wenn man das Spektrometer auf der sonnenabgewandten Seite des Schiffs aufstellt. Messungen im Schatten des Schiffs sind jedoch unbrauchbar, weil Winkelverteilung und Intensität der Sonneneinstrahlung im Schatten nicht ermittelt werden können, so daß eine korrekte Berechnung der Reflexion nicht möglich ist. Stellt man das Spektrometer auf der sonnenzugewandten Seite des Schiffs auf, so vermeidet man den Schatten, handelt sich dafür aber Sun-glint ein.

- Waren auf der sonnenzugewandten Seite des Schiffs Sonnenreflexe erkennbar, so wurde auf der sonnenabgewandten Seite gemessen, wobei das Spektrometer soweit aus der Vertikalen geneigt wurde, daß auf jeden Fall eine Messung im Schatten vermieden wurde. Der Winkel zur Wasseroberfläche lag daher im Bereich  $70-85^\circ$ .

Die Neigung des Spektrometers zur Wasseroberfläche hängt außerdem von der Schiefelage des Schiffes ab: Das Schiff schaukelt je nach Wellengang teilweise recht heftig, die Winkeländerung kann durchaus  $25^\circ$  betragen.

Aus den geschilderten Gründen liefert eine Messung vom Schiff aus nicht die korrekte Strahldichte des Wassers, sondern man detektiert zusätzlich Licht, das an der Oberfläche reflektiert wird. Sein Anteil kann von Messung zu Messung variieren. Er hängt entscheidend von der Bewölkung und vom Wellengang ab.

Um die Reflexion zu berechnen, müßte man für jede Strahldichtemessung des Wassers eine korrespondierende Messung der Bestrahlungsstärke durchführen. Diese läßt sich aber nicht korrekt ermitteln, wie in Abschnitt 2.1.2 erläutert wurde.

Da sowohl die Messung der Strahldichte des Wassers als auch die Messung der Bestrahlungsstärke fehlerbehaftet ist, sind auch die Reflexionsspektren fehlerhaft. Besonders an Tagen mit bewölktem Himmel kann man aus den Messungen häufig kein einziges Reflexionsspektrum ableiten, bei dem zumindest die offensichtlichen Fehler klein sind. Im folgenden Abschnitt wird eine Methode vorgestellt, mit der sich die Fehler zufriedenstellend korrigieren lassen.

## 2.3 Berechnung der Reflexion

### 2.3.1 Abhängigkeit der Strahlungsmeßgrößen vom Gesichtsfeld des Sensors

**Abwärtsgerichtete Strahlung.** Mit einem Sensor, der ein kleines Gesichtsfeld hat, ist die Meßgröße für die Strahlung die Strahldichte  $L$ , siehe Abschnitt 2.1.1. Aus ihr läßt sich nach Gleichung (2.1) die Bestrahlungsstärke  $E$  berechnen, wenn die räumliche Strahlungsverteilung  $L(\theta, \phi)$  bekannt ist. Verwendet man einen Reflektor, der die Strahlung aus allen Zenitwinkeln  $\theta$  und Azimutwinkeln  $\phi$  gleichmäßig reflektiert, ohne eine Richtung zu bevorzugen (Lambertreflektor), so ergibt das Produkt aus  $\pi$  und der am Reflektor gemessenen Strahldichte die Bestrahlungsstärke. Richtet man den Reflektor parallel zur Wasseroberfläche aus, so ist daher

$$E_d^+(\lambda) = \pi L_d^+(\lambda), \quad (2.13)$$

wenn die Messung  $L_d^+(\lambda)$  mit Blick senkrecht auf den Reflektor erfolgt.\* Ein ebener Detektor mit einem Gesichtsfeld von  $2\pi$  mißt  $E_d^+(\lambda)$  direkt, indem er die Strahldichte aus dem oberen Halbraum nach Gleichung (2.1) aufintegriert (*Cosinusdetektor*). Mit den Subscripts "u" und "d" wird die Richtung des Lichtstrahls gekennzeichnet (u: up-

---

\*Wie in 2.1.2 beschrieben, wurde für die Messungen am Bodensee eine weiße Teflonplatte als Reflektor verwendet. Sie reflektiert das Licht nicht gleichmäßig, das heißt die Bestimmung von  $E_d^+(\lambda)$  nach Gleichung (2.13) ist mit einem Fehler behaftet.

welling, d: downwelling), mit den Superscripts "+" und "-" der Ort der Messung (+: über Wasser, -: unter Wasser).

Unter Wasser ist die abwärtsgerichtete Strahldichte in Nadirrichtung

$$L_d^-(\lambda) = (1-\sigma)n^2 L_d^+(\lambda) + \sigma L_u^-(\lambda). \quad (2.14)$$

Der erste Term ist die abwärtsgerichtete Strahldichte nach Durchgang durch die Wasseroberfläche, der zweite Term ist aufwärtsgerichtete Strahlung, die an der Wasseroberfläche reflektiert wird. Da durch Brechung an der Wasseroberfläche ein Lichtstrahl mit Öffnungswinkel  $d\Omega$  unter Wasser in einen engeren Kegel mit dem Raumwinkel  $d\Omega/n^2$  fokussiert wird, fällt in einen Sensor mit kleinem, aber unveränderlichen Öffnungswinkel mehr Licht. Neben diesem Gewinn (Faktor  $n^2$ ) ist der Verlust durch Reflexion an der Oberfläche (Faktor  $1-\sigma$ ) praktisch zu vernachlässigen. Brechungsindex  $n$  und *Fresnelreflexion*  $\sigma$  sind im Sichtbaren nahezu wellenlängenunabhängig (die Änderungen betragen 4% bzw. 6%: Jerlov 1976, Seiten 22 und 80).

Die abwärtsgerichtete Bestrahlungsstärke  $E_d^-$  ergibt sich aus  $L_d^-$  durch Integration über den oberen Halbraum:

$$E_d^-(\lambda) = \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \left[ (1-\sigma(\theta))n^2 L_d^+(\lambda, \theta, \phi) + \sigma(\theta) L_u^-(\lambda, \theta, \phi) \right] \cos\theta \sin\theta \, d\theta \, d\phi. \quad (2.15)$$

Diese Größe wird mit einem Cosinuskontektor gemessen. Um  $E_d^-$  aus Strahldichtemessungen korrekt zu bestimmen, müßte man  $L_d^+$  und  $L_u^-$  für alle Raumwinkel messen und die Abhängigkeit von  $\sigma$  vom Zenitwinkel  $\theta$  berücksichtigen. Ersteres ist für Routine-messungen zu aufwendig, und auch letzteres ist ungenau: Zwar läßt sich  $\sigma(\theta)$  im Prinzip aus den Fresnelschen Gleichungen berechnen (siehe etwa Jerlov 1976, Seite 73), doch wegen der Polarisationsabhängigkeit von  $\sigma$  müßte man die Polarisation der Strahlung für alle Raumrichtungen berücksichtigen. Diese läßt sich höchstens für idealisierte Bedingungen (Sonne und klarer Himmel oder gleichförmige Bewölkung) berechnen, welche in der Praxis selten auftreten.

Die Zenitwinkelabhängigkeit von  $\sigma$  bedeutet, daß der Anteil des an der Oberfläche reflektierten Lichts vom Einfallswinkel abhängt. Nach dem Modell (2.3) läßt sich der Spektralverlauf des einfallenden Lichts durch eine Summe von 4 Strahlungsquellen  $E_x$  annähern. Entsprechend dem mittleren Einfallswinkel  $\theta_x$  jeder dieser Quellen kann man für jede Quelle einen eigenen Reflexionsfaktor  $\sigma_x = \sigma(\theta_x)$  angeben. Damit lautet die Gleichung für die reflektierte Strahlung:

$$\sigma(\lambda) E_d^+(\lambda) = \sigma_{sun} \alpha E_{sun}(\lambda) + \sigma_{sky} \beta E_{sky}(\lambda) + \sigma_{Mie} \gamma E_{Mie}(\lambda) + \sigma_{cloud} \delta E_{cloud}(\lambda). \quad (2.16)$$

Ersetzt man nach dieser Gleichung die Winkelabhängigkeit von  $\sigma$  durch eine Wellenlängenabhängigkeit, so läßt sich in Gleichung (2.15)  $\sigma$  vor das Integral ziehen, und man erhält

$$E_d^-(\lambda) = [1 - \sigma(\lambda)] n^2 E_d^+(\lambda) + \sigma(\lambda) E_u^-(\lambda). \quad (2.17)$$

Die Funktion  $\sigma(\lambda)$  wird in Abschnitt 2.3.4 eingehender diskutiert. Sie ist eine Hilfsgröße und nur erforderlich, wenn die Bestrahlungsstärke aus Strahldichtemessungen abgeleitet wird. Bei Messung von  $E_d^-(\lambda)$  mit einem Cosinusetektor ist  $\sigma$  in guter Näherung wellenlängenunabhängig. Dennoch mißt auch ein Cosinusetektor unter Wasser einen anderen Spektralverlauf für die abwärtsgerichtete Bestrahlungsstärke als über Wasser, da wegen der Lichtbrechung an der Wasseroberfläche ein Lichtstrahl, der über Wasser einen Zenitwinkel  $\theta$  hat, unter Wasser im steileren Winkel  $\theta'$  auf den Detektor trifft ( $\sin\theta/\sin\theta'=n$ ) und wegen der veränderten Projektion ein größeres Meßsignal erzeugt.

**Aufwärtsgerichtete Strahlung.**  $E_u^-(\lambda)$  läßt sich analog zu Gleichung (2.1) aus  $L_u^-(\lambda, \theta, \phi)$  berechnen. Die Messung von  $L_u^-$  erfolgt in der Regel senkrecht zur Wasseroberfläche, die Winkelabhängigkeit wird meist nicht bestimmt. Um  $E_u^-$  zu berechnen, wird meist der Ansatz  $E_u^-(\lambda) = f L_u^-(\lambda)$  gemacht, wobei man annimmt, der Proportionalitätsfaktor  $f$  sei wellenlängenunabhängig.  $f$  hängt vom Streuverhalten des Gewässers ab. Messungen ergaben, daß  $f$  in der Regel zwischen 4.4 und 5.4 liegt (Tyler 1960, Smith 1974, Austin 1979, Clark 1981, Prieur 1976). Nach Kirk (1983, Seite 117) ist  $f=5$  eine gute Näherung für eine Sonnenhöhe um  $45^\circ$ :

$$E_u^-(\lambda) \approx 5 L_u^-(\lambda). \quad (2.18)$$

Beim Austritt eines Lichtstrahls aus dem Wasser vergrößert sich die Divergenz um den Faktor  $n^2$ , und ein Teil des Strahls wird ins Wasser zurückreflektiert. Ein Sensor mit kleinem Öffnungswinkel, der auf die Wasseroberfläche gerichtet ist, erfaßt daher

$$L_u^+(\lambda) = \frac{1 - \sigma}{n^2} L_u^-(\lambda) + \sigma L_d^+(\lambda). \quad (2.19)$$

Durch Integration dieser Gleichung über alle Raumwinkel erhält man  $E_u^+(\lambda)$ . Aus denselben Gründen, die bei Gleichung (2.15) diskutiert wurden, läßt sich  $E_u^+(\lambda)$  nur unzureichend aus einer einzigen Messung  $L_u^+(\lambda)$  in Nadirrichtung abschätzen. Kompensiert man die spektrale Änderung des an der Oberfläche reflektierten Lichts wieder durch einen wellenlängenabhängigen Reflexionsfaktor  $\sigma(\lambda)$ , so gilt:

$$E_u^+(\lambda) = \frac{1 - \sigma(\lambda)}{n^2} E_u^-(\lambda) + \sigma(\lambda) E_d^+(\lambda). \quad (2.20)$$

### 2.3.2 Definition der Begriffe Reflexion und Albedo

Als *Reflexion* wird gewöhnlich das Verhältnis von aufwärtsgerichteter zu abwärtsgerichteter Bestrahlungsstärke unterhalb der Wasseroberfläche definiert (siehe etwa Gordon et al. 1975, Jerlov 1976, Bukata et al. 1980, Siegel 1987):

$$R(\lambda) = \frac{E_u^-(\lambda)}{E_d^-(\lambda)} \quad (2.21)$$

Über Wasser läßt sich nur die Größe

$$\rho(\lambda) = \frac{E_u^+(\lambda)}{E_d^+(\lambda)} \quad (2.22)$$

messen. Sie wird als *Albedo* bezeichnet (Jerlov 1976, Seite 78).

### 2.3.3 Zusammenhang zwischen Reflexion und Albedo

Die Substanzen, die im Wasser gelöst oder suspendiert sind, beeinflussen die *Reflexion* des Gewässers; an der Oberfläche reflektiertes Licht bestimmt darüberhinaus die *Albedo*. Da für die Bestimmung der Konzentrationen von Wasserinhaltsstoffen die Reflexion die entscheidende Größe ist, mit Fernerkundungssensoren aber die Albedo gemessen wird, muß ein Zusammenhang zwischen den beiden Größen hergestellt werden. Er lautet:

$$\rho(\lambda) = [1 - \sigma(\lambda)]^2 R(\lambda) \cdot \sum_{j=0}^{\infty} [\sigma(\lambda) R(\lambda)]^j + \sigma(\lambda). \quad (2.23)$$

**Beweis:** Mit Gleichung (2.20) folgt für die Albedo:

$$\rho(\lambda) = \frac{E_u^+(\lambda)}{E_d^+(\lambda)} = \frac{1 - \sigma(\lambda)}{n^2} \frac{E_u^-(\lambda)}{E_d^-(\lambda)} + \sigma(\lambda).$$

Den Zusammenhang mit der Reflexion stellt Gleichung (2.21) her:

$$\frac{E_u^-(\lambda)}{E_d^-(\lambda)} = R(\lambda) \frac{E_d^-(\lambda)}{E_d^+(\lambda)},$$

und nach Gleichung (2.17) ist

$$\frac{E_d^-(\lambda)}{E_d^+(\lambda)} = [1 - \sigma(\lambda)] n^2 + \sigma(\lambda) \frac{E_u^-(\lambda)}{E_d^+(\lambda)}.$$

Damit ist die Albedo

$$\rho(\lambda) = \frac{1 - \sigma(\lambda)}{n^2} R(\lambda) \left[ (1 - \sigma(\lambda)) n^2 + \sigma(\lambda) R(\lambda) \left[ (1 - \sigma(\lambda)) n^2 + \sigma(\lambda) R(\lambda) \left[ (1 - \sigma(\lambda)) n^2 + \dots \right] \right] \right] + \sigma(\lambda),$$

was identisch mit Gleichung (2.23) ist. In der Praxis beschränkt man sich auf das lineare Glied (Gleichung 2.23a).



### 2.3.4 Oberflächenspiegelungen

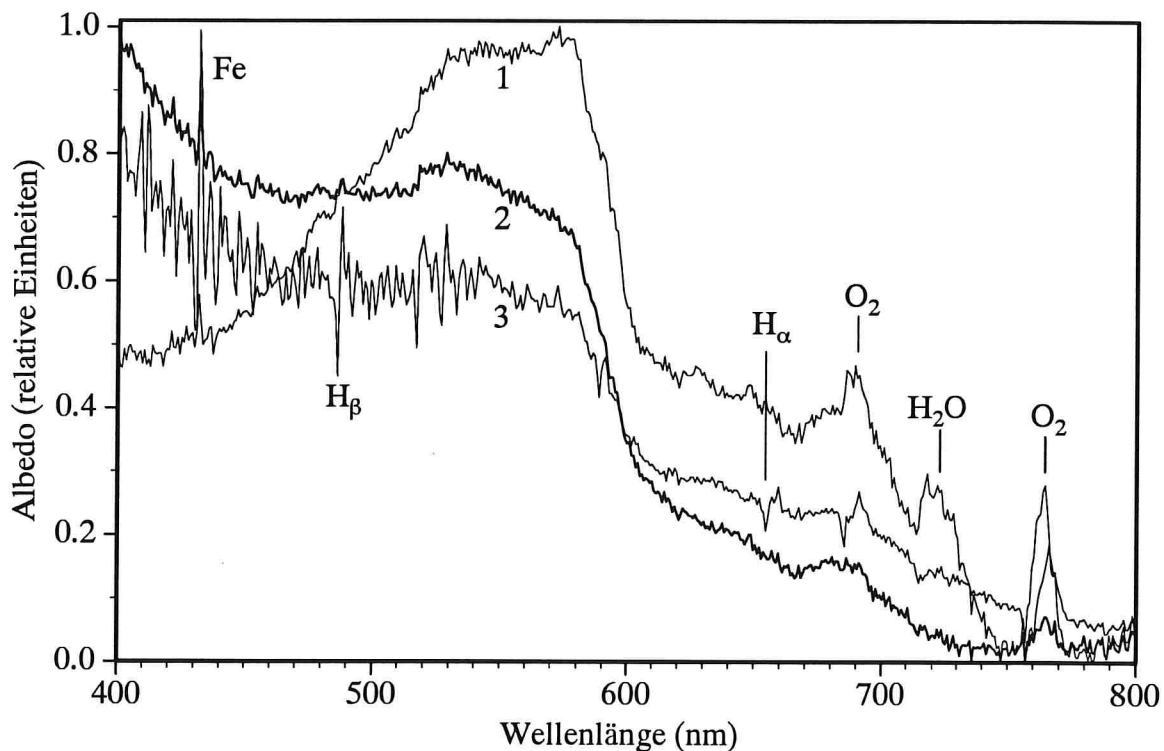
Ein Sensor, der sich außerhalb des Wassers befindet und zur Wasseroberfläche ausgerichtet ist, detektiert entsprechend der Gleichungen (2.19) bzw. (2.20) neben der Strahlung aus dem Wasserkörper auch Licht, das an der Oberfläche reflektiert wird. Dieser Anteil  $\sigma(\lambda)$  wird hier als *Oberflächenspiegelung* bezeichnet. Je nach Wellenlänge kann  $\sigma(\lambda)$  die Größenordnung der Reflexion erreichen oder – oberhalb von 600 nm – darüber liegen. Deshalb ist die Qualität der Korrektur dieser Spiegelungen entscheidend für die Qualität des Reflexionsspektrums.

Wegen der Abhängigkeit von  $\sigma$  vom Zenitwinkel  $\theta$  hat das an der Oberfläche reflektierte Licht ( $E_r$ ) einen anderen Spektralverlauf als das einfallende ( $E_d$ ). Da man es aber nicht unabhängig vom Licht aus dem Wasserkörper ( $E_w$ ) messen kann, wird sein Spektralverlauf mit dem des einfallenden gleichgesetzt. Durch Definition von  $\sigma$  als wellenlängenabhängige Funktion wird der Fehler kompensiert:

$$\sigma(\theta) E_r^+(\lambda) \equiv \sigma(\lambda) E_d^+(\lambda).$$

Sind die relativen Anteile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  der 4 Quellen von  $E_d^+(\lambda)$  bekannt, so läßt sich  $\sigma(\lambda)$  nach Gleichung (2.16) abschätzen, da die Größenordnung der einzelnen Reflexionsfaktoren bekannt ist: Der Reflexionsfaktor für die direkte Sonnenstrahlung ( $\sigma_{\text{sun}}$ ) ist im Buch von Jerlov (1976) tabelliert (Tabelle XVIII Seite 74; in Nadirrichtung ist  $\sigma_{\text{sun}} = 2.0\%$ ), für die diffuse Strahlung ( $\sigma_{\text{sky}}$ ,  $\sigma_{\text{Mie}}$ , bei gleichmäßig bedecktem Himmel auch  $\sigma_{\text{cloud}}$ ) gibt Jerlov 5.2% bis 6.6% als typische Werte an (Seite 75). Die Änderungen dieser Werte durch Wind lassen sich durch die Gleichungen annähern, die Cox und Munk (1956) ermittelt haben. Problematisch ist aber immer bewölkter Himmel, da  $\sigma_{\text{cloud}}$  sehr stark von der Position der Wolken abhängt.

Da die Abschätzung von  $\sigma(\lambda)$  recht fehlerbehaftet ist, wurde eine andere Methode zur Korrektur der Reflexionsspektren entwickelt. Sie basiert auf der Tatsache, daß sich ein falsches  $E_d^-(\lambda)$  ebenso wie ein falsches  $\sigma(\lambda)$  durch charakteristische Fehler im Reflexionsspektrum bemerkbar machen. Bei Verwendung des korrekten Spektrums  $E_d^-(\lambda)$  hingegen (das man nur mit einem Cosinusetektor unter Wasser messen kann) wäre  $\sigma$  wellenlängenunabhängig, und das Reflexionsspektrum wäre nicht von den spektralen Eigenschaften der Beleuchtung beeinflusst. Minimiert man nun beim Reflexionsspektrum in einem iterativen Verfahren die Signaturen der Lichtquelle, indem man  $E_d^-(\lambda)$  nach Gleichung (2.3) in die 4 Strahlungsquellen aufspaltet und die relativen Anteile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  variiert, so läßt sich das korrekte Spektrum  $E_d^-(\lambda)$  näherungsweise bestimmen. Weil diese Korrektur von Reflexionsspektren besonders bei Bewölkung wichtig ist, wird das Verfahren *Wolkenkorrektur* genannt. Es ist im folgenden Abschnitt näher erläutert.



**Abb. 2.10:** Beispiele für die Beeinflussung des Spektralverlaufs der Albedo durch Änderungen bei der einfallenden Strahlung.

### 2.3.5 Wolkenkorrektur

Ein typisches Beispiel, wie problematisch Messungen an Tagen mit schnell wechselnder Bewölkung sind, zeigt Bild 2.10. Hier wurde die vom Wasser reflektierte Strahlung ( $E_r^+$ ) durch drei kurz aufeinanderfolgende Messungen der einfallenden Strahlung ( $E_d^+$ ) dividiert. Man erhält drei völlig verschiedene Spektren der Albedo.

Der Anteil direkter Sonnenstrahlung wechselte an diesem Tag (23.4.91) ständig, da die Wolken unterschiedlich dick waren und zwischendurch die Sonne ganz freigaben. Damit variierte die einfallende Strahlung in Intensität und Spektralverlauf sehr schnell. Als Folge veränderten sich auch die Oberflächenspiegelungen ständig, was noch durch den variablen Wind verstärkt wurde. Eine solche Wettersituation lag an vielen Meßtagen vor. Es ist ein Zufall, wenn man aus den Messungen eines solchen Tages ohne Korrektur ein einigermaßen gutes Reflexionsspektrum extrahieren kann.

Ein Reflexionsspektrum wird als "gut" bezeichnet, wenn sich spektrale Charakteristika der Beleuchtung nur geringfügig bemerkbar machen. Würde man die Spektralabhängigkeit der Oberflächenreflexion  $\sigma$  bei der Umrechnung der Albedo in die Reflexion nach Gleichung (2.23) vernachlässigen, so würden sich Albedo und Reflexion im wesentlichen um einen konstanten Offset unterscheiden. Von den drei Beispielen der Abbildung 2.10 würde dann das Spektrum 2 als einziges als "gut" eingestuft. Bei den

beiden anderen sind Strukturen im Spektralverlauf vorhanden, die eindeutig der einfallenden Strahlung zuzuordnen sind; die auffälligsten sind im Bild gekennzeichnet.

Wäre nicht die eine Messung  $E_d^+$  durchgeführt worden, welche zur Albedo 2 führt und nach Ermittlung des Offsets  $\sigma$  die Berechnung eines "guten" Reflexionsspektrums erlaubt, so erhielte man für diesen Tag kein einziges brauchbares Reflexionsspektrum. In der Tat ist es für etliche Meßtage nicht möglich, anhand der gemessenen Spektren auch nur ein einziges "gutes" Reflexionsspektrum abzuleiten. Ohne Wolkenkorrektur wären die Messungen von diesen Tagen unbrauchbar.

Die Wolkenkorrektur geht vom Zusammenhang (2.23) zwischen Reflexion und Albedo aus, allerdings in der genäherten Form

$$\rho(\lambda) \approx [1 - \sigma(\lambda)]^2 R(\lambda) + \sigma(\lambda). \quad (2.23a)$$

Die Albedo  $\rho(\lambda)$  ist nach Definition jedes gemessene Verhältnis  $E_u^+(\lambda)/E_d^+(\lambda)$ . Aus ihr läßt sich, wie gesagt, in vielen Wettersituationen keine verlässliche Information über Wasserinhaltsstoffe ableiten. Gelingt es jedoch, die Funktion  $\sigma(\lambda)$  zu bestimmen, welche die Spektralverschiebungen zwischen Reflexion und Albedo erklärt, so lassen sich die Wasserinhaltsstoffe aus dem Reflexionsspektrum  $R(\lambda)$  bestimmen, siehe Kapitel 4. Weniger aufwendig und mathematisch äquivalent ist es,  $E_d^+(\lambda)$  nach dem Modell (2.3) so zu verändern, daß in der Albedo  $\rho(\lambda)$  die Relikte der Beleuchtung minimiert werden und folglich  $\sigma$  zu einer Konstanten wird. Diese Methode ist als PC-Programm REF ("Reflexion") implementiert.

Das gemessene Spektrum der einfallenden Strahlung,  $E_d^+(\lambda)$ , wird wie im Programm WEISS (siehe Abschnitt 2.1.6) in die 4 Quellen  $E_{\text{sun}}$ ,  $E_{\text{sky}}$ ,  $E_{\text{Mie}}$ ,  $E_{\text{cloud}}$  zerlegt, um die relativen Anteile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  zu ermitteln. Die Differenz zwischen gefitteten und gemessenem Spektrum wird als "Restspektrum"  $E_R(\lambda)$  abgespeichert, sein Anteil  $\varepsilon$  hat den Wert 1.  $E_R(\lambda)$  stellt eine fünfte Strahlungsquelle dar. Obwohl ihre Amplitude im Vergleich zu den anderen 4 Quellen gering ist, verringert ihre Verwendung das Rauschen im Reflexionsspektrum merklich.

Ändert man die relativen Anteile der 5 Quellen, so erhält man ein anderes Spektrum  $E_d^+(\lambda)$ . Berechnet man daraus die Albedo, so treten die spektralen Charakteristika der 5 Quellen mit anderer Amplitude auf: Wird der Anteil  $x$  der Strahlungsquelle  $E_x(\lambda)$  falsch gewichtet, so sind im Spektrum der Albedo Strukturen sichtbar, welche diese Strahlungsquelle kennzeichnen; ist der Anteil  $x$  richtig, so fehlen diese Strukturen. Die Strategie für die Optimierung des Spektrums  $\rho(\lambda)$  besteht also darin, Signaturen im Spektrum, die eindeutig der einfallenden Strahlung zuzuordnen sind, zu minimieren.

Die auffälligste Signatur ist die Absorptionsbande von atmosphärischem Wasser bei 722 nm, welche bei den Quellen  $E_{\text{sun}}$  und  $E_{\text{cloud}}$  auftritt (siehe Bild 2.7). In der Praxis ist diese Signatur sehr wichtig, weil der Wolkenanteil häufig nicht korrekt ist. Ist der Anteil  $\alpha$  von  $E_{\text{sun}}$  oder der Anteil  $\delta$  von  $E_{\text{cloud}}$  falsch, so schlagen darüberhinaus bei der Albedo die anderen auffälligen Strukturen der Atmosphäre durch, vor allem die

Absorptionsbanden des Sauerstoffs bei 685 nm und 762 nm. Alle 3 Banden führen bei der Albedo zu Peaks bei den genannten Wellenlängen; nach erfolgreicher Korrektur sind diese Peaks verschwunden. Deshalb ist die Länge  $L$  der Kurve im Bereich dieser Banden ein Maß dafür, wie korrekt die Anteile  $\alpha$  und  $\delta$  sind:

$$L_{H_2O} = \sum_{(722\text{ nm})} \sqrt{[\rho(\lambda_{i+1}) - \rho(\lambda_i)]^2 + 1}$$

$$L_{O_2} = \left( \sum_{(685\text{ nm})} + \sum_{(762\text{ nm})} \right) \sqrt{[\rho(\lambda_{i+1}) - \rho(\lambda_i)]^2 + 1}$$

Mit  $\sum_{(722\text{ nm})}$  ist gemeint, daß der Summationsindex  $i$  über die Kanäle läuft, die von der Absorption des Wassers bei 722 nm betroffen sind, analog bei  $\sum_{(685\text{ nm})}$  und  $\sum_{(762\text{ nm})}$ .

Für die Quellen  $E_{\text{sky}}$  und  $E_{\text{Mie}}$  gibt es keine Peaks, die man minimieren könnte, um die Anteile  $\beta$  und  $\gamma$  zu ermitteln. Da jedoch die Quellen  $E_{\text{sun}}$  und  $E_{\text{cloud}}$  im Blauen und Grünen sehr "verrauscht" sind, weil sie die unterschiedliche spektrale Auflösung von Solarkonstante und Spektrometer kompensieren, führt eine Veränderung von  $\alpha$  oder  $\delta$  zu einem veränderten "Rauschen" in  $E_d^+(\lambda)$ . Sind die Anteile  $\beta$  oder  $\gamma$  falsch, so ist die Kompensation des Rauschens durch  $\alpha E_{\text{sun}}(\lambda) + \delta E_{\text{cloud}}(\lambda)$  nicht vollständig, was zu einer verrauschten Albedo führt, siehe Abbildung 2.10, Kurve 3. Deshalb ist das Rauschen im Intervall 400 - 600 nm ein Kriterium, das zur Optimierung von  $\beta$  und  $\gamma$  verwendet werden kann. Als Maß für das Rauschen wird die Glattheit  $G$  der Albedo benutzt:

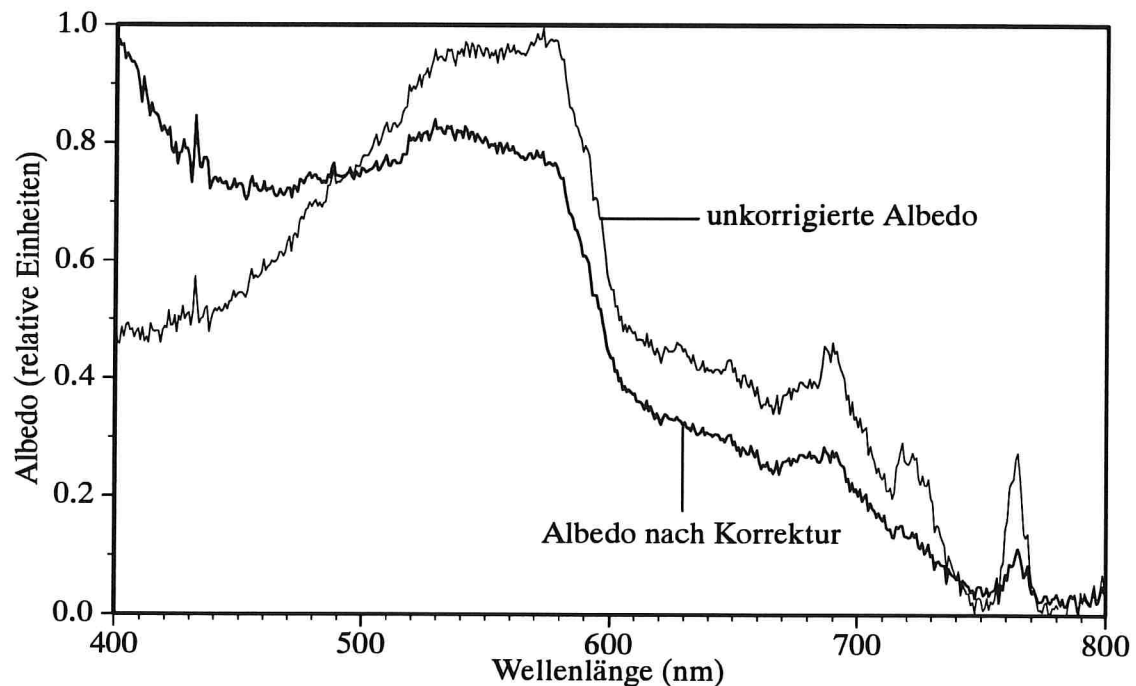
$$G = \sum_{\lambda_i=400\text{ nm}}^{600\text{ nm}} \left| 1 - \frac{\rho(\lambda_{i+1})}{\rho(\lambda_i)} \right|.$$

Das Programm REF berechnet also die Albedo nach Gleichung (2.22), bewertet ihre Qualität über den Wert von

$$L_{H_2O} + L_{O_2} + G$$

(wird minimiert) und berechnet ein neues Spektrum  $E_d^+(\lambda)$  mit anderen Werten für  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ . Dieser Zyklus wird so lange wiederholt, bis das Verfahren konvergiert.

Daß die Wolkenkorrektur in der Praxis gut funktioniert, demonstriert Bild 2.11. Hier wurde zunächst die Albedo mit einem gemessenen Spektrum  $E_d^+(\lambda)$  berechnet (dünne Kurve; es handelt sich um Kurve 1 von Bild 2.10). Offensichtlich enthält sie Relikte der Wasserdampf- und Sauerstoffbanden, so daß eine Wolkenkorrektur erforderlich ist.  $E_d^+(\lambda)$  wurde nach Gleichung (2.10) in die 4 Basisspektren zerlegt und die Funktion  $E_R(\lambda)$  berechnet. Dann wurden für die Parameter  $\alpha$  und  $\delta$  um 20 Prozent kleinere Werte eingesetzt, für  $\beta$  und  $\gamma$  um 20 Prozent größere, und der Fit wurde gestartet. Nach 300 Iterationen änderte sich die Albedo nicht mehr, das Resultat ist die dicke



**Abb. 2.11: Beispiel für die Auswirkung der Wolkenkorrektur.**

Kurve.

Wie der Vergleich mit Abbildung 2.10 zeigt, ähnelt das Ergebnis sehr der Kurve 2, die als einigermaßen korrekte Albedo betrachtet wird. Die Wolkenkorrektur gelingt also zufriedenstellend.

Bild 2.11 zeigt sehr deutlich die Wichtigkeit einer Wolkenkorrektur: vor allem im Blauen kann sich bei manchen Lichtverhältnissen der Spektralverlauf der Albedo ganz wesentlich verändern. Korreliert man, wie üblich, im daraus abgeleiteten Reflexionsspektrum den Kurvenverlauf im Blauen und Grünen mit der Chlorophyllkonzentration, so erhält man ohne Wolkenkorrektur völlig falsche Ergebnisse. Aber auch das Maximum bei 685 nm, das häufig zur Bestimmung der Chlorophyll-a-Konzentration herangezogen wird, ist aufgrund einer ausgeprägten  $O_2$ -Absorptionsbande von einem solchen Fehler betroffen.

Einen guten Indikator, ob eine Wolkenkorrektur notwendig ist, stellt die Absorptionsbande des Wassers bei 722 nm dar. Ist diese im Spektrum der Albedo (oder der Reflexion) auszumachen, so ist eine Wolkenkorrektur dringend anzuraten.

### 3. Optische Eigenschaften von Wasser und seinen Inhaltsstoffen

Mit Hilfe der im letzten Kapitel dargestellten "Wolkenkorrektur" ist es möglich, auch aus solchen Strahldichtemessungen brauchbare Reflexionsspektren abzuleiten, die wegen variabler Bewölkung oder rauher Wasseroberfläche üblicherweise verworfen werden. Die Aufgabe besteht nun darin, eine Korrelation zwischen dem Reflexionsspektrum und den Konzentrationen einzelner Wasserinhaltsstoffe zu finden.

Für den offenen Ozean ist das Verhältnis der Strahldichten im Blauen und Grünen ein gängiges Verfahren, um die Chlorophyllkonzentration aus Fernerkundungsdaten zu bestimmen, etwa von Daten des *Coastal Zone Color Scanners* (CZCS) auf dem Satelliten Nimbus-7. Diese Methode ist jedoch nur erfolgreich, solange bei den gewählten Wellenlängen außer Chlorophyll a und Phäophytin a kein anderes Pigment die optischen Eigenschaften des offenen Ozeans merklich beeinflusst; die abgeleitete "Chlorophyllkonzentration" ist die Summe dieser beiden Pigmente. In den Küstenbereichen der Ozeane und bei Binnengewässern ist die Pigmentierung des Wassers jedoch komplexer. Hier setzt sich die Reflexion in der Regel aus den Beiträgen verschiedener Substanzen zusammen. Um diese zu trennen, müssen die Werte der Reflexion oder Strahldichte bei mehreren Wellenlängen betrachtet werden, die Trennung erfolgt mit Hilfe eines Modells.

Grundlage eines jeden Modells der "Wasserfarbe" bilden die optischen Eigenschaften des Wassers und seiner Inhaltsstoffe. Sie sind das Thema dieses Kapitels, das darauf aufbauende Modell für die Reflexion wird in den folgenden Kapiteln formuliert und angewandt.

Die optischen Eigenschaften lassen sich in einer einzigen Größe zusammenfassen, dem komplexen Brechungsindex. Er bestimmt neben der Teilchengröße das Absorptions- und Streuverhalten. Die grundlegenden physikalischen Zusammenhänge sind in Abschnitt 3.1 ausführlich dargestellt. Die Argumentation ist so aufgebaut, daß die enge Verknüpfung zwischen der Absorption und der Streuung deutlich wird. Wegen dieser Verknüpfung lassen sich die sehr allgemein gültigen Kramers-Kronig-Relationen verwenden, um bei Kenntnis der Absorption den Spektralverlauf des Brechungsindex zu berechnen. Dieser läßt sich sonst nur ermitteln, indem man anhand des Absorptionsspektrums die entscheidenden Molekülparameter (Eigenfrequenzen, Linienbreiten, Oszillatorstärken) bestimmt. Dieses aufwendige Verfahren wird in dem einzigen vergleichbaren Modell, das es meines Wissens in der Literatur über die optischen Eigenschaften von Gewässern gibt (Bricaud und Morel 1981), verwendet.

Aus dem Spektralverlauf von Absorption und Brechungsindex läßt sich mit Hilfe der Mie-theorie die Streuung berechnen, wenn Form und Größe der Teilchen bekannt sind. Da das Phytoplankton sehr formenreich ist, kann man in der Praxis die Streuung nur näherungsweise berechnen. In Abschnitt 3.1.4 ist der gebräuchliche Ansatz von van de Hulst (1957) für kugelförmige Teilchen mit einem relativen Brechungsindex nahe Eins dargestellt. Er wird in 3.2 verwendet, um Attenuation und Streuung von Algen abzuschätzen. Anwendung finden diese Spektren bei der Modellierung der

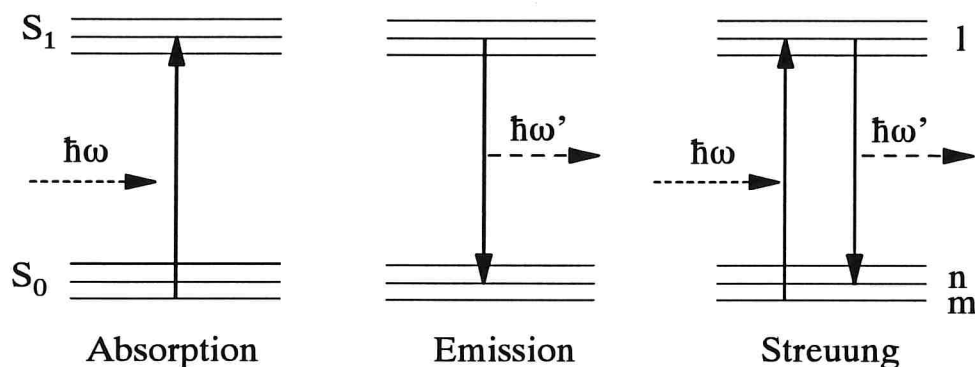
Reflexion in späteren Kapiteln, denn man findet in der Literatur höchstens über die Absorption der diversen Algenspezies brauchbare Messungen, aber kaum über die Streuung.

An die Diskussion grundlegender Zusammenhänge und die Darstellung von Rechenverfahren schließt sich ein Katalog mit wichtigen Informationen über Wasser und dessen Inhaltsstoffen an. Die Nomenklatur entspricht den Empfehlungen der *International Association of Physical Oceanography, IAPO* (Morel und Smith 1982). Sie ist in der Literatur über Meeresoptik üblich, Veröffentlichungen in limnologischen Zeitschriften verwenden häufig andere Bezeichnungen und Symbole.

## 3.1 Theorie der Absorption und Streuung

### 3.1.1 Die quantenmechanische Herleitung des komplexen Brechungsindex

Die elementaren Vorgänge bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie sind in Abbildung 3.1 dargestellt.



**Abb. 3.1: Energieniveauschemata für Absorption, Emission und Streuung eines Photons an einem Molekül.**

Bei der Absorption eines Lichtquants (Photons) durch ein Molekül nimmt ein Elektron dessen Energie  $\hbar\omega$  auf\*. Ist das Molekül beispielsweise ein Pigment\*\*, das im

\*Für die Darstellung elementarer physikalischer Zusammenhänge ist die Energie eine Größe von grundlegender Bedeutung, daher ist für die Spektroskopie jede zur Energie proportionale Größe eine "natürliche" Variable, wofür die Gleichungen eine besonders einfache Form annehmen. Üblich sind neben der Energie  $E$  selbst die Variablen Frequenz  $\omega$  (s<sup>-1</sup>) und Wellenzahl  $\nu$  (m<sup>-1</sup>),  $E = \hbar\omega = hc\nu$ ,  $h =$  Plancksches Wirkungsquantum,  $\hbar = h/2\pi$ . Die Wellenlänge  $\lambda$  (m) ist indirekt proportional zu diesen Variablen:  $\lambda = 1/\nu$ .

\*\*Pigment = Molekül, das im Sichtbaren absorbiert.

Grundzustand vorliegt, und liegt die Wellenlänge des Photons im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, so wechselt das Elektron vom elektronischen Grundzustand  $S_0$  in den ersten angeregten Singulett-Zustand  $S_1$ . Man sagt, das Molekül gehe in den angeregten Zustand über. Bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt befinden sich die Moleküle nicht im energetisch tiefsten Zustand, sondern sie rotieren und schwingen um ihre Gleichgewichtslage. In der Darstellung von Bild 3.1 bedeutet das, daß der elektronische Grundzustand  $S_0$  in viele Subniveaus aufgespalten ist; jedes Subniveau entspricht einem Freiheitsgrad der Rotation oder Schwingung.

Die Emission ist der umgekehrte Vorgang: Das angeregte Molekül gibt seine Anregungsenergie ab, indem ein Elektron vom  $S_1$  in den  $S_0$  übergeht, wobei ein Photon der Energie  $\hbar\omega'$  emittiert wird. Das Molekül befindet sich anschließend im Grundzustand.

Die Streuung ist in diesem quantenmechanischen Bild eine Absorption mit gleichzeitiger Emission (Landau-Lifschitz IV, S. 206). Bei Kenntnis der Wahrscheinlichkeit für Absorption und Emission läßt sich deshalb die Wahrscheinlichkeit für die Streuung angeben.

Die gesamte Information über die Wechselwirkung eines Photons mit einem Molekül steckt im Streutensor\* (Hassing und Mortensen 1980)

$$\alpha_{\rho\sigma}^{mn}(\omega) = \sum_l \frac{\langle n|M_\rho|l\rangle\langle l|M_\sigma|m\rangle}{E_l-E_m-\hbar\omega-i\Gamma_l} + \frac{\langle n|M_\sigma|l\rangle\langle l|M_\rho|m\rangle}{E_l-E_n+\hbar\omega-i\Gamma_l}.$$

Mit der Größe im Zähler

$$\langle l|M_\sigma|m\rangle \equiv \int \psi_l^*(r) M_\sigma \psi_m(r) d^3r$$

beschreibt man im Formalismus der Quantenmechanik die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron durch einen Dipolübergang vom Niveau  $E_m$  ins Niveau  $E_l$  übergeht. Unter einem Niveau  $E_m$  versteht man dabei die Energie des Elektrons. Seine Bahn im Molekül - sein Orbital - beschreibt die Wellenfunktion

$$|m\rangle \equiv \psi_m(r),$$

deren Betragsquadrat  $|\psi_m(r)|^2$  die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort  $r$  ist. Eine elektromagnetische Welle, deren E-Vektor in Richtung  $\sigma$  weist, kann das Elektron dazu veranlassen, auf ein anderes Orbital  $|l\rangle$  überzugehen. Ob der Übergang stattfindet, hängt von zwei Faktoren ab: der Polarisation  $\sigma$  der Welle - beschrieben durch den Operator  $M_\sigma$  - und dem Skalarprodukt

---

\*die Ausdrücke im Zähler liest man von rechts nach links.



$$\langle l|m \rangle \equiv \int \psi_l^*(r) \psi_m(r) d^3r,$$

das ein Maß für den Überlapp der beiden Wellenfunktionen ist. Der Operator  $M_\sigma$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit  $w_\sigma$ , daß die einfallende Welle die "passende" Polarisation  $\sigma$  hat, der Überlapp  $\langle l|m \rangle$  gibt die Übergangswahrscheinlichkeit des Elektrons vom Orbital  $|m\rangle$  ins Orbital  $|l\rangle$  an. Da die beiden Wahrscheinlichkeiten voneinander unabhängig sind, ist die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Absorption des Photons das Produkt dieser Einzelwahrscheinlichkeiten:

$$\langle l|M_\sigma|m \rangle = w_\sigma \langle l|m \rangle.$$

Analog ist

$$\langle n|M_\rho|l \rangle = w_\rho \langle n|l \rangle$$

die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Photons der Polarisation  $\rho$  durch Übergang des Elektrons vom Orbital  $|l\rangle$  ins Orbital  $|n\rangle$ . Insgesamt ist damit der Zähler

$$\langle n|M_\rho|l \rangle \langle l|M_\sigma|m \rangle = w_\rho w_\sigma \langle n|l \rangle \langle l|m \rangle$$

ein Produkt von vier Wahrscheinlichkeiten, also reell und größer oder gleich Null.

Sind die Niveaus  $E_l$ , über die sich die Summation beim Streutensor erstreckt, Rotations- und Schwingungszustände des ersten elektronisch angeregten Zustands  $S_1$ , so gibt der Streutensor die Wahrscheinlichkeit für die Streuung eines Photons an diesem Molekül an. Der Tensor besteht aus einem resonanten und einem nichtresonanten Term. Die Resonanz drückt sich im Nenner

$$E_l - E_m - \hbar\omega - i\Gamma_l$$

aus. Sie bedeutet, daß das Photon nur absorbiert werden kann, wenn ein Elektron dessen Energie  $\hbar\omega$  aufnehmen kann, indem es aus dem Niveau  $E_m$  in ein Niveau  $E_l$  übergeht. Der Energieerhaltungssatz fordert  $E_l - E_m = \hbar\omega$ . Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons bei Energien  $E_l \pm \varepsilon$  nicht Null ist, kann das Photon auch absorbiert werden, wenn seine Energie nicht genau in den Übergang paßt. Die Wahrscheinlichkeit nimmt jedoch mit wachsendem  $\varepsilon$  ab: die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist eine Lorentzfunktion mit  $2\Gamma_l$  als Linienbreite, wie später gezeigt wird (Gleichung 3.5).

Der nichtresonante Term des Streutensors beschreibt den "zeitgespiegelten" Vorgang, bei dem Anfangs- und Endzustand vertauscht sind (Landau-Lifschitz IV, S. 206). Dieser Term wird in der Regel vernachlässigt, da er um mehrere Größenordnungen

kleiner ist als der resonante, wenn das Molekül das Photon absorbieren kann. Damit vereinfacht sich der Streutensor zum Ausdruck

$$A_{mn}(\omega) = \sum_I \frac{w_\sigma w_\rho \langle n|I\rangle \langle I|m\rangle}{E_I - E_m - \hbar\omega - i\Gamma_I}$$

$m$  ist der Anfangszustand,  $n$  der Endzustand des Moleküls. Beschränkt man sich auf elastische Streuung am Grundzustand ( $m=n=0$ ) und setzt die Energie des Grundzustands wie üblich Null, so erhält man

$$N(\omega) \equiv A_{00}(\omega) = \sum_I \frac{A_I}{\omega_I - \omega - i\Gamma_I} \quad (3.1)$$

( $A_I \geq 0$ , reell). Zur Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit Materie auf makroskopischer Ebene muß eine geeignete Mittelung über die Beiträge der einzelnen Moleküle durchgeführt werden. Nach Hassing und Mortenson (1980) addieren sich im Geltungsbereich der *linearen Optik* (also für die Prozesse Absorption und Streuung, aber zum Beispiel nicht für Ramanstreuung oder Doppelbrechung) die Beiträge der Moleküle.\* Daher ist  $N(\omega)+1$  der komplexe Brechungsindex  $m(\omega)$  (Tehver 1981).

### 3.1.2 Die klassische Herleitung des komplexen Brechungsindex

Die hier vorgestellte quantenmechanische Herleitung des komplexen Brechungsindex hat noch wenig Eingang in die Literatur gefunden. Üblich ist eine "klassische" Herleitung über die Differentialgleichung

$$m_e \ddot{r} + g\dot{r} + qr = eE(t) \quad (3.2)$$

für die Bewegung eines Elektrons (Masse  $m_e$ , Ladung  $e$ ) unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes  $E(t)$ , siehe etwa Born-Wolf S. 92. Setzt man  $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$  und  $r(t) = r_0 e^{-i\omega t}$ , so folgt

$$(-m_e \omega^2 - i\omega g + q) r(t) = e E(t).$$

Das Elektron führt eine erzwungene Schwingung der Frequenz  $\omega$  aus. Die Amplitude  $r(t)$  nimmt zu, wenn sich  $\omega$  der Resonanzfrequenz  $\omega_0 = \sqrt{q/m_e}$  nähert, die Dämpfung  $g$  begrenzt die Amplitude.

---

\*Das gilt sogar für inelastische Streuung ( $m \neq n$ ), bei der man zwischen kohärenten und inkohärenten Anteilen unterscheiden muß. Bei der kohärenten Streuung addieren sich die Amplituden der gestreuten Wellen, bei der inkohärenten Streuung treten Interferenzen auf.

Führen in Materie  $N$  Elektronen diese Schwingung aus, so ändert sich das Dipolmoment  $P$  ebenfalls mit dieser Frequenz:

$$P(t) = Ne r(t) = \frac{Ne^2}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega g} \cdot E(t).$$

Die dielektrische Suszeptibilität  $\chi$  wird in der Elektrodynamik als die Proportionalitätskonstante zwischen einfallender Welle  $E(t)$  und induziertem Dipolmoment  $P(t)$  definiert:  $P = \chi E$ . In isotropen Substanzen sowie bei Medien mit kubischer Symmetrie hängt  $\chi$  über die Beziehung  $4\pi\chi = m^2 - 1$  mit dem komplexen Brechungsindex  $m$  zusammen. Daraus folgt:

$$m^2(\omega) - 1 = 4\pi \frac{P(t)}{E(t)} = \frac{4\pi Ne^2}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega g}.$$

Haben die  $N$  Elektronen nicht alle dieselbe Resonanzfrequenz  $\omega_0$ , sondern sind jeweils  $N \cdot f_i$  Elektronen bei der Frequenz  $\omega_i$  in Resonanz (Dämpfung  $g_i$ ), so folgt die Gleichung

$$m^2(\omega) - 1 = \frac{4\pi Ne^2}{m_e} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega g_i}. \quad (3.3)$$

Diese Gleichung verknüpft die makroskopische Größe  $m$  mit mikroskopischen Parametern des Modells (3.2). Sie wurde durch einen bemerkenswerten Zufall praktisch gleichzeitig von zwei Physikern fast gleichen Namens entdeckt: von H. A. Lorentz 1880 und von L. Lorenz 1881.

Mueller (1973) verwendet die Lorentz-Lorenz-Gleichung zur Modellierung von Absorptionsspektren von Phytoplanktonpigmenten (Seite 108). Bei ihm lautet die Konstante vor der Summe  $Ne^2/\pi m_e c^2$ , da er SI-Einheiten verwendet, während die Notation (3.3) im CGS-System gilt.

Man findet in der Literatur verschiedene Varianten der Lorentz-Lorenz-Gleichung, da je nach Symmetrie der dispergierenden Substanz unterschiedliche Beziehungen zwischen  $\chi$  und  $m$  gelten. Zum Beispiel steht bei van de Hulst (1957, Seite 191) auf der linken Seite  $3(m^2 - 1)/(m^2 + 2)$ . Er benutzt die Gleichung zur Beschreibung von Absorptionsspektren von Kugeln mit einem Brechungsindex nahe Eins. In diesem Fall ( $m \approx 1$ ) ist  $m^2 + 2 \approx 3$ , das heißt seine Gleichung entspricht praktisch (3.3).

Offenbar unterscheiden sich die klassische Gleichung (3.3) und die quantenmechanische Gleichung (3.1) für den Brechungsindex. Ursache ist der unterschiedliche Ansatz für die Bahn des Elektrons: bei der quantenmechanischen Herleitung ist die Bahn des Elektrons sein Orbital im Molekül, bei der klassischen Herleitung führt es einfach eine gedämpfte harmonische Schwingung aus. Die quantenmechanische Gleichung ist daher die korrektere.

### 3.1.3 Der komplexe Brechungsindex

Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex lassen sich sowohl für die quantenmechanische Gleichung (3.1) als auch für die klassische Gleichung (3.3) explizit angeben. Da die quantenmechanische Gleichung sowohl einfacher als auch exakter ist, beschränkt sich die folgende Diskussion darauf. Aus (3.1) erhält man folgende Ausdrücke für Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex  $n(\omega) = n(\omega) + in'(\omega)$ :

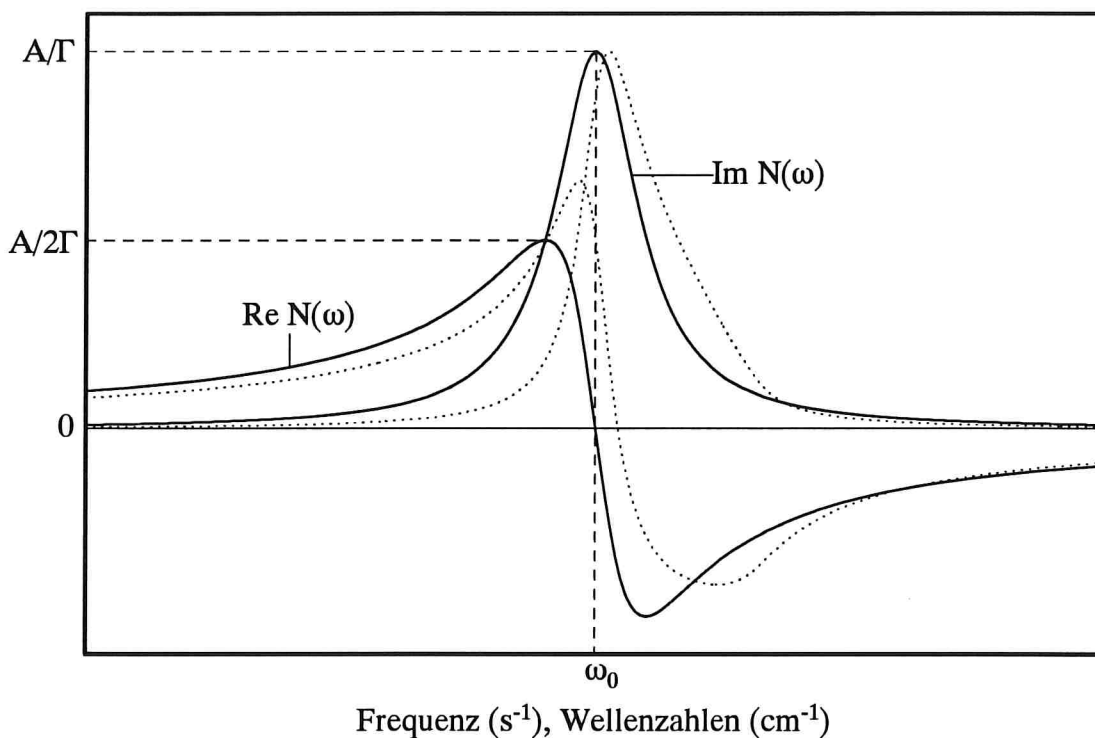
$$n(\omega) = \operatorname{Re} N(\omega) + 1 = 1 + \sum_l \frac{A_l (\omega_l - \omega)}{(\omega_l - \omega)^2 + \Gamma_l^2} \quad (3.4a)$$

$$n'(\omega) = \operatorname{Im} N(\omega) = \sum_l \frac{A_l \Gamma_l}{(\omega_l - \omega)^2 + \Gamma_l^2} \quad (3.4b)$$

In Bild (3.2) sind diese beiden Funktionen für eine Einzelleine dargestellt, bei mehreren Linien addieren sich die Amplituden der Einzelleinen. Um den Unterschied zur klassischen Gleichung (3.3) zu illustrieren, ist auch deren Real- und Imaginärteil eingezeichnet (punktierte Linien). Interessanterweise fehlen bei ihnen die Symmetrieeigenschaften der quantenmechanischen Gleichungen.

Bei einer Einzelleine bestimmen die Amplitude  $A$ , die Linienbreite  $\Gamma$  und die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  den Kurvenverlauf sowohl des Realteils als auch des Imaginärteils. Kennt man den Spektralverlauf des Imaginärteils in einem Spektralbereich, für den sich die Kurvenparameter  $A$ ,  $\Gamma$ ,  $\omega_0$  gut bestimmen lassen, so kann man damit den Realteil berechnen, und vice versa. Für mehrere Linien ist diese Umrechnung auch möglich, doch nimmt mit der Zahl der Linien die Zahl der Linienformparameter zu. Die Modellierung des komplexen Brechungsindex durch die Gleichungen (3.4) ist deshalb in der Praxis nur sinnvoll, wenn die Zahl der Linien klein ist und wenn man die Einzelleinen gut unterscheiden kann. Im Anhang A werden allgemein gültige Beziehungen zwischen Real- und Imaginärteil einer komplexen Funktion abgeleitet. Diese Kramers-Kronig-Relationen sind das Handwerkszeug, um Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex unabhängig von der Linienzahl ineinander umzurechnen.

**Imaginärteil.** Die Linienform des Imaginärteils einer Einzelleine ist ein sogenanntes *Lorentzprofil*. Die Amplitude ist bei der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  maximal, sie hat dort den Wert  $A/\Gamma$ . Bei halber Höhe ist die Linienbreite gleich  $2\Gamma$ , der Parameter  $\Gamma$  ist damit die halbe Linienbreite bei halber Höhe ( $\Gamma = \text{HWHH} = \text{half width at half height}$ ). Die physikalische Bedeutung des Imaginärteils des Brechungsindex besteht in der engen Beziehung zur Absorption  $\alpha(\omega)$ . Dieser Zusammenhang ist unter dem Namen "optisches Theorem" bekannt:



**Abb. 3.2: Der komplexe Brechungsindex für eine einzelne Absorptionslinie.** Punktierter Linie: klassische Gleichung (3.3), durchgezogen: quantenmechanische Gleichung (3.4).

$$a(\omega) = \frac{2\omega}{c} n'(\omega). \quad (3.5)$$

Wie aus Gleichung (3.5) hervorgeht, ist bei einer Einzellinie der Spektralverlauf der Absorption das Produkt aus einem Lorentzprofil und der Frequenz, für mehrere Linien addieren sich die Amplituden der Einzellinien.

Für ein Molekül lassen sich prinzipiell die Amplituden, Linienbreiten und Eigenfrequenzen der einzelnen Absorptionslinien berechnen, wenn die geometrische Struktur des Moleküls bekannt ist. Die räumliche Anordnung der einzelnen Atome definiert nämlich das Potential, in welchem sich die Elektronen bewegen; löst man die Schrödinger-Gleichung, so kann man das Absorptionsspektrum berechnen. Eine exakte Lösung existiert allerdings nur für das Wasserstoffatom, für Moleküle muß man sich mit Näherungslösungen zufrieden geben.\*

In der vorliegenden Arbeit ist die Absorption eine Meßgröße. Eine Modellierung des Absorptionsspektrums ist nur zur Interpolation von Meßwerten oder zur Extrapolation

---

\*Energieniveaus, Oszillatorstärken, Bindungskräfte und ähnliches können für beliebige Moleküle mit Hilfe der kommerziellen Programme PCMODEL und MMX (Serena Software) berechnet werden.

des Spektrums über den Meßbereich hinaus erforderlich. Für diese Zwecke ist eine Beschreibung der Absorption nach Gleichung (3.5) ausreichend.

**Realteil.** Die physikalische Bedeutung des Realteils liegt in der Brechung des Lichts: tritt Licht von einem Medium in ein anderes, so verhalten sich Eintritts- und Austrittswinkel wie  $\sin\alpha_1/\sin\alpha_2 = n_2/n_1$  (Gesetz von Snellius).  $n$  heißt daher *Brechungsindex*, die Wellenlängenabhängigkeit von  $n$  nennt man *Dispersion*. Zum Bau von Linsen und Prismen verwendet man Materialien, die im interessierenden Spektralbereich nur gering absorbieren. Wie Bild 3.2 zeigt, ist dort  $n(\omega)$  eine monoton steigende Funktion, das heißt kurzwellige Strahlung wird stärker gebrochen als langwellige. Weil im Intervall  $\omega_0 - \Gamma$  bis  $\omega_0 + \Gamma$  die Funktion  $n(\omega)$  eine negative Steigung hat, ist hier das Verhalten der Lichtbrechung umgekehrt, man nennt dieses Intervall daher den Bereich *anomaler Dispersion*.

Wie man an Bild 3.2 sieht, ist in der Nähe der Resonanzfrequenz der Realteil von der selben Größenordnung wie der Imaginärteil; genau gleich sind sie bei den Frequenzen  $\omega_0 - \Gamma$  und  $\omega_0 + \Gamma$ . Kennt man für einen Frequenzbereich  $\omega_{\min} \dots \omega_{\max}$  sowohl Realteil als auch Imaginärteil des komplexen Brechungsindex, so lassen sich aus Verlauf und Wertebereich der beiden Kurven die optischen Eigenschaften des Stoffes abschätzen: zeigen die Kurven einen Spektralverlauf ähnlich zu Bild 3.2, so erfaßt der Meßbereich einen Spektralbereich, in dem die Absorption die optischen Eigenschaften dominiert, andernfalls liegen die Spektralbereiche starker Absorption außerhalb des Meßbereichs, und die optischen Eigenschaften im Meßbereich sind durch die Lichtbrechung geprägt, welche eng mit der Lichtstreuung zusammenhängt (vergleiche Abschnitt 3.1.4). In diesem Fall läßt sich aus dem Wert des Realteils angeben, ob eine Erweiterung des Meßbereichs zum Kurzwelligen oder zum Langwelligen hin schneller in einen Bereich starker Absorption führt. Befindet sich nämlich eine starke Absorptionsbande im Langwelligen ( $\omega_0 < \omega$ ), so ist  $n < 1^*$ , andernfalls ist  $n > 1$ . Da alle Moleküle im UV stark absorbieren, während sie im nahen Infrarot meist transparent sind, ist im Sichtbaren in der Regel  $n > 1$ .

Für die Diskussion der optischen Eigenschaften von Substanzen, die im Sichtbaren absorbieren, ist das Verhältnis  $n'$  zu  $n-1$  interessant\*\*. Es lautet bei einer Einzellinie:

---

\*Da der Brechungsindex  $n$  gleich dem Verhältnis der Phasengeschwindigkeit von Licht in Materie zu der im Vakuum ist, bedeutet  $n < 1$ , daß die Phasengeschwindigkeit des Lichts über der im Vakuum liegt. Das ist kein Widerspruch zur speziellen Relativitätstheorie, derzufolge kein Signal schneller als Licht sein kann. Die Phasengeschwindigkeit kann nämlich nicht experimentell gemessen werden, so daß sie kein physikalischer Prozeß ist, welcher zur Informationsübertragung benutzt werden könnte. Dieses Problem ist im Buch von Born und Wolf (1989) kurz auf Seite 18 dargestellt, die Fußnote dort gibt weiterführende Literatur an.

\*\*Dieses Verhältnis spielt in der Miethorie eine große Rolle, siehe Abschnitt 3.1.4, Gleichung (3.12).

$$\frac{n'(\omega)}{n(\omega)-1} = \frac{\Gamma}{\omega_0 - \omega}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich der Bereich maximaler Absorption abschätzen. Für  $\omega_0 \gg \omega$  nähert sich das Verhältnis dem konstanten Wert  $\Gamma/\omega_0$ .

Wie diese kurze Diskussion des komplexen Brechungsindex zeigt, beeinflußt das Absorptionsvermögen einer Substanz im IR und UV die optischen Eigenschaften im Sichtbaren. Daher ist es in der Praxis oft nicht möglich, Absorption und Streuung korrekt zu beschreiben, wenn keine zuverlässige Messung von Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex vorliegt.

### 3.1.4 Mietheorie für kugelförmige Teilchen

Der im letzten Abschnitt diskutierte komplexe Brechungsindex charakterisiert vollständig die optischen Eigenschaften einer homogenen, isotropen Substanz, deren räumliche Ausdehnung sehr viel größer oder sehr viel kleiner als die Lichtwellenlänge\* ist. Für die Beschreibung der optischen Eigenschaften eines Gewässers, wo die absorbierenden und streuenden Teilchen nicht gelöst, sondern suspendiert vorliegen, reicht die Kenntnis des komplexen Brechungsindex jedoch nicht aus, genausowenig für die suspendierten Teilchen selbst. Sind nämlich die optischen Inhomogenitäten von der Größenordnung der Wellenlänge, so treten Interferenzeffekte auf, die das Absorptions- und Streuverhalten beeinflussen.

Gustav Mie und Paul Debye haben unabhängig voneinander eine Methode entwickelt, mit der sich die optischen Eigenschaften solcher Substanzen berechnen lassen. Exakte Lösungen der Gleichungen dieser "Mietheorie" existieren nur für wenige einfache geometrische Formen wie Kugel, Zylinder, Ellipsoid und Sphäre (Kugel mit Brechungsindex  $m_1$ , umgeben von einer Kugelschale mit Brechungsindex  $m_2$ ). Obwohl diese Körper den oft bizarren Formen der Teilchen im Wasser meist nicht einmal ähneln, ist die Mietheorie für die Diskussion des Strahlungstransfers im Wasser nützlich, wenn man sich ihrer Grenzen bewußt ist. Wenn keine verlässlichen Meßdaten existieren, ist die Mietheorie außerdem die einzige Möglichkeit, die Streuung abzuschätzen. Deshalb sind in diesem Abschnitt die wichtigsten Gleichungen der Mietheorie in der Näherung von van de Hulst (*anomalous diffraction approximation*) zusammengestellt, die für die Berechnung von Spektren der Streuung von Bedeutung sind. Man findet sie alle im Standardbuch von van de Hulst (1957), das für die folgenden Seitenzahlenverweise mit "vdH" abgekürzt wird.

Die wichtigsten meßbaren optischen Eigenschaften sind Absorption, Streuung und

---

\*Die Verwendung des Begriffs "optisch" impliziert, daß sich die Diskussion auf einen Bereich des elektromagnetischen Spektrums bezieht, der im Sichtbaren liegt oder nur wenig in Richtung UV oder IR erweitert ist. In diesem Sinne werden die Begriffe "elektromagnetische Strahlung" und "Licht" synonym verwendet.

Attenuation (Extinktion). Ihre Bestimmung wird im Abschnitt 3.2 erläutert. Im Rahmen der Mietheorie werden sie durch die dimensionslosen Größen  $Q_a$ ,  $Q_b$ ,  $Q_c$  beschrieben, welche jeweils einen *Wirkungsgrad* (englisch *efficiency factor*) darstellen:  $Q_a$  ist das Verhältnis der absorbierten Energie zur Energie, die auf den geometrischen Querschnitt auftrifft,  $Q_b$  das Verhältnis von gestreuter zu einfallender Energie und  $Q_c$  ist das Verhältnis von absorbierter *und* gestreuter Energie zur einfallenden Energie (Bricaud et al. 1988). Deshalb gilt unabhängig von der Geometrie des Teilchens

$$Q_c = Q_a + Q_b. \quad (3.6)$$

Für  $Q_a$ ,  $Q_b$ ,  $Q_c$  werden auch die Begriffe relativer Absorptions-, Streu- und Extinktionsquerschnitt verwendet. Bei Kenntnis des komplexen Brechungsindex und der Form des Teilchens kann man  $Q_a$  unter Berücksichtigung von Gleichung (3.5) bestimmen,  $Q_b$  läßt sich unter Zuhilfenahme von Energieerhaltungssatz und Huygensschem Prinzip berechnen (vdH, Kapitel 2): die Energie des gestreuten Lichts ist gleich der Energie des einfallenden Lichts, und die räumliche Intensitätsverteilung des Streulichts berechnet man unter der Voraussetzung, jeder Punkt des Teilchens emittiere eine Kugelwelle. Die weiter unten angegebenen Gleichungen (3.9) und (3.11) sind das Ergebnis dieses Ansatzes für kugelförmige Teilchen. Im folgenden wird zunächst der relative Absorptionsquerschnitt  $Q_a$  diskutiert, anschließend der relative Extinktionsquerschnitt  $Q_c$ . Der relative Streuquerschnitt  $Q_b$  ergibt sich entsprechend Gleichung (3.6) als Differenz  $Q_c - Q_a$ .

Es wird vorausgesetzt, das Teilchen sei eine Kugel mit Durchmesser  $d$  und komplexem Brechungsindex  $m = n - in'$  relativ zum umgebenden Medium. Ist  $\lambda$  die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung im umgebenden Medium, so ist der Parameter

$$\alpha = \frac{\pi d}{\lambda}$$

ein Maß für die Größe der Kugel relativ zu  $\lambda$ . Der Absorptionsquerschnitt  $Q_a$  hängt nur von  $\alpha$  und vom Imaginärteil  $n'$  des komplexen Brechungsindex ab. Über das optische Theorem (3.5) ist  $n'$  mit dem Absorptionskoeffizienten  $a_{cm}$  (Einheit  $m^{-1}$ ) verknüpft. Ersetzt man dort  $\omega$  durch  $\lambda$  ( $\omega = 2\pi c/\lambda$ ), so lautet es:

$$a_{cm}(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} n'(\lambda). \quad (3.7)$$

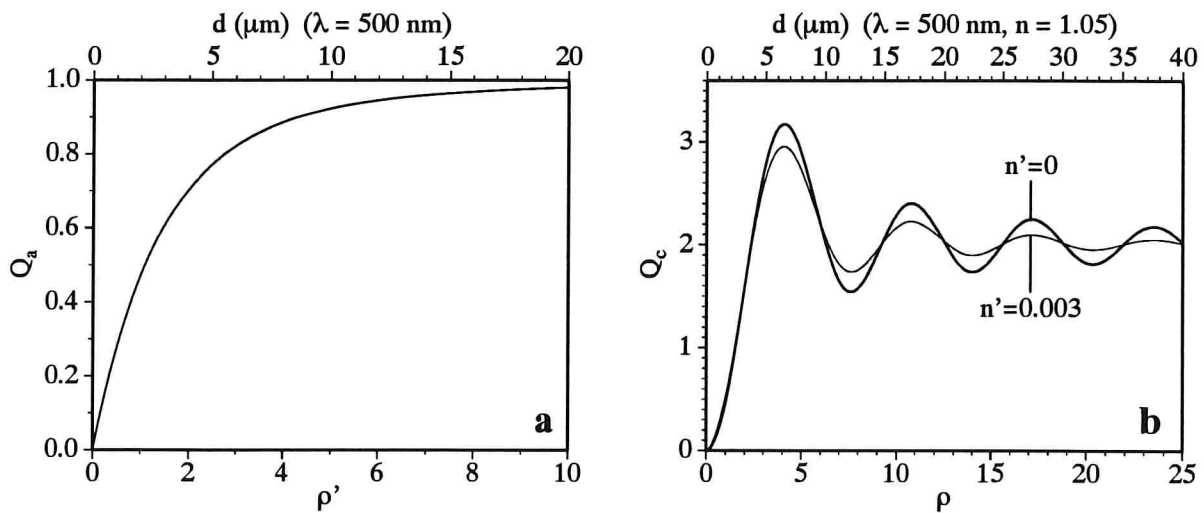
Der Index *cm* steht für "cell matter", denn es sind die optischen Eigenschaften der Algenzelle und nicht der Algensuspension von Interesse. Der dimensionslose Parameter

$$\rho' = a_{cm} d = 4\alpha n' \quad (3.8)$$

ist nun jene Größe, welche das Absorptionsverhalten bestimmt. Es gilt (vdH Seiten 175, 181):

$$Q_a = 1 + 2 \frac{e^{-\rho'}}{\rho'} + 2 \frac{e^{-\rho'} - 1}{\rho'^2}. \quad (3.9)$$





**Abb. 3.3: Wirkungsgrad für Absorption (a) und Attenuation (b) eines kugelförmigen Teilchens.** Auf der unteren Abszisse sind die dimensionslosen Parameter  $\rho'$  bzw.  $\rho$  aufgetragen; zur Definition siehe Text. Die obere Abszisse gibt den Teilchendurchmesser  $d$  für eine Wellenlänge von 500 nm an.

Bild 3.3a zeigt die Funktion  $Q_a(\rho')$ . Für  $\rho'=0$  ist  $Q_a=0$ , für kleine  $\rho'$  ist  $Q_a$  annähernd proportional zu  $\rho'$  und für große  $\rho'$  nähert sich  $Q_a$  dem Wert 1 (*black body domain*, Morel und Bricaud 1981). Für kleine Werte von  $\rho'$  kann man die e-Funktion nach  $\rho'$  entwickeln ( $e^{-\rho'} = 1 - \rho' + \frac{1}{2} \rho'^2 - \dots$ ) und damit (3.9) als Potenzreihe darstellen. Vernachlässigt man die nichtlinearen Glieder, so erhält man als Näherung für den linearen Bereich von Bild 3.3a:

$$Q_a \approx \frac{2}{3} \rho'. \quad (3.9a)$$

Um sich den Größenbereich der Teilchen besser vorstellen zu können, wurde in Bild 3.3a neben  $\rho'$  eine weitere Abszisse eingezeichnet, bei der für  $\lambda = 500$  nm der Teilchendurchmesser  $d$  aufgetragen ist. Die Umrechnung der beiden x-Achsen erfolgt nach Gleichung (3.8).

Anhand von Gleichung (3.9) und Bild 3.3a lassen sich nichtlineare Effekte bei der Lichtabsorption erläutern, siehe hierzu den Artikel von Morel und Bricaud (1981). Die wichtigste praktische Konsequenz ist, daß für große  $\rho'$  das Lambert-Beersche Gesetz nicht mehr gültig ist, weil dieses die Proportionalität von  $Q_a$  und  $\rho'$  zur Voraussetzung hat. Als Folge der Nichtlinearität nimmt bei Erhöhung der Pigmentkonzentration in einer Algenzelle (entspricht größerem Wert von  $\rho'$ ) der Absorptionsquerschnitt nicht-linear zu. Dies äußert sich darin, daß bei Zunahme der Pigmentkonzentration die Differenz zwischen Absorptionsmaxima und -minima kleiner wird. Diese Abflachung des Absorptionsspektrums bei Erhöhung der Packungsdichte der Pigmente (*package effect*, Kirk 1975a) hat als erster Duysens (1956) richtig erklärt. Sie erschwert den Vergleich von Absorptionsspektren. Aus diesem Grund extrapolieren Morel und Bricaud in ihren Arbeiten ab 1981 die Absorptionsspektren von Phytoplankton auf den

Grenzfall  $d=0$ , das heißt sie extrapolieren von der Suspension auf die Lösung. Die Extrapolation läßt sich durchführen, wenn die Teilchengröße  $d$  (in der Praxis eine "effektive" oder "mittlere" Größe  $\bar{d}$ ) bekannt ist. Das Verfahren ist am Ende von Abschnitt 3.2.1 erläutert.

Bei der Streuung spielt neben dem Größenparameter  $\alpha$  und dem Imaginärteil  $n'$  der Realteil  $n$  des komplexen Brechungsindex eine Rolle. Absorbiert das Teilchen nicht ( $n'=0$ ) und ist der Brechungsindex der Kugel gleich dem Brechungsindex der Umgebung ( $n=1$ ), so findet keine Streuung statt. Aus diesem Grund hängt  $Q_c$  von  $m-1$  ab und der dimensionslose Streuparameter

$$\rho^* = 2\alpha(m-1) = \frac{2\pi d}{\lambda}(m-1) \quad (3.10)$$

ist eine zweckmäßige Größe für die Parametrisierung von  $Q_c$ . Es gilt die Beziehung (vdH Seite 176)

$$Q_c = 4 \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{e^{-i\rho^*}}{i\rho^*} - \frac{e^{-i\rho^*} - 1}{\rho^{*2}} \right\}. \quad (3.11)$$

Die Gleichung entspricht in der Form der Gleichung (3.9) für die Absorption, nur tritt an die Stelle der Variablen  $\rho'$  hier die Variable  $i\rho^*$ . Die dicke Kurve von Bild 3.3b zeigt  $Q_c$  für den Fall, daß die Absorption vernachlässigbar ist, das heißt für  $n'=0$ . In diesem Fall wird der komplexe Streuparameter  $\rho^*$  reell,

$$\rho = 2\alpha(n-1) = \frac{2\pi d}{\lambda}(n-1), \quad (3.10a)$$

und (3.11) lautet (vdH Seite 176)

$$Q_c = 2 - \frac{4}{\rho} \sin \rho + \frac{4}{\rho^2} (1 - \cos \rho). \quad (3.11a)$$

Der Parameter  $\rho$  ist der Phasenunterschied in Steradian zwischen dem Licht, welches das Teilchen durchquert, und dem Licht, welches um das Teilchen herum läuft (Bryant et al. 1969). Da  $\rho$  den Durchmesser  $d$  des Teilchens, seinen Brechungsindex  $n$  sowie die Lichtwellenlänge  $\lambda$  enthält, läßt sich für eine gegebene Größenverteilung nicht absorbierender Kugeln die Abhängigkeit des Attenuationsquerschnitts von  $n$  und  $\lambda$  überprüfen. Bryant et al. (1969) bestätigen für die Streuung von Latexkügelchen in Wasser und in einem Gemisch aus Wasser und Glycerin die Gültigkeit der Gleichung (3.11a), ebenso für die Streuung des Bakteriums *Escherichia coli*.

Für große  $\rho$  strebt  $Q_c$  gegen 2, das heißt der Attenuationsquerschnitt wird doppelt so

groß wie der geometrische Querschnitt. Der Grund für dieses "Extinktionsparadox" ist konstruktive Interferenz im Schatten der Kugel (Bryant et al. 1969).

Bei Teilchen, die Licht absorbieren, ist der Imaginärteil  $n'$  des Brechungsindex größer als Null. Für sie lautet die Gleichung (3.11) (vdH Seite 179)

$$Q_c = 2 - \frac{4}{\rho} e^{-\rho \tan \xi} \cos \xi \sin(\rho - \xi) - \frac{4}{\rho^2} e^{-\rho \tan \xi} \cos^2 \xi \cos(\rho - 2\xi) + \frac{4}{\rho^2} \cos^2 \xi \cos 2\xi. \quad (3.11b)$$

Dabei gibt der Parameter  $\xi$  an, wie groß  $n'$  im Vergleich zu  $n-1$  ist:

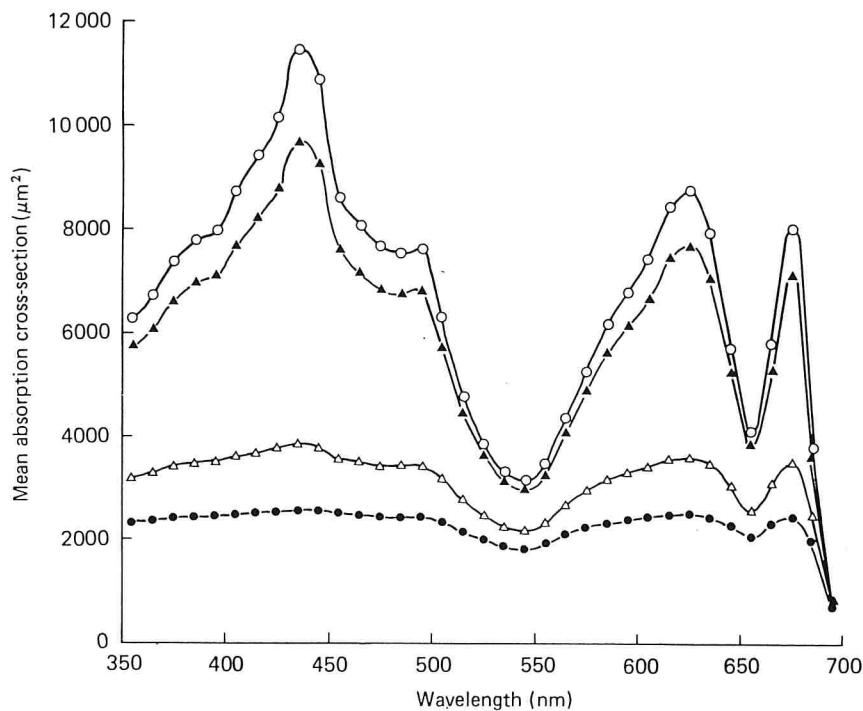
$$\tan \xi = \frac{n'}{n-1}, \quad (3.12)$$

es ist  $\rho' = 2\rho \tan \xi$  und  $\rho^* = \rho(1 - i \tan \xi)$ . Für  $n'=0$  ist  $\xi=0$ , und man erhält die dicke Kurve von Bild 3.3b. Ein Wert  $n'>0$  führt dazu, daß die Maxima von Bild 3.3b kleiner und die Minima größer werden, das heißt mit zunehmender Absorption verringert sich die Amplitude der periodischen Modulation. Die Position der Minima und Maxima bleibt gleich. Die dünn gezeichnete Kurve verdeutlicht dies: sie stellt  $Q_c$  für  $n=1.05$ ,  $n'=0.003$  ( $\tan \xi=0.05$ ) dar. Wie bei Bild 3.3a wurde auch bei Bild 3.3b eine zweite x-Achse eingezeichnet, um zu illustrieren, wie sich  $Q_c$  als Funktion der anschaulichen Variablen  $d$  verhält. Die Umrechnung der beiden Achsen erfolgt nach Gleichung (3.10a).

### 3.1.5 Absorption beliebig geformter Teilchen

**Abschattung und *package effect*.** Mit den im vorangehenden Abschnitt dargestellten Gleichungen lassen sich Absorptions- und Streuverhalten von kugelförmigen Teilchen berechnen. Die Inhaltsstoffe von Gewässern sind jedoch nicht kugelförmig, vor allem das Phytoplankton kann sehr bizarre Formen annehmen. Kirk (1975a, 1975b, 1976) hat eine Studie durchgeführt, welche die Auswirkungen auf das Absorptionsspektrum untersucht, wenn man von der Kugelform auf realistischere Formen übergeht. Bild 3.4 zeigt ein Ergebnis seiner Rechnungen.

Für die Lichtabsorption am ungünstigsten ist es, wenn sich alle Pigmente in einer einzigen großen, kugelförmigen Algenzelle oder -kolonie befinden (unterste Kurve). Wird die Kugel deformiert, so nimmt der Absorptionsquerschnitt zu, wie man am Beispiel des elliptischen Teilchens (zweite Kurve von unten) sieht. Am effizientesten absorbieren viele kleine kugelförmige Zellen, die gleichmäßig im Wasser verteilt sind, das Licht (oberste Kurve). Fast so effektiv absorbieren die langen dünnen Zylinder (zweite Kurve von oben), die man als Näherung für fadenförmige Zellkolonien betrachten kann.



**Abb. 3.4: Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von der Teilchenform.** Aus Kirk (1976). ●: Kugel mit  $d = 57.6 \mu\text{m}$ , △: Ellipsoid mit Achsenlängen von  $230.4, 28.8, 28.8 \mu\text{m}$ , ▲: Zylinder der Länge  $3537 \mu\text{m}$  und Durchmesser  $6 \mu\text{m}$ , ○: 884 kleine Kugeln à  $6 \mu\text{m}$  Durchmesser. Das Volumen beträgt jeweils  $10^5 \mu\text{m}^3$ , die Pigmentkonzentration ist identisch.

Diese offenkundige Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von der Verteilung der Pigmente im Wasser hat seine Ursache in der mittleren freien Weglänge des Lichts: im Grenzfall, daß das Pigment im Wasser gelöst ist, trifft das Licht an jedem Ort im Wasser auf das absorbierende Pigment, deshalb wird es maximal geschwächt. Sind die Pigmente hingegen in einzelne Zellen gepackt, so laufen viele Photonen an den Zellen vorbei, so daß ein Teil des Lichtstroms gar nicht mit den Pigmenten in Wechselwirkung tritt, und innerhalb der Zellen ist wegen der größeren Packungsdichte die Abschattung höher. Entscheidend für die Auswirkung dieses *package effects* ist daher die mittlere projizierte Fläche der Teilchen: je größer sie ist, desto mehr Licht wird absorbiert.

Wie anhand von Bild 3.3 erläutert wurde, wird die Änderung des Absorptionsquerschnitts vom Absorptionskoeffizienten bestimmt. Wegen der nichtlinearen Abhängigkeit ändert sich mit der Packungsdichte der Absorptionsquerschnitt im Bereich starker Absorption deutlicher als im Bereich geringer Absorption. Zum Beispiel beträgt in Bild 3.4 das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte von Zylinder und großer Kugel 3.82 bei 435 nm, aber nur 1.16 bei 695 nm.

Daß sich Amplitude und Spektralverlauf der Absorption mit der räumlichen Verteilung der Pigmente ändern, liegt also an der projizierten Fläche der Zellen, aber nicht an

deren Form: bei gleicher projizierter Fläche erhält man dasselbe Absorptionsspektrum. Die Ergebnisse der Mierechnungen für kugelförmige Teilchen sind deshalb für beliebig geformte Partikel anwendbar, soweit es das Absorptionsverhalten betrifft. Problematischer ist die Näherung der Kugelform bei der Streuung.

**Kompensation der Abschattung beim Phytoplankton.** Die vier Kurven von Bild 3.4 zeigen, wie sich der Absorptionsquerschnitt einer Suspension mit der projizierten Fläche der suspendierten Teilchen ändert. Algen kompensieren diesen Abschattungseffekt jedoch weitgehend, indem sie die Packungsdichte der Pigmente bei großen Zellen verringern: Nach Agustí (1991) korreliert die Packungsdichte von Chlorophyll a über  $c_i/V = 0.0065 \cdot V^{-0.16}$  ( $c_i$  = intrazelluläre Chlorophyll-a-Konzentration in pg/Zelle,  $V$  = Zellvolumen in  $\mu\text{m}^3$ ) mit dem Zellvolumen. Für die große Kugel von Bild 3.4 ( $d=57.6 \mu\text{m}$ ) errechnet sich daraus eine Packungsdichte von  $0.001 \text{ pg}/\mu\text{m}^3$ , für die kleinen Kugeln ( $d=6 \mu\text{m}$ ) ergibt sich  $c_i/V = 0.003 \text{ pg}/\mu\text{m}^3$ . Bei Bild 3.4 wurde für die beiden Fälle dieselbe Packungsdichte vorausgesetzt. Damit man wieder auf gleiche Pigmentkonzentrationen kommt, muß man anstelle der einen großen Kugel nun drei verwenden, das heißt die Amplitude der untersten Kurve von Bild 3.4 mit dem Faktor 3 multiplizieren. Der Unterschied im Absorptionsquerschnitt wird dadurch deutlich geringer. Im Gegensatz zu den Modellteilchen von Bild 3.4 ist damit bei realen Algenzellen die Absorption einer Suspension nahezu unabhängig von Größe und Form der Zellen: Die Absorption ist in guter Näherung nur zur Chlorophyllkonzentration proportional,  $a \sim c_i^{0.92}$  (Agustí 1991).

## 3.2 Bestimmung optischer Eigenschaften

In den vorangehenden Abschnitten wurde erläutert, daß für die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung die entscheidende Materialeigenschaft der komplexe Brechungsindex ist. Ansonsten hängt das Absorptions- und Streuverhalten nur noch von der Form des Teilchens und von seiner Größe relativ zur Wellenlänge ab. Dies illustrieren die Gleichungen des vorangehenden Abschnitts, welche für den einfachen Fall gelten, daß die Teilchen Kugelform haben. Die dort verwendeten Wirkungsgrade sind jedoch experimentell nicht direkt zugänglich, deshalb wird in diesem Abschnitt der Bezug zu Meßgrößen hergestellt.

### 3.2.1 Inhärente optische Eigenschaften

Das Prinzip bei der Messung optischer Größen wird anhand Bild 3.5 erläutert. Das Medium, dessen optische Eigenschaften bestimmt werden sollen, wird von einer Lichtquelle\* beleuchtet. Ein Teil der einfallenden Strahlung wird absorbiert, der andere Teil wird gestreut. Diese Prozesse sind in der Zeichnung angedeutet: das Symbol a steht für die Absorptionsprozesse, das Symbol b für die Streuprozesse. Eine Sonderstellung hat das Licht, dessen Richtung nach Durchlaufen des Mediums

---

\*Damit die Skizze gleichzeitig Reflexionsmessungen an einer Wasseroberfläche illustriert, ist als Lichtquelle die Sonne eingezeichnet; bei Labormessungen dient eine Lampe als Lichtquelle.

parallel zur Einfallsrichtung ist. Dieses Licht bezeichnet man als transmittiertes Licht, es hat das Medium scheinbar unbehelligt durchdrungen, während der andere Teil des einfallenden Lichts mit dem Medium in Wechselwirkung tritt und im transmittierten Strahl fehlt. Den Prozeß, daß beim Durchgang durch das Medium das Licht geschwächt wird, nennt man Extinktion oder Attenuation. Als Meßgröße hat sich der *Attenuationskoeffizient*  $c$  eingebürgert. Er ist die Summe des *Absorptionskoeffizienten*  $a$  und des *Volumenstreuoeffizienten*  $b$ , welche die Verluste für das transmittierte Licht beschreiben:

$$c = a + b. \quad (3.13)$$

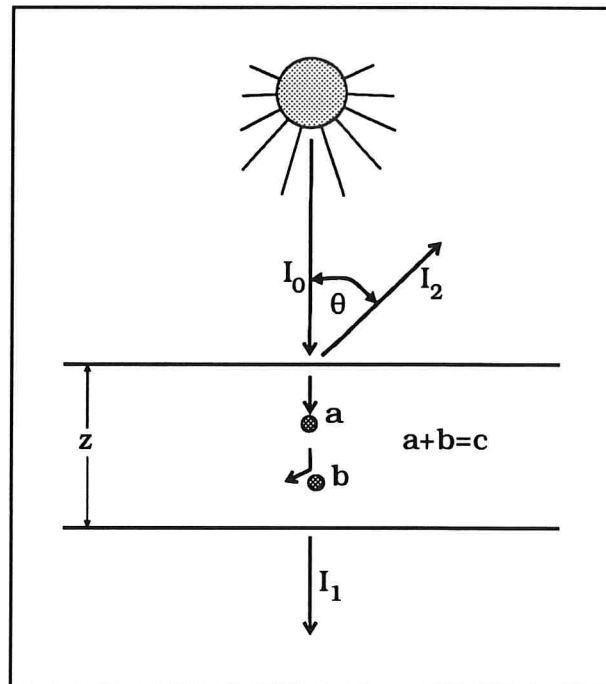


Abb. 3.5: Zur Definition der inhärenten optischen Eigenschaften  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta(\theta)$ .

Da die Verluste von der Strecke abhängen, die das Licht im Medium durchquert, ist die Einheit von  $a$ ,  $b$  und  $c$   $\text{m}^{-1}$ . Man beachte, daß in dieser Betrachtungsweise das transmittierte Licht nicht zum gestreuten Anteil zählt, das heißt die Streuung für einen Streuwinkel  $\theta = \pi$  wird Null gesetzt. Die Meßgrößen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  hängen von der Zahl  $N$  der Teilchen im Meßvolumen  $V$  ab, außerdem von ihrem geometrischen Querschnitt  $s$ . Es besteht folgender Zusammenhang mit den Wirkungsquerschnitten (Morel und Bricaud 1981):

$$a = \frac{N}{V} s Q_a, \quad b = \frac{N}{V} s Q_b, \quad c = \frac{N}{V} s Q_c. \quad (3.14)$$

Die Teilchen, welche das Licht absorbieren oder streuen, sind in der Praxis nicht gleich groß, sondern sie haben eine Größenverteilung

$$F(d) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dd}. \quad (3.15)$$

$V \cdot F(d) dd$  ist dabei die Zahl der Partikel im Volumen  $V$ , die eine Größe  $d \pm \frac{1}{2} dd$  haben, wobei  $d$  bei kugelförmigen Teilchen über  $s = \pi d^2/4$  mit  $s$  zusammenhängt. Offenbar ist  $N = \int_0^\infty V F(d) dd$ . Das Integral

$$f = \int_0^\infty F(d) \frac{\pi d^2}{4} dd \quad (3.16)$$

ist die projizierte Fläche der N Teilchen im Meßvolumen. Sind alle Teilchen gleich groß, so ist

$$f = \frac{\pi d^2}{4} \frac{N}{V} = \frac{3N}{2d} \frac{V_0}{V} = f_0 \frac{3}{2d} . \quad (3.16a)$$

$V_0 = \pi d^3/6$  ist das Teilchenvolumen,

$$f_0 = N \frac{V_0}{V} \quad (3.17)$$

ist der "Verdünnungsfaktor" (*dilution factor*, Sathyendranath et al. 1987, *biomass concentration*, Morel und Bricaud 1981). f hat die Dimension  $m^{-1}$  und verknüpft die Meßgrößen a, b, c mit den Wirkungsquerschnitten:

$$a = f \bar{Q}_a , \quad b = f \bar{Q}_b , \quad c = f \bar{Q}_c . \quad (3.18)$$

Der Querstrich bedeutet, daß es sich um gemittelte Größen handelt. Sind alle Teilchen von derselben Größe, so gilt  $\bar{Q} = Q$ . Die konsistenten Definitionen von  $\bar{Q}_a$ ,  $\bar{Q}_b$ ,  $\bar{Q}_c$  ergeben sich deshalb aus dem Vergleich von Gleichung (3.18) mit (3.14), zum Beispiel erhält man für  $\bar{Q}_a$  aus

$$a = \frac{N}{V} \frac{\pi d^2}{4} Q_a = \int_0^{\infty} \frac{V F(d) dd}{V} \frac{\pi d^2}{4} Q_a(d) = \int_0^{\infty} Q_a(d) \frac{\pi d^2}{4} F(d) dd \equiv f \bar{Q}_a :$$

$$\bar{Q}_a = \frac{1}{f} \int_0^{\infty} Q_a(d) \frac{\pi d^2}{4} F(d) dd , \quad (3.19)$$

siehe Bricaud und Morel (1986).  $\bar{Q}_b$ ,  $\bar{Q}_c$  sind ganz analog definiert. Da für die meisten gewässerkundlichen Fragestellungen die Chlorophyllkonzentration C der wichtigste Parameter ist, normiert man a, b, c häufig auf eine Konzentration von 1 mg Chlorophyll pro  $m^3$  Wasser\*. Die normierten Größen werden mit einem Sternchen versehen:

$$a^* = \frac{a}{C} , \quad b^* = \frac{b}{C} , \quad c^* = \frac{c}{C} . \quad (3.20)$$

Um die Absorptions- und Streueigenschaften für ein einzelnes Teilchen zu berechnen,

---

\*In der optischen Fernerkundung ist C häufig die Summe der Konzentrationen von Chlorophyll a und Phäophytin a.

ist die *intrazelluläre* Chlorophyllkonzentration  $c_i$  anstelle  $C$  maßgebend:

$$a_{cm}^* = \frac{a_{cm}}{c_i}, \quad b_{cm}^* = \frac{b_{cm}}{c_i}, \quad c_{cm}^* = \frac{c_{cm}}{c_i}. \quad (3.20a)$$

Der Index *cm* steht für "cell matter". Für ein einzelnes Teilchen ist  $f_0=1$  und  $\bar{Q}=Q$ , damit folgt aus (3.18):

$$a_{cm}^* = \frac{3}{2} \frac{Q_a}{c_i d}, \quad b_{cm}^* = \frac{3}{2} \frac{Q_b}{c_i d}, \quad c_{cm}^* = \frac{3}{2} \frac{Q_c}{c_i d}. \quad (3.20b)$$

Im allgemeinen unterscheiden sich die Spektren (3.20) von den Spektren (3.20a), da die optischen Inhomogenitäten bei der Suspension zu einer Abflachung des Spektralverlaufs führen, wie in Abschnitt 3.1.4 erläutert wurde. Die Spektren (3.20a) gelten hingegen für ein einzelnes Teilchen, für das angenommen wird, die Pigmente seien im Innern homogen verteilt. Wegen dieser homogenen Pigmentierung bedeutet der Übergang von (3.20) nach (3.20a) den Übergang von der Suspension auf die Lösung. Mit anderen Worten, die Gleichungen (3.20a) und (3.20b) gelten für den Grenzfall, daß der Zelldurchmesser, in dem die Pigmente eingeschlossen sind, Null ist ( $d \rightarrow 0$ ), siehe Morel und Bricaud (1981).

Kennt man die Chlorophyllkonzentration  $C$  im Meßvolumen  $V$ , die Teilchenzahl  $N$  und die Teilchengröße  $d$ , so läßt sich  $c_i$  berechnen: das Volumen aller  $N$  Teilchen ist  $NV_0$ . In diesem Volumen ist das Chlorophyll konzentriert; es hat die Masse  $c_i \cdot NV_0 = C \cdot V$ , also ist

$$c_i = C \frac{V}{NV_0} = \frac{C}{f_0}. \quad (3.21)$$

Bei der Messung des Lichts detektiert man eine Leistung, und zwar in der Regel als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$ . Sie wird als *Intensität*  $I$  bezeichnet (englisch *radiant intensity*), wenn sie in der Einheit  $W \text{ sr}^{-1} \text{ nm}^{-1}$  angegeben ist, also wenn sich die Leistung auf den Raumwinkel bezieht, den das Meßgerät erfährt.  $I_0$  sei die Intensität des Lichtstrahls, der auf das Medium auftrifft,  $I_1$  die Intensität des transmittierten Strahls nach Durchlaufen der Strecke  $z$  und  $I_2(\theta)$  die Intensität des Lichtstrahls, der den Winkel  $\theta$  zur Einfallrichtung hat. Dann folgt aus dem Lambert-Beerschen Gesetz  $I_1 = I_0 e^{-cz}$  die Bestimmungsgleichung für den Attenuationskoeffizienten:

$$c = \frac{1}{z} \ln \frac{I_0}{I_1}. \quad (3.22)$$



Um den Attenuationskoeffizienten zu bestimmen, muß man die Intensitäten  $I_0$  und  $I_1$  ins Verhältnis setzen. Der Zehnerlogarithmus dieses Verhältnisses heißt *optische Dichte* (O.D.), im Englischen wird meist der Begriff *absorbance* verwendet. Vor allem in älterer Literatur ist häufig die optische Dichte anstelle der Attenuation angegeben. Die Umrechnungsformel lautet:

$$c = \frac{\ln 10}{z} \text{ O.D.}, \quad \text{O.D.} = \log_{10} \frac{I_0}{I_1}.$$

Da bei der Messung von  $I_1$  kein Streulicht erfaßt werden darf, muß der Detektor den Lichtstrahl  $I_1$  divergenzfrei erfassen. Dies ist in der Praxis nur näherungsweise realisierbar, indem man vor dem Detektor eine Reihe von Blenden anbringt. Bricaud et al. (1983) schätzen den unvermeidlichen Streulichtanteil, den sie in ihrem Laboraufbau bei einer Attenuationsmessung von Algenkulturen erfassen, auf 5%, obwohl die Divergenz nur  $0.25^\circ$  beträgt. Der Grund ist die sehr ausgeprägte Vorwärtsstreuung der Algen.

Bei einer Absorptionsmessung muß man alles Streulicht mit erfassen. Das erreicht man, indem man die Probe in einer Ulbrichtkugel vermißt. Dort gelangt auch das an der Innenwand der Kugel reflektiert Licht zum Detektor, das heißt der Anteil  $b$  von Abbildung 3.5 ist nahezu Null. Wegen  $c = a + b \approx a$  liefert dann eine Messung nach Gleichung (3.22) den Absorptionskoeffizienten  $a$ .

Für eine quantitative Beschreibung des Streulichts ist die Definition einer Variablen erforderlich, die angibt, welcher Bruchteil des einfallenden Lichts durch Streuung an einem Volumen  $dV$  in die Richtung  $\theta$  abgelenkt wird. Diese Variable heißt *Volumenstreuungsfunktion*  $\beta(\theta)$ , ihre Definition ist

$$\beta(\theta) = \frac{dI_2(\theta)}{E_d dV}. \quad (3.23)$$

Hierbei wird das einfallende Licht durch die Bestrahlungsstärke  $E_d$  beschrieben (Definition siehe Gleichung 2.1), welche die Einheit  $\text{W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$  hat. Die Einheit von  $\beta(\theta)$  ist damit  $\text{m}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ . Das Integral von  $\beta(\theta)$  über alle Raumwinkel ist offenbar der Teil des einfallenden Lichts, der nicht in der Probe absorbiert wird, also der Volumenstreuungskoeffizient:

$$b = \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \beta(\theta) \sin\theta \, d\theta \, d\phi = 2\pi \int_0^{\pi} \beta(\theta) \sin\theta \, d\theta. \quad (3.24)$$

Es gibt somit zwei Möglichkeiten,  $b$  zu ermitteln: die Bestimmung von  $\beta(\theta)$  für alle Streuwinkel  $\theta$ , um daraus nach (3.24)  $b$  zu berechnen (direkte Methode), oder die Messung von  $a$  und  $c$ , denn die Differenz  $c - a$  ergibt ebenfalls  $b$  (indirekte Methode). Speziell für die Fernerkundung ist das Licht, das in den oberen Halbraum zurückge-

streut wird, von großer Bedeutung. Es wird durch den *Rückstreuoeffizienten*

$$b_b = 2\pi \int_{\pi/2}^{\pi} \beta(\theta) \sin\theta \, d\theta \quad (3.25)$$

beschrieben. Die physikalischen Größen  $a$ ,  $b$ ,  $b_b$ ,  $c$ ,  $\beta(\theta)$  nennt man nach Preisendorfer (1961, 1976) *inhärente optische Eigenschaften* (englisch *inherent optical properties*, IOP). Sie sind Materialeigenschaften und unabhängig von der Intensität und Richtung des einfallenden Lichts, im Unterschied zu den *apparent optical properties\** (AOP).

Eine weitere Meßgröße ist der Brechungsindex  $n$  (Realteil). Das übliche Bestimmungsverfahren ist die Immersionsmethode (Hodgson und Newkirk 1975), bei der man die zu untersuchende Substanz in eine Umgebung mit bekanntem Brechungsindex bringt. Als Umgebung wählt man ein Gemisch zweier Flüssigkeiten mit unterschiedlichem Brechungsindex, so daß sich der Brechungsindex leicht durch Änderung des Mischungsverhältnisses verändern läßt. Stimmen der Brechungsindex von Umgebung und von der zu untersuchenden Substanz überein, so wird die Substanz transparent. Für Algenzellen erhält man jedoch keine zuverlässigen Ergebnisse, weil sich der Brechungsindex von Zellwand und Zellinnerem unterscheidet. Mit dem gemessenen mittleren Brechungsindex läßt sich das Streuverhalten nicht korrekt berechnen (Bricaud und Morel 1986).

**Bestimmung von  $n(\lambda)$  aus  $c_{cm}(\lambda)$ .** Kennt man die Spektren  $a_{cm}(\lambda)$  und  $c_{cm}(\lambda)$  sowie die Teilchengröße  $d$ , so läßt sich die Funktion  $n(\lambda)$  berechnen. Mit  $c_{cm} = c_i \cdot c_{cm}^*$  ist nämlich nach Gleichung (3.20a) die "experimentelle" Funktion  $Q_c^{exp}(\lambda) = 2dc_{cm}/3$ . An diese Funktion wird durch Variation von  $n(\lambda)$  die "theoretische" Funktion  $Q_c^{th}(\lambda)$  angepaßt, in deren Berechnung nach Gleichung (3.11b) die Variablen  $\rho(\lambda)$  und  $\xi(\lambda)$  eingehen, welche neben  $d$  nur vom komplexen Brechungsindex abhängen. Den Imaginärteil  $n'(\lambda)$  kann man über (3.7) aus  $a_{cm}(\lambda)$  berechnen, der Realteil ist die gesuchte Funktion. Im Programm BRECH wird er durch Intervallschachtelung ermittelt: Da  $n$  bei Algenzellen immer im Bereich 1 bis 1.5 liegt, prüft man für jedes  $\lambda$ , bei welchem der Werte 1,  $1+\Delta$ ,  $1+2\Delta$ , ..., 1.5 für  $n$  (die Schrittweite  $\Delta$  ist z. B. 0.05) der Wert  $Q_c^{th}(\lambda)$  am besten mit  $Q_c^{exp}(\lambda)$  übereinstimmt. Man erhält auf diese Weise den Spektralverlauf  $n(\lambda)$  mit der Genauigkeit  $\Delta$ . Überprüft man im darauffolgenden Schritt für jedes  $\lambda$  das Intervall  $n(\lambda)-\Delta \dots n(\lambda)+\Delta$  mit einer Schrittweite  $\Delta' < \Delta$ , so ergibt sich in diesem Schritt  $n(\lambda)$  mit der höheren Genauigkeit  $\Delta'$ . Durch sukzessives Verkleinern der Schrittweite läßt sich so  $n(\lambda)$  mit jeder gewünschten Genauigkeit ermitteln. Mit diesem Verfahren wurde die gestrichelte Kurve von Bild 3.8 berechnet.

**Berechnung von  $a_{cm}(\lambda)$ .** Die Absorption einer einzelnen Zelle,  $a_{cm}(\lambda)$ , läßt sich aus dem Absorptionsspektrum  $a(\lambda)$  der Suspension berechnen, wenn der Teilchendurchmesser  $d$  und die Teilchenkonzentration  $N/V$  bekannt sind.  $d$  und  $N/V$  bestimmen den

---

\*hierfür gibt es keine geläufige deutsche Bezeichnung.

Verdünnungsfaktor  $f$  (Gleichung 3.16a), welcher den mittleren Absorptionsquerschnitt  $\bar{Q}_a(\lambda)$  mit  $a(\lambda)$  verknüpft. Die Mietheorie beschreibt den Absorptionsquerschnitt durch Gleichung (3.9). Danach hängt  $Q_a$  nur von dem dimensionslosen Parameter  $\rho' = a_{cm}d$  ab. Wie Bild 3.3a zeigt, ist  $Q_a(\rho')$  eine monoton steigende Funktion. Identifiziert man  $\bar{Q}_a$  mit  $Q_a(\rho')$ , so läßt sich deshalb für jede Wellenlänge  $\lambda$  ein eindeutiger Wert  $\rho'$  angeben. Das Absorptionsspektrum der einzelnen Zelle ist dann  $a_{cm}(\lambda) = \rho'(\lambda)/d$ .

### 3.2.2 Modellierung der Streuung

Die Gleichungen des vorangehenden Abschnitts stellen den Zusammenhang zwischen direkt zugänglichen Meßgrößen und den optischen Eigenschaften des Gewässers und seiner Inhaltsstoffe her. Sie bilden damit die Grundlage für die Analyse optischer Messungen an einem Gewässer. Im Hinblick auf die Fernerkundung ist besonders die Kenntnis der Spektren  $a(\lambda)$  und  $b(\lambda)$  der Inhaltsstoffe erforderlich, um ihre Konzentrationen zu ermitteln. Wie in den folgenden Abschnitten dargelegt wird, lassen sich höchstens für die Absorption repräsentative Spektren finden, über das Streuverhalten von Algen gibt es kaum Messungen, außerdem hängt es wesentlich empfindlicher als die Absorption von der Zellgröße ab. Bei der Modellierung des aus dem Wasser zurückgestreuten Lichts steht man in der Praxis deshalb fast immer vor dem Problem, daß man zwar einigermaßen brauchbare Informationen über die Absorption der Wasserinhaltsstoffe zur Verfügung hat, aber keine verlässlichen Spektren der Streuung. Aus diesem Grund wurde ein Modell entwickelt, mit dem sich die Streuung der Algen abschätzen läßt, wenn das Absorptionsspektrum bekannt ist. Als Zusatzinformation ist die mittlere Größe der Teilchen und der Brechungsindex bei einer beliebigen Wellenlänge erforderlich. Im Unterschied zum Modell von Bricaud und Morel (1986) braucht man die Größenverteilung nicht zu kennen, außerdem entfällt die zeitraubende Zerlegung des Absorptionsspektrums in einzelne Absorptionsbanden.

**Das Modell.** Der entscheidende Grund, warum sich die Streuung berechnen läßt, wenn die Absorption bekannt ist, liegt darin, daß für Absorption und Streuung dieselben Molekülparameter verantwortlich sind, welche der komplexe Brechungsindex zusammenfaßt. Dies wurde ausführlich in Abschnitt 3.1 erläutert. Der Realteil des komplexen Brechungsindex bestimmt das Streuverhalten, der Imaginärteil das Absorptionsverhalten. Im Anhang A werden die Kramers-Kronig-Relationen abgeleitet, welche es erlauben, den Realteil einer komplexen Funktion aus dem Imaginärteil zu berechnen und umgekehrt; diese sehr universell verwendbaren Relationen gelten auch für den komplexen Brechungsindex. Für die Berechnung der Streuung findet Gleichung (A.4) Anwendung. Rechnet man sie von der Energie- auf die Längenskala um ( $\omega = 2\pi c/\lambda$ ,  $d\omega = -2\pi c d\lambda/\lambda^2$ ), so lautet sie:

$$n(\lambda) = n(\lambda_0) + \frac{2}{\pi} (\lambda_0^2 - \lambda^2) P \int_0^{\infty} \frac{\lambda' n'(\lambda') d\lambda'}{(\lambda^2 - \lambda'^2) (\lambda_0^2 - \lambda'^2)} . \quad (3.26)$$

$P$  ist der Hauptwert des nachfolgenden Integrals, das heißt der Beitrag an den Polstellen  $\lambda'=\lambda$  und  $\lambda'=\lambda_0$  zählt nicht. Mittels (3.26) läßt sich der Spektralverlauf  $n(\lambda)$  berechnen, wenn neben  $n'(\lambda)$  für eine beliebige Wellenlänge  $\lambda_0$  der Brechungsindex  $n(\lambda_0)$  bekannt ist.

Wenn  $a_{cm}(\lambda)$  bekannt ist, läßt sich  $n'(\lambda)$  sofort mit Gleichung (3.7) berechnen. Man beachte, daß  $a_{cm}$  keine direkte Meßgröße ist, sondern nur anhand des Verdünnungsfaktors  $f$  aus einem gemessenen Spektrum  $a(\lambda)$  berechnet werden kann.

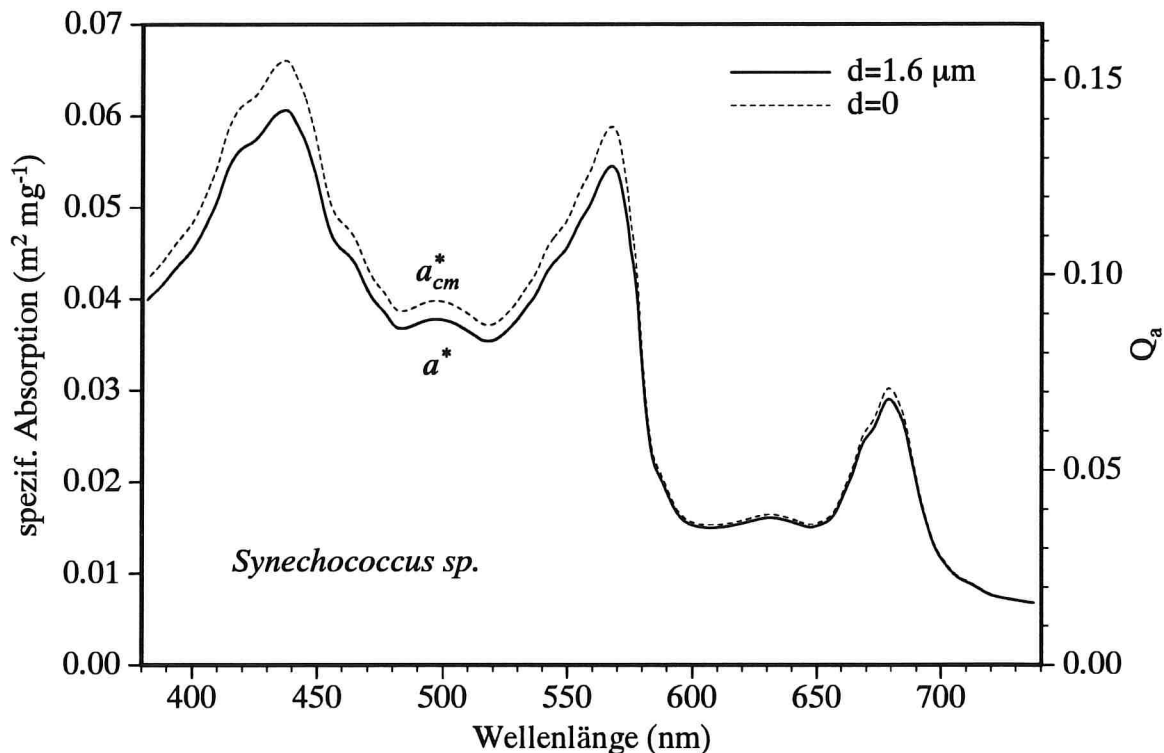
Mit der Kenntnis von  $n(\lambda)$  und  $n'(\lambda)$  lassen sich die Parameter  $\rho$  und  $\xi$  als Funktion von  $\lambda$  darstellen, wenn die (mittlere) Größe  $d$  der Algenzellen bekannt ist (Gleichungen 3.10a, 3.12). Über Gleichung (3.11b) erhält man aus  $\rho(\lambda)$  und  $\xi(\lambda)$  das Spektrum  $Q_c(\lambda)$  und daraus mittels (3.18)  $c(\lambda)$ .  $b(\lambda)$  ist dann die Differenz  $c(\lambda)-a(\lambda)$ .

Kennt man anstelle von  $n(\lambda_0)$  den Wert von  $b$  oder  $c$  für eine beliebige Wellenlänge  $\lambda_0$ , so läßt sich der Spektralverlauf  $b(\lambda)$  oder  $c(\lambda)$  berechnen, indem man zunächst einen Schätzwert  $n(\lambda_0)$  bei der Berechnung von  $n(\lambda)$  verwendet. Dann rechnet man das Spektrum  $b(\lambda)$  oder  $c(\lambda)$  aus und vergleicht den Wert bei  $\lambda_0$  mit dem bekannten Wert. Unterscheiden sie sich, so ändert man  $n(\lambda_0)$  und führt die Berechnung erneut durch. Dies wiederholt man so lange, bis sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung ergibt.

**Diskussion von Gleichung (3.26).** Bei Gleichung (3.26) handelt es sich um eine *subtrahierte* Kramers-Kronig-Relation (SKK), bei welcher im Unterschied zur "gewöhnlichen" KK-Relation (A.1) ein Wert  $n(\lambda_0)$  bekannt sein muß. Rechnet man  $n(\lambda)$  nach (A.1) für Phytoplanktonzellen aus, so erhält man  $n(\lambda)\approx 1$ , und zwar im Blauen  $n<1$  und im Roten  $n>1$ . Verwendet man diese Funktion  $n(\lambda)$  zur Berechnung von  $b(\lambda)$ , so stimmen die Ergebnisse überhaupt nicht mit den Messungen überein, da die Streuung sehr empfindlich auf Fehler in  $n$  reagiert. Der Grund, warum die "gewöhnlichen" KK-Relationen zu unbrauchbaren Ergebnissen führen, liegt darin, daß die Absorption des Phytoplanktons im IR und UV nicht bekannt ist. Sie wird daher bei der Integration vernachlässigt. Dieser fehlende Beitrag des Integrals ist die Differenz zum korrekten Wert von  $n$ . Mit der SKK-Relation wird  $n(\lambda)$  relativ zum Wert  $n(\lambda_0)$  berechnet, wodurch das Ergebnis korrekter ist. Wie Ahrenkiel (1971) zeigte, ist der unvermeidliche Fehler an den Grenzen des Meßbereichs bei Verwendung der SKK-Relationen tolerierbar (vergleiche die Diskussion zu Bild 3.12).

Gleichung (3.26) hängt neben  $n'(\lambda)$  von zwei Parametern ab: von  $\lambda_0$  und von  $n(\lambda_0)$ .  $n(\lambda_0)$  ist lediglich eine additive Konstante zur Funktion  $n(\lambda)$ , der Einfluß von  $\lambda_0$  auf die Funktion  $n(\lambda)$  ist nicht unmittelbar erkennbar. Offenkundig ist nur, daß die Nullstelle der Funktion  $n(\lambda)-n(\lambda_0)$  bei  $\lambda=\lambda_0$  liegt. Dies ist *de facto* auch der einzige Einfluß von  $\lambda_0$ , wie sich durch Ausprobieren zeigt: Beim Übergang von  $\lambda_0$  nach  $c\cdot\lambda_0$  verschiebt sich lediglich der Nulldurchgang von  $n(\lambda)-n(\lambda_0)$ , der Spektralverlauf ist unabhängig von  $\lambda_0$ . Da nach Voraussetzung  $n$  bei der Wellenlänge  $\lambda_0$  bzw. bei  $c\cdot\lambda_0$  bekannt ist, beeinflußt die Wahl von  $\lambda_0$  das Ergebnis  $n(\lambda)$  nicht.

**Illustration des Modells.** Anhand der Bilder 3.6 bis 3.11 wird veranschaulicht, wie



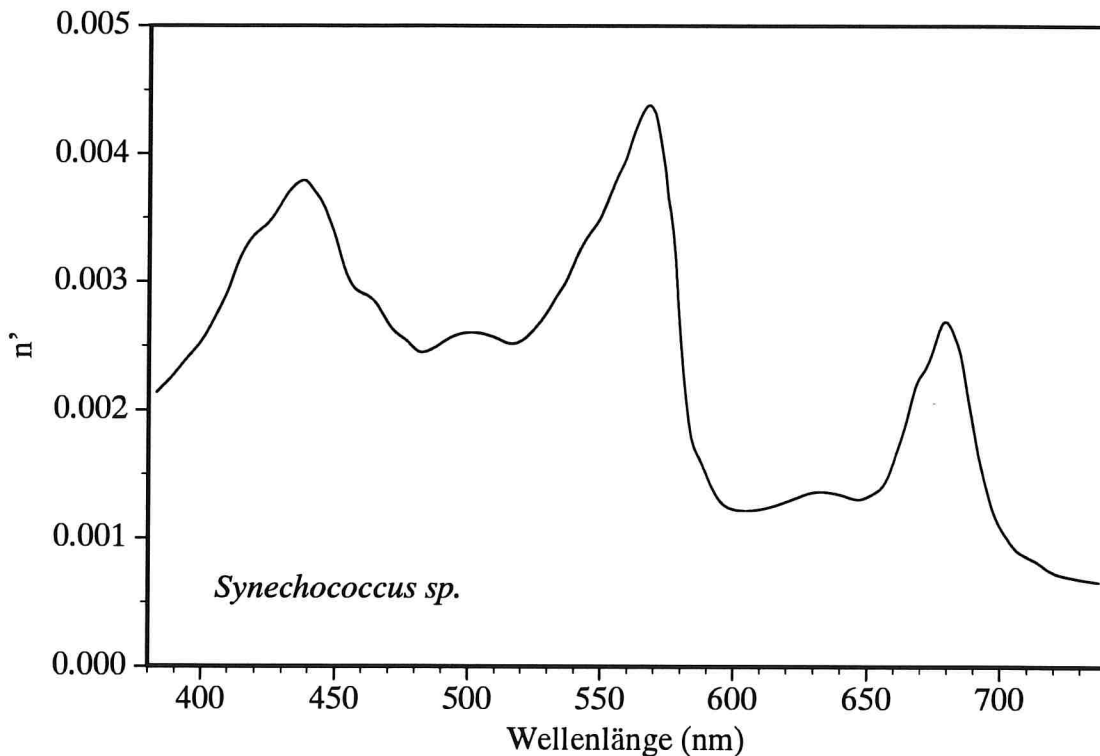
**Abb. 3.6: Spezifische Absorption einer Blaualge.** Durchgezogene Linie: Messung von Bricaud et al. (1988), gestrichelt: Extrapolation auf  $d \rightarrow 0$ .

man vom Absorptionsspektrum zum Spektralverlauf der Streuung gelangt. Zur Überprüfung der Rechnungen werden Messungen verwendet, die Bricaud und Morel veröffentlicht haben; mir ist kein anderer Datensatz bekannt, der für diesen Zweck so gut geeignet wäre.

Bild 3.6 zeigt den Spektralverlauf der Absorption für die Blaualge *Synechococcus sp.*, Typ WH 8018. Das Spektrum ist dem Artikel von Bricaud et al. (1988) entnommen. Es wurde mit einem Fotokopiergerät vergrößert und anschließend mit Hilfe eines Digitalisierbretts digitalisiert; diese Punkte wurden durch einen kubischen Spline interpoliert und in Intervallen von 1 nm abgespeichert. Bricaud et al. geben folgende Zusatzinformationen zu der Algenkultur an:  $d = 1.6 \mu\text{m}$ ,  $c_i = 2.20 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $C = 88.5 \text{ mg m}^{-3}$ . Daraus läßt sich berechnen:  $N/V = 1.88 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$ ,  $f_0 = 4.02 \cdot 10^{-5}$ ,  $f = 37.7 \text{ m}^{-1}$ , außerdem erhält man den Spektralverlauf  $Q_a(\lambda)$  über Gleichung (3.20b) (rechte y-Achse von Bild 3.6). Die gestrichelte Kurve stellt die am Ende von Abschnitt 3.2.1 erläuterte Extrapolation des Absorptionsspektrums für  $d \rightarrow 0$  dar, also das Spektrum  $a_{cm}^*(\lambda)$ .

Aus dem Absorptionsspektrum  $a_{cm}(\lambda) = c_i \cdot a_{cm}^*(\lambda)$  läßt sich mittels Gleichung (3.7) der Imaginärteil  $n'(\lambda)$  des komplexen Brechungsindex berechnen. Er ist in Bild 3.7 dargestellt.

Um aus der Funktion  $n'(\lambda)$  von Bild 3.7 den Brechungsindex  $n(\lambda)$  berechnen zu



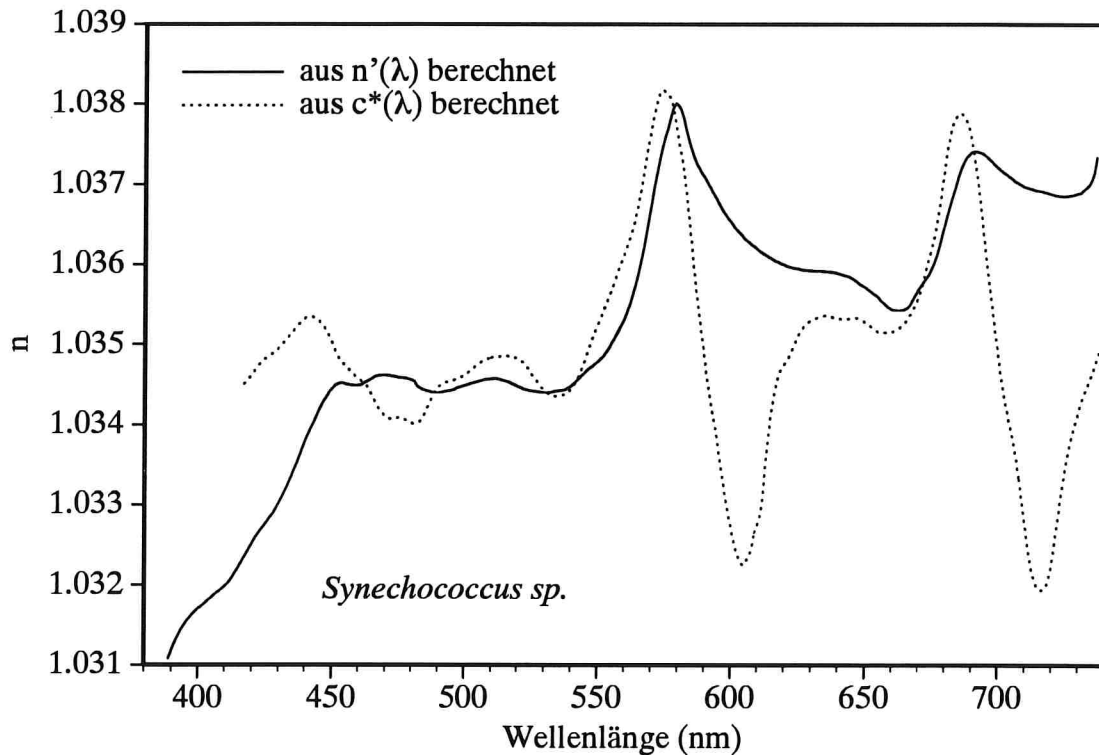
**Abb. 3.7: Der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex.** Berechnet aus den Daten von Bild 3.6.

können, muß man den Wert von  $n$  für eine beliebige Wellenlänge  $\lambda_0$  kennen. In dem Artikel von Bricaud und Morel, wo die optischen Messungen an *Synechococcus sp.* veröffentlicht sind, findet man zwar eine Abschätzung des Brechungsindex ( $n=1.038$ ), doch die zugehörige Wellenlänge ist nicht angegeben. Außerdem wurde der Wert nicht durch eine Messung ermittelt, sondern  $n$  wurde als freier Parameter in einem Modell zur Berechnung von  $Q_c(\lambda)$  optimiert, indem die berechnete Funktion  $Q_c(\lambda)$  an die gemessene Funktion angeglichen wurde. Aus diesen Gründen ist der dort angegebene Brechungsindex nicht als Referenzwert  $n(\lambda_0)$  brauchbar.

Wie am Ende des Abschnitts 3.2.1 erläutert wurde, läßt sich  $n(\lambda)$  aus dem Spektrum  $c_{cm}(\lambda)$  berechnen. Nun ist zwar der Zweck des Modells die Berechnung dieses Spektrums, so daß man bei Kenntnis von  $c_{cm}(\lambda)$  das Modell gar nicht benötigt. Doch die Verwendung von  $c_{cm}(\lambda)$  ist hier gerechtfertigt, da die Funktion zur Ermittlung der Größe  $n$  benutzt wird, die man auch durch eine direkte Messung bestimmen könnte. Die gepunktete Linie in Bild 3.8 ist das Ergebnis der Berechnung.

Offenbar liegt der Wertebereich von  $n(\lambda)$  in der Nähe des von Bricaud und Morel angegebenen Wertes von 1.038. Von dem berechneten Spektrum  $n(\lambda)$  wird ein einziger Wert  $n(\lambda_0)$  als Referenzwert für Gleichung (3.26) weiterverwendet. Es wurde  $\lambda_0=531$  nm gewählt.

Mit dem Wert  $n(531)=1.0344$  wurde nun aus dem Spektrum  $n'(\lambda)$  von Bild 3.7 mittels



**Abb. 3.8: Der Brechungsindex  $n(\lambda)$ .** Durchgezogen: berechnet aus  $n'(\lambda)$  von Bild 3.7 mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation (3.26); gepunktet: berechnet aus  $c^*(\lambda)$  von Bild 3.11.

Gleichung (3.26) die Funktion  $n(\lambda)$  berechnet. Es ist die durchgezogene Linie in Bild 3.8. Die Unterschiede zwischen den beiden Kurven von Bild 3.8 werden später diskutiert. Man beachte, daß die Werte von  $n-1$  über den Werten von  $n'$  liegen. Das bedeutet entsprechend Bild 3.2, daß die Algenzellen im UV stärker absorbieren als im Sichtbaren.

Leider ist es nicht möglich,  $n(\lambda)$  direkt mit Messungen zu vergleichen, da mir keine spektral aufgelösten Messungen von  $n$  bekannt sind. In der Literatur findet man kaum Messungen über den Brechungsindex von Algenzellen, und die publizierten Werte beziehen sich immer auf eine einzige Wellenlänge oder sind über einen weiten Spektralbereich gemittelt. Außerdem bezweifeln Bricaud und Morel (1986), daß diese Messungen für die Berechnung der Streuung brauchbar sind. Mir ist nur eine einzige Abbildung bekannt, wo der Spektralverlauf von  $n$  für Algenzellen wiedergegeben ist, nämlich die in Bild 3.12 gestrichelt dargestellte Kurve. Sie stammt aus dem Artikel von Bricaud und Morel (1986) und ist das Ergebnis einer Modellrechnung.

Aus dem Brechungsindex ergibt sich mittels Gleichung (3.10a) die Funktion  $\rho(\lambda)$ . Sie ist in Bild 3.9 dargestellt. Die Werte von  $\rho$  liegen zwischen 0.6 und 1.1 und damit in einem Bereich, für den  $Q_c(\lambda)$  nur sehr gering vom Brechungsindex und von der Größenverteilung abhängt, wie der Vergleich mit Abbildung 3.3b zeigt. Außerdem ist

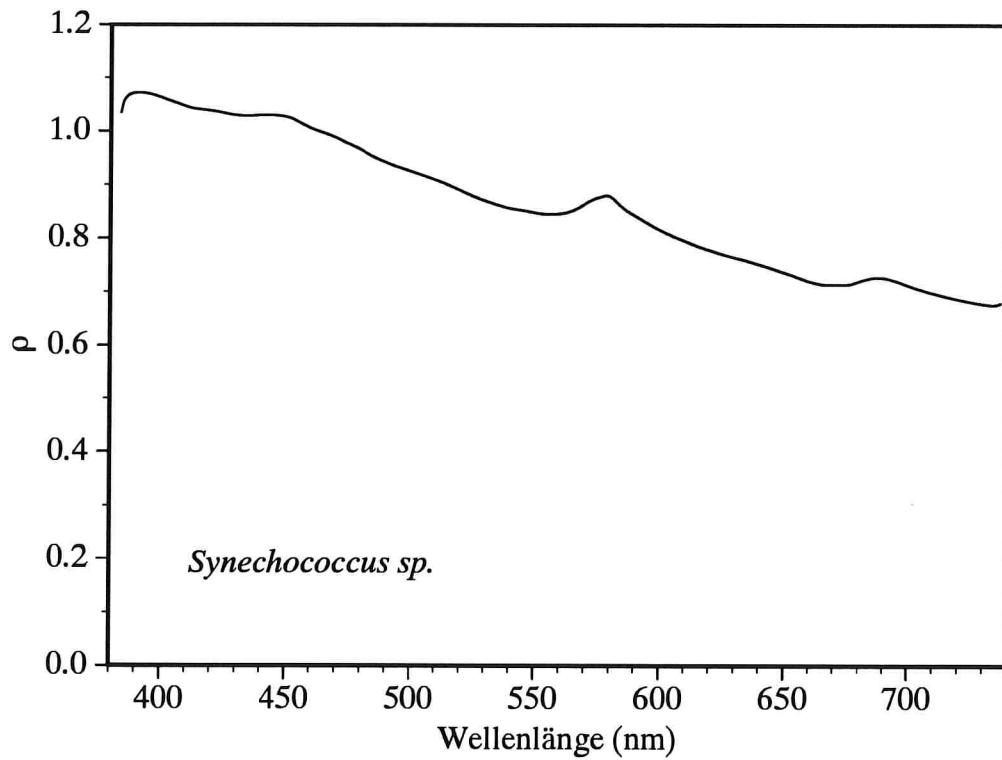


Abb. 3.9: Die Funktion  $\rho(\lambda)$ .

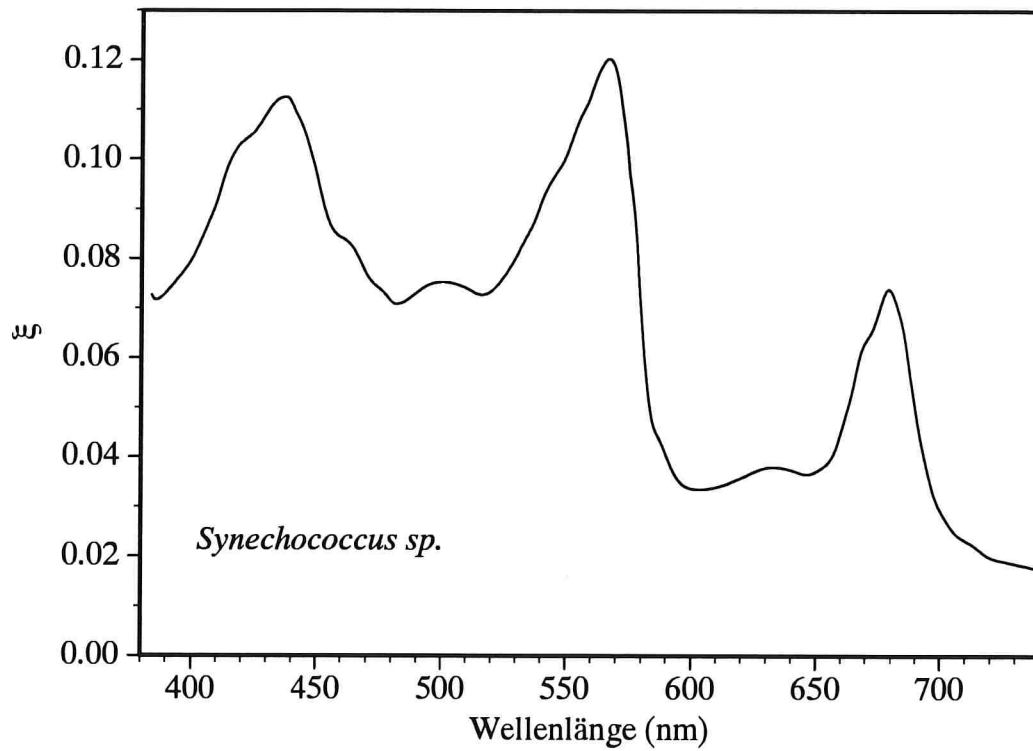
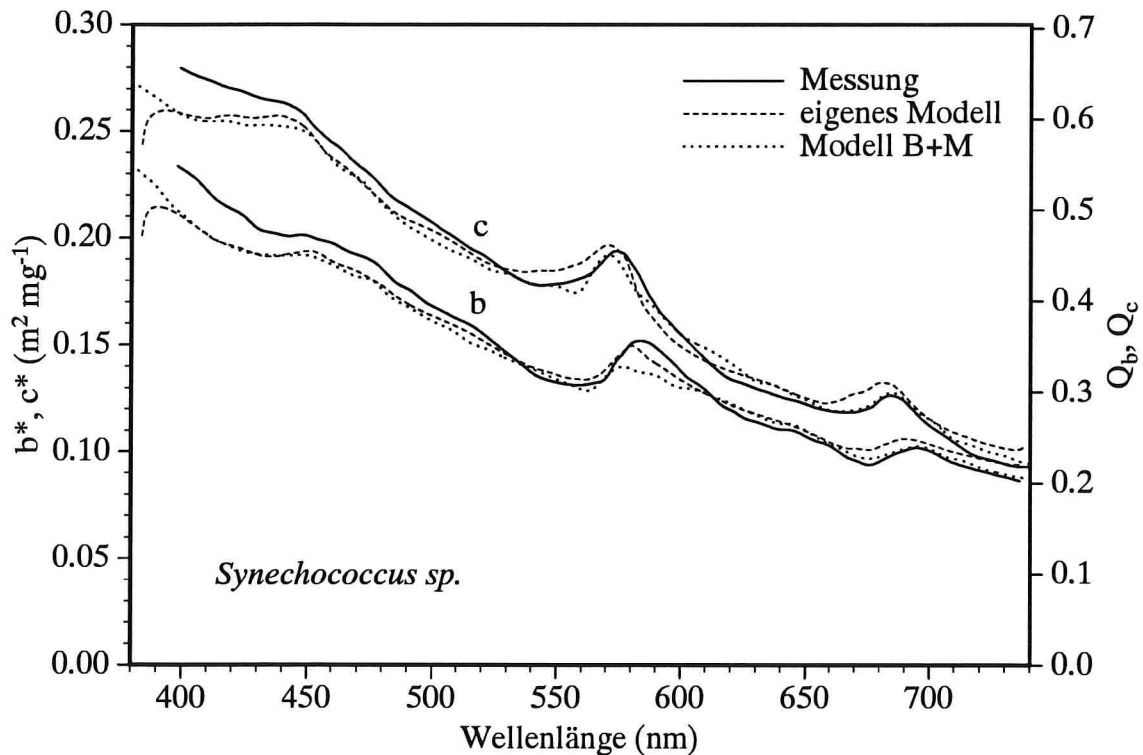


Abb. 3.10: Die Funktion  $\xi(\lambda)$ .





**Abb. 3.11: Attenuation  $c$  und Streuung  $b$ .**

für diesen Bereich  $Q_c \sim \rho \sim \lambda^{-1}$ . Anhand von Bild 3.9 läßt sich also bereits die Aussage treffen, daß  $Q_c(\lambda)$  etwa die Wellenlängenabhängigkeit  $\lambda^{-1}$  hat. Den Unterschied zwischen  $n'$  und  $n-1$  quantifiziert die Funktion  $\xi(\lambda)$ , welche durch Gleichung (3.12) definiert ist. Ihr typischer Spektralverlauf ist am Beispiel von *Synechococcus sp.* in Bild 3.10 zu sehen. Da  $n-1$  höchstens  $\pm 10\%$  um den Mittelwert schwankt, bestimmt  $n'$  den Spektralverlauf von  $\xi$ ;  $\xi(\lambda)$  ähnelt deshalb  $n'(\lambda)$ .

Das Ergebnis der Modellierung zeigt Bild 3.11. Die Attenuation  $c$  wurde nach Gleichung (3.11b) aus  $\rho(\lambda)$  und  $\xi(\lambda)$  berechnet, die Streuung  $b$  ist die Differenz zwischen Attenuation und Absorption. Wie in Bild 3.6 wurden auf der linken Ordinate die spezifischen Koeffizienten für Attenuation bzw. Streuung aufgetragen, auf der rechten Ordinate die Wirkungsgrade. Die Umrechnung erfolgt durch Gleichung (3.20b).

Offenbar wird der gemessene Spektralverlauf durch das Modell sehr gut angenähert. Die Übereinstimmung ist von derselben Qualität wie für das Modell von Bricaud und Morel.

**Vergleich mit dem Modell von Bricaud und Morel.** Das hier dargestellte Modell basiert teilweise auf Überlegungen, die Bricaud und Morel in verschiedenen Artikeln dargelegt haben. In ihrem Artikel von 1986 fassen sie ihre Erfahrungen zu einem Modell zusammen, mit dem sich die Wirkungsgrade für Attenuation, Streuung und Rückstreuung von homogenen kugelförmigen Teilchen in einer Suspension berechnen lassen, wenn die Größenverteilung, das Absorptionsspektrum und der Brechungs-

index (Realteil) bekannt sind. Das Modell der vorliegenden Arbeit unterscheidet sich davon in etlichen Details. Die beiden wichtigsten Unterschiede sind:

- die Größenverteilung braucht nicht bekannt zu sein,
- die Berechnung des Spektralverlaufs des Brechungsindex ist wesentlich vereinfacht.

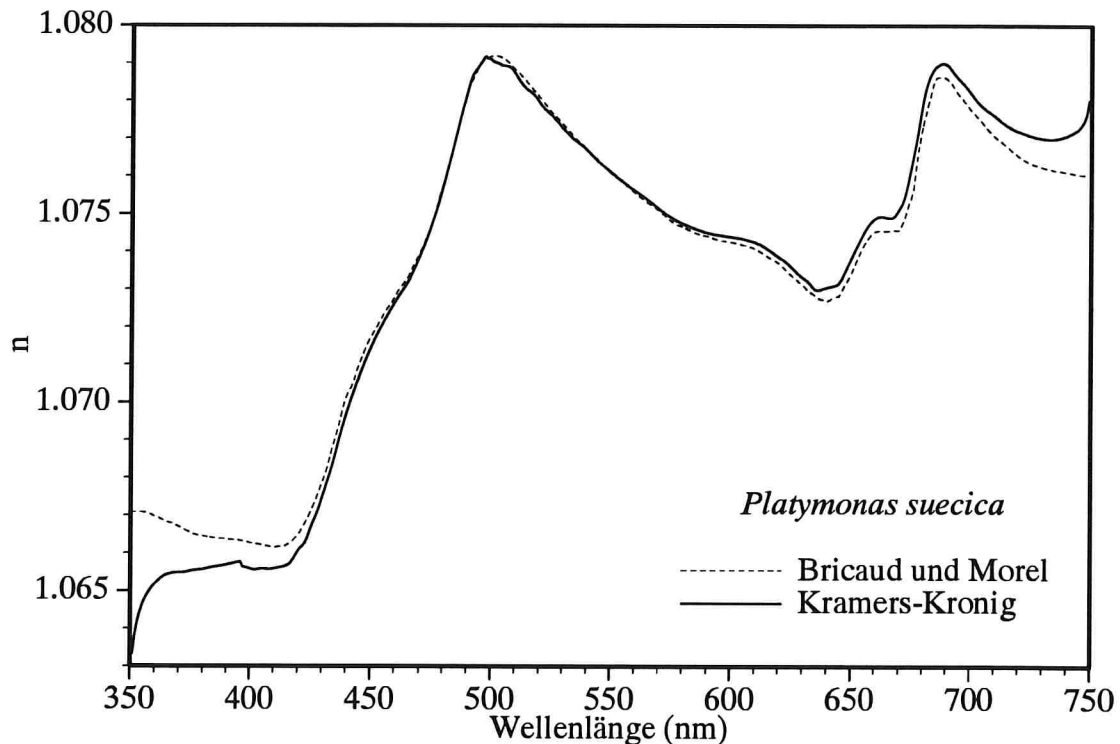
Bricaud und Morel benutzen die Größenverteilung zur Extrapolation des Absorptionsspektrums auf die Lösung ( $d \rightarrow 0$ ). Das ist wichtig, um eine Datenbank für Absorptionsspektren einzurichten (wenn die Zellgröße einer Spezies variabel ist, läßt sich für jedes  $d$  das Absorptionsspektrum ausrechnen), doch für die Berechnung des Streuverhaltens nicht notwendig. Bei der Berechnung der Streuung müssen sie nämlich von der Lösung wieder auf die Suspension zurückrechnen, wobei sie die Größenverteilung nochmals benötigen. Bei diesem Schritt machen sie die Extrapolation  $d \rightarrow 0$  wieder rückgängig, man kann sie sich daher sparen.

Der Grund, warum im Modell von Bricaud und Morel die Extrapolation auf  $d=0$  notwendig ist, liegt in der Methode, wie  $n(\lambda)$  aus  $n'(\lambda)$  berechnet wird: die Kurve  $n'(\lambda)$  wird in mehrere Einzellinien zerlegt, und zwar mit einer Gleichung ähnlich zu (3.4b). Das Ergebnis dieser Zerlegung sind  $3L$  Linienformparameter ( $L=9$ =Zahl der Linien), welche auch den Spektralverlauf von  $n(\lambda)$  bestimmen.  $n(\lambda)$  wird durch eine Gleichung ähnlich zu (3.4a) berechnet, es ist die Summe aus  $L=9$  Kurven  $n_i(\lambda)$  für die einzelnen Absorptionsbanden. Diese Methode setzt voraus, daß  $n$  und  $n'$  additive Größen sind – das gilt nur, wenn die Absorption dem Lambert-Beerschen-Gesetz folgt. Wie in Abschnitt 3.1.4 diskutiert wurde, ist diese Voraussetzung bei Algenzellen nicht erfüllt (Stichwort "package effect"), sie ist allerdings im Grenzfall  $d \rightarrow 0$  erfüllt (vergleiche Bild 3.3a).

Für die Umrechnung von  $n'(\lambda)$  nach  $n(\lambda)$  mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relationen ist die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes irrelevant, da die Absorption nicht in Einzelabsorber unterteilt wird. Die Information, die das Absorptionsspektrum implizit über die Größenverteilung enthält, ist auch noch im Spektrum  $n(\lambda)$  enthalten. Damit haben die Kramers-Kronig-Relationen drei große Vorteile:

- sie machen die Extrapolation der Absorption von der Suspension auf die Lösung überflüssig,
- sie erfordern keine Modellierung von  $n'(\lambda)$ , welche erfahrungsgemäß zeitaufwendig ist, da zunächst geeignete Anfangswerte für die Linienformparameter gefunden werden müssen,
- sie nutzen die im Absorptionsspektrum (bzw. in  $n'(\lambda)$ ) enthaltene Information über die Größenverteilung.

Bild 3.12 belegt, daß man durch Verwendung der Kramers-Kronig-Relationen zum gleichen Ergebnis kommt wie durch die Modellierung, welche Bricaud und Morel verwenden. In diesem Bild ist der Brechungsindex für die Grünalge *Platymonas*



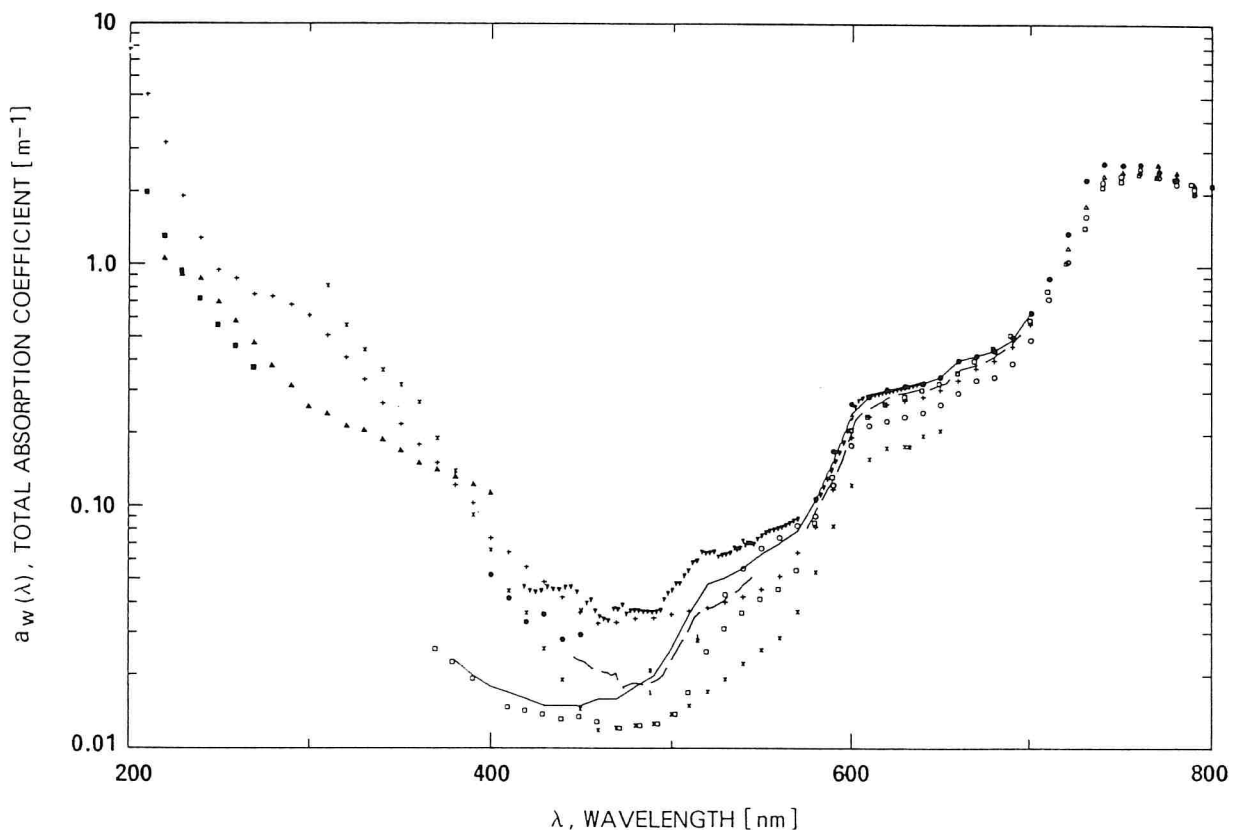
**Abb. 3.12:** Vergleich zweier Methoden zur Berechnung des Brechungsindex  $n(\lambda)$  aus der Funktion  $n'(\lambda)$ .

*suecica* dargestellt. Die beiden Kurven wurden aus demselben Spektrum  $n'(\lambda)$  berechnet, welches im Artikel von Bricaud und Morel (1986) dargestellt ist: die gestrichelte Kurve ist das Ergebnis von Bricaud und Morel, die durchgezogene Kurve wurde mittels Gleichung (3.26) aus  $n'(\lambda)$  berechnet; für beide Berechnungen wurde  $n(500) = 1.079$  verwendet. Offenbar kommt man mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relationen zum gleichen Ergebnis, und zwar mit wesentlich weniger Aufwand. Der geringfügige Unterschied ist wahrscheinlich auf die Ungenauigkeit bei der Digitalisierung der publizierten Spektren zurückzuführen. Lediglich an den Grenzen des Meßbereichs unterscheiden sich die Kurven deutlich, denn Bricaud und Morel extrapolieren  $n'(\lambda)$  über den Meßbereich hinaus, während die KK-Rechnung außerhalb des Meßbereichs mit  $n'(\lambda) = 0$  durchgeführt wurde. Würde man die KK-Rechnung mit derselben Extrapolation durchführen, so käme man auch an den Grenzen zu einem sehr ähnlichen Kurvenverlauf. Der Unterschied an den Grenzen des Meßbereichs veranschaulicht somit, welchen Fehler die unbekannte IR- und UV-Absorption verursacht. Dieser Fehler ist offenbar tolerierbar, wenn man für die Auswertung das Intervall für  $n(\lambda)$  an beiden Enden um etwa 50 nm gegenüber dem Intervall von  $n'(\lambda)$  verkleinert.

## 3.3 Reines Wasser

Die optischen Eigenschaften von reinem Wasser sind im Sichtbaren und im nahen UV nicht genau bekannt. Ein Modell, mit dem sich in diesem Frequenzbereich Absorption und Streuung korrekt berechnen ließen, existiert nicht, und experimentelle Messungen sind sehr schwierig, siehe etwa Morel (1974).

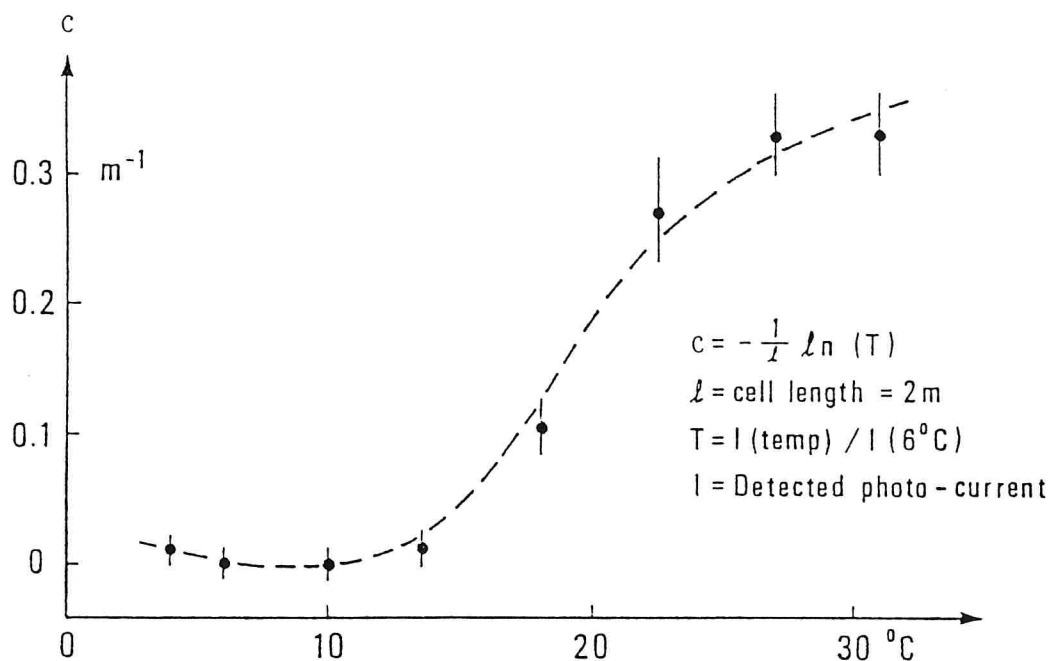
**Absorption.** Wie groß die Unsicherheiten in der Kenntnis des Absorptionsspektrums von reinem Wasser sind, illustriert Bild 3.13. Es ist dem Übersichtsartikel von Smith und Baker (1981) entnommen und vergleicht die verlässlichsten Messungen miteinander. Für  $\lambda > 600$  nm stimmen die Meßwerte gut überein (die Abweichungen liegen bei 10%), doch für  $\lambda < 600$  nm unterscheiden sie sich beachtlich (bis zu einer Größenordnung Unterschied!).



**Abb. 3.13: Absorption von reinem Wasser.** Zusammenstellung der verlässlichsten Messungen. Aus Smith und Baker (1981).

Neben experimentellen Fehlern – Reinheit des Wassers, Unterdrücken von Streulicht – ist die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten verantwortlich für diese Unterschiede. Die Bedeutung der Wassertemperatur unterstreicht Abbildung 3.14.

In ihrem Artikel leiten Smith und Baker (1981) aus einer Vielzahl von Labormessungen der Absorption und *in situ* Messungen der Attenuation ein konsistentes Absorptionsspektrum ab. Dieses wird in leicht abgeänderter Form in der vorliegenden Arbeit verwendet, vergleiche Abschnitt 4.2.1. Es entspricht im wesentlichen der durchgezogenen Linie in Bild 3.13, bei der es sich um Messungen von Morel und Prieur (1977) handelt. Die Genauigkeit schätzen Smith und Baker zu +25% bis -5% für  $300 < \lambda < 480$  nm und +10% bis -15% für  $480 < \lambda < 800$  nm.

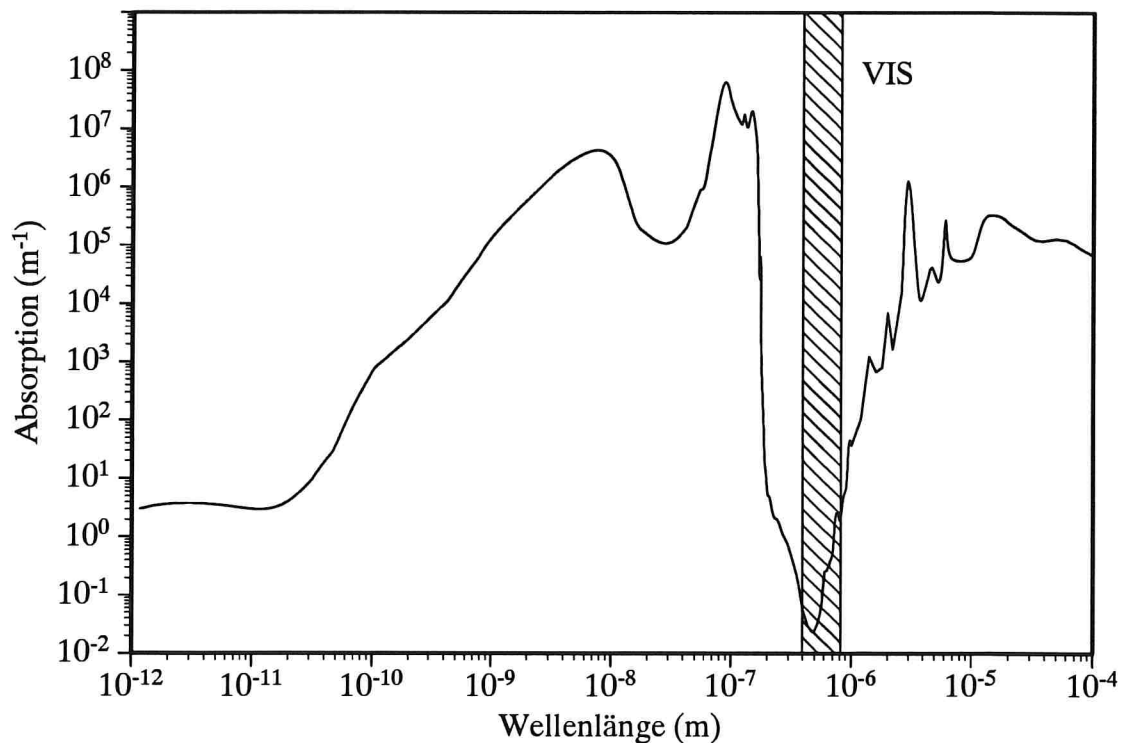


**Abb. 3.14: Temperaturabhängigkeit der Attenuation von Wasser (400-600 nm).** Aus Højerslev und Traberg (1990).

Bei  $\lambda < 200$  nm und  $\lambda > 700$  nm absorbiert Wasser sehr stark, daher sind Absorptionmessungen in diesen Bereichen einfacher durchzuführen und somit genauer, außerdem gibt es hier brauchbare Modelle: Elektronische Übergänge des Wassermoleküls führen zu Absorptionsbanden im fernen UV, die Schwingungseigenfrequenzen (Ramanniveaus) isolierter und gekoppelter Wassermoleküle sind die Ursache für die IR-Absorption. Abbildung 3.15 zeigt die Absorption von  $10^{-12}$  m bis  $10^{-4}$  m.

**Streuung.** Im Vergleich zur Absorption ist die Streuung vernachlässigbar, außer im Bereich 400 bis 500 nm (Morel 1974). Da aber gerade dieser Bereich für die Detektion von Wasserinhaltsstoffen von großer Bedeutung ist, ist eine Diskussion der Streuung von Wasser erforderlich.

Während für die Absorption von Wasser im Sichtbaren kein Modell existiert, gibt es ein Modell für die Streuung. Es stammt von Smoluchowski (1908) und Einstein (1910) und ist unter dem Namen *Fluktuationstheorie* bekannt. Diesem Modell zufolge sind



**Abb. 3.15: Absorption von reinem Wasser.** Nach Daten von Hale und Query (1973).

Dichtefluktuationen die Ursache für die Streuung von Licht in Flüssigkeiten. Man erhält folgende Gleichung für die Volumenstreuungsfunktion (Morel 1974):

$$\beta(\theta) = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} kT n^2 \frac{1}{\eta} \left( \frac{\partial n}{\partial P} \right)_T^2 \frac{6+6\delta}{6-7\delta} \left( 1 + \frac{1-\delta}{1+\delta} \cos^2\theta \right).$$

$\theta$  = Streuwinkel,  $k$  = Boltzmann-Konstante,  $T$  = Temperatur in Kelvin,  $n$  = Brechungsindex,  $\eta$  = isothermische Kompressibilität,  $P$  = Druck.  $\delta = I_{\parallel}(90)/I_{\perp}(90)$  ist der Anteil unpolarisierten Lichts bei einer Streuung um  $90^\circ$ . Die Wellenlängenabhängigkeit von  $\beta$  folgt nicht exakt einem  $\lambda^{-4}$ -Gesetz, da  $n$  und  $\delta$  wellenlängenabhängig sind.

Viele Flüssigkeiten werden durch das Modell korrekt beschrieben, aber bei Wasser stimmen die experimentellen Beobachtungen der Druck- und Temperaturabhängigkeit nicht mit den Modellvorhersagen überein. Daher wird das analytische Modell durch ein semi-empirisches ersetzt, bei dem anstelle theoretischer Abhängigkeiten die experimentellen Ergebnisse verwendet werden.

Morel hat alle Messungen der Volumenstreuungsfunktion  $\beta(90)$  nach 1954 zusammengestellt, siehe Tabelle 3.1.

$\lambda(\text{nm})$	$\beta(90)$ für reines Wasser in $10^{-4} \text{ m}^{-1}$									
366	6.80		4.53					5.63		
405	4.05		2.90					3.63		
436	2.89	2.95	2.86	2.45	2.32	2.12	2.54	2.82	2.64	
546	1.05	1.13	1.07	1.08	0.86	0.83	1.08	1.10	1.16	1.00
578	0.66								0.78	

**Tabelle 3.1: Experimentelle Daten der Volumenstreuungsfunktion von reinem Wasser.** Nach Morel (1974). Die einzelnen Spalten sind Messungen verschiedener Experimentatoren, in der letzten Spalte stehen die Werte nach Gleichung (3.27) für eine Proportionalitätskonstante von  $6.68 \cdot 10^7$ . Die Temperatur liegt im Bereich  $18^\circ\text{C}$  bis  $25^\circ\text{C}$ .

Wie man sieht, ist der Datensatz nicht sehr umfangreich. Er enthält Meßwerte bei nur 5 Wellenlängen, und sie streuen beachtlich. Morel hat die Daten von Tabelle 3.1 gefittet, wobei er für die Wellenlängenabhängigkeit ein Potenzgesetz ansetzte. Ergebnis:

$$\beta_w(\lambda) \sim \lambda^{-4.32}. \quad (3.27)$$

Bei der Streuung von Wasser im Sichtbaren handelt es sich also näherungsweise um Rayleighstreuung. Für die Praxis wichtiger als  $\beta(90)$  ist der Volumenstreuoeffizient  $b$ . Nach Morel (1974) ist für Wasser  $b = 16.0 \cdot \beta(90)$ . Damit wird die Streuung von Wasser durch folgende Gleichung beschrieben:

$$b_w(\lambda) = b_w(\lambda_0) \left( \frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{-4.32}. \quad (3.28)$$

Für reines Wasser gibt Morel bei  $\lambda_0 = 500 \text{ nm}$  den Wert  $b_w(500) = 0.00222 \text{ m}^{-1}$  an, für Meerwasser mit einem Salzgehalt von 3.5-3.8% ist die Streuung um den Faktor 1.30 höher, hier ist  $b_w(500) = 0.00288 \text{ m}^{-1}$ .

Gleichung (3.28) wird üblicherweise zur Beschreibung des Spektralverlaufs der Volumenstreuungsfunktion von Wasser verwendet. Man beachte, daß nach der Fluktuations-theorie eine Wellenlängenabhängigkeit  $\lambda^{-4} \cdot f(\lambda)$  erwartet wird, wobei  $f(\lambda)$  keine Potenz in  $\lambda$  ist. Gleichung (3.28) stellt also lediglich eine Näherung dar, die aus einem spärlichen Datensatz gewonnen wurde. Vor allem bei einer Extrapolation über den Spektralbereich von Tabelle 3.1 hinaus sollte man sich dieser Tatsache bewußt sein.

## 3.4 Wichtige Pigmente

Die optischen Eigenschaften eines Gewässers werden durch die Inhaltsstoffe bestimmt, die Licht streuen oder absorbieren. Bei den Partikeln, die lediglich zur Lichtstreuung beitragen, handelt es sich um anorganische Stoffe. Vor allem Sedimente, die durch Flüsse in ein Gewässer eingetragen werden oder durch Strömungen aufgewirbelt werden, führen in vielen Gewässern zu einem hohen Streulichtanteil.\* Sein Spektralverlauf läßt sich näherungsweise berechnen, wenn die Größenverteilung bekannt ist. Dies wurde in Abschnitt 3.1.4 erläutert, eine weitergehende Diskussion erfolgt hier nicht. Neben den Sedimenten streuen noch Skelette und Wandauflagerungen aus Calciumcarbonat oder Kieselsäure, die bei manchen Phytoplanktonarten vorhanden sind (etwa bei den Diatomeen), das Licht. Die erhöhte Lichtstreuung drückt sich in einem größeren Brechungsindex dieser Arten aus.

Alle anderen Substanzen, welche neben einer Streuung auch eine Absorption des Lichts bewirken, werden als *Pigmente* bezeichnet. Diese lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Pigmente, die im Wasser gelöst oder suspendiert sind, und Pigmente, welche Bestandteile von Algenzellen sind. Die erste Gruppe ist chemisch sehr heterogen, dennoch zeigt sie ein einheitliches Absorptionsverhalten und wird deshalb für optische Untersuchungen nicht weiter unterteilt. Diese sog. *Gelbstoffe* werden in Abschnitt 3.4.1 diskutiert. Eine Übersicht über die zweite Gruppe, die Pigmente der Algen, gibt Tabelle 3.2. Obwohl diese Moleküle chemisch ähnlich aufgebaut sind, unterscheiden sich ihre optischen Eigenschaften. Sie werden in den Abschnitten 3.4.2 bis 3.4.6 besprochen.

---

\*Über die Sedimente, die an der Meßstelle im Bodensee suspendiert sind, ist keine Information verfügbar. Wahrscheinlich ist ihre Konzentration gering: die Meßstelle befindet sich weitab von Strömungen, die Sedimente transportieren könnten. Wären sie in nachweisbarer Konzentration vorhanden, so würden sie bei der Filtration der Wasserproben entdeckt, die routinemäßig zur Pigmentbestimmung durchgeführt werden.



	Cyanophyceae	Rhodophyceae	Chrysophyceae	Xanthophyceae	Bacillariophyceae	Phaeophyceae	Chloromonadophyceae	Haptophyceae	Eustigmatophyceae	Cryptophyceae	Dinophyceae	Euglenophyceae	Chlorophyceae	Prasinophyceae	Charophyceae
Chlorophyll a	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Chlorophyll b												⊕	⊕	⊕	⊕
Chlorophyll c			⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕				
Phycocyanin	⊕	⊕								⊕					
Phycoerythrin	⊕	⊕								⊕					
α-Carotin		±			±					⊕			±	±	
β-Carotin	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	±	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Alloxanthin										⊕					
Antheraxanthin	+	+				+			±				+	+	
Crococanthin										+					
β-Cryptoxanthin	+	+		+					+			+	+		
Diadinoxanthin			+	⊕	⊕	±	⊕	+			+	⊕			
Diatoxanthin		+	⊕	⊕	±	+	+	+	+	+	+	+			
Dinoxanthin							±				+				
Echinenon	⊕		+									+	+		
Fucoxanthin			⊕		⊕	⊕		⊕			±				
Heteroxanthin				⊕					+						
Isozeaxanthin	+														
Loroxanthin													+		
Lutein		⊕											⊕	⊕	⊕
Micronon														+	
Monadoxanthin										+					
Myxoxanthophyll	⊕														
Neoxanthin		+		+	+				+			+	⊕	+	+
Peridinin											⊕				
Siphonaxanthin													+	+	
Siphonein													+	+	
Vaucheriaxanthin				⊕					+						
Violaxanthin						⊕			⊕				⊕	+	+
Zeaxanthin	⊕	⊕				+			±			+	⊕	+	+

**Tabelle 3.2: Die Pigmente der Algen.** Nach van den Hoek (1984). ⊕ = wichtiges Pigment, + = Pigment kommt vor, ± = Pigment selten oder in geringer Menge.

### 3.4.1 Gelbstoff

Sterben pflanzliche oder tierische Organismen ab, so entsteht durch bakterielle Abbauprozesse eine Vielzahl organischer Moleküle und kleiner Partikel. Diese Substanzen kommen in allen Gewässern vor. Da sie bei hoher Konzentration das Wasser gelb bis braun färben, hat Kalle (1937) dafür den Namen *Gelbstoff* geprägt. Auch im Englischen wird neben dem Begriff *yellow substance* häufig die deutsche Bezeichnung verwendet.

Wegen der bedeutenden Rolle, die Gelbstoff für die Wasserfarbe spielt, hat 1984 die ESA eine Studie mit dem Titel "The Influence of Yellow Substance on Remote Sensing of Sea" in Auftrag gegeben (ESA 1986b). Diese Studie faßt alle wichtigen Erkenntnisse über Gelbstoff zusammen. In den folgenden Ausführungen wird hauptsächlich aus dieser Studie zitiert; Zahlen in eckigen Klammern bezeichnen jeweils das Kapitel, aus dem zitiert wird.

Weil "Gelbstoff" eine Sammelbezeichnung für eine große Zahl unterschiedlicher Moleküle und Teilchen ist, die nur zu einem kleinen Teil chemisch charakterisiert sind [1], läßt sich dieses Pigment nicht eindeutig definieren. Man behilft sich mit einer pragmatischen Definition: Gelbstoff sind alle Bestandteile des Wassers, die ein Filter der Porengröße  $0.45 \mu\text{m}$  passieren [8]. Aus praktischen Gründen wird aber oft eine andere Porengröße verwendet, beispielsweise empfiehlt Reuter [8]  $0.2 \mu\text{m}$ -Filter für Absorptionsmessungen an Gelbstoff, um größere streuende Teilchen zu entfernen.

Die Konzentration an Gelbstoff läßt sich am genauesten über die Fluoreszenz messen [3], doch beweisen Langzeitmessungen, daß die fluoreszierenden Bestandteile nicht mit den absorbierenden Bestandteilen identisch sind [6]. Für die Interpretation der Strahldichte oder Reflexion, die mit passiven Sensoren gemessen wird, ist daher die Konzentrationsbestimmung über die Absorption des Filtrats besser geeignet. Nach Nyquist (1979) ergibt sich die Gelbstoffkonzentration in mg/l über die Gleichung

$$C_Y = \frac{a_Y(\lambda_0)}{0.212} , \quad (3.29)$$

wobei  $a_Y(\lambda_0)$  die Absorption des Filtrats in  $\text{m}^{-1}$  bei  $\lambda_0 = 450 \text{ nm}$  ist. Für den Bodensee unterschätzt man mit dieser Gleichung die Konzentration um etwa die Hälfte, siehe Abschnitt 5.4.2.

Per definitionem sind alle Gelbstoffteilchen kleiner als die Lichtwellenlänge, die meisten Bestandteile des Gelbstoffs sind sogar wesentlich kleiner. Daher wird sein Streuverhalten durch Rayleighstreuung beschrieben ( $b \sim \lambda^{-4}$ ). Da der Streukoeffizient im Vergleich zum Absorptionskoeffizienten sehr klein ist, kann man für die Beschreibung der optischen Eigenschaften eines Gewässers die Lichtstreuung durch Gelbstoff vernachlässigen.

Das Absorptionsspektrum von Gelbstoff zeigt einen sehr charakteristischen Verlauf:

es läßt sich gut durch eine Exponentialfunktion annähern, die zum Blauen hin ansteigt [2, 3] (siehe auch Abbildung 3.16):

$$a_{\gamma}(\lambda) = a_{\gamma}(\lambda_0) e^{-S(\lambda-\lambda_0)} . \quad (3.30)$$

Während die Konstante  $a_{\gamma}(\lambda_0)$  proportional zur Konzentration ist, hängt die Konstante  $S$  von der Zusammensetzung des Gelbstoffs ab. Diese ändert sich im Laufe der Zeit (zum Beispiel aufgrund photochemischer Reaktionen [6]), außerdem ist sie von Gewässer zu Gewässer verschieden. Dennoch stimmen viele Meßwerte für  $S$  überraschend gut überein. Beispielsweise ergibt sich aus dem umfangreichen Datensatz, den Bricaud et al. (1981) gemessen und analysiert haben:

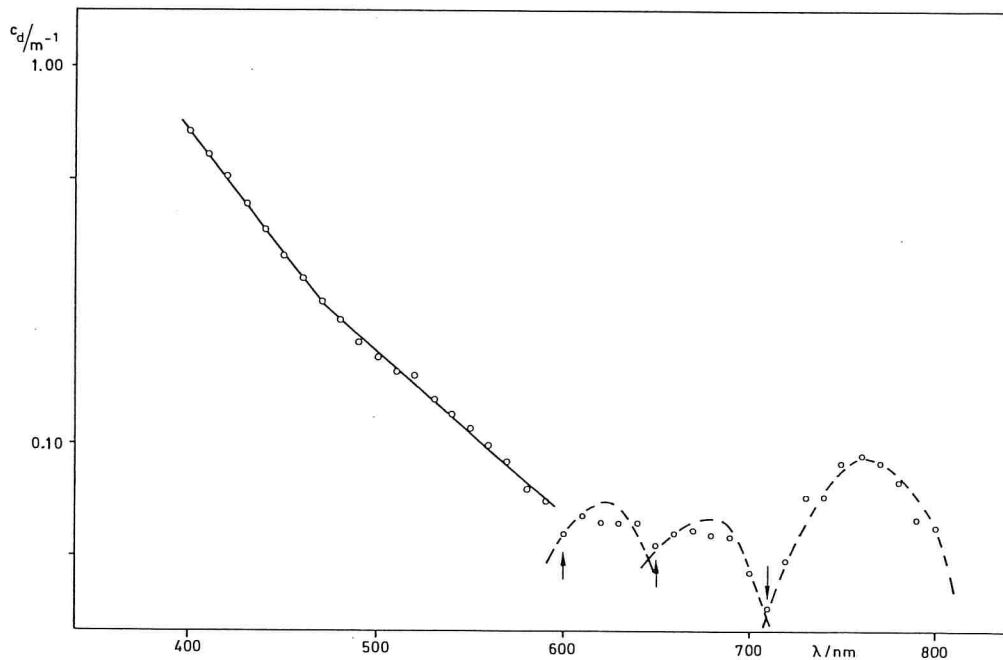
$$S = 0.0140 \pm 0.0032 \text{ nm}^{-1}.$$

Für dieses Ergebnis wurden 105 Wasserproben aus dem Atlantik, der Ostsee und dem Mittelmeer ausgewertet, wobei auch Proben aus dem Küstenbereich verwendet wurden, die durch industrielle Abwässer verschmutzt sind. Roesler und Perry (1989) haben eine Literaturrecherche durchgeführt und die Werte für  $S$  aus 16 Publikationen zusammengestellt. Ergebnis:

$$S = 0.016 \pm 0.002 \text{ nm}^{-1}.$$

Der Abfall der Absorption zum Roten hin wird also in der Regel durch eine einheitliche Abklingkonstante bestimmt. Allerdings gibt es auch bemerkenswerte Ausnahmen von dieser Regel. So fanden etwa Doerffer und Amann (1984, 1986) im "Patch" einer Algenblüte der Spezies *Gyrodinium aureolum* für  $S$  Werte bis  $0.035 \text{ nm}^{-1}$ , außerhalb des Patches lagen die Werte bei  $0.0115$  bis  $0.0150 \text{ nm}^{-1}$ . Wegen der hohen Korrelation von  $S$  (und  $a_{\gamma}(\lambda_0)$ ) mit der Zellzahlenkonzentration beweisen diese Messungen direkt die Bildung von Gelbstoff im Meer.

Genauere Messungen offenbaren, daß der exponentielle Verlauf des Absorptionsspektrums von Gelbstoff nur näherungsweise richtig ist. Bild 3.16 zeigt den Spektralverlauf der Attenuation, gemessen von Diehl und Haardt (1980) in der Eckernförder Bucht der Ostsee. Von 400 bis 600 nm lassen sich die Meßwerte gut durch zwei e-Funktionen anpassen (Knick bei 460 nm), oberhalb von 600 nm findet man drei schwache Absorptionsbanden. Messungen von Reuter et al. [3] zeigen, daß sich die Gelbstoffabsorption in unterschiedlichen Gewässern oberhalb etwa 600 nm deutlich unterscheidet. In diesem Spektralbereich absorbiert Gelbstoff jedoch im Vergleich zu Wasser nur mehr gering, deshalb ist Gleichung (3.30) in der Praxis eine ausreichende Näherung für alle Gewässertypen.



**Abb. 3.16: Attenuation von Gelbstoff.** Aus Diehl und Haardt (1980). Man beachte, daß die Ordinate logarithmisch skaliert ist.

### 3.4.2 Chlorophylle

Chlorophyll a ist das Schlüsselmolekül bei der Photosynthese, es kommt bei allen photosynthetischen Organismen vor.\* Aus Tabelle 3.2 ist ersichtlich, daß beim Phytoplankton neben Chlorophyll a noch die Chlorophylle b und c vorkommen, Chlorophyll d wurde in hoher Konzentration bisher nur für eine einzige Spezies (*Rhodocorton rothii*, Klasse *Rhodophyceae*) nachgewiesen (Strain 1958). Auch die Chlorophylle b, c, d können Licht absorbieren und so Energie für die Photosynthese liefern, doch lediglich Chlorophyll a ist an den sogenannten *Primärprozessen* der Photosynthese beteiligt, die letztlich zum Aufbau energiereicher Moleküle (NADPH) führen. In Abbildung 3.17 ist die chemische Struktur der Chlorophylle a und b dargestellt.

Chemisch gesehen sind Chlorophylle Tetrapyrrole, die sich vom Porphyrin ableiten lassen. Chlorophyll a ist ein konjugiertes ringförmiges Makromolekül mit einem planaren "Kopf" aus vier Pyrrolringen. Es ist ungefähr  $1.5 \cdot 1.5 \text{ nm}^2$  groß. Am Ring IV ist der Kopf über eine Vinylgruppe mit Phytol verestert, einer Kette von etwa 2 nm Länge, welche das Molekül in Membranen verankert. Ein Magnesiumatom, das durch

---

\*Eine Ausnahme bilden die photosynthetisch aktiven Bakterien, bei denen das Reaktionszentrum von Bakteriochlorophyll gebildet wird. Diese primitiven Organismen sind vermutlich sehr früh in der Erdgeschichte entstanden.

zwei kovalente und zwei Komplexbindungen im Zentrum des Moleküls gebunden ist, dient zur Koordination der Ringe (Lawlor 1990).

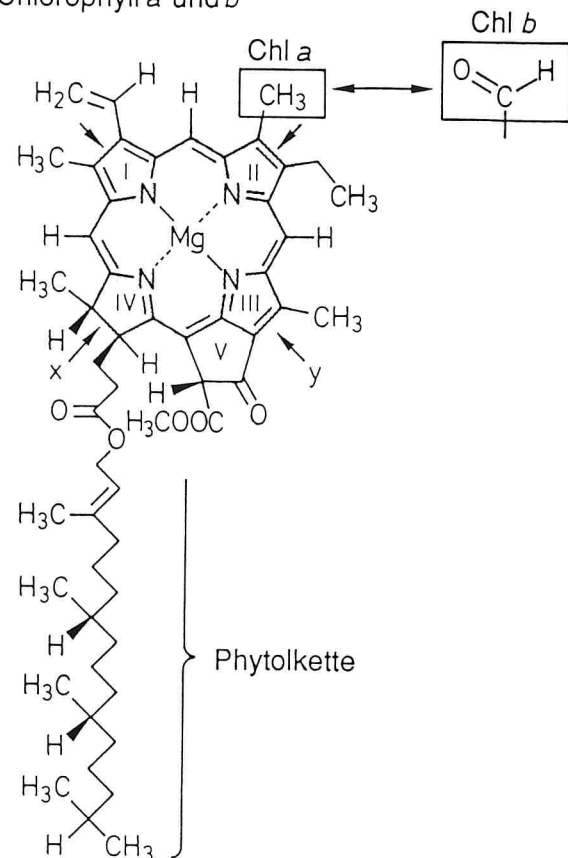
Die Absorption von Licht erfolgt im Kopf des Chlorophyllmoleküls. Aufgrund der ausgedehnten Ringstruktur mit zehn Doppelbindungen sind die Elektronen über eine große Fläche delokalisiert, so daß die Fläche für das Einfangen eines Photons (Absorptionsquerschnitt) groß ist. Da die Eigenfrequenzen der Ringstruktur von der Geometrie abhängen, beeinflussen die Dipolkräfte der Umgebung die Wellenlänge der Absorptionsmaxima: befindet sich Chlorophyll in Lösung, so hängen Lage und Stärke der Absorption von der Polarität des Lösungsmittels ab (Lichtenthaler 1987), *in vivo* werden die Absorptionseigenschaften durch ein Protein abgestimmt (Lawlor 1990).

Eine Übersicht über die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der Chlorophylle und Phäophytine gibt Tabelle 3.3. Für Methanol als Lösungsmittel sind die Absorptionsspektren der Chlorophylle in Bild 3.18 dargestellt. Da die Chlorophylle  $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$  ähnliche Absorptionsspektren haben, wurden sie in der Abbildung nicht weiter unterschieden. Die Chlorophylle absorbieren im Blauen und im Roten. Bei der Rotabsorption geht das Molekül vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand ( $S_1$ ) über, bei der Blauabsorption in den zweiten (*Soretbande*  $S_2$ ). Die Aufspaltung der Zustände  $S_1$  und  $S_2$  in mehrere Schwingungszustände führt zu den Schultern auf der kurzwelligen Seite der Absorptionsmaxima.

Die in Bild 3.18 dargestellten Absorptionsspektren sind keine *in vivo*-Spektren, denn für eine intakte Algenzelle läßt sich die Absorption einzelner Pigmente nicht messen. Für die Interpretation von Absorptionsspektren intakter Algenzellen wäre es jedoch wünschenswert, "repräsentative" Absorptionsspektren der Chlorophylle (und der anderen Pigmente) definieren zu können. Dies ist aus zwei Gründen nicht möglich:

1. In der Algenzelle erfüllen die Chlorophylle verschiedene Aufgaben. Sie kommen daher in unterschiedlichen Proteinumgebungen vor, so daß die Absorptionseigenschaften der einzelnen Moleküle unterschiedlich sein können.

Chlorophyll a und b

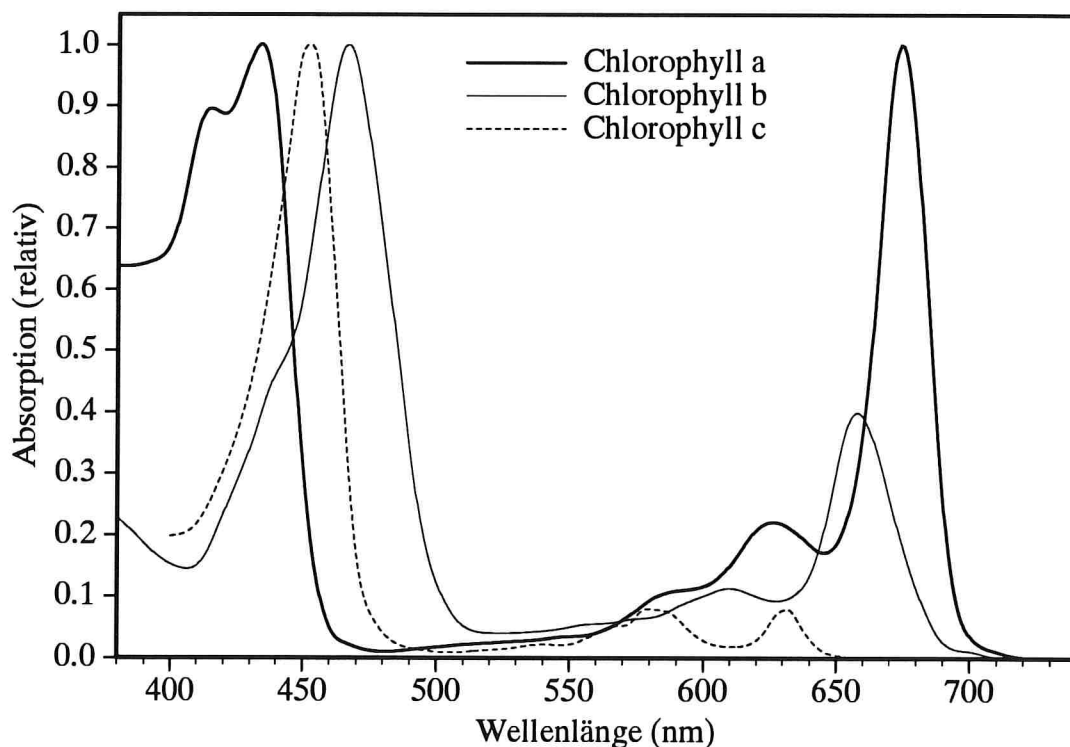


**Abb. 3.17: Die chemische Struktur der Chlorophylle.** Aus Lawlor (1990).

	Aceton			Diethyl-Ether		
Chlorophyll a	430	660-663	<i>668</i>	428-430	660-662	<i>668</i>
Chlorophyll b	455	645-647	<i>652</i>	453-455	642-644	<i>648</i>
Chlorophyll c <sub>1</sub>	442-444	630-631	<i>633</i>	438	625	<i>632</i>
Chlorophyll c <sub>2</sub>	444-445	630-631	<i>635</i>	445-449	628-629	<i>632</i>
Phäophytin a	410 <sup>1</sup>	663 <sup>1</sup>	<i>676<sup>1</sup></i>	408-410	665-669	<i>673</i>
Phäophytin b	433	657	<i>676<sup>1</sup></i>	433-434	653-655	<i>661</i>

<sup>1</sup>80%

**Tabelle 3.3: Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der Chlorophylle und Phäophytine in Aceton und Diethyl-Ether. Kursiv: Fluoreszenz. Nach Rowan (1989).**



**Abb. 3.18: Absorptionsspektren der Chlorophylle. Lösungsmittel: Diethyl-Ether. Nach Lichtenthaler (1987), Haxo und Fork (1959).**

2. Mit zunehmender Konzentration eines Pigments wird das Absorptionsspektrum "flacher" (Duysens 1956), das heißt die Unterschiede zwischen Absorptionsmaxima und -minima werden kleiner.\* Vor allem die Konzentration an Chlorophyll a ist in einer Algenzelle häufig so hoch, daß dieser Effekt zum Tragen kommt. Tabelle 3.4 macht deutlich, wie sehr die intrazelluläre Chlorophyllkonzentration von Wachstumsbedingungen abhängt, und damit auch das "effektive" Absorptionsspektrum.

	60 $\mu\text{E m}^{-2}$	100 $\mu\text{E m}^{-2}$	180 $\mu\text{E m}^{-2}$	310 $\mu\text{E m}^{-2}$
10 °C	35.0	30.0	15.0	11.0
25 °C	12.0	7.0	5.4	4.3

**Tabelle 3.4: Abhängigkeit der intrazellulären Chlorophyllkonzentration von den Wachstumsbedingungen Temperatur und Lichtintensität am Beispiel der Blaualge *Synechococcus sp.* (Stamm BO 8801). Aus Kenter (1991). Konzentrationen in fg/Zelle.**

**Fluoreszenz.** Genau wie die Absorption ist auch die Fluoreszenz von Chlorophyll a lösungsmittelabhängig. *In vivo* fluoresziert Chlorophyll a bei 685 nm und bei 730 nm. Die Quantenausbeute liegt bei 0.35% (Günther 1986a), wovon etwa 75% in den Peak bei 685 nm gehen (Günther 1986b, Haardt und Maske 1986). Dieser Anteil ändert sich unter anderem bei Nährstoffstreß und ist damit von großem Interesse für die Pflanzenphysiologie.\*\*

Reflexionsspektren von Wasser weisen bei 685 nm ein deutliches Maximum auf, dessen Amplitude mit der Chlorophyll-a-Konzentration korreliert ist. Wie die Modellrechnungen von Kapitel 6 zeigen, läßt sich diese Struktur im Reflexionsspektrum ohne Fluoreszenz erklären: Zwischen dem Absorptionsmaximum von Chlorophyll a bei 670 nm und dem steilen Anstieg der Absorption von Wasser oberhalb von 700 nm liegt ein Spektralbereich geringer Absorption mit einem Minimum bei etwa 685 nm (es verschiebt sich mit zunehmender Amplitude der 670 nm-Absorption zu längeren Wellenlängen), was eine erhöhte Reflexion zur Folge hat. Aufgrund von Streuung am Phytoplankton oder an anderen suspendierten Teilchen korreliert die Amplitude mit der Konzentration dieser Partikel.

Obwohl diese Erklärung mindestens seit der Arbeit von Vasilkov und Kopelevich (1982) bekannt ist,

---

\*Dieses optische Phänomen ist darin begründet, daß ab einer gewissen Konzentration bei den Absorptionsmaxima das Licht nahezu vollständig absorbiert wird, während in anderen Spektralbereichen das Pigment noch transparent ist. Nimmt die Pigmentkonzentration weiter zu, so ändert sich in den Absorptionsmaxima die Absorption nur mehr wenig, während sie in den anderen Spektralbereichen deutlich zunimmt. Diesen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration illustriert Bild 3.3a.

\*\*Durch Anregung der Fluoreszenz mit Laserlicht ist ihre Intensität genügend hoch, um selbst vom Flugzeug aus eine zuverlässige Messung des Intensitätsverhältnisses oder auch des Abklingverhaltens durchzuführen. Eine wichtige zukünftige Anwendung ist die Früherkennung von Schäden der Vegetation an Land (in erster Linie Wald); hierzu ist momentan ein Sensor in Entwicklung (Günther et al. 1991, Dahn et al. 1992).

wurde in vielen Publikationen demgegenüber die Meinung vertreten, der Peak bei 685 nm sei hauptsächlich von der Chlorophyll-a-Fluoreszenz verursacht, etwa im Artikel von Gordon (1979), in der ESA-Studie mit dem Titel "The use of chlorophyll fluorescence measurements from space for separating constituents of sea water" (GKSS 1986a), aber auch in einer eigenen Arbeit (Gege und Hofmann 1990). Wie eine einfache Energieabschätzung zeigt, ist die beobachtete Höhe des Peaks sicherlich nicht durch die Chlorophyllfluoreszenz zu begründen, ja es ist sogar fraglich, ob die Fluoreszenz bei 685 nm überhaupt mit passiven Messungen nachgewiesen werden kann: Man nehme an, die eingestrahlte Sonnenenergie werde vom Chlorophyll a wellenlängenabhängig absorbiert wie in Bild 3.18 dargestellt. Wäre die einfallende Strahlungsleistung über den Spektralbereich konstant, zum Beispiel  $1 \text{ W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ , so wäre der absorbierte Anteil gleich dem Integral unter der Absorptionskurve mal der Konstanten; im gewählten Beispiel ergibt das  $96 \text{ W m}^{-2}$ . (Für eine genauere Rechnung muß die Wellenlängenabhängigkeit der einfallenden Strahlung berücksichtigt werden, doch wie etwa Bild 2.2 zeigt, wird der absorbierte Anteil dadurch höchstens kleiner.) Von dieser Strahlungsleistung gehen etwa 0.3% in die Fluoreszenz bei 685 nm, also  $0.29 \text{ W m}^{-2}$ . Nähert man den Fluoreszenzpeak durch eine Gaußsche Normalverteilung mit 24 nm Breite bei halber Höhe an, so erhält man eine emittierte Strahlungsleistung von  $0.29 \text{ W m}^{-2} / [(2\pi)^{1/2} \cdot 24 \text{ nm}] = 0.0048 \text{ W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$  am Maximum, das ist gut 200mal weniger als bei 440 nm und 670 nm von Chlorophyll a absorbiert wird.

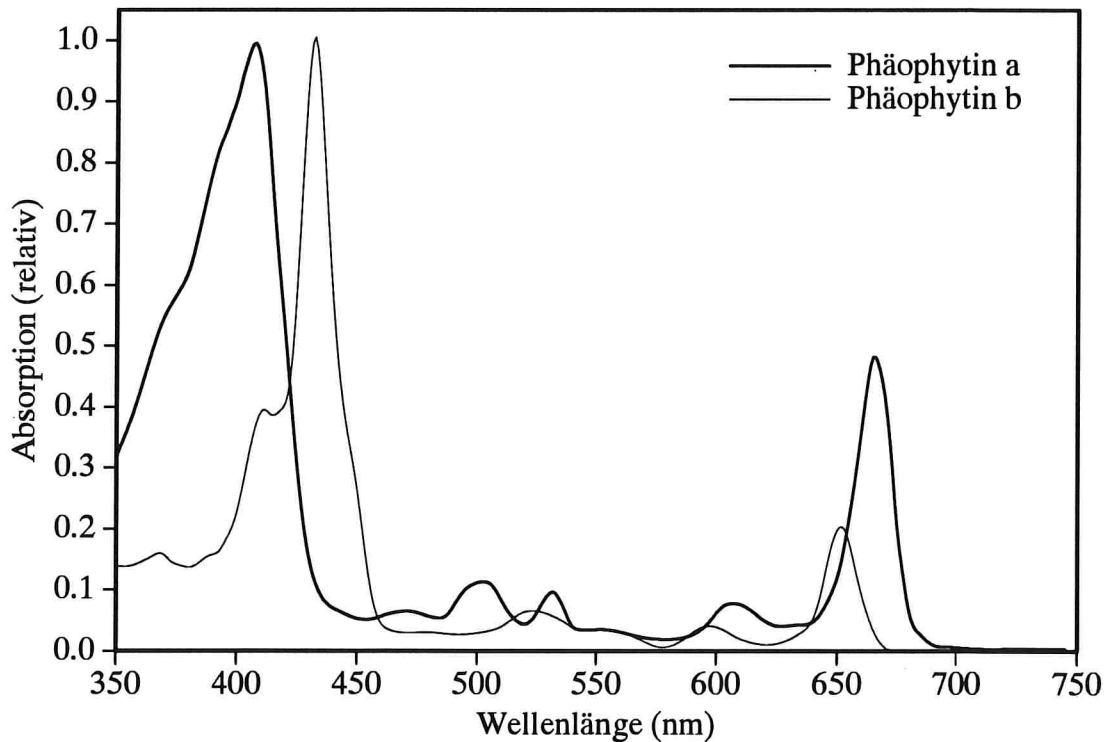
### 3.4.3 Phäophytine

Die chemische Struktur der Phäophytine ist fast identisch mit der Struktur der Chlorophylle, bei ihnen fehlt nur das zentrale Magnesiumatom. Die künstliche Überführung von Chlorophyll in Phäophytin erreicht man einfach durch Zugabe einer schwachen Säure, etwa HCl. In Algenkulturen sind die Phäophytine meist Abbauprodukte der Chlorophylle abgestorbener Zellen, doch hat speziell Phäophytin a eine Funktion in der lebenden Zelle: es ist an der Ladungstrennung und am Elektronentransfer beteiligt.

In Tabelle 3.3 sind neben den Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der Chlorophylle auch jene von Phäophytin a und Phäophytin b angegeben. Das Absorptionsmaximum der Phäophytine ist im Blauen gegenüber den Chlorophyllen zu kürzeren Wellenlängen verschoben, die spezifische Absorption ist etwas höher; das Maximum im Roten ist zu längeren Wellenlängen hin verschoben, die spezifische Absorption ist deutlich geringer (Lichtenthaler 1987). Bild 3.19 zeigt die Absorptionsspektren der Phäophytine a und b in Diethyl-Ether.

Wie bei den Chlorophyllen hängt auch bei den Phäophytinen das Absorptionsspektrum von den elektrischen Feldern ab, die das Molekül deformieren, das heißt die Absorption der Phäophytine ist lösungsmittelabhängig.





**Abb. 3.19: Absorptionsspektren von Phäophytin a und Phäophytin b in Diethylether.** Nach Lichtenthaler (1987).

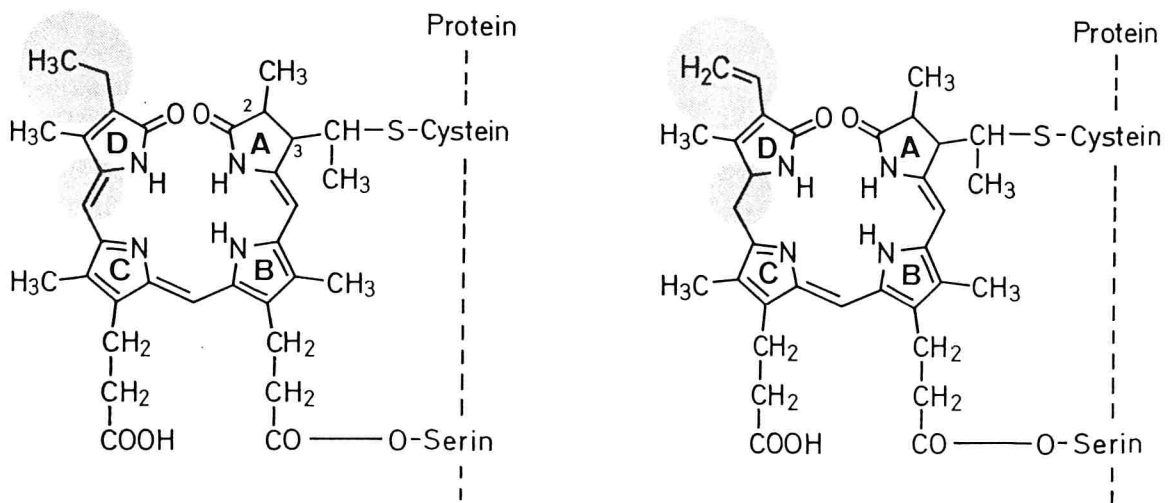
### 3.4.4 Phycobiliproteine

Bei Rotalgen, Blaualgen und Cryptophyceae kommen die Phycobiliproteine\* Phycocyanin und Phycoerythrin vor. Da diese Pigmente im Spektralbereich 540-650 nm absorbieren, den das Chlorophyll nicht nutzen kann ("grüne Lücke des Chlorophylls"), können diese Algenklassen in tieferen Wasserschichten überleben, wo der blaue und rote Teil des einfallenden Lichts bereits vom Wasser oder durch Algen absorbiert wurde, die in den oberen Wasserschichten leben. Die Phycobiliproteine übertragen die absorbierte Energie an die Reaktionszentren mit einem Wirkungsgrad von nahezu 100 Prozent.

Den Molekülen Phycoerythrin und Phycocyanin lassen sich keine festen chemischen Formeln zuordnen, da sie in unterschiedlichen Modifikationen vorkommen. In Bild 3.20 ist ihr Bauprinzip dargestellt: die Phycobiliproteine bestehen aus einem hochmolekularen Protein, an das mehrere farbgebende prosthetische Gruppen, die sog. *Chromophore*, gebunden sind. Diese Chromophore sind wie bei den Chlorophyllen Tetrapyrrole. Das charakteristische Chromophor des Phycocyanins heißt *Phycocyanobilin*, das

---

\*Die korrekte Terminologie lautet "Phycobiliproteide", da es sich um eine Verbindung zwischen einem Protein und einem Nichtprotein-Anteil (*prosthetische Gruppe*) handelt. Es hat sich jedoch die Bezeichnung "Phycobiliproteine" oder kurz "Biliproteine" eingebürgert.



**Abb. 3.20: Chemische Struktur von Phycoerythrin (links) und Phycocyanin (rechts).** Aus Richter (1988).

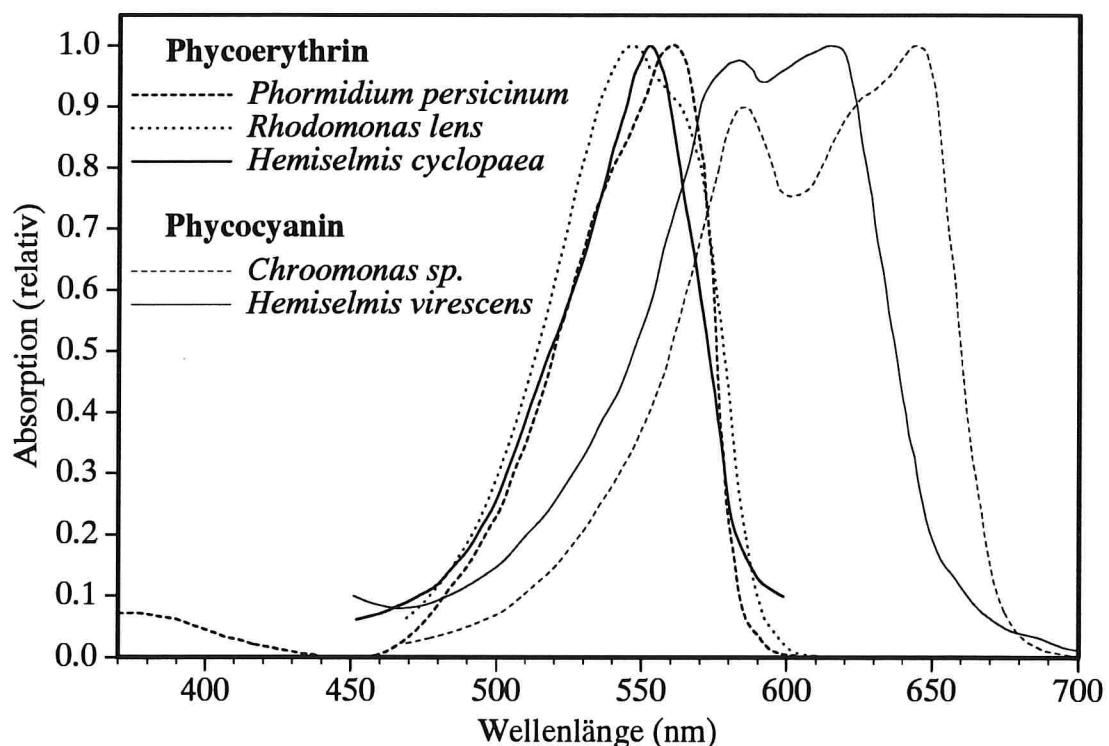
des Phycoerythrins *Phycoerythrobilin*. Neben diesen können die Phycobiliproteine weitere Chromophortypen enthalten. Das Protein besteht aus zwei Untereinheiten, einer "leichten" ( $\alpha$ ) und einer "schweren" ( $\beta$ ) Proteinkette. Jede Untereinheit kann 1-4 Chromophore tragen, so daß Phycocyanine und Phycoerythrine mit 2, 3, 5 oder 6 gleichen oder verschiedenen Chromophoren vorkommen (Richter 1988). Hieraus resultieren unterschiedliche spektrale Eigenschaften.

Die Chromophore Phycocyanobilin und Phycoerythrobilin stellen Isomere dar, die sich nur in der Anordnung einer Doppelbindung unterscheiden. Die in Bild 3.20 dargestellte zyklische Form ist nur ein möglicher Zustand: die Form unterliegt Veränderungen, zum Beispiel einer Streckung in die lineare Form aufgrund unterschiedlicher Faltungen des gebundenen Proteins. Nach Scheer und Kufer (1977) nimmt die Absorption im Sichtbaren relativ zur Absorption im nahen UV zu, je langgestreckter die Chromophore sind, außerdem ändert sich die Breite der Absorptionslinien. Vor allem bei der Trennung der Chromophore vom Protein (Denaturierung) ändert sich die geometrische Konfiguration. Wie die Beispiele von Tabelle 3.5 zeigen, nimmt dabei die Quantenausbeute der Absorption im Sichtbaren relativ zu der im UV deutlich ab. Durch die Bindung des Chromophors an ein Protein erhöht sich also für die Algenzelle der Wirkungsgrad, wobei Steigerungen um den Faktor 5 und darüber erzielt werden.

Tabelle 3.6 gibt einen Überblick über die Lage der Absorptionsmaxima der Phycobiliproteine aus verschiedenen Algenspezies. Die Phycoerythrine lassen sich danach entsprechend der Lage des Absorptionsmaximums im Sichtbaren ( $544 \pm 1$  nm,  $554 \pm 2$  nm, 563-568 nm) in 3 Gruppen einteilen. Für jede dieser Gruppen ist in Bild 3.21 ein repräsentatives Absorptionsspektrum dargestellt. Auch die Phycocyanine haben im Sichtbaren drei charakteristische Absorptionsmaxima ( $584 \pm 1$  nm, 615-625 nm, 643-645 nm), ihr Absorptionsspektrum weist häufig zwei deutlich ausgeprägte Maxima auf. Bild 3.21 zeigt zwei typische Spektren.

Phycobiliprotein extrahiert aus	$A_{\text{VIS}}/A_{\text{NUV}}$		$2\Gamma$ (cm <sup>-1</sup> )	
	mit Protein	denaturiert	mit Protein	denaturiert
Phycoerythrin <i>Rhodomonas lens</i>	3.6	1.3	2150	2590
Phycoerythrin <i>Phormidium persicinum</i>	2.4	1.4	1930	2460
Phycocyanin <i>Plectonema calothricoides</i>	2.2	0.4	2000	2330

**Tabelle 3.5: Beispiele für die Unterschiede im Absorptionsspektrum verschiedener Phycobiliproteine.** Aus MacColl et al. (1983).  $A_{\text{VIS}}/A_{\text{NUV}}$  = Verhältnis der Amplituden im Sichtbaren und nahen UV (siehe Gleichung 3.4b),  $2\Gamma$  = Linienbreite bei halber Höhe.



**Abb. 3.21: Typische Beispiele für die Absorption der Phycobiliproteine.** In der Legende ist angegeben, aus welcher Algenspezies das Pigment extrahiert wurde.

Tabelle 3.6 zeigt weiterhin, daß die Lage der Absorptionsmaxima sogar innerhalb einer Algenspezies unterschiedlich sein kann. Bei solchen Arten ist eine Differenzierung in mehrere Formen erforderlich, die sich im vorherrschenden Typ des Phycobiliproteins unterscheiden. Ein Beispiel ist *Synechococcus*, wofür in Tabelle 3.6 zwei optisch unterschiedliche Formen aufgeführt sind. Darüberhinaus kommen bei *Synechococcus* neben Formen, bei denen Phycoerythrin dominiert, auch Formen vor, die hauptsächlich Phycocyanin enthalten (Kenter 1991).

Algenspezies	PHYCOERYTHRIN		Literaturquelle
<i>Cryptomonas ovata</i> var. <i>palustris</i>		565	Allen et al. (1959)
<i>C. ovata</i> var. <i>palustris</i>	285	568	Haxo und Fork (1959)
<i>Phormidium persicinum</i>	(542)	563	MacColl et al. (1983)
<i>Cryptomonas atrorosea</i>	542	(560-570)	O'hEocha et al. (1964)
<i>Plagioselmis prolunga</i>	544	(560-570)	O'hEocha et al. (1964)
<i>Rhodomonas lens</i>	544	(560)	MacColl et al. (1983)
<i>Rhodomonas lens</i>	275 390 545		Haxo und Fork (1959)
<i>Rhodomonas sp.</i>	545		O'hEocha und Raftery (1959)
<i>Cryptomonas sp.</i>	545		O'hEocha und Raftery (1959)
<i>Cryptomonas suberosa</i>	543		O'hEocha et al. (1964)
<i>Synechococcus sp.</i> Typ DC-2, WH 7803	500 545		Alberte et al. (1984)
<i>Synechococcus sp.</i> Typ 1600, WH 8018		551	Alberte et al. (1984)
<i>Hemiselmis rufescens</i>	275 310	556	O'hEocha und Raftery (1959)
<i>Cryptochrysis sp.</i>		554	O'hEocha und Raftery (1959)
<i>Hemiselmis cyclopaea</i>		554	O'hEocha et al. (1964)
<i>Chroomonas diplococcus</i>		553	O'hEocha et al. (1964)
	PHYCOCYANIN		
<i>Chroomonas sp.</i>	585	(620) 650	O'hEocha et al. (1964)
<i>Hemiselmis virescens</i>	580	(620-625) 645	Allen et al. (1959)
<i>Hemiselmis virescens</i>	270 350 583	(620-625) 643	O'hEocha et al. (1964)
<i>Hemiselmis virescens</i> (?)	275 340 588	615	O'hEocha und Raftery (1959)
<i>Hemiselmis virescens</i> (?)	275 330 585	615	O'hEocha et al. (1964)
<i>Cryptomonas cyanomagna</i>	330 583	625-630	O'hEocha et al. (1964)
<i>Cyanidium caldarium</i>		615	Allen (1959)

**Tabelle 3.6: Absorptionsmaxima der Phycobiliproteine, extrahiert aus unterschiedlichen Algenspezies.** Wellenlänge in nm. In Klammern: Schulter im Spektrum.

Da sich die verschiedenen Typen der Phycobiliproteine in der Position der Absorptionsmaxima unterscheiden, hat es sich eingebürgert, sie danach zu klassifizieren. Beispielsweise bezeichnet "Phycoerythrin 566" ein Phycobiliprotein, dessen Absorptionsmaximum in Harnstoff bei 566 nm liegt. Die Chromophore der  $\alpha$ -Untereinheit dieses Pigments sind Cryptobilin 596, die  $\beta$ -Untereinheit trägt zwei verschiedene Chromophortypen, Phycoerythrobilin und Bilin 584 (MacColl et al. 1992). Wie dieses Beispiel zeigt, werden häufig auch die Chromophore durch ihre Absorptionsmaxima charakterisiert.

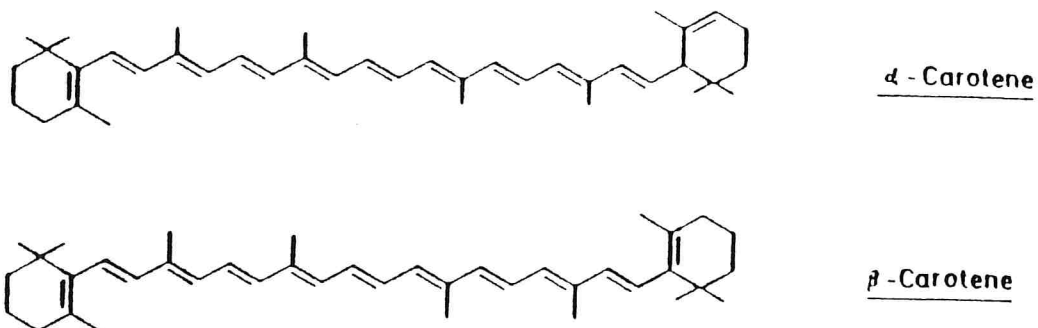
**Fluoreszenz.** Die Phycobiliproteine haben charakteristische Fluoreszenzspektren, daher lassen sich durch aktive Fernerkundungsverfahren ihre Konzentrationen im Wasser recht genau feststellen (Exton et al. 1983, Hoge und Swift 1983). Für passive Verfahren ist vermutlich die Quantenausbeute der sonnenlichtangeregten Fluoreszenz zu gering. Über die Lage der Emissionsmaxima informiert Tabelle 3.7.

Phycoerythrin 545	580-586 nm	Phycocyanin 612	634-641 nm
Phycoerythrin 555	574-580 nm	Phycocyanin 630	648-657 nm
Phycoerythrin 566	617 nm	Phycocyanin 645	655-662 nm

**Tabelle 3.7: Fluoreszenz der Phycobiliproteine.** Angegeben ist das Emissionsmaximum für die drei Phycoerythrin- und die drei Phycocyanintypen, die sich aus Tabelle 3.6 herauskristallisieren. Für die Zusammenstellung wurde die Literatur von Tabelle 3.6 und das Buch von Rowan (1989) verwendet.

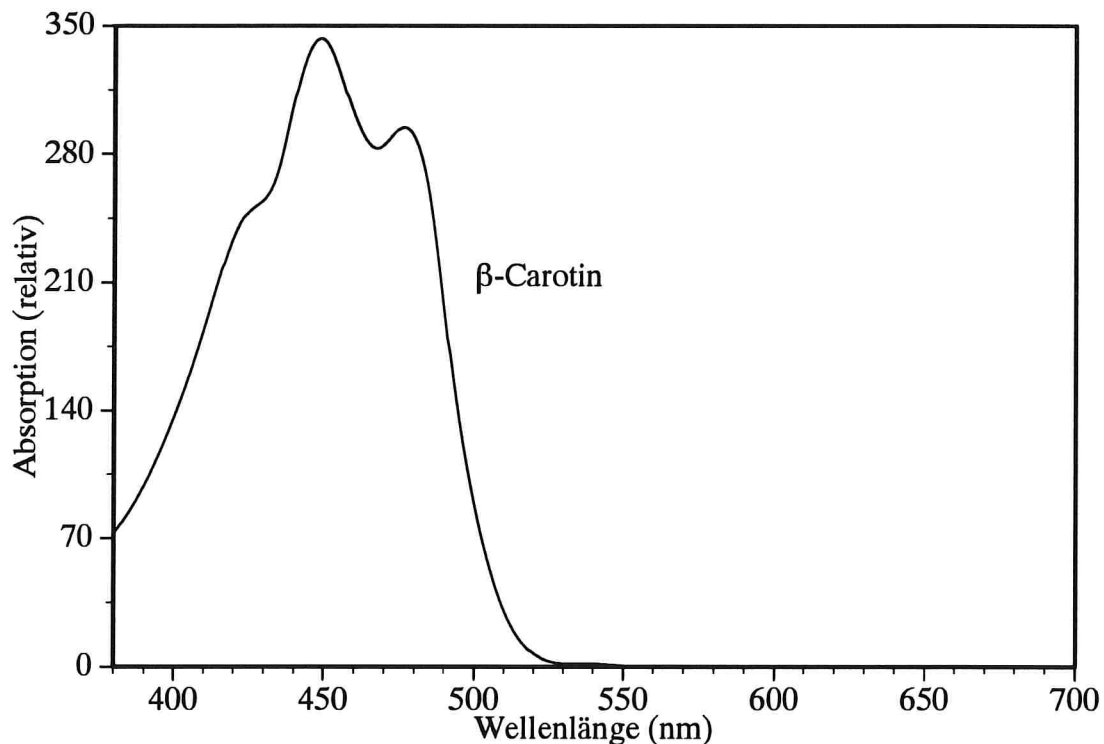
### 3.4.5 Carotine

In allen Phytoplanktonarten kommt  $\beta$ -Carotin als ein wichtiges Pigment vor, bei manchen Algen treten darüber hinaus in geringerer Menge  $\alpha$ -,  $\gamma$ - oder  $\epsilon$ -Carotin auf. In Bild 3.22 sind die Strukturformeln von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin dargestellt.



**Abb. 3.22: Chemische Struktur von  $\alpha$ -Carotin und  $\beta$ -Carotin.** Aus Lichtenthaler (1987).

Carotine sind Kohlenwasserstoffketten aus Isopreneinheiten mit neun oder mehr konjugierten Doppelbindungen in verschiedenen Positionen. Die 3 nm langen Kettenmoleküle sind fettlöslich. Die Carotine dienen in der Zelle hauptsächlich als "Sonnenenschutzmittel": sie leiten überschüssige Energie vom angeregten Chlorophyll ab, welches sonst vom Sauerstoff oxidiert würde. Darüber hinaus haben die Carotine eine Funktion als lichtsammelnde Pigmente, doch beträgt die Effizienz bei der Energieübertragung nur 30 bis 40 Prozent (Lawlor 1990).



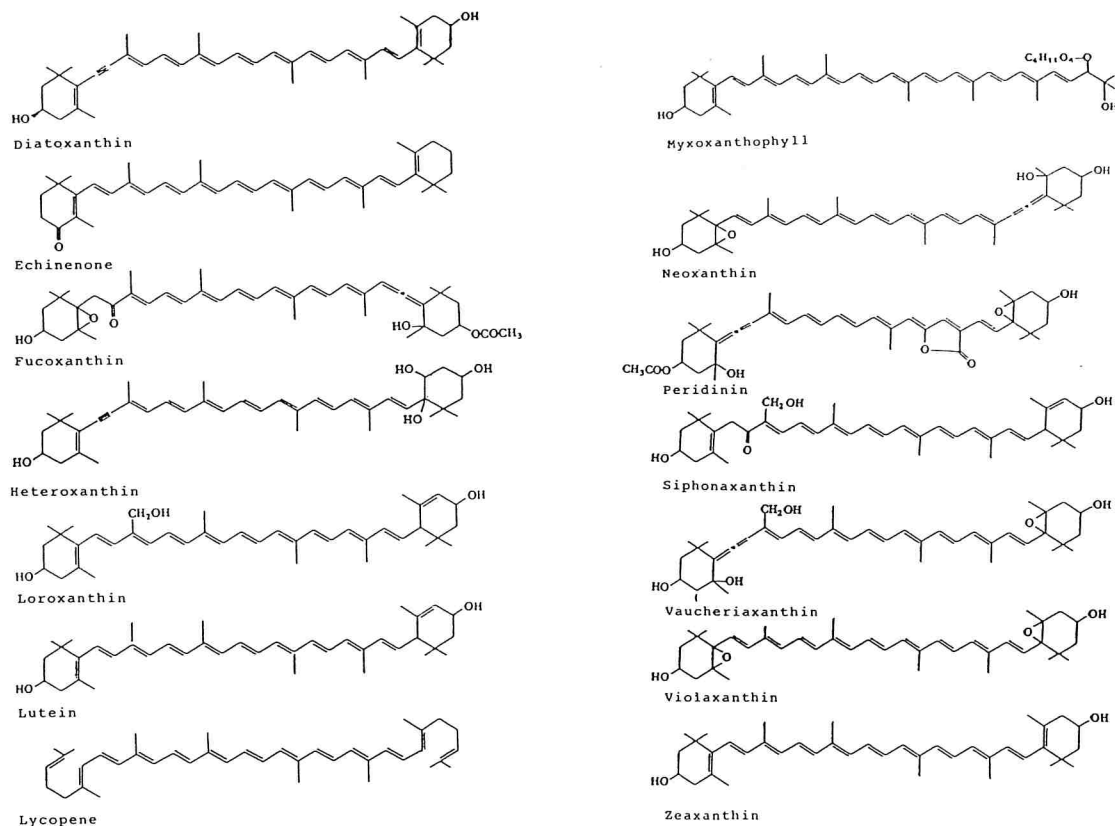
**Abb. 3.23: Absorptionsspektrum von  $\beta$ -Carotin. Lösungsmittel: Diethyl-Ether.** Aus Lichtenthaler (1987).

Die Carotine weisen im Bereich 400-500 nm drei Absorptionsmaxima auf. Für Diethyl-Ether als Lösungsmittel ist das Absorptionsspektrum von  $\beta$ -Carotin in Bild 3.23 dargestellt. Die Wellenlänge des mittleren Maximums ist für 8 verschiedene Lösungsmittel in Tabelle 3.8 angegeben. Löst man die Carotine in Aceton, Diethyl-Ether, Hexan oder Petroleum, so liegen die Maxima für  $\alpha$ -Carotin bei 442-445 nm, für  $\beta$ -Carotin bei 447-450 nm. Verwendet man jedoch Carbon-Bisulfid als Lösungsmittel, so verschieben sich die Maxima um etwa 40 nm zum Roten hin. Die Absorption der Carotine ist also stark lösungsmittelabhängig.

### 3.4.6 Xanthophylle

Die Xanthophylle sind chemisch mit den Carotinen verwandt, man faßt die beiden Pigmentklassen unter dem Begriff *Carotinoide* zusammen. Xanthophylle enthalten Sauerstoff. Sie unterscheiden sich in der Position des Sauerstoffs in der endständigen Ringstruktur. Bild 3.24 zeigt die chemische Struktur einiger ausgewählter Xanthophylle, welche im Phytoplankton vorkommen.

Xanthophylle haben eine ähnliche Funktion wie die Carotine, also Ableitung überschüssiger Energie und Absorption von Licht für die Photosynthese. Darüberhinaus spielen manche Xanthophylle eine wichtige Rolle bei chemischen Reaktionen in den Chloroplasten, beispielsweise regulieren Violaxanthin und Zeaxanthin die Menge an NADPH und den Redoxzustand der Chloroplasten (Violaxanthinzyklus, Krinsky 1978). In Bild 3.25 sind die Absorptionsspektren einiger Xanthophylle dargestellt, Tabelle 3.8 gibt einen Überblick über die Lage der Absorptionsmaxima der wichtigsten Xanthophylle in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Die Lösungsmittelabhängigkeit ist stark ausgeprägt, daher ist es schwierig, anhand der Absorptionsspektren lebender Algenkulturen die vorkommenden Xanthophylle zu identifizieren.

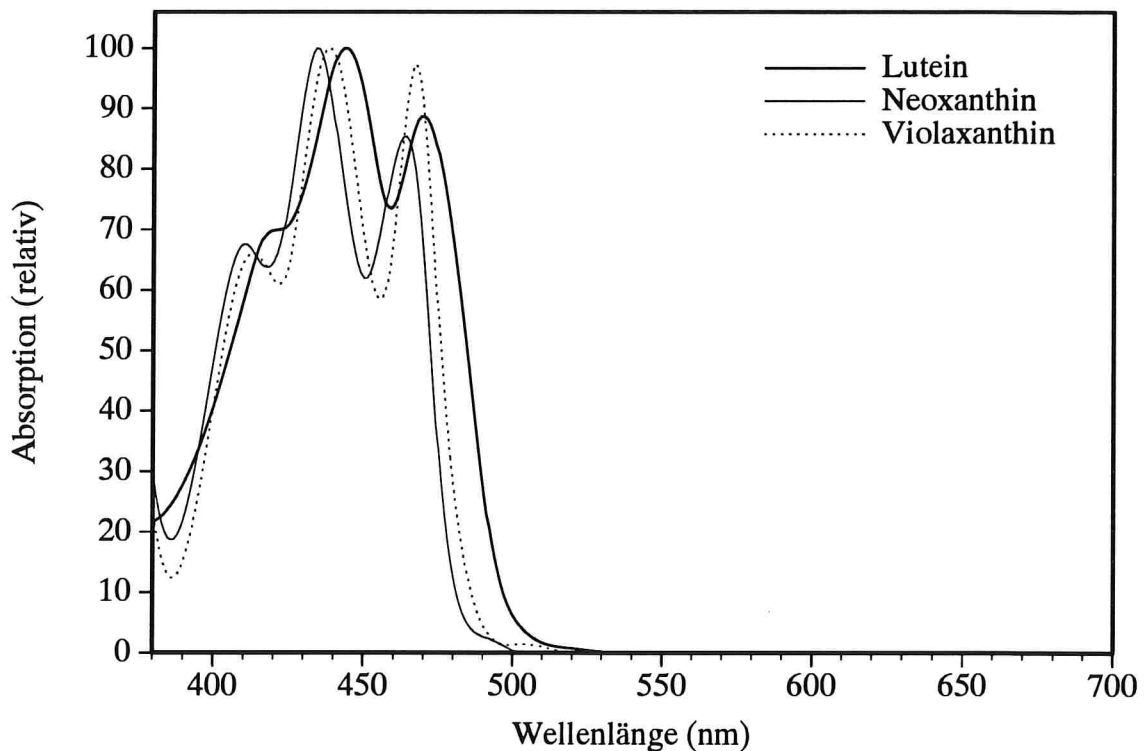


**Abb. 3.24: Chemische Struktur von 14 ausgewählten Xanthophyllen. Aus Rowan (1989).**

	Aceton	Benzol	Carbon Bisulfid	Chloro- form	Diethyl Ether	Ethanol	Hexan	Petro- leum
$\alpha$ -Carotin	442-425	456	475-484	455-457	443-445	442-446	442-445	443-448
$\beta$ -Carotin	420-432	462-464	475-485	460-465	447-450	447-451	447-451	448-451
Alloxanthin	453	464		460-461	451	450-454	451	450
Antherax.			476-478	456		444-447	443-445	443-445
Crocoxanthin		458		454	445	443-447	445	
$\beta$ -Cryptox.	450-453	463	483	459-464	446-447	449-452	446-452	446-449
Diadinox.	448-449		474	455	448	445-448	445-448	444-445
Diatoxantin	448-454	463		458		449-453	447-450	448-451
Dinoxanthin	442		467			439-443	439-442	
Echinenon	459-460	470	488-494	471	455	453-461	459	455-458
Fucoxanthin	444-449	460-461	478	478	444-446	447-451	449-450	446-449
Heteroxanthin				448	442-445	442-448		
Isozeaxanthin			479				450-451	446-451
Loroxanthin	446			455	442	446		
Lutein	445	458	472-475	454-458	443-448	445-446	443-445	443-445
Monadox.		456			446	447-448	445	
Myxoxantho.	475-478	488		485-488		471-474		
Neoxanthin	436-445	445-453	463-466	445-449	437-444	436-438	435-439	435-442
Peridinin	465-471	465-467	480	470	453-454	472-475	454-457	
Siphonax.				466	441	448-452		446-450
Siphonein				463-471	448	448-467		450-457
Vaucheriax.	441			451		440-444		
Violaxanthin	440-442	451-454	468-470	449-452	441	439-441	439-443	438-443
Zeaxanthin	449-452	463	481-483	458-461	447-450	449-454	447-450	446-449

**Tabelle 3.8: Lage der Absorptionsmaxima ausgewählter Carotine und Xanthophylle in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.** Die Carotenoide haben im Blauen drei Absorptionsmaxima, angegeben ist jeweils das mittlere (es hat die größte Amplitude). Wellenlänge in nm. Nach Rowan (1989).





**Abb. 3.25: Absorptionsspektren von drei ausgewählten Xanthophyllen. Lösungsmittel: Diethyl-Ether. Aus Lichtenthaler (1987).**

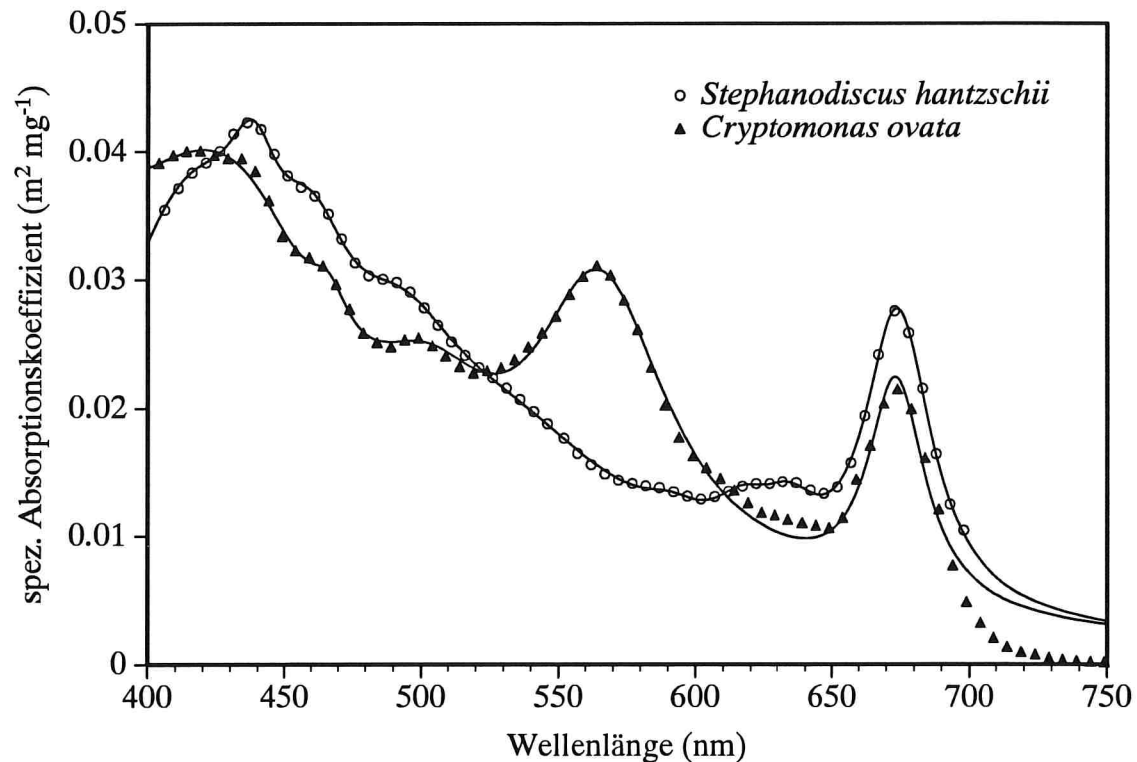
## 3.5 Phytoplankton

### 3.5.1 Absorption

Die Absorptionsspektren des Phytoplanktons sind immer von der Chlorophyll-a-Absorption geprägt, da Chlorophyll a unverzichtbar bei der Photosynthese ist und bei allen Arten vorkommt. Über die Pigmente, die darüberhinaus auftreten, lassen sich die Algen klassifizieren, siehe Tabelle 3.2. Allerdings kann die Konzentration selbst innerhalb einer Art großen Schwankungen unterworfen sein, außerdem sind die Absorptionsspektren vieler Pigmente sehr ähnlich. Daher ist es nicht möglich, die Klassen von Tabelle 3.2 rein optisch zu unterscheiden.

Die Identifikation einzelner Pigmente anhand des Absorptionsspektrums einer Algenkultur wird auch dadurch erschwert, daß die Wellenlänge der Absorptionsmaxima von der chemischen Umgebung abhängt, was besonders bei der Extraktion zu einer ausgeprägten Wellenlängenverschiebung führen kann (bis zu 40 nm), doch auch *in vivo* kann für dasselbe Pigment die Position des Absorptionsmaximums unterschiedlich sein (bis etwa 5 nm). Auch der spezifische Absorptionskoeffizient hängt von der chemischen Umgebung ab (bei der Extraktion bis zum Faktor 5 oder höher, vgl. Tabelle 3.5; *in vivo* sind die Unterschiede schwer zu quantifizieren, sie liegen schätzungsweise unter 50%).

Als Beispiel für *in-vivo*-Absorptionsspektren von Phytoplankton sind in Bild 3.26 die Spektren für 2 Arten gezeigt, die im Bodensee häufig vorkommen: *Stephanodiscus hantzschii* (Klasse *Bacillariophyceae* = Diatomeen) und *Cryptomonas ovata* (Klasse *Cryptophyceae*). Die Algenkulturen wurden am Limnologischen Institut der Universität Konstanz gezüchtet, die Absorptionsmessungen wurden mit einer Ulbrichtkugel durchgeführt (G. Hartmann, Institut für Physische Geographie, Universität Freiburg), die Chlorophyllbestimmung erfolgte photometrisch entsprechend dem in Abschnitt 5.1.3 erläuterten Verfahren (G. Hartmann).



**Abb. 3.26:** *In-vivo*-Absorptionsspektren von zwei Phytoplanktonarten, die im Bodensee häufig auftreten.

Nach der Theorie (Gleichungen 3.4b, 3.5;  $\omega=2\pi c\nu$ ) läßt sich das Absorptionsspektrum durch folgende Gleichung annähern:

$$a(\nu) = \nu \sum_i \frac{A_i \Gamma_i}{(\nu_i - \nu)^2 + \Gamma_i^2}, \quad (3.31)$$

wobei die Umrechnung der Wellenzahlen in Wellenlängen über  $\lambda = 1/\nu$  geschieht. Die durchgezogenen Linien in Bild 3.26 stellen die Fitkurven dar; offenbar gelingt die Anpassung sehr gut. In Tabelle 3.9 sind die Fitparameter aufgelistet.

Die Maxima bei 439 nm und 674 nm lassen sich Chlorophyll a zuordnen, das Nebenmaximum bei 630 nm wohl ebenfalls, vergleiche Bild 3.18. *Cryptomonas ovata* enthält

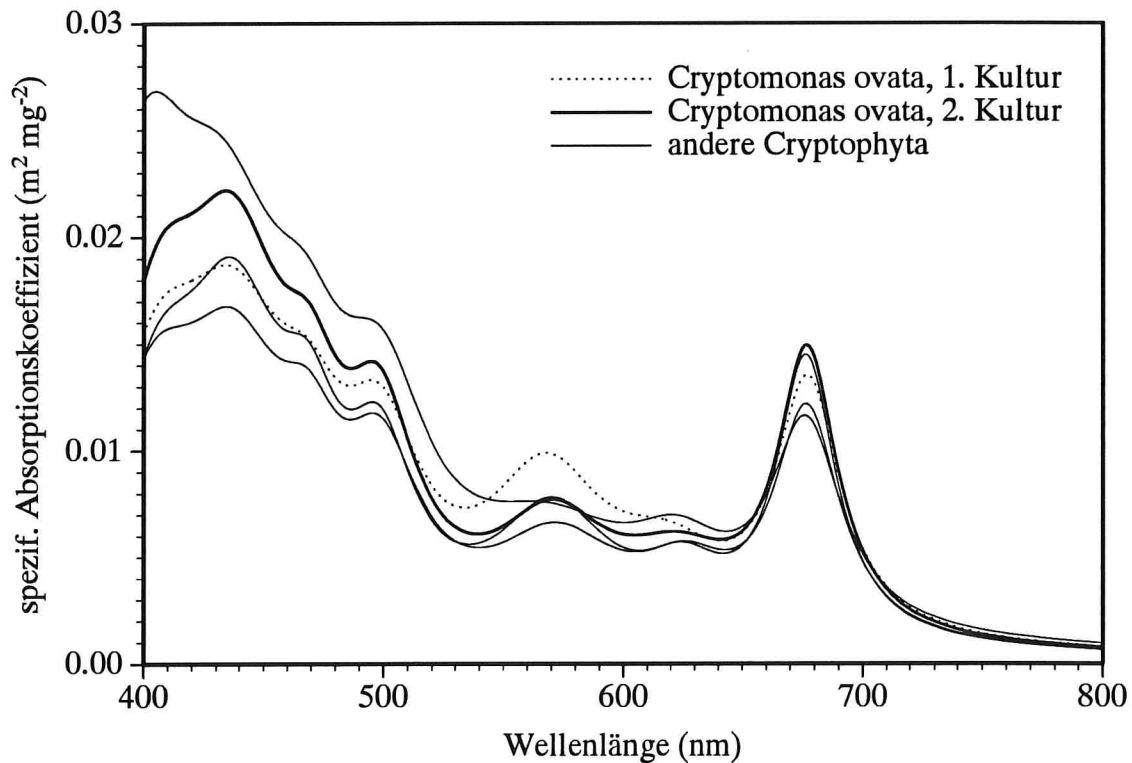
<i>Stephanodiscus hantzschii</i>									
$\lambda_i$ (nm)	416.7	438.4	460.9	494.3	536.6	591.5	617.2	634.6	674.2
$\Gamma_i$ (cm <sup>-1</sup> )	2557	578	871	1099	2080	401	371	336	326
$2\Gamma_i$ (nm)	89.8	22.2	37.1	53.9	121	28.1	28.3	27.1	29.6
$A_i$ (m <sup>-1</sup> )	0.0119	0.0007	0.0015	0.0017	0.0045	0.0001	0.0003	0.0003	0.0017
<i>Cryptomonas ovata</i>									
$\lambda_i$ (nm)	370.0	418.5	439.9	466.4	503.6	566.5	629.4	673.5	
$\Gamma_i$ (cm <sup>-1</sup> )	3373	2381	1802	426	1208	968	897	278	
$2\Gamma_i$ (nm)	93.8	84.2	70.2	18.5	61.5	62.3	71.3	25.3	
$A_i$ (m <sup>-1</sup> )	0.0849	0.0383	0.0265	0.0019	0.0155	0.0322	0.0011	0.0082	

**Tabelle 3.9: Parameter der Fitkurven von Bild 3.26.**  $\lambda_i$  = Absorptionsmaxima,  $2\Gamma_i$  = Linienbreite bei halber Höhe,  $A_i$  = Amplituden.

in hoher Konzentration Phycoerythrin. Dieses Pigment verursacht das ausgeprägte Maximum bei 566.5 nm. Das Maximum beider Arten bei 418 nm läßt sich nach Tabelle 3.3 mit einiger Sicherheit Phäophytin a zuordnen. An Carotinoiden enthält *Stephanodiscus hantzschii* nach Tabelle 3.2 hauptsächlich  $\beta$ -Carotin, Diadinoxanthin und Fucoxanthin, *Cryptomonas ovata* hingegen  $\alpha$ -Carotin und Alloxanthin. Diese bilden wohl die Peaks bei 461 und 494 nm bzw. bei 466 und 504 nm. Absorptionsspektren von Phytoplankton haben im Bereich 455 bis 505 nm immer mindestens ein Maximum, wobei die Position von der Spezies abhängt. Da sich einzelne Arten vor allem in der Zusammensetzung an Carotinoiden unterscheiden, bestimmt wohl im wesentlichen diese Pigmentklasse die Absorption im Bereich 455 bis 505 nm. Dies bestätigen auch Bild 3.25 und Tabelle 3.8.

Die Konzentrationen der Pigmente können innerhalb einer Art sehr stark schwanken. Daher unterscheiden sich Absorptionsmessungen für dieselbe Art oft sehr deutlich. Für *Cryptomonas ovata* zum Beispiel wurden in der Literatur drei Spektren der optischen Dichte gefunden (Allen et al. 1959, Haxo und Fork 1959, Farmer et al. 1983). Es lassen sich daraus zwar nicht die spezifischen Absorptionskoeffizienten ableiten, da in den Artikeln die Chlorophyllkonzentration nicht angegeben ist. Man kann aber den Spektralverlauf der drei Spektren und den der Messung von Bild 3.26 zumindest qualitativ vergleichen. Man stellt große Unterschiede in der Amplitude der einzelnen Maxima fest, und auch Abweichungen in der Position.

Bild 3.27 zeigt von *Cryptomonas ovata* neben dem bereits in Bild 3.26 dargestellten Spektrum (dicke Linie) eine weitere Messung an einer Kultur, die unter etwas anderen Bedingungen gezüchtet wurde (gepunktete Linie). Offensichtlich sind die Unterschiede zwischen den beiden Messungen genauso groß wie die Unterschiede zu anderen Vertretern der Klasse *Cryptophyceae* (dargestellt sind die Spektren von *Cryptomonas rostratiformis*, *Cryptomonas marssonii* und *Rhodomonas minuta*). Aus Spektralmessungen lassen sich also einzelne Spezies innerhalb dieser Klasse nicht unterschei-



**Abb. 3.27: Absorptionsspektren von vier Cryptophyta-Spezies, die im Bodensee häufig vorkommen.** Fitkurven zu unveröffentlichten Messungen von G. Hartmann 1993 (mit freundlicher Genehmigung).

den. Für die Modellierung von Reflexionsspektren wurde das Absorptionsspektrum der 2. Kultur von *Cryptomonas ovata* (dicke Linie in Bild 3.27) als repräsentatives Spektrum für alle Spezies der Klasse *Cryptophyceae* ausgewählt. Die Auswahl für andere Klassen wird in Abschnitt 4.2.3 diskutiert.

Für die vorliegende Arbeit wurden viele publizierte Absorptionsspektren gesammelt, um eine Datenbank aufzubauen. Dabei stellte sich heraus, daß bei der Messung in der Regel wenig Sorgfalt bei der Vermeidung von Lichtverlusten durch Streuung geübt wird. Diese Meßfehler wirken sich bei kleinen Algenzellen stärker aus als bei großen, da hier die Wellenlängenabhängigkeit der Streuung stärker ausgeprägt ist.\* Versuche, offensichtlich fehlerbehaftete Absorptionsspektren durch Gleichung (3.31) zu fitten, gelingen meist nicht. Das heißt, die Qualität des Fits gibt einen – zumindest groben – Hinweis auf die Zuverlässigkeit eines gemessenen Absorptionsspektrums.\*\*

\*Für eine Fehlerabschätzung ist die Meßanordnung häufig zu ungenau erklärt, besonders in älteren Publikationen oder in Artikeln biologisch orientierter Zeitschriften. Wie deutlich die Meßanordnung die Spektren beeinflusst, demonstrieren die Beispiele bei Farmer et al. (1983).

\*\*Bei der Übernahme von Absorptionsspektren aus der Literatur ist generell Vorsicht geboten: häufig ist die Einheit falsch angegeben ("Absorption (%)"); manchmal ist unklar, ob die Ordinate linear oder logarithmisch skaliert ist. Spezifische Absorptionskoeffizienten lassen sich oft nicht ableiten.

### 3.5.2 Streuung

Die Lichtstreuung am Phytoplankton wurde bereits ausführlich in Abschnitt 3.2.2 diskutiert. Im wesentlichen entscheiden Größe und Brechungsindex über Streuamplitude und Spektralverlauf, im Bereich von Absorptionsmaxima ist der Kurvenverlauf etwas strukturiert: auf der langwelligen Seite eines Absorptionsmaximums hat der Streukoeffizient ein Minimum, auf der kurzwelligen Seite ein Maximum, vergleiche Bild 3.11.

Nach Abbildung 3.3 ist bei kleinen Arten  $Q_c \sim \rho \sim \lambda^{-1}$ , bei größeren Arten nähert sich  $Q_c$  mit zunehmender Absorption (zunehmendem  $n'$ ) dem Wert 2. Da die Attenuation hauptsächlich von der Streuung verursacht ist, gilt daher die Faustregel: Die Streuung kleiner Arten (Durchmesser kleiner als  $5 \mu\text{m}$ ) ist proportional zu  $\lambda^{-1}$ , die Streuung großer Arten ist wellenlängenunabhängig. Diese Grobabschätzung ist hilfreich, wenn keine Messungen zur Streuung verfügbar sind und ihre Modellierung wegen fehlender Daten (spezifischer Absorptionskoeffizient der Algenzellen, Brechungsindex) nicht möglich ist.

## 4. Modell der Reflexion

### 4.1 Zusammenhang der Reflexion mit Absorption und Streuung

Die Reflexion  $R$  wurde in Abschnitt 2.3.1 als das Verhältnis von aufwärtsgerichteter zu abwärtsgerichteter Bestrahlungsstärke unterhalb der Wasseroberfläche definiert:  $R = E_u/E_d$ . Wieviel Licht im Wasserkörper reflektiert wird, hängt von dessen Absorptions- und Streueigenschaften ab. Auch der Sonnenstand und der Beobachtungswinkel beeinflussen die Intensität der detektierten Strahlung, denn die Lichtstreuung zeigt eine große Winkelabhängigkeit. Um die Reflexion exakt zu berechnen, muß man die *Strahlungstransfergleichung* lösen. Eine vollständige Lösung ist nicht möglich, da die Randbedingungen – Intensitätsverteilung der einfallenden Strahlung für alle Zenit- und Azimutwinkel, räumliche Verteilung und optische Charakteristik aller streuenden und absorbierenden Partikel im Wasser – nur näherungsweise bekannt sind.

Gordon et al. (1975) lösten die Strahlungstransfergleichung durch ein statistisches Verfahren, die Monte-Carlo-Methode. Als Ergebnis erhielten sie für die Reflexion eine Potenzreihe des Ausdrucks  $b_b/(a+b_b)$ . In der Praxis kann man sich auf den linearen Term beschränken. Damit lautet der Zusammenhang zwischen Reflexion und Absorption und Streuung:

$$R(\lambda) = \gamma \frac{b_b(\lambda)}{a(\lambda) + b_b(\lambda)} \quad (4.1)$$

Die Konstante  $\gamma$  hängt von der räumlichen Verteilung der einfallenden Strahlung ab, das heißt vom Sonnenstand und von der Bewölkung. Steht die Sonne bei klarem Himmel im Zenit, so ist  $\gamma=0.32$ , bei gleichmäßig bedecktem Himmel ist  $\gamma=0.37$ . Prieur und Morel (1975) und Prieur (1976) kommen mit einem anderen Näherungsverfahren (die Strahlungstransfergleichung wird sukzessive für die aufeinanderfolgenden Ordnungen der Streuung gelöst) zu der Gleichung  $R = 0.33(1+\Delta)b_b/a$ , wobei der Korrekturfaktor  $\Delta$  von der Strahlungsverteilung und der Volumenstreuungsfunktion abhängt. Für kleines  $\Delta$  entspricht Prieurs Gleichung in der Praxis der Gleichung (4.1) mit  $\gamma=0.33$ , da in der Regel  $b_b \ll a$  gilt. In den ursprünglichen Arbeiten wurde angegeben, daß selbst in Extremfällen  $\Delta < 5\%$  ist; inzwischen wurde gezeigt, daß zumindest für hypothetische Situationen (Sonne vor schwarzem Himmel) die Abweichungen wesentlich größer sein können (zwischen 25% und 55%: Kirk 1984, Gordon 1989), und zwar vor allem, wenn Einfachstreuung dominiert (Morel und Gentili 1991). Die Abweichungen sind wellenlängenabhängig. Da sie sich bisher nicht quantitativ beschreiben lassen, wird im vorliegenden Modell Gleichung (4.1) mit konstantem  $\gamma=0.33$  verwendet.

Die Spektren  $a(\lambda)$  und  $b_b(\lambda)$  stellen den Spektralverlauf der Absorption und des Rückstreuoeffizienten des Wasserkörpers dar. Sie sind in Abschnitt 3.2.1 definiert.  $a$  und  $b_b$  setzen sich aus den Beiträgen des Wassers und seiner Inhaltsstoffe zusammen:

$$a(\lambda) = a_w(\lambda) + \sum_i C_i a_i^*(\lambda) \quad (4.2)$$

$$b_b(\lambda) = b_{b,w}(\lambda) + \sum_i C_i b_{b,i}^*(\lambda). \quad (4.3)$$

$a_w$ ,  $b_{b,w}$  bezeichnen Absorption und Rückstreuung des Wassers ( $m^{-1}$ ),  $C_i$  die Konzentration des Inhaltsstoffes  $i$  ( $mg\ m^{-3}$ ),  $a_i^*$  und  $b_{b,i}^*$  die *spezifischen* Spektren von Inhaltsstoff  $i$  ( $m^{-1} (mg\ m^{-3})^{-1} = m^2\ mg^{-1}$ ), das heißt bezogen auf eine Konzentration von 1 mg pro  $m^3$  Wasser.

Kennt man die Spektren der Absorption und Rückstreuung des Wassers und der Inhaltsstoffe, so läßt sich das Reflexionsspektrum in Abhängigkeit von den Konzentrationen  $C_i$  angeben. Die Genauigkeit dieses *Modells der Reflexion* hängt davon ab, wie gut die Spektren  $a_w(\lambda)$ ,  $a_i^*(\lambda)$ ,  $b_{b,w}(\lambda)$ ,  $b_{b,i}^*(\lambda)$  bekannt sind. Diese optischen Eigenschaften des Wassers und der Inhaltsstoffe wurden in Kapitel 3 beschrieben. Vereinfacht läßt sich zusammenfassen, daß über die Absorption einigermaßen verlässliche Messungen existieren, doch zur Streuung gibt es kaum Messungen. Der Spektralverlauf der Streuung läßt sich aber abschätzen, wie in Abschnitt 3.2.2 gezeigt wurde. Wie die geeigneten Eingabespektren für das Modell ausgewählt bzw. berechnet werden, ist im folgenden Abschnitt erläutert.

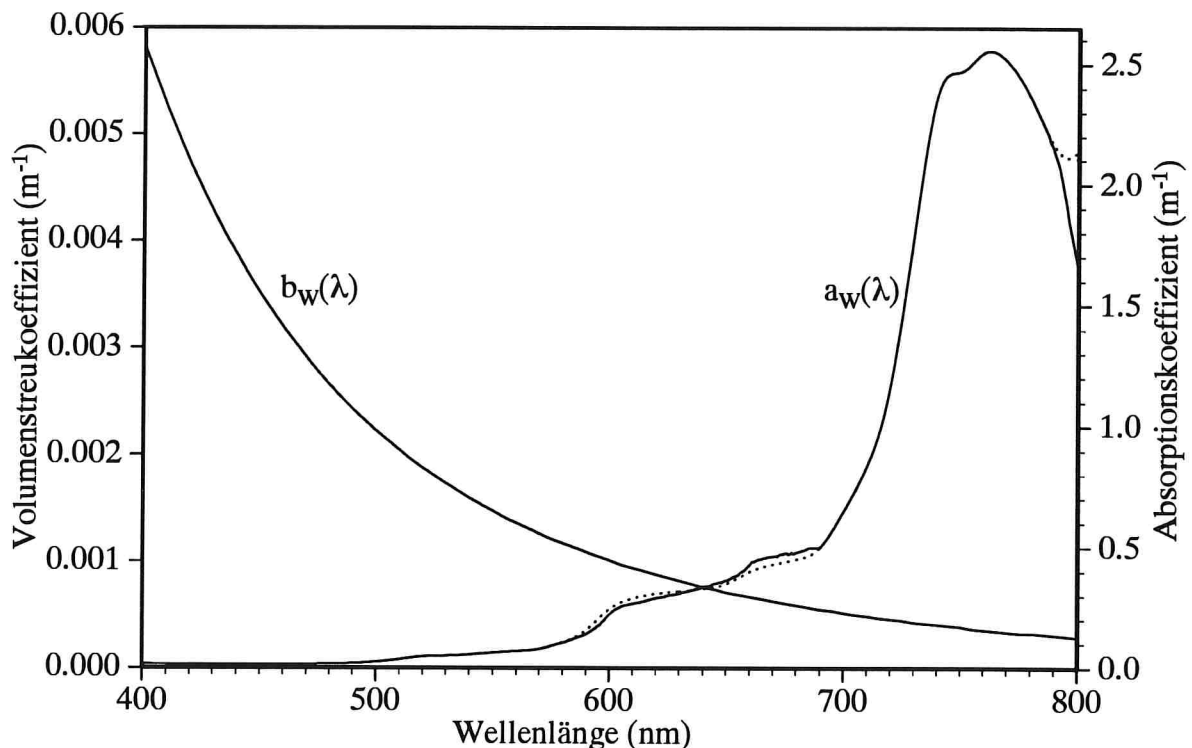
## 4.2 Die Eingabespektren des Modells

### 4.2.1 Wasser

**Absorption.** Wie in Abschnitt 3.3 dargelegt wurde, läßt sich das Absorptionsspektrum von reinem Wasser nur ungenau angeben. Das zuverlässigste Absorptionsspektrum findet man bei Smith und Baker (1981). Durch kritischen Vergleich vieler publizierter Messungen im Labor und in sehr schwebstoffarmen Gewässern sowie aus eigenen Messungen leiten sie ein konsistentes Absorptionsspektrum für den Bereich 400 bis 800 nm ab. Dieses Spektrum wurde zunächst beim Modellieren der Reflexionsspektren vom Bodensee verwendet. Es zeigte sich aber, daß damit systematische Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Reflexionsspektren auftreten. Durch Modifikation der Spektralbereiche 580 bis 689 nm und 790 bis 800 nm konnte dieser systematische Fehler entfernt werden. Die durchgezogene Kurve von Bild 4.1 zeigt dieses modifizierte Absorptionsspektrum, die nicht verwendeten Daten von Smith und Baker sind punktiert dargestellt.

Für die Modifikation des Absorptionsspektrums von Smith und Baker wurde aus gemessenen Reflexionsspektren die Absorption abgeleitet. Nach Gleichung (4.1) läßt sie sich über die Gleichung

$$a(\lambda) = \left( \frac{\gamma}{R(\lambda)} - 1 \right) b_b(\lambda)$$



**Abb. 4.1:** Im Modell verwendete Spektren der Absorption und Streuung von Wasser. Die punktierten Literaturwerte wurden durch eigene Daten ersetzt, siehe Text.

berechnen, falls  $b_b(\lambda)$  bekannt ist. Es wurde angenommen, daß  $b_b(\lambda)$  für  $\lambda > 700$  nm näherungsweise konstant ist. Damit erhält man den Spektralverlauf von  $a(\lambda)$ . Die Skalierung von  $a(\lambda)$  wurde durch Anpassen von  $a(\lambda)$  an das Absorptionsspektrum  $a_w(\lambda)$  von Smith und Baker ermittelt, das heißt durch Minimieren der Summe  $\sum |a(\lambda_i) - a_w(\lambda_i)|^2$ .\* Bei der Summation wurden nur jene Kanäle  $\lambda_i$  verwendet, bei denen die Absorption des Wassers dominiert ( $\lambda > 700$  nm).

Die Berechnung von  $a(\lambda)$  führt das Programm BBA aus. Da sich die gemessenen von den korrekten Reflexionsspektren um einen Skalenfaktor  $s$  und einen Offset  $o$  unterscheiden können, werden bei der Berechnung insgesamt 3 freie Parameter angepaßt ( $b_b$ ,  $s$ ,  $o$ ). Der Skalenfaktor  $s$  beeinflusst das Ergebnis kaum, daher läßt sich  $s$  mit dem Verfahren nicht bestimmen. Der Offset  $o$  wird jedoch zuverlässig ermittelt.

Für eine Reihe von Meßtagen mit deutlich unterschiedlicher Chlorophyllkonzentration wurde auf diese Weise eine größere Anzahl von Absorptionsspektren berechnet. Sie stimmen für  $\lambda > 700$  nm gut überein. Als Ersatz für die Literaturwerte wurde der Mittelwert von 8 Spektren  $a(\lambda)$  vom 28.5.91 genommen, da an diesem Tag die Chlorophyllkonzentration sehr gering war ( $1.3 \mu\text{g/l}$ ). Es wurden jene Spektralbereiche

\*Da dieser Skalenfaktor gleich  $b_b$  ist, erhält man sozusagen nebenbei den Rückstreukoeffizienten. Diese wichtige Größe ist generell nur schwer abschätzbar, da sie empfindlich von der Konzentration und Größenverteilung der suspendierten Teilchen abhängt und im Labor nur selten bestimmt wird.

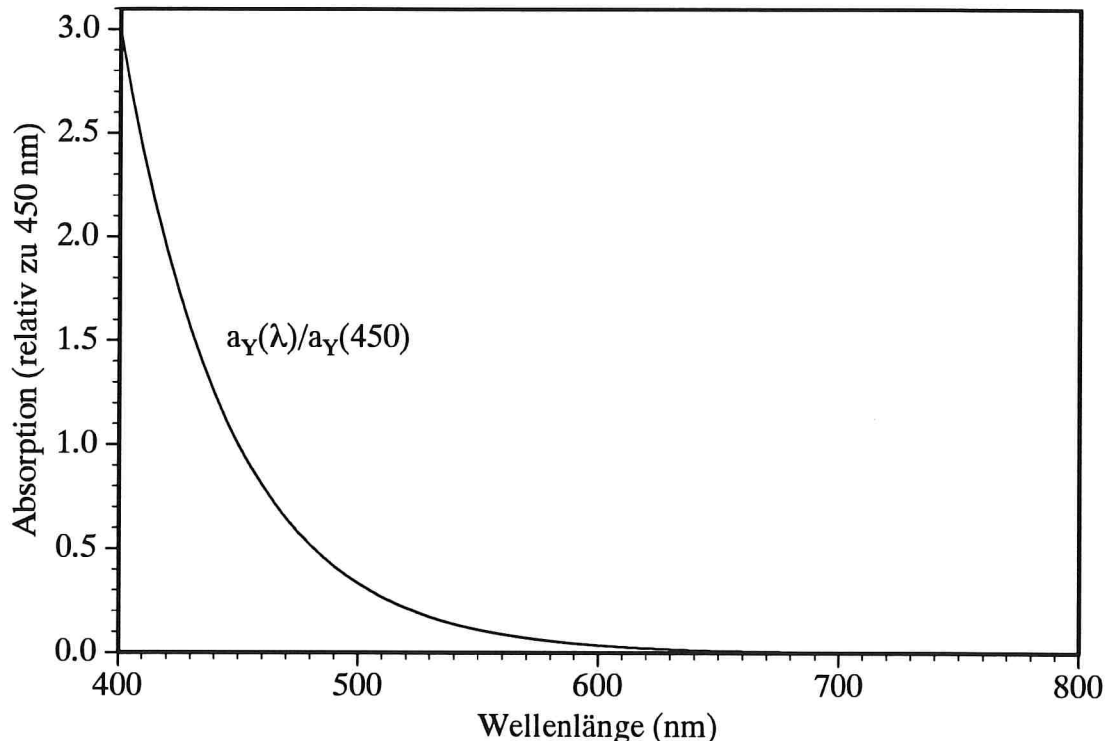


modifiziert, wo ein signifikanter Unterschied bestand. Wie Bild 4.1 zeigt, ist die Modifikation relativ gering, aber sie wirkt sich dennoch deutlich bei der Modellierung der Reflexion aus.

**Streuung.** Im Blauen macht die Rayleighstreuung des Wassers einen großen Teil des in einem Gewässer reflektierten Lichts aus. Sie wird im Modell durch Morels Potenzgesetz (3.28) angenähert. Für die Konstante  $b_W(\lambda_0)$  wird der Wert für reines Wasser verwendet:  $b_W(500) = 0.00222 \text{ m}^{-1}$ . Da die Wassermoleküle sehr viel kleiner als die Lichtwellenlänge sind, ist der rückgestreute Anteil genauso groß wie der Vorwärtsstreuanteil, das heißt  $b_{b,W} = 0.5 b_W$ .

#### 4.2.2 Gelbstoff

Für die Gelbstoffabsorption wird die Exponentialfunktion (3.30) als Näherung verwendet. Den Anstieg der Absorption zum Blauen hin beschreibt die Konstante  $S$ . Am 25.6.91 wurde an der Meßstelle im Überlinger See eine Gelbstoffmessung durchgeführt, siehe Abschnitt 5.4.2. Für die Anwendung des Modells der Reflexion auf die Bodenseemessungen wird der dabei ermittelte Wert  $S = 0.022 \text{ nm}^{-1}$  verwendet. Die Konzentration wird nicht in mg/l umgerechnet, da die Nyquist-Gleichung (3.29) für den Bodensee zu niedrige Werte liefert. Stattdessen wird die Absorption des Gelbstoffs bei  $\lambda_0 = 450 \text{ nm}$  als Maß für die Konzentration verwendet. Bild 4.2 zeigt die Gelbstoffabsorption, die Streuung wird vernachlässigt.



**Abb. 4.2:** Die Absorption von Gelbstoff.

### 4.2.3 Phytoplankton

Das wichtigste Ziel bei der Modellierung der Reflexionsspektren ist die Bestimmung der Konzentration des Phytoplanktons. Dies gelingt umso genauer, je besser seine optischen Eigenschaften bekannt sind. Wie in Abschnitt 3.5 erläutert wurde, ist weder der Spektralverlauf der Absorption noch jener der Streuung innerhalb einer Art konstant, denn Pigmentinventar und Größe von Algenzellen hängen von Wachstumsbedingungen ab.

Um für die Modellierung des Phytoplanktons im Bodensee geeignete Absorptionsspektren auszuwählen, wurde untersucht, welche Arten für den Bodensee typisch sind. Als Grundlage dienten die Zellzahldaten, die in den Abschnitten 5.2.4 und 5.5 vorgestellt werden. Aus ihnen wurden, wie in Abschnitt 5.2.5 erläutert wird, die Biovolumina der einzelnen Arten berechnet. Für die 34 Tage der Jahre 1990 und 1991, an denen außerdem Reflexionsspektren gemessen wurden, ist in Tabelle 4.1 in den Spalten "Dominanz" die Häufigkeitsverteilung angegeben. Die erste Spalte legt dar, an wie vielen Tagen die entsprechende Art volumenmäßig dominierte, die Spalten 2 und 3 geben an, wie oft die Art als zweit- und dritthäufigste festgestellt wurde.

Die häufigste Phytoplanktonspezies im Bodensee ist *Cryptomonas ovata*, aber auch andere *Cryptophyceae*-Arten sind recht häufig. Wie aus der Tabelle hervorgeht, konnten für alle wichtigen Vertreter dieser Klasse Absorptionmessungen durchgeführt bzw. ein Spektrum aus der Literatur entnommen werden. Die gemessenen Spektren wurden bereits in Bild 3.27 dargestellt. Wie im dazugehörigen Text (Abschnitt 3.5.1) erläutert wurde, sind die Änderungen der Absorption innerhalb einer Art genauso groß wie die Unterschiede zwischen den Arten. Daher wurde bei der Modellierung die Klasse der *Cryptophyceae* zunächst durch ein einziges Spektrum charakterisiert, und zwar von der Spezies *Cryptomonas ovata*, da diese am häufigsten auftritt. An Tagen, an denen *Cryptophyta* dominierten, gelang damit allerdings häufig die Modellierung von Reflexionsspektren nicht zufriedenstellend, vor allem im Spektralbereich um 550 nm. Daher wird zusätzlich das Spektrum von *Rhodomonas lens* verwendet, da es bei 550 nm ein deutlich ausgeprägtes Maximum aufweist. In dem Artikel, dem das Spektrum entnommen ist (Haxo und Fork 1959) ist der Spektralverlauf der Absorption nur in relativen Einheiten angegeben; für die Verwendung im Modell wurde das dort abgebildete Spektrum auf einen spezifischen Absorptionskoeffizienten von  $a^*(440) = 0.02 \text{ m}^2/\text{mg}$  normiert.

Die zweithäufigste Algenklasse im Bodensee sind die Diatomeen (*Bacillariophyceae*).<sup>\*</sup> Von den relevanten Spezies standen mir nur für *Stephanodiscus hantzschii* und *Fragillaria crotonensis* Absorptionmessungen zur Verfügung. Die Spektren glei-

---

<sup>\*</sup>Gemittelte Absorptionsspektren von Diatomeen findet man bei Farmer et al. (1983) und bei von Smekot-Wensierski et al. (1992). Wegen großer spektraler Unterschiede zwischen einzelnen Arten ist in beiden Fällen die Standardabweichung sehr groß. Deshalb, und weil marine Diatomeen zugrunde liegen, die klar von Süßwasserformen getrennt sind (Round 1975, Seite 260), wurden sie für den Bodensee nicht in Betracht gezogen.

Klasse	Art	Dominanz			Absorptionsspektrum	
		1	2	3	Art	Klasse
Crypto- phyceae	<i>Cryptomonas ovata</i>	12	9	2	COVATA2.A [1]	COVATA2.A
	<i>Rhodomonas lens</i>	3	4	1	RHODOM.A [2]	RHODOM.A
	<i>Crypt. rostratif.</i>	2	3	1	CROST.A [1]	[1], [2]
	<i>Rhodomonas minuta</i>	2		3	RHMIN.A [1]	
	<i>Crypt. marssonii</i>		2	1	CMARS.A [1]	
Bacillario- phyceae	<i>Steph. hantzschii</i>	3	1	2	STEPH.A [1]	FRCROT.A
	<i>Aster. formosa</i>	2				[1]
	<i>Fragil. croton.</i>	1	2	1	FRCROT.A [1]	
Diatomeen	<i>Diatoma elongatum</i>			1		
	<i>Melosira granvar.</i>			1		
Dinophyceae  <i>Dino- flagellaten</i>	<i>Ceratium hirund.</i>	1	3			SMEK4.A
	<i>Gymnodinium helv.</i>	1	1	2	GYMSP.A [3]	[3]
	<i>Peridinium cinctum</i>	1				
	<i>Gymnod. lantzschii</i>			1	GYMKOW.A [3]	
	<i>Peridinium sp.</i>			1		
Cyanophyceae <i>Blaualgen</i>	<i>Microcystis 1-2 µm</i>	2				
	<i>Microcystis 4 µm</i>	1				
Chrysophyceae	<i>Dinobryon diverg.</i>	2		1		
	<i>Mallomonas acar.</i>		2			
Chlorophyceae <i>Grünalgen</i>	<i>Chlamydomonas</i>		1		CHLAMY.A [1]	MOUG.A
	<i>Chlorella sp.</i>		1			[1]
Zygnemaph. <i>Grünalgen</i>	<i>Mougeotia &gt;80 µm</i>		1		MOUG.A [1]	
	<i>Mougeotia &lt;30 µm</i>		1			

Quelle: [1] = Messung von G. Hartmann (private Mitteilung 1993), [2] = Haxo und Fork (1959), [3] = von Smekot-Wensierski et al. (1992).

**Tabelle 4.1: Häufigkeit der einzelnen Phytoplanktonspezies im Bodensee in den Jahren 1990 und 1991.** Zu den Messungen siehe Abschnitte 5.2.4, 5.2.5 und 5.5. In der Spalte "Dominanz" ist aufgeführt, an wie vielen der Tage, von denen Reflexionsspektren vorliegen, die Art volumenmäßig dominierte bzw. an 2. oder 3. Stelle lag. Unter "Absorptionsspektrum" sind die Dateinamen und die Herkunft der Daten angegeben.

chen sich im Spektralverlauf, doch der spezifische Absorptionskoeffizient ist bei *Stephanodiscus hantzschii* doppelt so groß wie bei *Fragillaria crotonensis*. Da der spezifische Absorptionskoeffizient von *Fragillaria crotonensis* im Blauen besser mit den Werten übereinstimmt, die man an Tagen, an denen Diatomeen vorherrschen, aus Reflexionsspektren ableitet, wurde sein Absorptionsspektrum als charakteristisch für die Diatomeen des Bodensees betrachtet.

Von den Dinoflagellatenarten (*Dinophyceae*), die im Bodensee häufig auftreten, konnte ich mir keine Absorptionsspektren besorgen. Lediglich von zwei *Gymnodinium*-Arten fand ich Messungen (tabelliert in von Smekot-Wensierski et al. 1992), im Bodensee kommen allerdings andere Unterarten vor. Wegen dieses Informationsdefizits wurde für die Absorption der Dinoflagellaten das Spektrum verwendet, das von Smekot-Wensierski et al. (1992, Seite 27ff) angeben. Es scheint die Dinoflagellaten des Bodensees gut zu repräsentieren, denn bei der Modellierung wird der relative Anteil der Dinoflagellaten recht genau bestimmt (siehe Abschnitt 6.3.5).

An Blaualgen (*Cyanophyceae*) sind nach der Tabelle lediglich *Microcystis*-Formen wichtig.\* Hierfür konnte kein Absorptionsspektrum beschafft werden. Wie aussagekräftig die Spektren anderer Cyanophyceae-Spezies sind, die in der Literatur gefunden wurden (etwa das in Bild 3.6 dargestellte Spektrum von *Synechococcus* mit auffälligem Maximum bei 560 nm, das von Phycoerythrin kommt), ist ungewiß: Nach Abschnitt 3.4.4 unterliegen gerade die Absorptionsspektren von Arten, die Phycobilliproteine enthalten, großen Änderungen (wofür *Synechococcus* als markantes Beispiel genannt wurde). Aus diesem Grund wird für das Modell der Reflexion kein Absorptionsspektrum verwendet, das Blaualgen repräsentiert. An den Tagen, an denen Blaualgen dominierten, stellte die Modellierung Grünalgen als dominierende Klasse fest. Daher werden bei der Modellierung Blaualgen und Grünalgen zu einer "optischen Klasse" zusammengefaßt.

Zu der Klasse *Chrysophyceae* standen mir keine Absorptionsspektren zur Verfügung. Ein repräsentatives Spektrum dieser Klasse wird daher nicht verwendet. Für die beiden Tage, an denen die Spezies *Dinobryon divergens* dominierte (17.7.90, 23.10.90) wurden bei der Modellierung von Reflexionsspektren Diatomeen als die dominierende Klasse festgestellt. Bei der Modellierung werden in die "optische Klasse" der Diatomeen daher auch die *Chrysophyceae* integriert.

Absorptionsmessungen an Grünalgen findet man häufig in der Literatur. Sie sind sich immer sehr ähnlich. Von den beiden Grünalgenklassen *Chlorophyceae* und *Zygnemaphyceae* ist für jeweils eine Art eine Absorptionsmessung verfügbar. Da die Spektren sehr ähnlich sind, wird für die spektrale Charakterisierung der beiden Klassen ein gemeinsames Absorptionsspektrum ausgewählt, nämlich das von *Mougeotia sp.*

Die fünf das Phytoplankton im Bodensee charakterisierenden Absorptionsspektren sind in Bild 4.3 dargestellt. Da zur Lichtstreuung keine Messungen verfügbar sind, wird sie bei der Modellierung zusammen mit der Streuung anderer suspendierter Teilchen durch eine Funktion der Form  $B_0 + B_1 \lambda^n$  angenähert, siehe Abschnitt 4.3.2.

---

\*Nach Kenter (1991) dominieren Blaualgen das Picoplankton ( $< 2 \mu\text{m}$ ) im Bodensee, vor allem *Synechococcus*-Stämme. Bei den mir vorliegenden Zellzahldaten ist das Picoplankton nicht berücksichtigt, da es für die lichtmikroskopische Auswertung zu klein ist. Es wird deswegen in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt. Dies ist gerechtfertigt, da sein Anteil am Gesamtphytoplankton nur etwa 10% ausmacht (Chlorophyll-a-Anteil; Kenter 1991, Tabelle Seite 47).

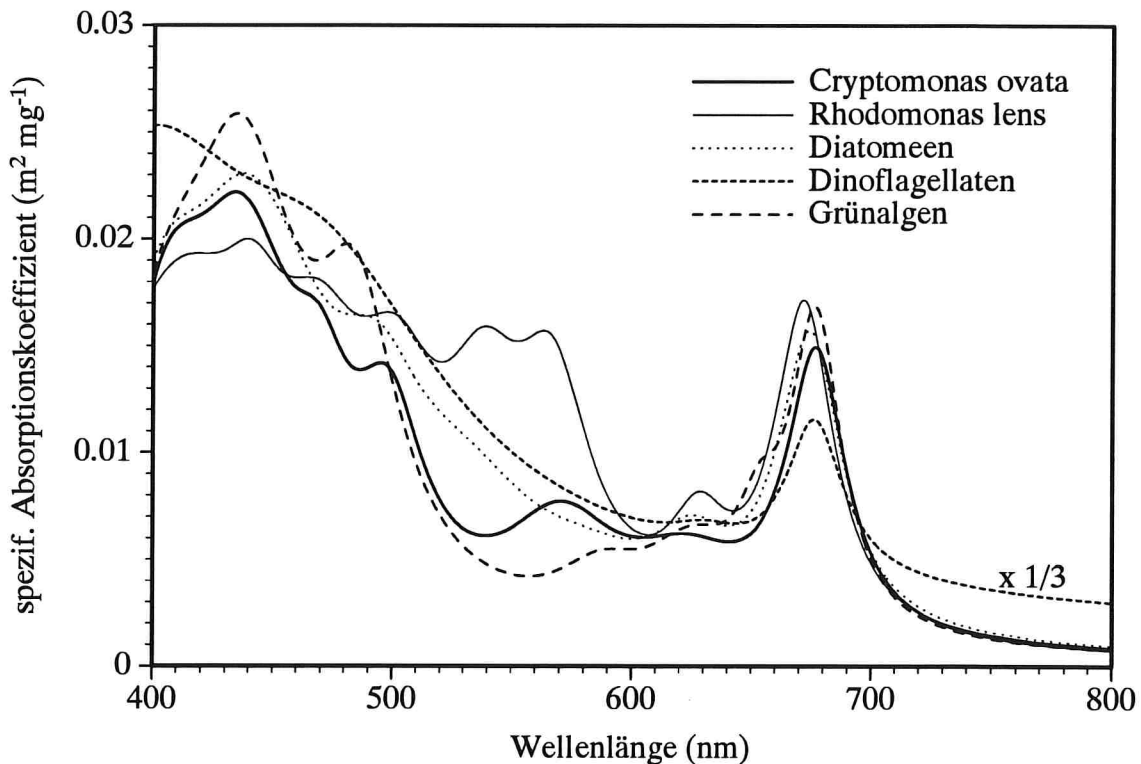


Abb. 4.3: Die Absorptionsspektren der für den Bodensee relevanten Phytoplanktonklassen.

## 4.3 Inversion von Reflexionsspektren

### 4.3.1 Das Problem der Inversion

Sind die Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe bekannt, so läßt sich aus den Gleichungen (4.1), (4.2), (4.3) die Reflexion  $R(\lambda)$  berechnen. In der Praxis ist die Problemstellung umgekehrt:  $R(\lambda)$  wird gemessen, und daraus sollen die Konzentrationen der Inhaltsstoffe berechnet werden. Dies bezeichnet man als *Inversion*. Da die Bestimmung der Inhaltsstoffe über die Analyse der Spektren der Absorption und Streuung erfolgt, liegt das Problem der Inversion darin, die beiden Spektralfunktionen  $a(\lambda)$  und  $b_b(\lambda)$  aus einer einzigen Messung  $R(\lambda)$  abzuleiten. Dieses Problem ist formal nicht eindeutig lösbar. Die Inversion ist nur möglich, wenn Vorkenntnisse über die zulässigen Kurvenformen von  $a(\lambda)$  und  $b_b(\lambda)$  verwendet werden. Unterscheiden sich diese Spektren signifikant, und wird  $R(\lambda)$  mit ausreichender Auflösung (spektral und radiometrisch) gemessen, so ist ihre Trennung möglich.

Die Variabilität von  $a(\lambda)$  und  $b_b(\lambda)$  wird durch die Wasserinhaltsstoffe bestimmt, beim Bodensee vor allem vom Phytoplankton. Dessen Konzentration beeinflusst die Absorption sowie die Amplitude der Rückstreuung; Brechungsindex und Größenverteilung wirken sich hauptsächlich auf den Spektralverlauf der Streuung aus. Während die Absorption von Phytoplankton im Wellenlängenbereich 400 bis 800 nm mehrere

Minima und Maxima aufweist, ist  $b_b(\lambda)$  kaum strukturiert. Dieser Unterschied erlaubt die Trennung der beiden Spektren.

Da im Roten die Absorption des Wassers wesentlich größer ist als die Absorption des Phytoplanktons, bestimmt hier die Streuung die Reflexion. Diese kann man durch die Formel  $B_0 + B_1 \lambda^{-1}$  annähern (siehe Abschnitt 3.5.2). Setzt man für  $\lambda > 700$  nm  $a(\lambda) = a_w(\lambda)$  und  $b_b(\lambda) = b_{b,w}(\lambda) + B_0$ , so kann man Gleichung (4.1) nach  $B_0$  auflösen. Für die Näherung  $B_1=0$  läßt sich also die Streuung aus dem Spektralbereich  $\lambda > 700$  nm bestimmen.

Der ermittelte Wert  $B_0$  ist eine gute Näherung für die Streuung im Intervall 700 bis 800 nm, da für dieses relativ kleine Intervall die Wellenlängenabhängigkeit der Streuung vernachlässigbar ist. Wie gut dieser Wert die Streuung im gesamten Meßbereich 400 bis 800 nm repräsentiert, hängt von zwei Faktoren ab:

- vom Wert  $B_1$ ,
- von der vertikalen Schichtung.

Je kleiner  $B_1$  ist, desto mehr nähert sich  $b_b(\lambda)$  der Konstanten  $B_0$ . Die vertikale Schichtung betrifft die Signaltiefe: die Koeffizienten  $B_0$  und  $B_1$  sind proportional zur Teilchenkonzentration, gemittelt über die Sichttiefe. Liegt eine vertikale Schichtung der Teilchenkonzentration vor, so sind  $B_0$  und  $B_1$  damit eine Funktion der Sichttiefe, also eine Funktion der Wellenlänge. Inwieweit die im Roten ermittelte Streuung – wo die Sichttiefe sehr gering ist – die Streuung im übrigen Meßbereich charakterisiert, hängt also von der Schichtung ab.

Würde der ermittelte Wert  $B_0$  die Streuung des Phytoplanktons für den gesamten Spektralbereich 400 bis 800 nm repräsentieren, so ließe sich aus Gleichung (4.1) das Spektrum  $a(\lambda)$  berechnen. Für die Absorption des Phytoplanktons wurde gezeigt, daß sie sich durch Gleichung (3.31) beschreiben läßt (siehe Abschnitt 3.5.1). Da auch die Absorption von Wasser und Gelbstoff bekannt sind, läßt sich damit überprüfen, ob das abgeleitete Absorptionsspektrum korrekt sein kann: gelingt der Fit mit Gleichung (3.31), so sind die ermittelten Spektren  $a(\lambda)$  und  $b_b(\lambda)$  konsistent zu  $R(\lambda)$  und damit zu den verwendeten Vorkenntnissen. Mehr kann die Inversion nicht erreichen. Unter welchen Umständen die abgeleiteten Spektren korrekt sind, muß durch Vergleich mit *in-situ*-Daten ermittelt werden.

### 4.3.2 Allgemeine Programmstruktur

Es wurden zwei PC-Programme mit unterschiedlichem Ansatz für die Spektren von Absorption und Streuung geschrieben: INVERS verwendet repräsentative Spektren für unterschiedliche Algenklassen und liefert als Ergebnis deren Konzentrationen, WASSER modelliert die Phytoplanktonspektren und liefert als Ergebnis Kurvenparameter, aus denen man auf die Konzentration von Pigmenten schließen kann und daraus dann auf Algenklassen.

Den Programmen INVERS und WASSER ist gemeinsam, daß sie von einem Reflexionsspektrum nach Gleichung (4.1) die Beiträge an Absorption und Streuung separieren, indem sie durch Variation von Parametern die Differenz zwischen gemessenem Spektrum und Modellkurve minimieren (Least-Square-Fit). Die Optimierung der Modellkurve geschieht mit dem Simplex-Algorithmus, der im Anhang B erklärt ist.

Meßgröße war nicht die Reflexion  $R(\lambda)$ , sondern die Albedo  $\rho(\lambda)$ . Sie unterscheiden sich um einen Offset  $F_0$  und einen Skalenfaktor  $F_1$ , siehe Gleichung (2.23a). Für den Fit gemessener Spektren  $\rho(\lambda)$  wird daher folgende Gleichung verwendet:

$$\rho(\lambda) = F_0 + F_1 \gamma \frac{b_b(\lambda)}{a(\lambda) + b_b(\lambda)}$$

Hätte das an der Wasseroberfläche reflektierte Licht denselben Spektralverlauf wie das einfallende, so hätte bei glatter Wasseroberfläche in Nadirrichtung die Fresnelreflexion den konstanten Wert  $\sigma=0.020$ . Damit wäre der Offset  $F_0=\sigma=0.020$  und die Skalierung  $F_1=(1-\sigma)^2=0.960$ . In der Praxis sind diese Voraussetzungen meist nicht erfüllt; hier wird durch Variation der Orientierung der weißen Platte oder durch geeignete Manipulation der gemessenen Spektren (Wolkenkorrektur, siehe Abschnitt 2.3.5) aus der gemessenen Albedo ein Spektrum erzeugt, das der Reflexion proportional ist. Die Proportionalitätskonstanten liegen erfahrungsgemäß nur unter "idealen Bedingungen" nahe bei 0.020 bzw. 0.960, häufig weichen sie deutlich von diesen Werten ab. In den beiden Programmen sind  $F_0$  und  $F_1$  daher Fitvariable und können beim Fit angepaßt werden.

Bei der Berechnung eines Modell-Reflexionsspektrums werden Eingabespektren benötigt. Die Fitprogramme berechnen sie entweder selbst, oder sie lesen die Daten aus einer Datei ein. Folgende Spektren können von den Fitprogrammen berechnet werden:

- Gelbstoffabsorption nach Gleichung (3.30). Neben  $a_\gamma(\lambda_0)$  ist der Exponent  $S$  Fitvariable und wird auf Wunsch optimiert.
- Streuung von Wasser nach Gleichung (3.28).
- Partikelstreuung nach der Formel  $B_0+B_1\lambda^n$ . Neben den Amplituden  $B_0$ ,  $B_1$  läßt sich die Potenz  $n$  optimieren. Nach Abschnitt 3.5.2 ist  $n=-1$  eine akzeptable Näherung.

Parameter, die zur Berechnung erforderlich sind sowie die Dateinamen der einzulesenden Spektren werden beim Programmstart aus einer Vorbelegungsdatei gelesen (DEFAULT.INV, DEFAULT.WAS). Diese ASCII-Datei enthält darüber hinaus alle wichtigen Programmparameter wie zum Beispiel Suchpfade, die Startwerte aller Fitparameter oder Kontrollvariablen zur Festlegung, welche Fitparameter variiert und welche festgehalten werden. Sie kann mit jedem Editor bearbeitet werden. Modifikationen am Programm, die Konzentrationsvorgaben oder Anzahl und Art der Eingabespektren betreffen, können damit sehr einfach vorgenommen werden, ohne daß der Sourcecode (Turbo Pascal 7.0) modifiziert werden muß.

### 4.3.3 Das Programm INVERS

Das Programm INVERS verwendet die Spektren für Absorption und Streuung von maximal 6 Phytoplanktonklassen oder -arten zur Berechnung der Reflexion. Diese Spektren werden aus Dateien eingelesen.

Nach dem Fit eines Reflexionsspektrums können die Fitparameter abgespeichert werden. Dies erfolgt in Form einer Tabelle, welche die Bezeichnungen der Fitparameter, ihre im Fit ermittelten Werte und, bei jenen Fitparametern, die Konzentrationen darstellen, die Dateinamen der verwendeten Spektren von Absorption und Streuung enthält. Diese Tabelle sieht folgendermaßen aus:

Von INVERS erzeugte Datei (9.12.1993)  
Reflexionsspektrum: B45.REF

FITPARAMETER		DATEINAMEN	
Wasser =	1	WASSER.A	WASSER.B
Y =	0.00605	Y.A	0
CRYPT =	0.00637	COVATA2.A	0
DIAT =	0	FRCROT.A	0
DINO =	1.51	SMEK4.A	0
GRÜN =	3.86	MOUG.A	0
RHOD =	0	RHODOM.A	0
MITTEL =	0	BODENSEE.A	0
B0 =	0.0161		
B1 =	0		
F0 =	0.0244		
F1 =	1		
Chl =	5.37		

Bei den Dateien mit der Extension "A" handelt es sich um Absorptionsspektren, bei den Dateien mit der Extension "B" um Spektren der Streuung. Beim Gelbstoff und bei den 6 Phytoplankton-Absorptionsspektren wird die Streuung vernachlässigt, was durch die Angabe "0" beim Dateinamen gekennzeichnet ist. Die Streuung des Phytoplanktons wird zusammen mit der Streuung aller übrigen suspendierten Teilchen durch die Gleichung  $b_b(\lambda) = B_0 + B_1\lambda^{-1}$  angenähert. Als Fitergebnis liefert das Programm INVERS damit:

- die Absorption des Gelbstoffs bei 450 nm ( $m^{-1}$ ),
- die Konzentrationen von maximal 6 Phytoplanktonklassen ( $\mu g$  Chlorophyll a / l),
- die Streuparameter  $B_0$  ( $m^{-1}$ ),  $B_1$  (dimensionslos),
- Offset  $F_0$ , Skalierung  $F_1$  des gemessenen Spektrums der Albedo (dimensionslos),
- die Gesamtkonzentration an Chlorophyll a ( $\mu g/l$ ).

### 4.3.4 Das Programm WASSER

Anstelle repräsentative Spektren einzelner Klassen zu verwenden, modelliert das Programm WASSER die Absorption des Phytoplanktons nach Gleichung (3.31) durch eine Summe von Lorentzfunktionen und nähert die Streuung durch  $B_0 + B_1\lambda^n$ . Fitparameter sind damit nicht direkt die Konzentrationen der einzelnen Klassen wie bei INVERS, sondern Amplituden, Linienbreiten und Wellenlängen der einzelnen Ab-



sorptionsspeaks sowie Amplituden  $B_0$ ,  $B_1$  und Potenz  $n$  der Streuung.

Vor dem Programmstart müssen die Parameter vorbelegt werden. Typische Werte der Eigenfrequenzen und Linienbreiten des Phytoplanktons im Bodensee sind in Tabelle 6.1 angegeben. Wie sich zeigt, hängt das Fitergebnis von der Wahl der Anfangsparameter ab. Würde man für jedes Reflexionsspektrum denselben Satz von Anfangsparametern verwenden, so wäre das Fitergebnis mit einem systematischen Fehler behaftet. Um diesen zu reduzieren, ist es zu empfehlen, die Anfangsparameter zu variieren. Häufig sind sich die Reflexionsspektren eines Meßtages ähnlich; die Unterschiede in den resultierenden Fitparametern reflektieren dann die Genauigkeit bei ihrer Bestimmung.

# 5. Messungen

## 5.1 Meßgeräte

### 5.1.1 Spektrometer

Alle Strahldichtemessungen der vorliegenden Arbeit wurden mit dem Spektrometer TN 1710 der Firma TRACOR Northern durchgeführt. Die umfangreichen Eichmessungen am Spektrometer sind als DLR-interner Bericht dokumentiert (Gege 1992). Tabelle 5.1 faßt die Geräteeigenschaften zusammen, für Detailfragen sei auf den Bericht verwiesen.

<b>Allgemeines</b>	
Datenformat	12 bit
Polarisationsempfindlichkeit	< 5%
Ganggenauigkeit der Uhr	< 0.001 sec
Öffnungswinkel der Eintrittsoptik	1.8°
Detektortemperatur	etwa 0°C
<b>Wellenlängenkalibration</b>	
Wellenlängenbereich	388–803 nm
Zahl der Kanäle	512
Kanalbreite	0.8 nm
spektrale Auflösung*	2.1–3.8 nm ( $\lambda < 670$ nm) 5.7–11.6 nm ( $\lambda > 690$ nm)
absolute Genauigkeit	$\pm 0.14$ nm ( $\lambda < 715$ nm) $\pm 0.44$ nm ( $\lambda > 715$ nm)
<b>Radiometrische Kalibration</b>	
kalibrierter Bereich der Integrationszeit	0.07 bis 70 sec
minimale Strahldichte	$0.4 \text{ mW m}^{-2} \text{ nm}^{-1} \text{ sr}^{-1}$
absolute Genauigkeit	$\pm 5\%$
relative Genauigkeit	$\pm 1.5\%$ für SNR>600

\*Für die 12 ersten Meßtage (18.4.-3.7.90) liegt die spektrale Auflösung bei 29 nm, weil der Eintrittsspalt dejustiert war.

**Tabelle 5.1: Spezifikationen des Spektrometers.**

Das Spektrometer besteht aus Eintrittsoptik, abbildendem Gitter, Diodenarray und Ausleseelektronik. In der Eintrittsoptik wird das Licht durch eine Linse auf den Eintrittsspalt fokussiert. Das abbildende Gitter führt die Spektralzerlegung durch und fokussiert das Spektrum auf die Bildebene, in welcher das Diodenarray angebracht ist. Für eine vorwählbare Zeit werden dort die Ladungen aufintegriert, anschließend über einen Analog-Digital-Wandler digitalisiert und in einen Speicher ausgelesen. Über eine serielle Schnittstelle läßt sich ein Computer anschließen; im Augenblick wird ein Atari 520 ST+ verwendet, um die Spektren auf Diskette abzuspeichern. Die Weiterverarbeitung der Daten inklusive der Subtraktion des Dunkelstroms geschieht mit einem PC.

Um den Dunkelstrom klein zu halten, wird das Diodenarray mit einem Peltierelement gekühlt. Daher würde Wasserdampf auf dem Array kondensieren oder ausfrieren, wenn das Innere des Spektrometers nicht wasserfrei wäre. Dies erreicht man durch eine Stickstoffatmosphäre: Zu Anfang einer Meßreihe wird kräftig gasförmiger Stickstoff ins Geräteinnere geleitet, bis der Stickstoff die Luft verdrängt hat. Dann wird der Stickstoffzufluß soweit gedrosselt, daß das zuströmende Gas gerade die Verluste ausgleicht. Der geringfügige Überdruck verhindert, daß Luft ins Gerät eindringt.

### 5.1.2 HPLC-Anlage

Die Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (englisch *High Pressure Liquid Chromatography*, HPLC) nutzt die Polaritätsunterschiede, um die einzelnen Pigmente eines Gemischs zu trennen.

Am Anfang einer HPLC-Analyse steht die Extraktion der Pigmente aus den Phytoplanktonzellen. Sie soll die Pigmente möglichst vollständig aus der Zellmembran herauslösen und in die flüssige Phase des Extraktionsmittels überführen. Es wurde Aceton als Lösungsmittel verwendet, welches alle lipophilen Pigmente und deren Abbauprodukte erfaßt, siehe Tabelle 5.2.

Die gelösten Pigmente werden in ein flüssiges Laufmittel (Aceton-Wasser-Gemisch) gespritzt, welches unter hohem Druck (45-110 bar) durch die Trennsäule gepreßt wird. Um die Trennsäule vor Verunreinigungen zu schützen, passiert der Laufmittelstrom zunächst eine Vorsäule, die Kieselsäuregel mit 5 µm Partikeldurchmesser enthält. Die Trennsäule selbst ist mit irregulär gerundeten Kieselgelpartikeln von 5 µm Durchmesser gefüllt, deren Oberflächen mit einem Octadecyl-Rest, einem stark lipophilen C<sup>18</sup>-Körper, derivatisiert sind. Bei der Passage durch die Säule treten unpolare Pigmente stärker mit den Kügelchen in Wechselwirkung als die polaren, deshalb verzögert sich der Durchgang umso mehr, je geringer die Polarität des Pigments ist. Die Durchgangszeit hängt darüber hinaus von der Länge der Säule und der Temperatur ab. In der von der Universität Konstanz verwendeten Anlage hat die Trennsäule eine Länge von 25 cm und wird bei 40°C betrieben. In diesem Fall dauert der Durchtritt für das langsamste Pigment, β-Carotin, 30 Minuten.

Nach der Trennsäule sind die einzelnen Pigmente im Laufmittel zu verschiedenen Zeiten enthalten. Man läßt daher den Laufmittelstrom verschiedene Detektoren passie-

Chlorophyll a	++	Diathoxanthin	o
Chlorophyll b	+	Fucoxanthin	++
Chlorophyll c	-	Lutein	+
Chlorophyll a Allomer	++	Neoxanthin	o
Chlorophyll a Isomer	++	Phäophorbid a (?)	-
Alloxanthin	++	Phäophytin a <sub>1</sub>	-
β-Carotin	++	Phäophytin a <sub>2</sub>	-
Cryptoxanthin	++	Violaxanthin	o
Diadinoxanthin	+	Zeaxanthin	+

**Tabelle 5.2: Von der HPLC erfaßte Pigmente und ihre Auswertbarkeit.** Nach Kenter (1991). Bedingt durch den Aufbau der HPLC-Anlage gelingt die Konzentrationsbestimmung für unterschiedliche Pigmente mit unterschiedlicher Genauigkeit. Dies wird durch die verwendeten Zeichen symbolisiert: "++" sehr gut, "+" gut, "o" weniger gut, "-" schlecht.

ren, welche die Eigenschaften des Laufmittels als Funktion der Zeit aufzeichnen. Durch Kalibrationsmessungen läßt sich feststellen, nach welcher Zeit welches Pigment erscheint.

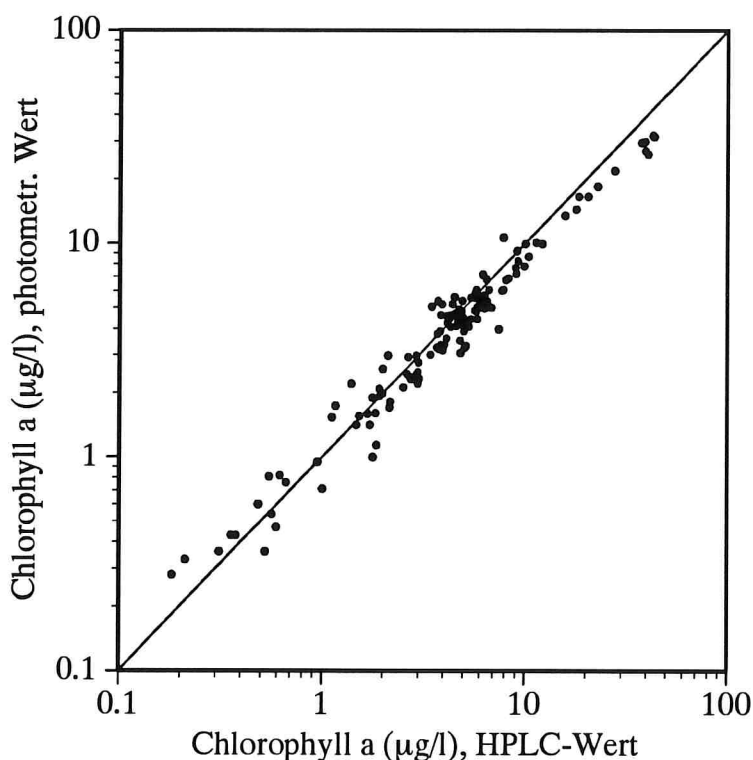
Bei der verwendeten Anlage sind die Detektoren zwei Absorptionsmeßgeräte (Millipore-Waters 481, Spectra Physics 8450) und ein Fluorimeter (Perkin-Elmer M 3000), welche an zwei Integratoren (Shimadzu C-R3A, Spectra Physics C-R3A) bzw. einen zweikanaligen Schreiber (Linseis) angeschlossen sind. Die Absorption wird bei 430 nm und bei 460 nm gemessen, die Fluoreszenz bei 670 nm (Anregung bei 407 nm). Durch ständig auftretende Mängel am Spectra-Physics-Detektor konnte die 460 nm-Absorption nur bei einem Teil der Proben aufgenommen werden, was hauptsächlich die Genauigkeit der Chlorophyll b-Messung beeinträchtigte.

Da die spezifischen Absorptions- und Fluoreszenzkoeffizienten bekannt sind (bzw. durch Kalibrationsmessungen ermittelt wurden), läßt sich über das Integral der aufgezeichneten Kurven die Konzentration der einzelnen Pigmente bestimmen. Die an den Detektoren gewählten Wellenlängen bestimmen die Genauigkeit der Messung. Sie wurden für jene Pigmente optimiert, die in Tabelle 5.2 durch das Symbol "++" gekennzeichnet sind.

Weitere Details der Konstanzer HPLC-Anlage und der Kalibrationsmessungen sind in Kenter (1991) beschrieben. Eine ausführliche Übersicht über Trennsäulen, Laufmittel und Referenzwellenlängen, die für die Analyse von Algenpigmenten geeignet sind, findet man im Buch von Rowan (1989), Tabelle 2-6.

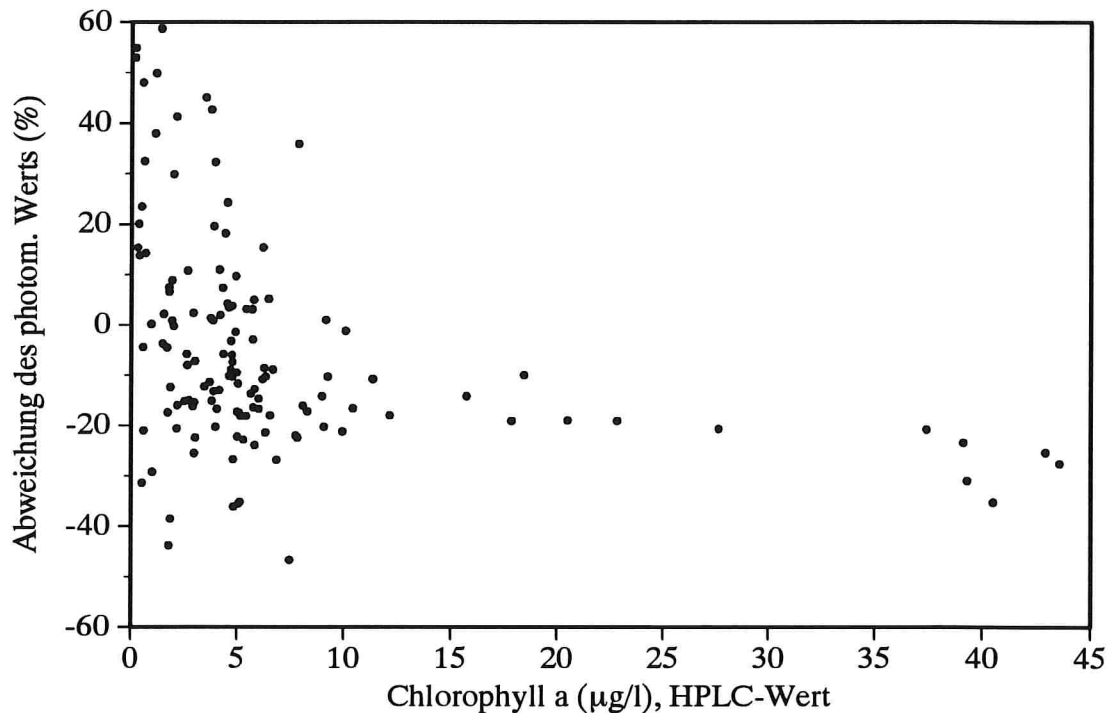
### 5.1.3 Photometer

Seit vielen Jahren wird vom Limnologischen Institut der Universität Konstanz in wöchentlichem Turnus (im Winter alle 2 Wochen) die Konzentration der Pigmente Chlorophyll a und Phäophytin a an der Meßstelle im Überlinger See für die Tiefenstufen 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12.5, 15, 17.5, 20, 22.5, 25, 27.5, 30 Meter photometrisch bestimmt. Die Wasserproben werden auf dem Schiff filtriert und innerhalb weniger Stunden im Labor analysiert. Hierbei wird nach dem Verfahren von Jeffrey und Humphrey (1975) die Extinktion des Filtrats bei 630 nm relativ zur Extinktion bei 664 nm ausgewertet.



**Abb. 5.1: Vergleich der beiden Methoden zur Bestimmung der Konzentration von Chlorophyll a.** Den Ergebnissen der HPLC-Analyse von 132 Wasserproben, die an 22 Meßtagen des Jahres 1990 in den Tiefenstufen 0, 2, 5, 10, 15 und 20 m gezogen wurden, sind die entsprechenden Konzentrationswerte der photometrischen Auswertung gegenübergestellt.

Diese photometrische Chlorophyllbestimmung wurde unabhängig von der HPLC-Analyse durchgeführt. Daher läßt sich durch Vergleich der Ergebnisse die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung abschätzen. In Bild 5.1 sind für 22 Meßtage des Jahres 1990 die Konzentrationswerte aus der HPLC-Analyse den photometrisch ermittelten Werten gegenübergestellt. Die Ergebnisse korrelieren gut ( $r = 0.989$ ,  $N =$



**Abb. 5.2: Genauigkeit der Chlorophyllbestimmung in Abhängigkeit von der Konzentration.** Bis zu einer Konzentration von 10 µg/l liegen die photometrischen Werte im Mittel 8.6% unter den HPLC-Werten bei einer Standardabweichung von 22%. Oberhalb von 10 µg/l beträgt die systematische Abweichung 24%, die Standardabweichung liegt bei 8%.

132), doch bei hohen Konzentrationen ist der photometrische Wert immer kleiner als der HPLC-Wert. Wie Bild 5.2 deutlich macht, beträgt dieser systematische Fehler unterhalb von 10 µg/l 8.6%, darüber liegt er bei 24%. Da die HPLC-Methode die genauere ist, wurden die photometrischen Meßdaten bei der Auswertung mit dem Faktor 1.086 ( $C \leq 10 \mu\text{g/l}$ ) bzw. 1.24 ( $C > 10 \mu\text{g/l}$ ) multipliziert.

Mit dieser Korrektur ist für  $C > 10 \mu\text{g/l}$  die Übereinstimmung recht gut, doch bei niedrigen Konzentrationen streuen die Meßergebnisse deutlich. Nimmt man die Standardabweichung in der Auftragung von Bild 5.2 als Maß für die relative Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung von Chlorophyll a, so beträgt sie 22% bei  $C \leq 10 \mu\text{g/l}$  und 8% bei  $C > 10 \mu\text{g/l}$ . Die absolute Genauigkeit liegt bei  $\pm 1.33 \mu\text{g/l}$ .

## 5.2 Korrelation von Chlorophyll a mit anderen Meßgrößen

Von den Pigmenten der Algen ist Chlorophyll a das wichtigste, da es unverzichtbar für die Photosynthese ist und bei allen Arten vorkommt. Es wird daher bei jeder Pigmentbestimmung gemessen, und auch jede Auswertung von optischen Spektralmessungen hat mindestens die Bestimmung der Chlorophyll-a-Konzentration zum Ziel.

Bei den *in-situ*-Messungen am Bodensee wurden neben Chlorophyll a die Konzentrationen von Phäophytin a, Carotinen, Xanthophyllen sowie der Chlorophylle b und c gemessen. Wie im folgenden dargelegt wird, sind diese Pigmente gut mit Chlorophyll a korreliert. Daher ist es überflüssig, einen Algorithmus zu entwickeln, um ihre Konzentrationen unabhängig von Chlorophyll a aus Spektralmessungen abzuleiten. Eine Ausnahme bildet jedoch Phäophytin a. Für dieses Pigment wäre ein solcher Algorithmus durchaus interessant, da die Phäophytinkonzentration deutlich zunimmt, wenn das Gewässer abgestorbene Algen enthält.

Aus Spektralmessungen an einem Gewässer läßt sich auf die Konzentration von lichtabsorbierenden Pigmenten oder das Licht streuende Partikel schließen, aber nicht direkt auf Zellzahlen oder Biovolumina, die der Biologe zur Charakterisierung eines Gewässers benutzt. In den Abschnitten 5.2.4 und 5.2.5 wird abgeschätzt, wie genau sich Zellzahlen oder Biovolumina aus Spektralmessungen bestimmen lassen. Da das Biovolumen besser als die Zellzahlen mit der Chlorophyll-a-Konzentration (und daher mit dem Reflexionsspektrum) korreliert ist, beziehen sich in dieser Arbeit Angaben über den relativen Anteil einzelner Arten an der Gesamtpopulation immer auf das Biovolumen.

### 5.2.1 Phäophytin a

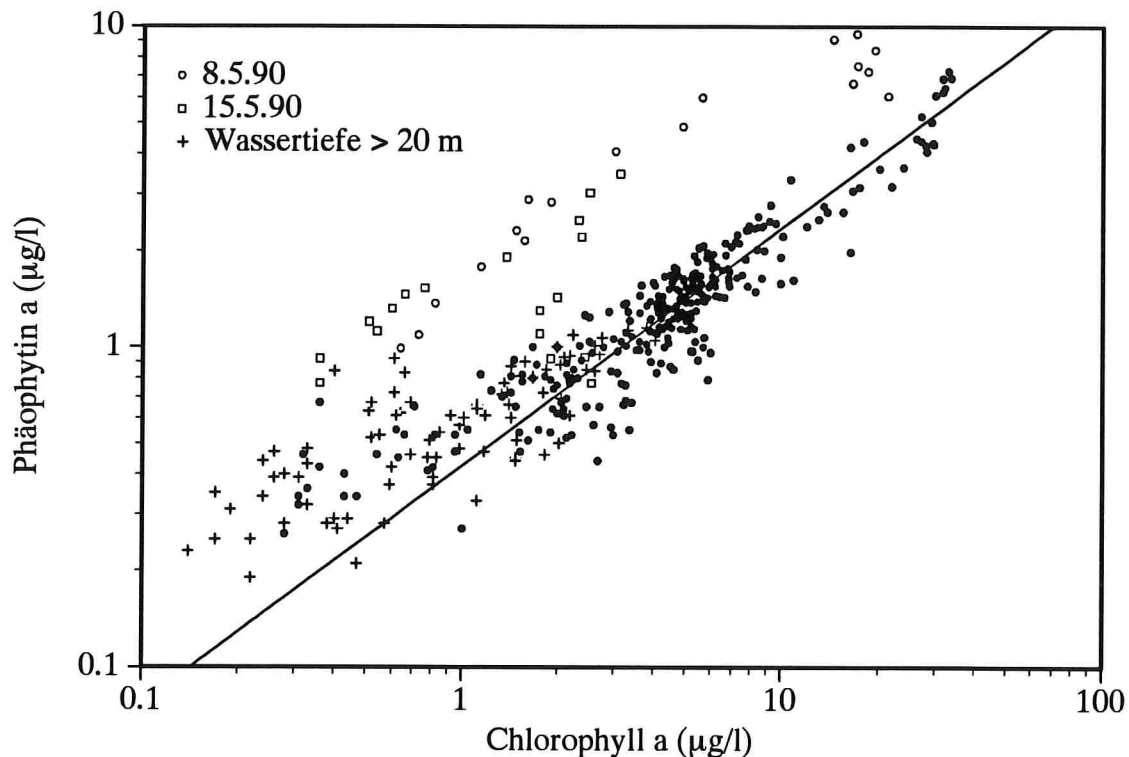
Für 414 Wasserproben des Jahres 1990 aus 0 bis 30 Meter Wassertiefe ist in Bild 5.3 die Phäophytinkonzentration P gegen die Chlorophyllkonzentration C aufgetragen. Die meisten Meßpunkte liegen in der Nähe der eingezeichneten Geraden,

$$\ln P = -0.8565 + 0.7424 \cdot \ln C. \quad (5.1)$$

Das Konzentrationsverhältnis Phäophytin a zu Chlorophyll a ist damit typischerweise  $P/C = 0.23$  bis  $0.42$  (bei  $C=10$  bzw.  $1 \mu\text{g/l}$ ). Allerdings gibt es auch Messungen, wo ein wesentlich größeres Verhältnis festgestellt wurde. Diese ungewöhnlich hohen Phäophytinkonzentrationen treten in zwei Fällen auf:

1. in großer Wassertiefe (Symbol: Pluszeichen),
2. nach einer ausgeprägten Algenblüte (nicht ausgefüllte Symbole).

In beiden Fällen ist ein Großteil des Phytoplanktons abgestorben, und Phäophytin ist bekanntlich ein Abbauprodukt von Chlorophyll (siehe Abschnitt 3.4.3). Bestimmt man



**Abb. 5.3: Zusammenhang zwischen Phäophytin- und Chlorophyllkonzentration.** Bei der Berechnung der Regressionsgerade wurden 294 Meßwerte aus 0 bis 20 m Wassertiefe (ausgefüllte Kreise) berücksichtigt.

neben Chlorophyll a auch die Konzentration von Phäophytin a, so erhält man also einen Hinweis auf die Vitalität der Algenpopulation: das Phäophytin, das über die nach Gleichung (5.1) berechnete Konzentration hinaus beobachtet wird, stammt von abgestorbenem Phytoplankton.

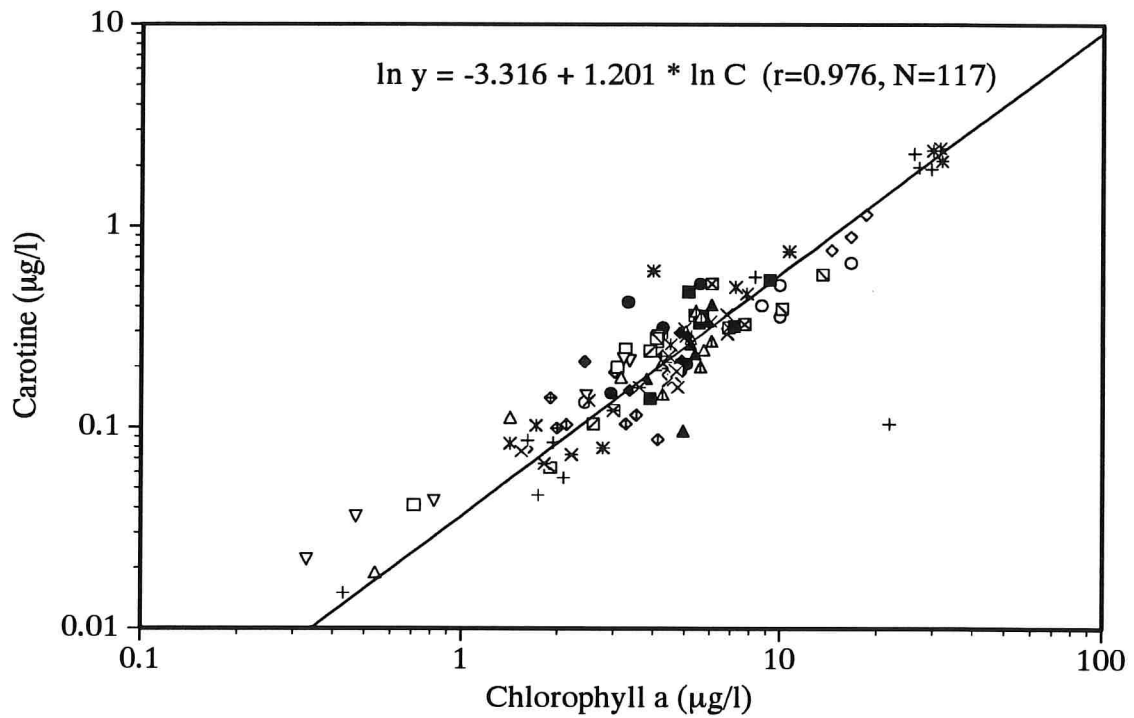
### 5.2.2 Carotinoide

In den Bildern 5.4 und 5.5 ist die Konzentration an Carotinen (K) bzw. Xanthophyllen (X) gegen die Chlorophyllkonzentration (C) aufgetragen. Die Bilder zeigen die HPLC-Meßwerte aller 132 Wasserproben des Jahres 1990, die mir zur Verfügung standen. Sowohl die Carotine als auch die Xanthophylle korrelieren gut mit Chlorophyll a, systematische Abweichungen wie beim Phäophytin sind nicht festzustellen. Das heißt insbesondere, daß der relative Anteil der Carotinoide bei unterschiedlichen Algenpezies ähnlich ist. Die Regressionsgeraden für die doppellogarithmische Auftragung der Bilder 5.4 und 5.5 lauten:

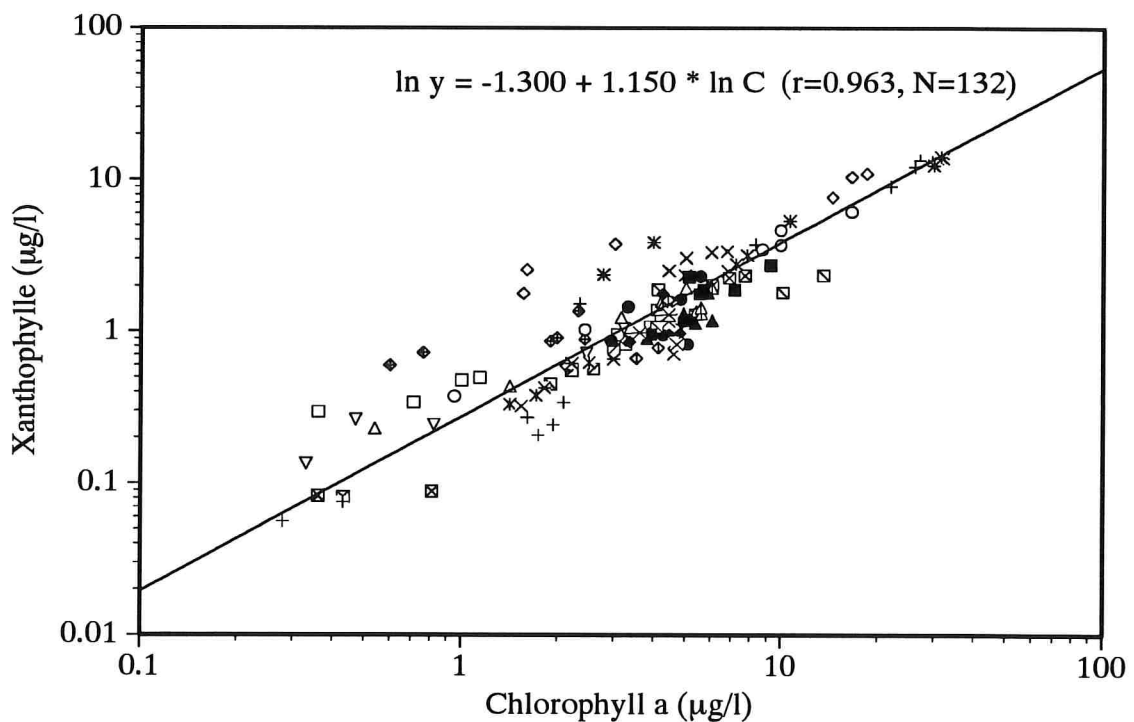
$$\ln K = -3.316 + 1.201 \cdot \ln C, \quad (5.2)$$

$$\ln X = -1.300 + 1.150 \cdot \ln C. \quad (5.3)$$





**Abb. 5.4: Zusammenhang zwischen Carotin- und Chlorophyllkonzentration.** Jeder Meßtag ist durch ein eigenes Symbol gekennzeichnet.

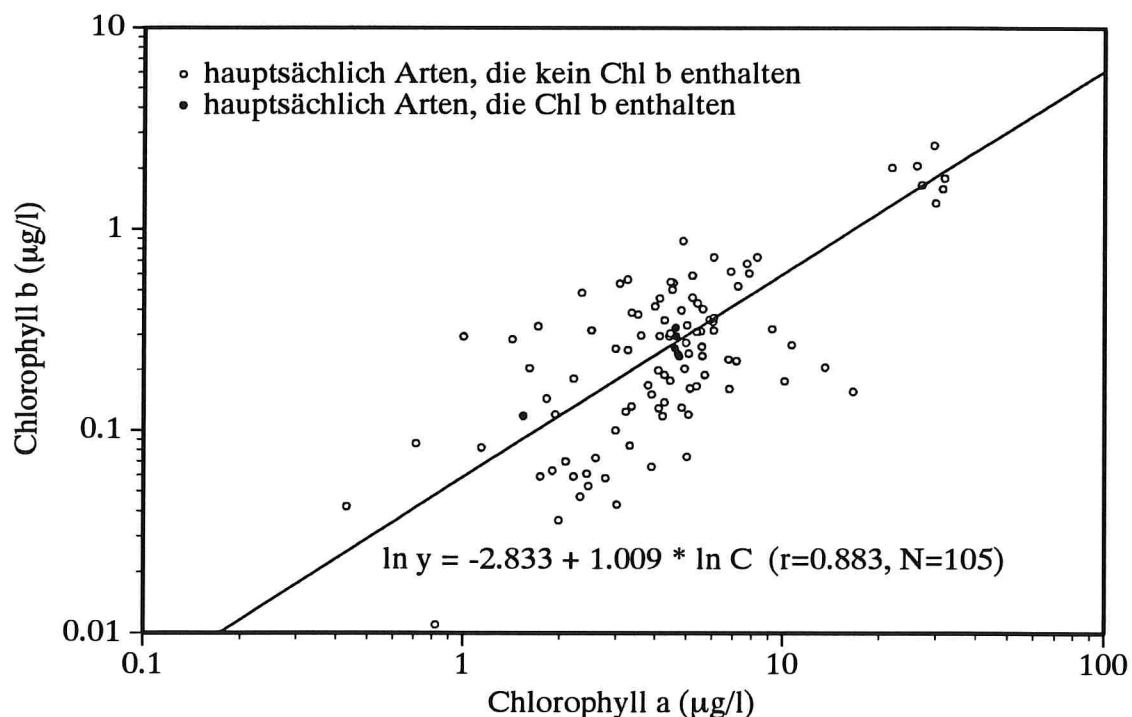


**Abb. 5.5: Zusammenhang zwischen Xanthophyll- und Chlorophyllkonzentration.** Bei 15 Messungen wurde kein Xanthophyll festgestellt; diese Messungen wurden ignoriert.

Bei bekannter Chlorophyllkonzentration läßt sich daraus die Carotin- und Xanthophyllkonzentration abschätzen. Der relative Anteil der Carotine liegt typischerweise bei  $K/C = 0.034$  bis  $0.055$ , der Anteil der Xanthophylle bei  $X/C = 0.27$  bis  $0.38$  (für  $C=1$  bis  $10 \mu\text{g/l}$ ). Bei hohem Chlorophyllgehalt ist der relative Anteil der Carotinoide höher als bei geringer Chlorophyllkonzentration. Eine plausible Begründung kann nicht gegeben werden: da Carotinoide als Sonnenschutz fungieren, erwartet man das Gegenteil (von Smekot-Wensierski et al. 1992).

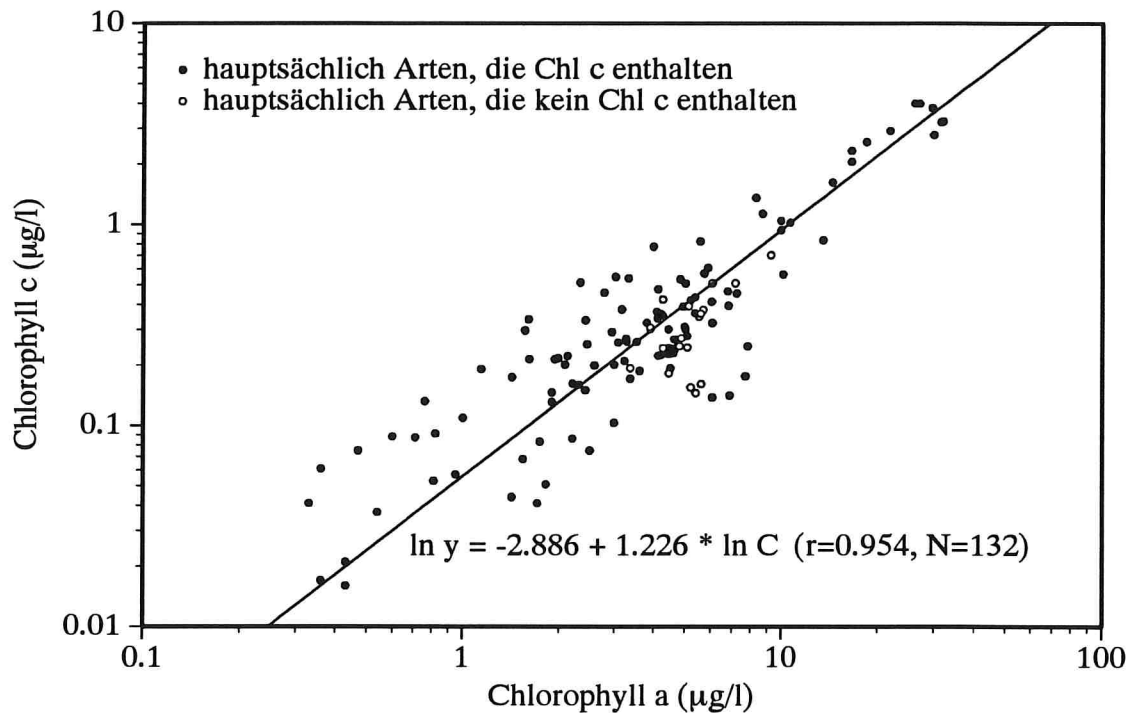
### 5.2.3 Chlorophylle b und c

Als weiteres Ergebnis der HPLC-Analyse der Wasserproben des Jahres 1990 ist in den Bildern 5.6 und 5.7 die Konzentration der Chlorophylle b und c gegen die Chlorophyll-a-Konzentration aufgetragen. Nach Tabelle 3.2 erwartet man für etliche Algenklassen das Fehlen von Chlorophyll b oder c. Meßwerte von Tagen, an denen solche Klassen dominierten, sind durch nicht ausgefüllte Kreise symbolisiert.



**Abb. 5.6: Zusammenhang zwischen den Konzentrationen an Chlorophyll a und Chlorophyll b.**

Bei den dominanten Arten fehlte in der Regel Chlorophyll b, dafür enthielten sie Chlorophyll c. Die wenigen Wasserproben, wo Arten mit Chlorophyll b dominierten, zeigen keine höheren Konzentrationen als die anderen; bei Wasserproben, wo Arten ohne Chlorophyll c vorherrschten, liegen die Konzentrationen zwar unterhalb des Erwartungswertes (unterhalb der Regressionsgerade), doch noch innerhalb der Bandbreite der Chlorophyll-c-haltigen Proben. Da die dominante Art meist nur 20-50% des Gesamtvolumens aller Arten ausmacht, kann das Fehlen eines Pigments bei der



**Abb. 5.7: Zusammenhang zwischen den Konzentrationen an Chlorophyll a und Chlorophyll c.**

dominanten Art kompensiert werden, indem es bei mehreren der weniger häufigen Arten vorkommt, und umgekehrt. Neben der Ungenauigkeit bei der Konzentrationsbestimmung ist es die Vielfalt des Phytoplanktons, die zu der großen Streuung der Meßwerte führt. Mit Hilfe der eingezeichneten Regressionsgeraden

$$\ln \text{Chl } b = -2.833 + 1.009 \cdot \ln C, \quad (5.4)$$

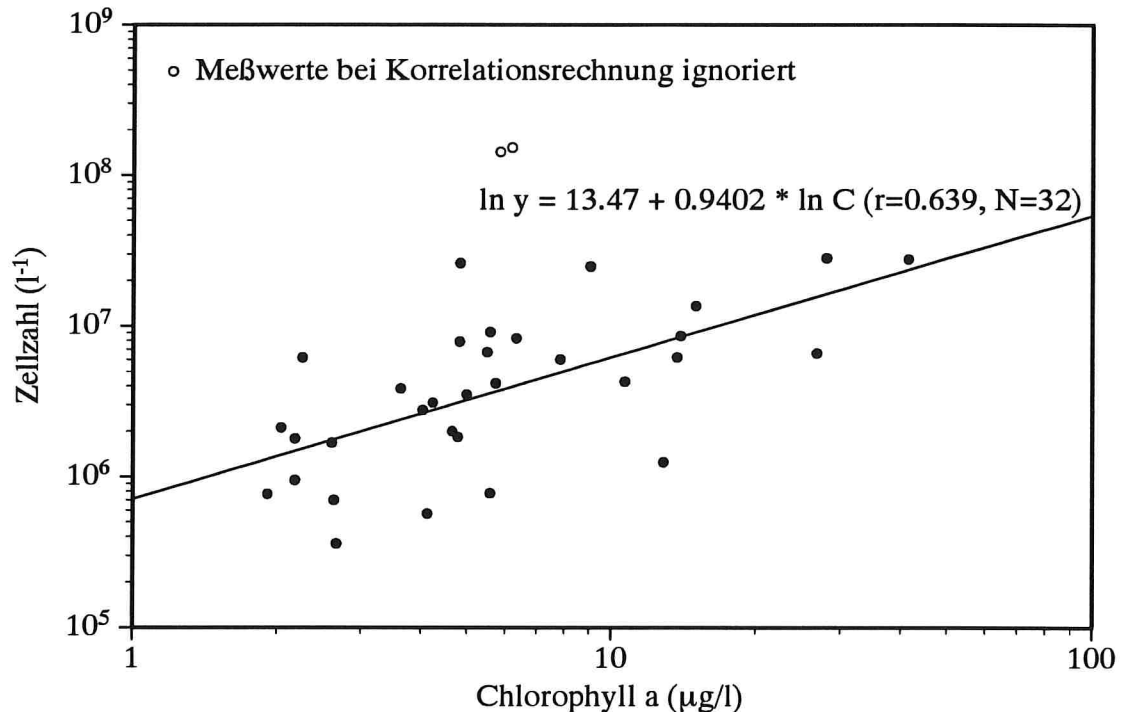
$$\ln \text{Chl } c = -2.886 + 1.226 \cdot \ln C \quad (5.5)$$

läßt sich ungefähr die Konzentration der Chlorophylle b und c abschätzen, wenn die Chlorophyll-a-Konzentration bekannt ist – allerdings liegen einzelne Meßwerte bis zum Faktor 5 darüber oder darunter. Da die Konzentration der Chlorophylle b und c in der Regel um eine Größenordnung unter der Chlorophyll-a-Konzentration liegt und die spezifischen Absorptionskoeffizienten vergleichbar sind, lassen sich die Konzentrationen aus Reflexionsspektren aber auch nicht genauer feststellen als durch Verwendung der Gleichungen (5.4) und (5.5).

### 5.2.4 Zellzahlen

Um die Entwicklung des Phytoplanktons im Bodensee zu studieren, werden vom Limnologischen Institut der Universität Konstanz routinemäßig Mischproben der Tiefenstufen 0 bis 8 m und 8 bis 20 m entnommen und davon die Zellzahlen aller Phytoplanktonarten, die unter dem Lichtmikroskop erkennbar sind, ausgezählt. Diese

bisher unveröffentlichten Daten haben mir Ursula Gaedke und Annette Schweitzer (Limnologisches Institut der Universität Konstanz) freundlicherweise zur Verfügung gestellt.



**Abb. 5.8: Zusammenhang zwischen der Chlorophyll-a-Konzentration und den Zellzahlen.**

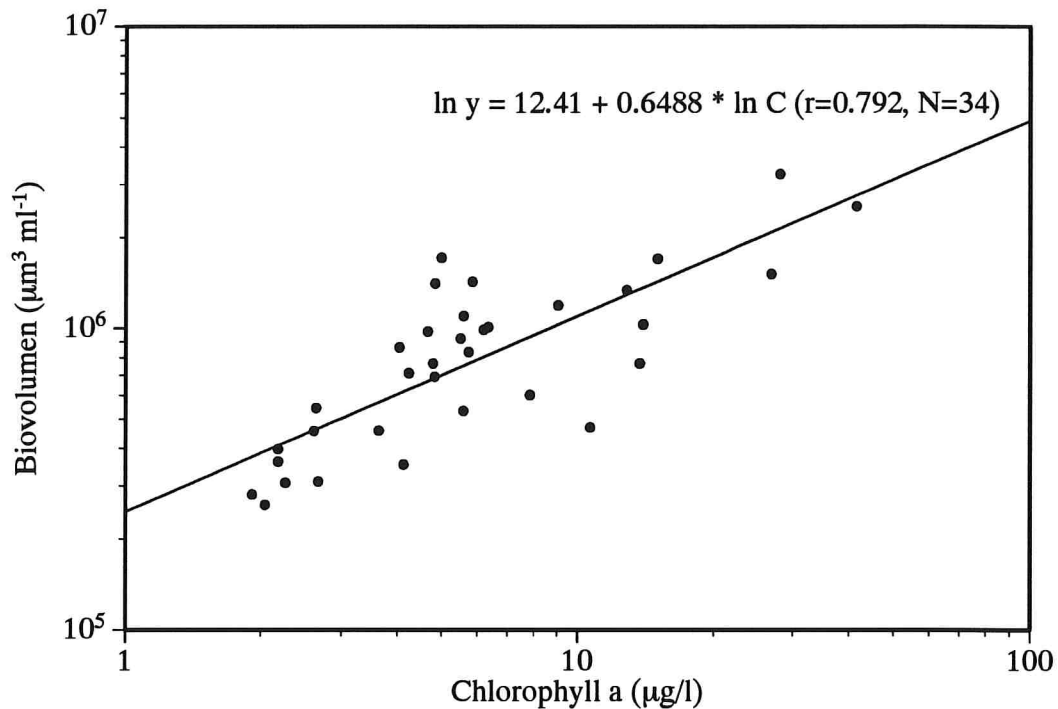
Für 34 Meßtage standen neben den Zellzahldaten auch Tiefenprofile der Chlorophyll-a-Konzentration (photometrische Messungen) zur Verfügung, aus denen sich die mittlere Chlorophyllkonzentration für die Tiefenstufe 0 bis 8 m berechnen läßt. Sie ist in Bild 5.8 gegen die Zellzahlen aufgetragen. Zwar besteht eine Korrelation zwischen beiden Größen ( $r=0.64$ ), doch wenn man aus der Chlorophyll-a-Konzentration nach der Gleichung

$$\ln Z = 13.47 + 0.9402 \cdot \ln C \quad (5.6)$$

die Zellzahlen  $Z$  berechnet, liegt der Fehler im Mittel bei 90%, die maximale Abweichung beträgt bei diesem Datensatz sogar 736%. (Die beiden gekennzeichneten Meßwerte vom 24.7.90 und 7.8.90 wurden nicht berücksichtigt.) Die Zellzahlen lassen sich also nur sehr ungenau über die Absorption von Chlorophyll a aus Spektralmessungen abschätzen.

### 5.2.5 Biovolumen

Für jede Spezies, die im Bodensee vorkommt, ist das mittlere Zellvolumen tabelliert; die Tabellenwerte sind das Ergebnis langjähriger Messungen. Multipliziert man die



**Abb. 5.9: Zusammenhang zwischen der Chlorophyll-a-Konzentration und dem Biovolumen.**

Anzahl der Zellen mit ihrem mittleren Volumen, so erhält man für jede Spezies der Wasserprobe das Gesamtvolumen. Addiert man dieses für alle Spezies auf, so erhält man das Biovolumen. In Bild 5.9 ist für denselben Datensatz, der auch Bild 5.8 zugrunde liegt, das Biovolumen gegen die Chlorophyll-a-Konzentration aufgetragen. Die Korrelation beträgt  $r=0.79$ , die Gleichung der Regressionsgerade lautet:

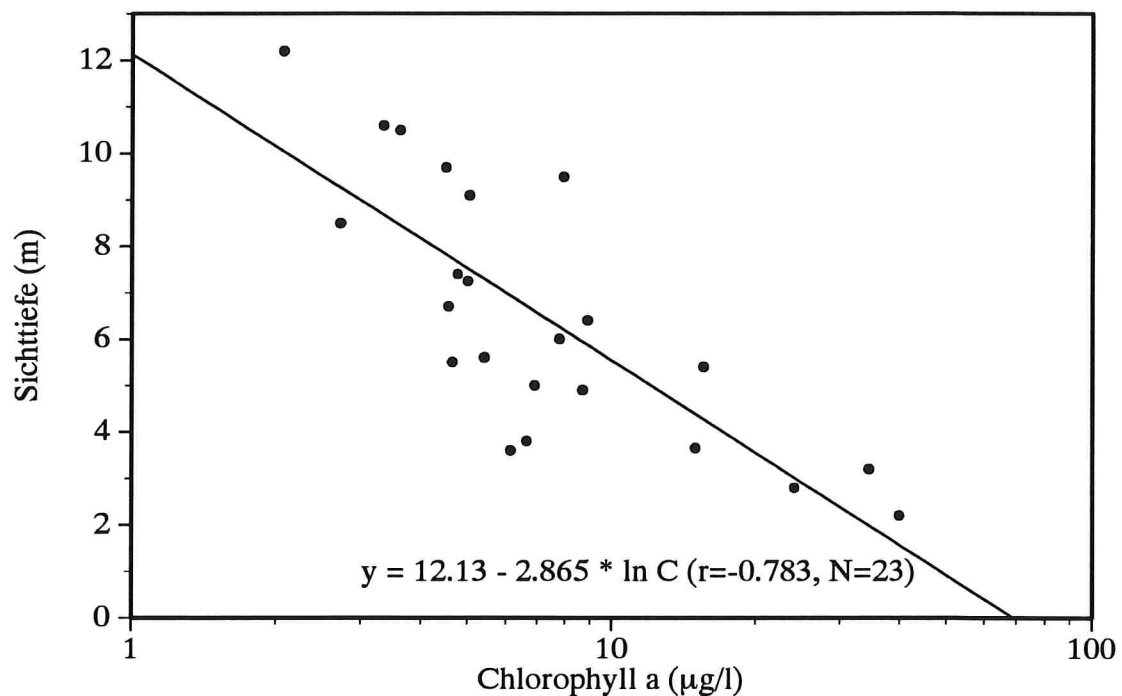
$$\ln B = 12.41 + 0.6488 \cdot \ln C. \quad (5.7)$$

Berechnet man nach dieser Gleichung das Biovolumen  $B$ , so beträgt der mittlere Fehler 33%, der maximale Fehler ist 146%. Das Biovolumen steht also in einer engeren Beziehung zur Chlorophyllkonzentration als die Zellzahlen, und seine Größenordnung läßt sich zuverlässig aus Spektralmessungen bestimmen.

### 5.2.6 Sichttiefe

Senkt man eine weiße Scheibe ins Wasser ab, so bezeichnet man die Tiefe, ab der man sie mit bloßem Auge nicht mehr sieht, als *Sichttiefe* oder *Secchitiefe*. Für die Interpretation von Fernerkundungsdaten ist es wichtig zu wissen, aus welchem Tiefenbereich das Meßsignal stammt; hier liefert die Sichttiefe einen Anhaltspunkt. Wie man anhand von Bild 5.10 erkennt, ist sie mit der Chlorophyllkonzentration korreliert und läßt sich mit folgender Gleichung abschätzen:

$$\text{Sichttiefe (m)} = 12.13 - 2.865 \cdot \ln C. \quad (5.8)$$



**Abb. 5.10:** Zusammenhang zwischen der Sichttiefe und der mittleren Chlorophyll-a-Konzentration in 0 bis 2 m Wassertiefe.

## 5.3 Gelbstoff

### 5.3.1 Literaturangaben über Gelbstoff im Bodensee

Gelbstoff im Bodensee ist wenig untersucht. Es gibt keine Veröffentlichung, aus der man eine verlässliche Abschätzung der typischen Konzentration oder der saisonalen Unterschiede ableiten kann. Die einzigen mir bekannten Arbeiten über Gelbstoff im Bodensee sind die drei folgenden.

**Banoub (1973).** Die Gelbstoffkonzentration wurde für drei Transekten durch ein Schilfgebiet im Gnadensee (zwischen der Insel Reichenau und dem Bodanrücken) ermittelt, und zwar jeweils an der Oberfläche und am Grund. Zur Relativierung der Ergebnisse wurde die Konzentration auch 50 m und 500 m vom Schilfgürtel entfernt gemessen, so daß man insgesamt 12 Meßwerte im freien Wasser hat. Die optische Konzentrationsbestimmung erfolgte durch die Messung der Absorption filtrierten Wassers (Whatman GF/C Glasfaserfilter, keine Angabe der Porengröße) in einer Quatzküvette mit 10 cm Pfadlänge bei 260 nm. Parallel wurde die Konzentration chemisch bestimmt (Oxidation durch saures Permanganat). Die Korrelation zwischen den optischen und chemischen Ergebnissen beträgt  $r=0.74$  (250 Proben). Das Ergebnis für die Meßstellen außerhalb des Schilfgürtels ist in Tabelle 5.3 zusammengefaßt, im Schilfgürtel ist die Konzentration bis ums Dreifache höher.

	Oberfläche	Grund
50 m außerhalb des Schilfgürtels	3.6 ± 0.4 mg/l	4.1 ± 0.2 mg/l
500 m außerhalb des Schilfgürtels	3.3 ± 0.1 mg/l	3.2 ± 0.1 mg/l

**Tabelle 5.3: Gelbstoffkonzentration im Gnadensee 1970.** Nach Banoub (1973). Der Gnadensee ist Teil des Bodensees.

**Maier und Geller (1979).** In dieser Arbeit wird die Möglichkeit vorgestellt, sich mit Hilfe von UV-Differenzspektren schnell ein Bild über Konzentrationsunterschiede an gelöster organischer Substanz und Nitrat zu machen: man mißt die Differenz in der UV-Absorption zweier Wasserproben und erhält so die Information, welche Probe mehr Gelbstoff oder Nitrat enthält. Die UV-Differenz ist in dem Artikel nicht auf die absolute Gelbstoffkonzentration kalibriert, da es auch ohne diese Kalibration möglich ist, verschiedene Wasserkörper anhand der Gelbstoffabsorption zu unterscheiden. Als typische Konzentration für den Überlinger See kann man aber wohl die absolute Messung vom 13.7.77 betrachten: die Oberflächenkonzentration betrug 1.5 mg/l, in 60 m Tiefe wurden 1.1 mg/l festgestellt.

**Stabel (unveröffentlicht).** Nach unveröffentlichten Messungen von Dr. Stabel (Zweckverband Bodenseeversorgung, Sipplingen) schwankt die Gelbstoffkonzentration im Überlinger See von einem Minimalwert von 1.05 mg/l im Winter bis zu einem Maximalwert von 1.8 mg/l im Sommer (mündliche Mitteilung 23.5.91).

### 5.3.2 Gelbstoffmessung am 25.6.91

Wegen der spärlichen Informationen über Gelbstoff im Bodensee bot das *Joint Research Center* (Ispra, Italien) freundlicherweise an, eine Gelbstoffmessung durchzuführen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 aufgelistet und in Bild 5.11 graphisch dargestellt.

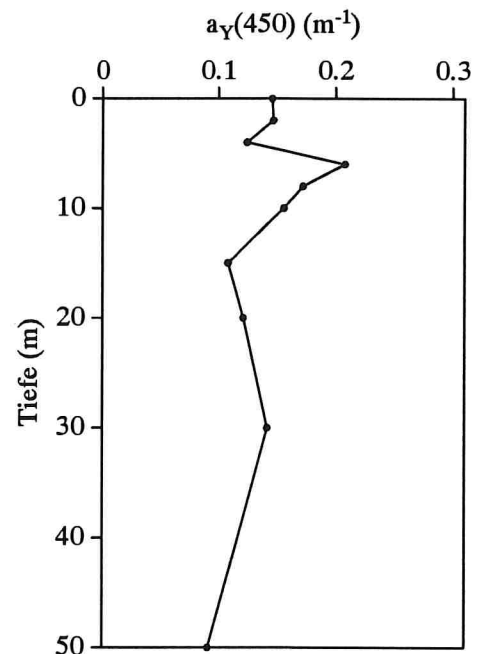
Die in Tabelle 5.4 zusammengefaßten Messungen wurden an der üblichen Meßstelle im Überlinger See (siehe Abschnitt 5.4) durchgeführt. Um eine bakterielle Zersetzung der Wasserproben zu vermeiden, wurde jeweils 1 ml  $\text{NaN}_2$ -Lösung hinzugegeben. Die Absorption  $a_{\gamma}(\lambda)$  wurde mit einem Einfachstrahlphotometer gemessen (Perkin Elmer LA 3840), wobei jeweils die Absorption einer mit destilliertem Wasser gefüllten Küvette abgezogen wurde. Außerdem wurde zur Korrektur der Streuung der kleinste Wert im Intervall 670-700 nm subtrahiert. Für Absorptionswerte kleiner als  $0.5 \text{ m}^{-1}$  beträgt der Fehler maximal 10%, für größere Werte ist er geringer.

Aus den drei Messungen bei 300, 375 und 400 nm lassen sich nach Gleichung (3.30) die Parameter  $a_{\gamma}(450)$  und S ableiten. Sie sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Die Korrelation ist sehr groß. Die Gelbstoffkonzentration  $C_{\gamma}$  wurde mittels Gleichung (3.29) aus

$a_Y(450)$  berechnet.

Aus den Messungen ergibt sich ein mittlerer Exponent  $S = 0.0220 \pm 0.0012 \text{ nm}^{-1}$ .  $S$  ist damit größer als für marinen Gelbstoff (etwa  $0.016 \text{ nm}^{-1}$ ), doch der von Doerffer und Amann (1984, 1986) bei einer Algenblüte in der Nordsee beobachtete Wert von  $0.035 \text{ nm}^{-1}$  liegt noch höher (vergleiche Abschnitt 3.4.1).

Die in Tabelle 5.4 angegebenen Konzentrationswerte sind nur halb so groß wie nach Abschnitt 5.4.1 zu erwarten wäre. Der Grund dafür ist vermutlich, daß Gleichung (3.29), welche für die Umrechnung der Absorption in die Konzentration benutzt wurde, hier nicht gilt. Sie wurde von Nyquist für marinen Gelbstoff abgeleitet, welcher offensichtlich ein anderes Absorptionsverhalten besitzt. Anscheinend wird bei Verwendung von Gleichung (3.29) die Konzentration von Gelbstoff im Bo-



**Abb. 5.11: Gelbstoffabsorption im Überlinger See am 25.6.91.** Darstellung der Werte von Tabelle 5.4.

Tiefe (m)	gemessen				berechnet		
	$a_Y \text{ (m}^{-1}\text{)}$				S ( $\text{nm}^{-1}$ )	$r^2$	$C_Y$ (mg/l)
	300 nm	375 nm	400 nm	450 nm			
0	3,789	0,690	0,460	0,146	0,0215	0,9964	0,688
2	3,634	0,700	0,440	0,147	0,0213	0,9990	0,695
4	3,900	0,670	0,396	0,124	0,0230	0,9995	0,583
6	4,450	0,897	0,592	0,208	0,0204	0,9979	0,981
8	4,070	0,820	0,506	0,172	0,0210	0,9996	0,812
10	3,660	0,820	0,430	0,156	0,0211	0,9969	0,738
15	3,940	0,670	0,360	0,108	0,0239	0,9999	0,510
20	3,547	0,720	0,350	0,121	0,0227	0,9956	0,569
30	3,280	0,620	0,420	0,142	0,0209	0,9960	0,668
50	3,470	0,540	0,320	0,091	0,0241	0,9990	0,430
100	3,540	0,680	0,400	0,137	0,0218	0,9999	0,645

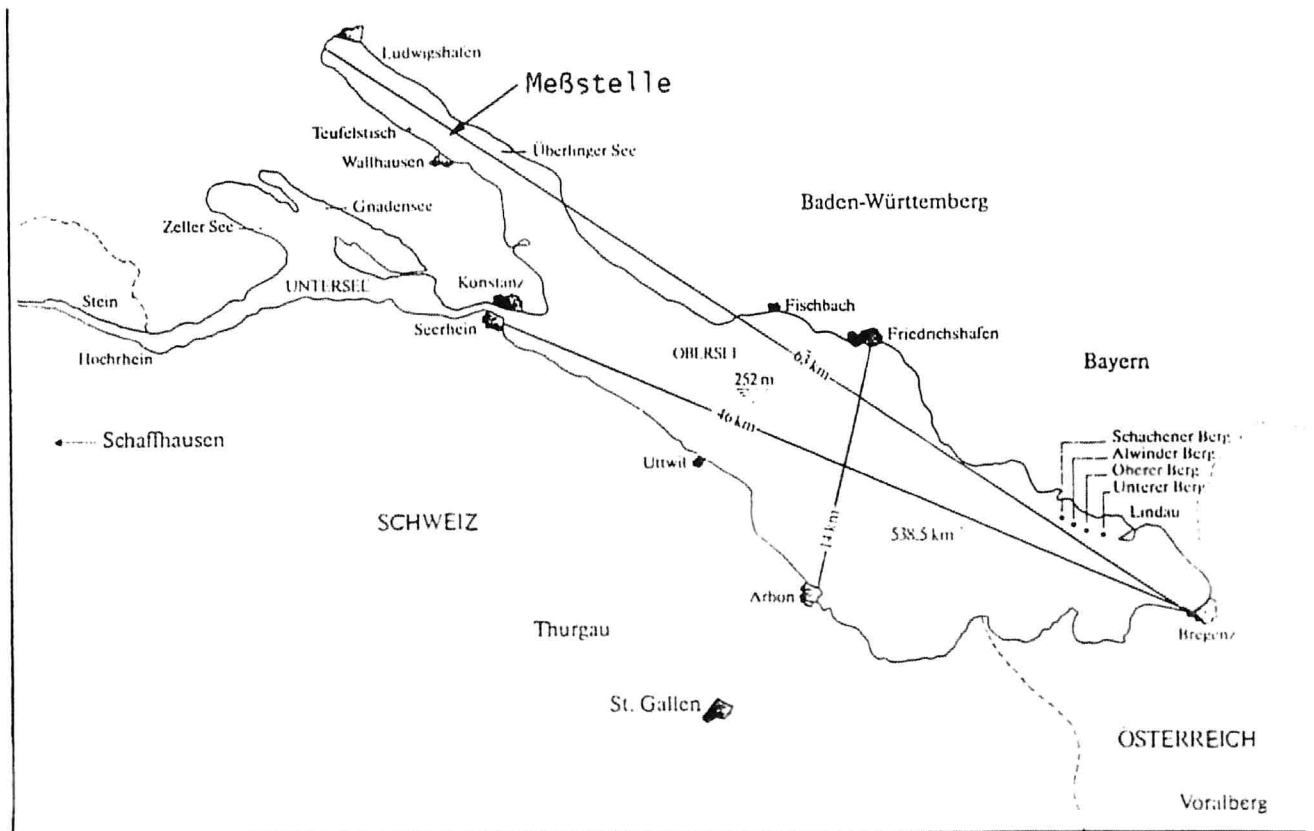
**Tabelle 5.4: Gelbstoffmessung im Überlinger See am 25.6.91.** Messungen von G. M. Ferrari. Die Konzentration  $C_Y$  wurde mittels Gleichung (3.29) berechnet, welche für marinen Gelbstoff gilt. Meßwerte aus früheren Jahren von Maier und Geller (1979) sowie von Stabel sind etwa doppelt so groß wie die berechneten Werte.



densee unterschätzt. Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften des Wassers ist jedoch die Absorption die entscheidende Größe, nicht die Konzentration. Daher sind die Meßergebnisse von Tabelle 5.4 für die Modellierung der Reflexion eine zuverlässige Information.

## 5.4 Beschreibung der Meßstelle

Bild 5.12 zeigt eine Karte des Bodensees. Er erstreckt sich von Südosten nach Nordwesten auf einer Länge von 63 km, der mittlere Wasserspiegel liegt bei 395 m über Meereshöhe. Das große und tiefe Hauptbecken von der Bregenzer Bucht bis zum Konstanzer Eichhorn wird *Obersee* genannt, das nordwestliche schmale Zweigbecken ist der *Überlinger See*, das Becken südlich des Bodanrückens gliedert sich in *Gnadensee*, *Zeller See* und *Untersee*.



**Abb. 5.12: Der Bodensee.**

Alle Messungen der vorliegenden Arbeit wurden in der Nähe der tiefsten Stelle des Überlinger Sees (147 m) durchgeführt, die mit einer Boje markiert ist. Sie befindet sich etwa in Seemitte zwischen Überlingen und Wallhausen und ist im Bild gekennzeichnet. Während im Ostteil des Obersees durch den Rhein eine hohe Sedimentfracht eingetragen wird, ist der Sedimentgehalt des Überlinger Sees gering, denn der einzige nennenswerte Zufluß – die Stockacher Aache – führt verhältnismäßig wenig Wasser. Ihre Einmündung liegt weit entfernt von der Meßstelle am nordwestlichen

Seeende. Über Wasseraustausch an der Meßstelle durch Strömungen liegt mir keine Information vor.

In diesem Zusammenhang sei ein interessantes Phänomen erwähnt, das am Bodensee seit Jahrhunderten dokumentiert ist und erst in jüngster Zeit zweifelsfrei erklärt werden konnte: das "Anlaufen" und "Rinnen". Angeregt durch Wind oder Luftdruckunterschiede tritt in Längsrichtung des Sees ein Schwingen des Wasserspiegels auf, das den Meereszeiten Ebbe und Flut ähnelt, jedoch mit einer Periodizität von 55 bzw. 39 Minuten; im Überlinger See treten ähnliche "Seiches" von einigen Minuten Dauer auch in Querrichtung auf. Die damit verbundenen Strömungen können das Anlegen von Schiffen behindern. Normalerweise ändert sich dabei der Wasserpegel um einige Zentimeter, doch in seltenen Fällen wie dem Konstanzer Wasserwunder von 1549 hat sich der Wasserspiegel um mehrere Meter gehoben und gesenkt. Interne Wellen zwischen dem Epi- und Hypolimnium können Amplituden über 20 m erreichen (Geller und Güde 1989). Ursache sind die Eigenschwingungen des Sees, wie durch Computersimulation gezeigt werden konnte (Wittum 1990).

## 5.5 Die Entwicklung des Phytoplanktons während des Jahres

Wachstum und Abbau des Phytoplanktons werden vor allem durch die eingestrahlte Lichtenergie, durch die verfügbaren Nährstoffe und von der Zahl der Freßfeinde gesteuert. Keiner dieser Faktoren ist konstant: die Lichtenergie ist neben dem Jahreszyklus von der Bewölkung abhängig, die Nährstoffe werden unregelmäßig eingetragen und von den Algen selbst aufgezehrt, und die Zahl der Freßfeinde (vor allem des Zooplanktons) wird hauptsächlich von der Phytoplanktonkonzentration bestimmt. In der Populationsdynamik eines Gewässers bestehen also mehrere Rückkopplungsschleifen, weshalb das System prinzipiell empfindlich gegenüber Änderungen in den Randbedingungen ist.

Aus diesem Grund verläuft die Entwicklung der Phytoplanktonkonzentration jedes Jahr etwas anders, und die zeitliche Veränderung der Artenzusammensetzung (*Artensukzession*) läßt sich im Detail nicht vorhersagen. Lediglich gewisse Muster wiederholen sich im Jahresrhythmus: im Winter kommt zu wenig Licht ins Wasser, um die Photosynthese aufrecht zu erhalten, daher ist die Algenkonzentration im Winter niedrig und die eingebrachten Nährstoffe werden nicht aufgezehrt. Im Frühling haben sich die Nährstoffe angereichert, und sobald genügend Licht zur Verfügung steht, beginnen sich die Algen explosionsartig zu vermehren (*Algenblüte*). Jene Arten\*, die anfangs zahlenmäßig überlegen sind, bauen wegen des exponentiellen Wachstums ihre Dominanz aus, doch können sie von Arten mit schnellerer Generationsfolge überholt werden. Sind die Nährstoffe verbraucht, so stoppt das Wachstum, und da für die vielen Organismen der Nachschub an Nährstoffen nicht ausreicht, sterben die meisten bald ab. Es kommt hinzu, daß während der Algenblüte das Zooplankton einen Nahrungsüberschuß vorfindet und sich ebenfalls stark vermehrt. Nach Ende der Algenblüte verringert sich daher die Phytoplanktonkonzentration durch Nährstoffmangel und durch die große Zahl der Freßfeinde rapide, und es schließt sich eine Periode mit

---

\*Die Begriffe *Art* und *Spezies* werden synonym verwendet. *Art* ist die deutsche Übersetzung des lateinischen Begriffs *species*.

sehr geringer Phytoplanktonkonzentration an. Diese Periode wird als *Klarwasserstadium* bezeichnet, da die Sichttiefe meist über 10 Meter beträgt, gegenüber etwa 2 Meter während der Blüte.

Wie die Dynamik der Lebensgemeinschaften im Bodensee zum Klarwasserstadium führt, ist gut untersucht und ein interessantes Beispiel für die Komplexität der Wechselbeziehungen in einem Ökosystem. Nach Messungen aus dem Jahre 1976 (Lampert und Schober 1978) beginnt das Zooplankton verspätet mit dem "Grazing" (Auffressen) des Phytoplanktons, da die effizienteste Spezies, *Daphnia*, von einer anderen Gattung, *Cyclops vicinus*, vertilgt wird. Jedoch sind nur die erwachsenen Cyclops in der Lage, Daphnien zu fressen, und diese sterben bis Ende Mai ab. Mit dem Verschwinden der erwachsenen Cyclops beginnen die Daphnien sich zu vermehren. Ihre Konzentration steigt ab Ende Mai schlagartig an, und wegen ihrer großen Zahl eliminieren sie das Phytoplankton weitgehend. Dies ist der Beginn des Klarwasserstadiums. Nun herrscht Nahrungsmangel für das Zooplankton. Die Daphnien bilden Dauerstadien aus wie sonst im Winter und können dadurch überleben, doch der Nachwuchs der Cyclops verhungert größtenteils. Die Daphnien eliminieren also ihren Freßfeind, indem sie seinem Nachwuchs das Futter wegfressen.

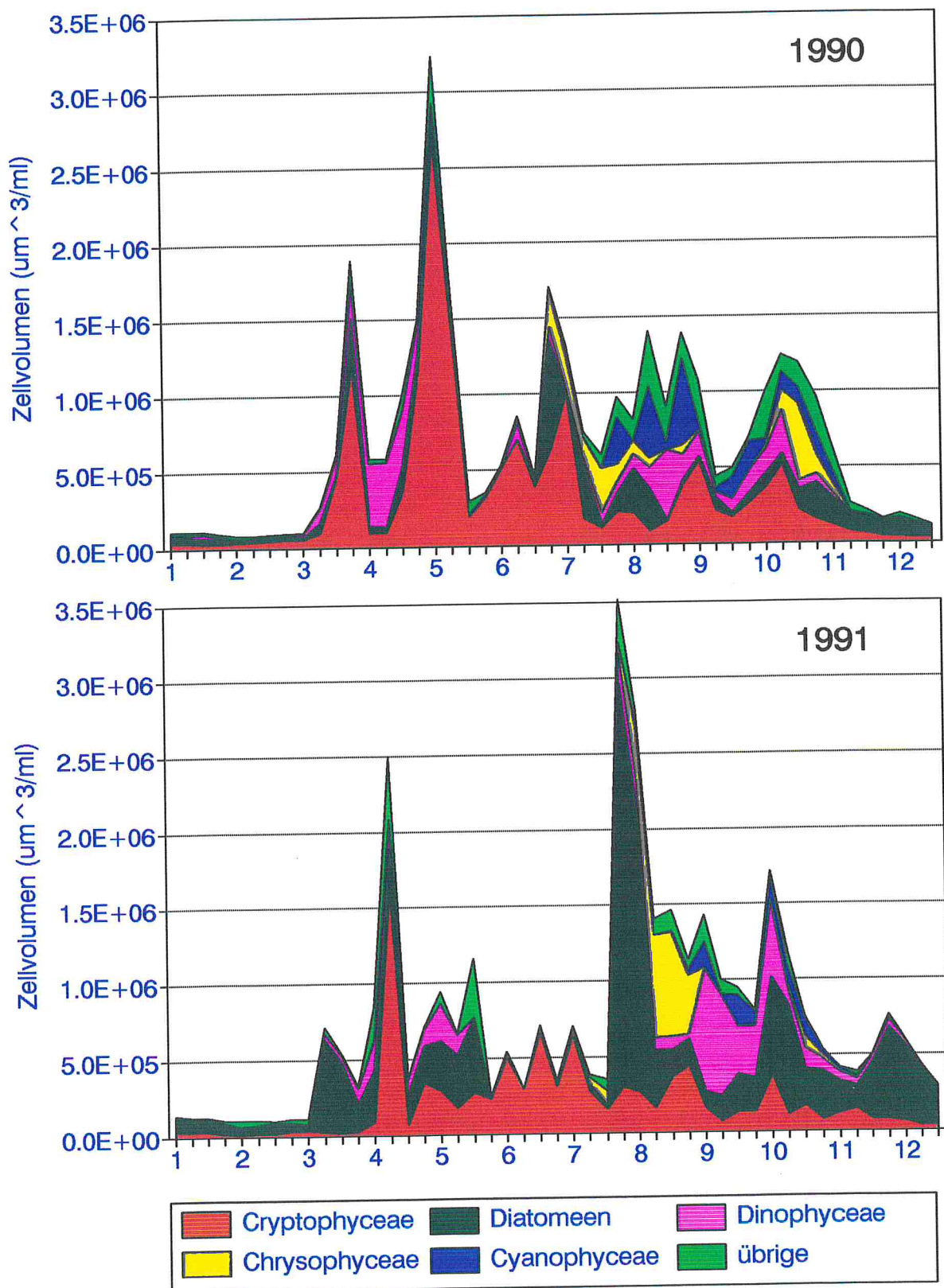
Während des Klarwasserstadiums reichern sich die Nährstoffe wieder an. Eine wichtige Rolle bei der Nährstoff-Regeneration spielt dabei das Zooplankton (Devol 1979). Mit dem Anstieg der Nährstoffkonzentration nimmt auch die Phytoplanktonkonzentration zu, und es kommt zu einer zweiten Blüte im Sommer, wobei aber die Konzentration nur selten die hohen Werte vom Frühjahr erreicht. In der anschließenden Abbauphase fällt die Konzentration meist auch nicht bis zu den tiefen Werten des Klarwasserstadiums vom Frühjahr ab. Häufig schließt sich vor der Ruhephase im Winter noch eine Blüte im Herbst an, vor allem wenn eine lang anhaltende Schönwetterperiode herrscht.

Die Entwicklung des Phytoplanktons im Bodensee ist für die Jahre 1990 und 1991 in Bild 5.13 dargestellt. Für den Vergleich mit Spektralmessungen ist das Biovolumen die aussagekräftigste Größe (siehe Abschnitt 5.2.5), deshalb zeigt das Bild die Biovolumina für die 5 wichtigsten Algenklassen des Bodensees. Einen zusammenfassenden Überblick über die dominierenden Arten gibt Tabelle 4.1.

Das Bild illustriert anschaulich die eingangs gemachte Feststellung, daß die Planktonentwicklung jedes Jahr etwas anders verläuft, doch gewisse Muster wiederkehren. Bis Anfang März ist die Planktonkonzentration niedrig, aber dann setzt die Zellvermehrung schlagartig ein. Ausschlaggebend ist neben der erhöhten Sonneneinstrahlung wohl die Ausbildung einer stabilen Schichtung. Sie bewirkt eine erhebliche Reduzierung der Durchmischung der oberen, lichtdurchfluteten Schicht mit dem Tiefenwasser, so daß das Phytoplankton nun lange genug in einer Zone mit günstigem Lichtklima verweilt, um eine effiziente Photosynthese zu ermöglichen.

In beiden Jahren begann der exponentielle Anstieg der Gesamtzellvolumina in der zweiten Märzwoche und verlief zunächst fast identisch. Doch 1991 endete diese erste Blüte eine Woche früher als das Jahr zuvor und erreichte deshalb nicht die hohen Konzentrationen von 1990. Die dominante Art während dieser Blüte war 1990 die Cryptophyceae *Rhodomonas lens*, 1991 die Diatomee *Stephanodiscus hantzschii*.

Auch die zweite Frühlingsblüte war 1990 ausgeprägter als 1991. Sie begann zwar



**Abb. 5.13: Die Entwicklung des Phytoplanktons im Bodensee.** Das Diagramm zeigt akkumulierte Summen. Nach unveröffentlichten Daten von U. Gaedke und A. Schweitzer (mit freundlicher Genehmigung).

eine Woche später, hielt sich dafür aber um 1 bis 2 Wochen länger und erreichte extrem hohe Konzentrationen, die sich in einer burgunderroten Wasserfarbe während des Maximums am 2.5.90 bemerkbar machte. Die dafür verantwortlichen Cryptophyceen *Rhodomonas lens* und *Cryptomonas ovata* dominierten noch bis Anfang Juni, dann entwickelte sich eine größere Artenvielfalt. Diese zweite Frühlingsblüte wurde auch 1991 von Cryptophyceen dominiert, doch von einer anderen Spezies, *Rhodomonas minuta*. Ab Ende April bis Ende Mai traten 1991 Diatomeen und Dinoflagellaten in ähnlichen Konzentrationen wie die Cryptophyceen auf. Sie verursachten eine dritte Frühlingsblüte, die 1990 fehlt. Die *Chlorella*-Spezies, die am 22.5.91 in großer Konzentration auftaucht, trat im Jahr zuvor nicht in Erscheinung.

Das Klarwasserstadium zwischen den Blüten im Frühling und Sommer trat 1990 in der Zeit vom 15.5. bis 12.6. auf (mit einer erhöhten Konzentration am 6.6.), 1991 im Zeitraum 28.5. bis 16.7. In beiden Jahren dominierten Cryptophyceen, und zwar hauptsächlich *Cryptomonas*-Arten (*C. ovata*, *C. rostratiformis*, *C. marssonii*). Ihr Anteil am Gesamtvolumen aller Arten lag meist über 80%.

Mit dem Ende des Klarwasserstadiums beginnt eine Zeit großer Artenvielfalt. Bis Ende Oktober folgt eine Reihe von Algenblüten, wobei die dominanten Arten wechseln. Die erste Blüte nach dem Klarwasserstadium beherrschten in beiden Jahren Diatomeen, wobei 1991 extreme Konzentrationen auftraten. (Leider gibt es zu dieser Blüte keine Spektralmessungen.) Anschließend treten erstmals im Jahr Chrysophyceen und Cyanophyceen in hohen Konzentrationen auf. Diese Entwicklung setzte 1991 6 Wochen später ein als 1990 und führte zu hohen Zellkonzentrationen bis in den Dezember hinein, während 1990 bereits Anfang November die niedrigen Winterwerte gemessen wurden.

Das Jahr 1990 war also durch eine starke Frühlingsblüte und moderate Konzentrationen im Sommer und Herbst gekennzeichnet, im Jahr 1991 hingegen war die Frühlingsblüte insgesamt eher schwach, aber dafür blühten die Algen im Sommer heftig und hielten sich bis spät ins Jahr.

## 6. Bestimmung der Wasserinhaltsstoffe aus Reflexionsspektren

Für die Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen aus Reflexionsspektren wurden zwei Programme geschrieben, WASSER und INVERS. Sie sind in Abschnitt 4.3 beschrieben. Der Unterschied zwischen den Programmen liegt in der Behandlung der Phytoplanktonabsorption: WASSER modelliert dieses Spektrum, INVERS verwendet 5 im Labor gemessene Absorptionsspektren, welche die im Bodensee vorherrschenden Klassen repräsentieren. Das Programm WASSER ist für die Konzentrationsbestimmung einzelner Pigmente geeignet, mit dem Programm INVERS hingegen läßt sich das Phytoplankton klassifizieren.

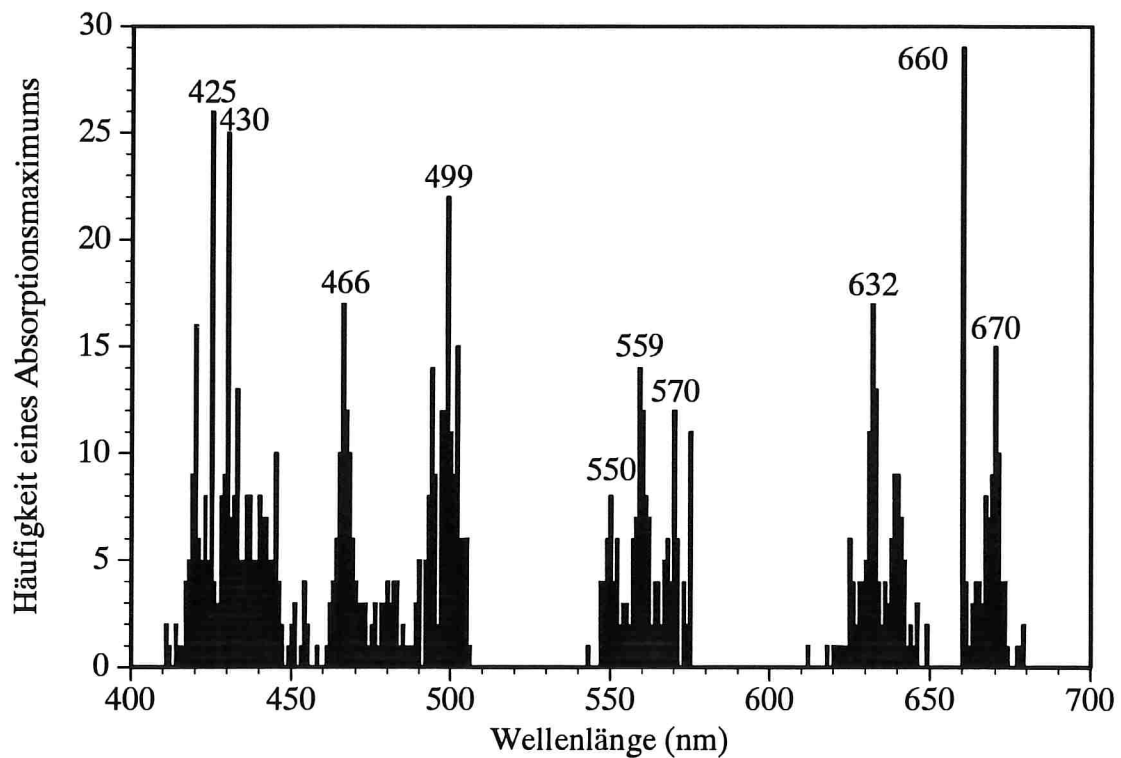
### 6.1 Spektrale Charakterisierung des Phytoplanktons im Bodensee

Bei der Modellierung von Reflexionsspektren mit dem Programm WASSER erhält man unter anderem einen Satz von Parametern, aus dem sich in guter Näherung das Absorptionsspektrum des Phytoplanktons als eine Summe von mehreren "Peaks" (Lorentzfunktionen) berechnen läßt, siehe Abschnitt 4.3.4 sowie Gleichung (3.31).

Lage und Breite dieser Peaks hängen von der Algenklasse oder der Spezies ab, und damit bietet die Parametrisierung die Chance, Algenklassen zu identifizieren. Die vorherrschenden Pigmente des Phytoplanktons lassen sich anhand der Position der Peaks im Absorptionsspektrum (Eigenfrequenzen) erkennen. In Bild 6.1 ist das Histogramm dieser Eigenfrequenzen dargestellt. Es wurde aus den Fits von 142 Reflexionsspektren berechnet, die an 22 Tagen am Bodensee gemessen wurden.

Ein Absorptionspeak wurde ins Histogramm aufgenommen, wenn seine Amplitude am Maximum ( $=vA/\Gamma$ , vgl. Gleichung 3.31) mindestens 10% der Amplitude des 430-nm-Peaks betrug. Beim Fit wurden die Eigenfrequenzen mit einer Auflösung von 0.1 nm berechnet, die Diskretisierung des Histogramms erfolgte in Schritten von 1 nm.

Aus dem Histogramm lassen sich die *in-vivo*-Absorptionsmaxima jener Pigmente ablesen, die beim Phytoplankton des Bodensees am häufigsten auftreten. Diese Wellenlängen sind im Bild eingetragen. Vergleicht man sie mit den Absorptionseigenschaften extrahierter Pigmente, die in Abschnitt 3.4 vorgestellt wurden, so läßt sich die Zuordnung von Tabelle 6.1 treffen. Tabelle 6.1 führt darüberhinaus die typischen Linienbreiten der Absorptionspeaks auf. Auch sie wurden aus den Parametern der 142 Fits von Reflexionsspektren berechnet.



**Abb. 6.1:** Histogramm der Absorptionsmaxima des Phytoplanktons im Bodensee, ermittelt durch Modellierung von 142 Reflexionsspektren, die über einen Zeitraum von 1½ Jahren gemessen wurden.

Eigenfrequenz nm	Linienbreite		Pigment
	nm	cm <sup>-1</sup>	
425, 430	99±21	2619±533	Chlorophyll a
466	88±32	1995±704	Carotinoide
499	65±21	1309±425	Carotinoide
550	70±35	1144±556	Phycoerythrin
559	53±23	845±372	Phycoerythrin
570	71±36	1085±543	Phycoerythrin
632	53±17	663±216	Chlorophyll a (?)
660, 670	42±22	474±244	Chlorophyll a

**Tabelle 6.1:** Die häufigsten *in-vivo*-Absorptionsmaxima des Phytoplanktons im Bodensee.

Besonders bei geringen Konzentrationen lassen sich beim Modellieren von Reflexionsspektren Position und Breite der Absorptionspeaks nur ungenau ermitteln, wie man an den breiten Verteilungen im Histogramm und an den hohen Standardabweichungen der Linienbreiten in Tabelle 6.1 sieht. Welche Eigenfrequenzen und Linienbreiten der Fit liefert, hängt, wie in Abschnitt 4.3.4 erläutert wurde, von der Vorbelegung der Fitvariablen ab. Besetzt man die Fitparameter mit den Werten von Tabelle 6.1, so läßt sich auch bei niedrigen Konzentrationen ein akzeptabler Fit von Reflexionsspektren durchführen.

## 6.2 Pigmentbestimmung

Für die Pigmentbestimmung ist das Programm WASSER geeignet, da es die Absorption des Phytoplanktons als eine Summe von "Absorptionspeaks" modelliert, deren Lage, Breite und Amplitude von Art und Konzentration der einzelnen Pigmente abhängen. Auf den folgenden Seiten wird untersucht, bei welchen Wellenlängen die beste Korrelation zwischen den Konzentrationen einzelner Pigmente und der modellierten Absorption besteht. Es stellt sich heraus, daß die optimale Wellenlänge nicht unbedingt am Absorptionsmaximum liegt. Tabelle 6.2 faßt die Ergebnisse zusammen.

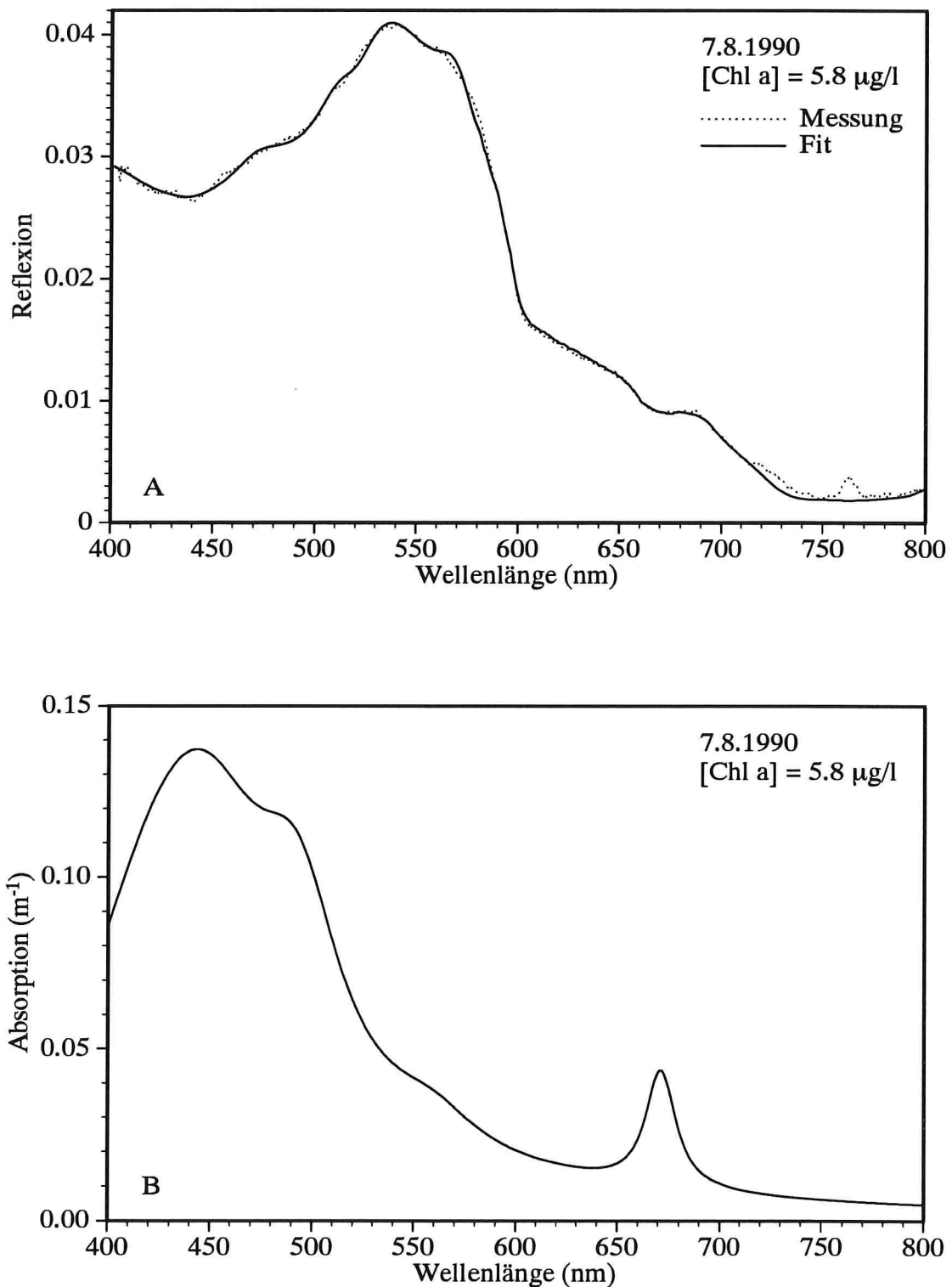
Pigment	$\lambda_p$ (nm)	$\alpha_p$ ( $\mu\text{g/l}$ )	$\beta_p$ ( $\text{mg m}^{-2}$ )	$r$	$\sigma$ ( $\mu\text{g/l}$ )
Chlorophyll a	506	-2.40	65.1	0.949	4.24
Phäophytin a	502	0.53	5.77	0.907	0.61
Carotine	473	-0.20	3.01	0.800	0.20
Xanthophylle	477	-1.47	20.0	0.775	2.05

**Tabelle 6.2: Pigmentbestimmung mit dem Programm WASSER anhand der Phytoplanktonabsorption nach dem Algorithmus  $C_p = \alpha_p + \beta_p \cdot a(\lambda_p)$ .**  $C_p$  = Pigmentkonzentration ( $\mu\text{g/l}$ );  $a(\lambda_p)$  = Absorption des Phytoplanktons ( $\text{m}^{-1}$ ) bei der Wellenlänge  $\lambda_p$ ;  $\alpha_p$ ,  $\beta_p$  = Offset und Steigung der Regressionsgerade;  $r$  = Korrelationskoeffizient;  $\sigma$  = mittlerer Fehler bei der Pigmentbestimmung (Standardabweichung). Mit dem Programm INVERS liegt der Fehler der Chlorophyll-a-Bestimmung bei  $\pm 3.26 \mu\text{g/l}$ .

### 6.2.1 Chlorophyll a

Mit dem Programm WASSER wurden für 35 Meßtage insgesamt 225 Reflexionsspektren modelliert. Als Ergebnis erhält man unter anderem 225 Phytoplankton-Absorptionsspektren. Bild 6.2 zeigt als Beispiel ein Reflexionsspektrum vom 7.8.1990 sowie das daraus abgeleitete Phytoplankton-Absorptionsspektrum. Alle 225 abgeleiteten Absorptionsspektren haben eine große Ähnlichkeit mit Absorptionsspektren von Algenreinkulturen. Dies bestätigt, daß das Modell geeignet ist, die Absorption des Phytoplanktons korrekt aus den gemessenen Spektren der Albedo zu berechnen.

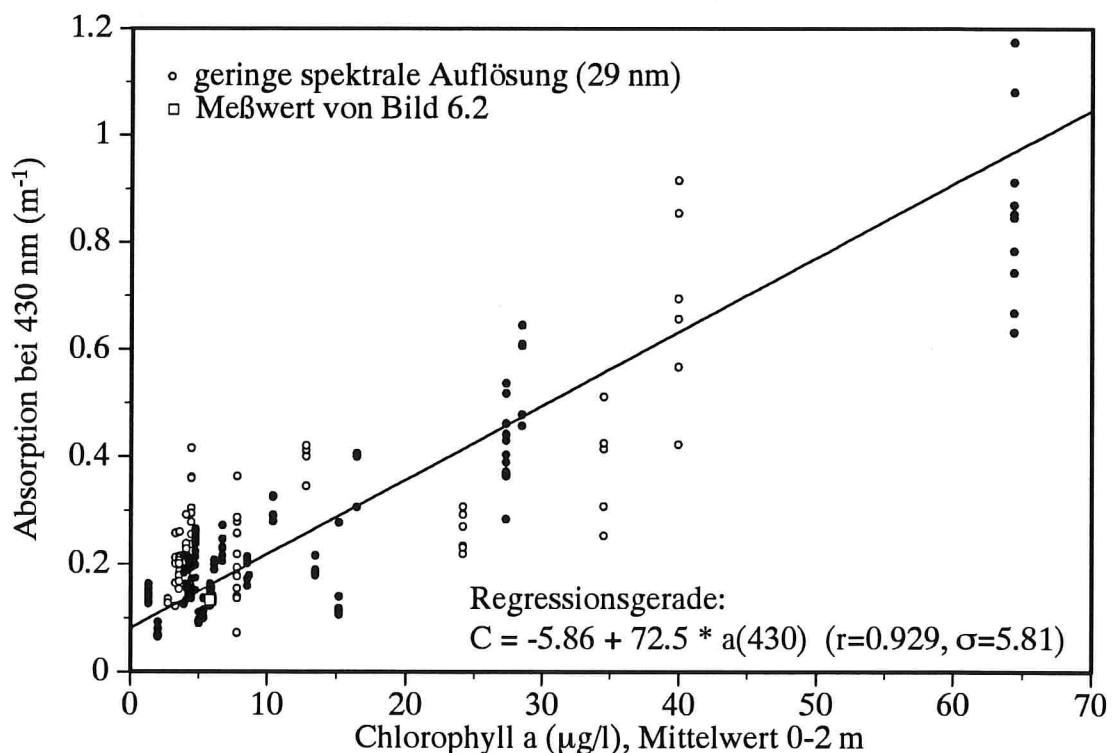




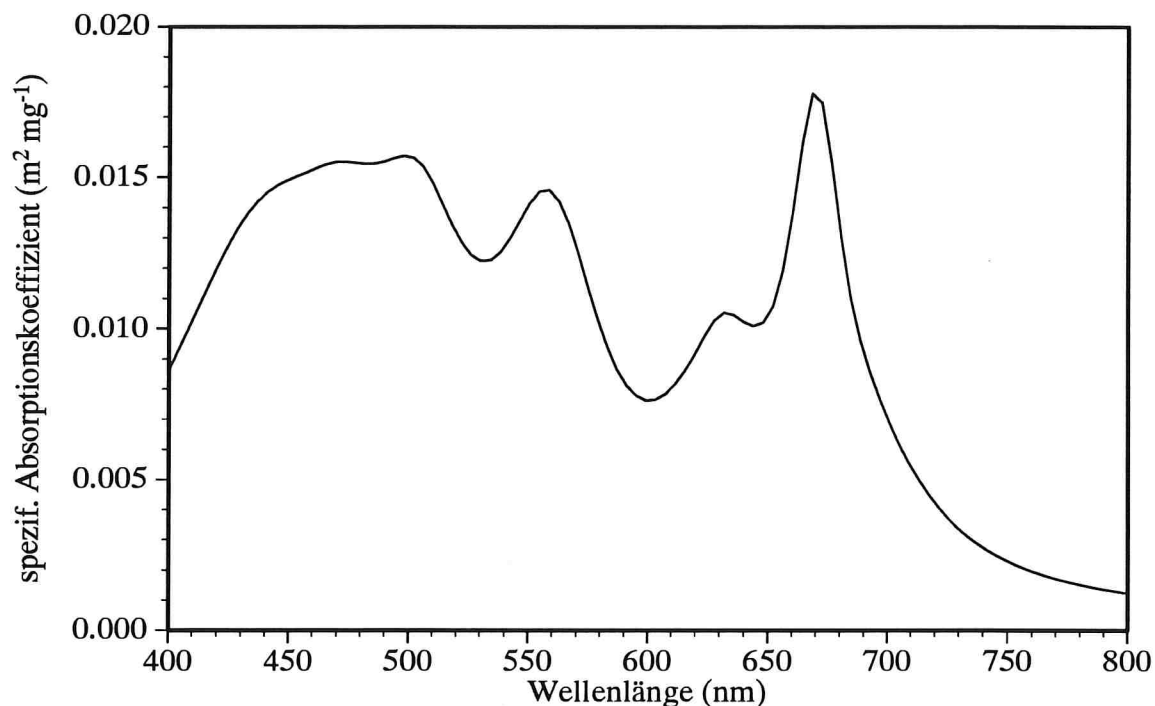
**Abb. 6.2:** Anwendungsbeispiel des Programms WASSER. A: Reflexionsspektrum vom 7.8.1990 und Fitkurve; B: daraus abgeleitetes Phytoplankton-Absorptionsspektrum.

An dem Tag, an welchem das in Bild 6.2A gezeigte Reflexionsspektrum gemessen wurde, ergab die photometrische Auswertung von Wasserproben der Tiefenstufen 0 m, 1 m, 2 m für Chlorophyll a die Konzentrationen 5.40, 5.02, 5.61  $\mu\text{g/l}$ , also eine mittlere Konzentration von 5.34  $\mu\text{g/l}$ . Durch Multiplikation mit dem Korrekturfaktor 1.086 (siehe Abschnitt 5.1.3) kommt man zu einer mittleren Chlorophyll-a-Konzentration von 5.80  $\mu\text{g/l}$  für die Tiefenstufe 0-2 m. Das Konzentrationsmaximum lag an diesem Tag in 8 m Wassertiefe (9.13  $\mu\text{g/l}$ ).

Da das *in-vivo*-Absorptionsmaximum von Chlorophyll a nach Bild 6.1 bei 430 nm liegt, erwartet man eine hohe Korrelation zwischen  $a(430)$  und der Konzentration. Aus Bild 6.2B liest man für die Wellenlänge 430 nm eine Absorption von  $0.131 \text{ m}^{-1}$  ab. In Bild 6.3 sind für alle 35 Meßtage alle berechneten Absorptionswerte bei 430 nm als Funktion der Chlorophyll-a-Konzentration (Mittelwert 0-2 m) aufgetragen; der Meßwert für das Beispiel von Bild 6.2 ist durch ein Rechteck gekennzeichnet. Für die 154 Wertepaare von Bild 6.3, die bei hoher spektraler Auflösung gemessen wurden (ausgefüllte Kreise), wurde die abgebildete Regressionsgerade berechnet. Die Korrelation beträgt bei dieser Wellenlänge  $r=0.929$ , der mittlere Fehler bei der Chlorophyllbestimmung ist 5.81  $\mu\text{g/l}$  (Standardabweichung).



**Abb. 6.3: Die Absorption des Phytoplanktons bei 430 nm in Abhängigkeit von der Chlorophyllkonzentration.** Bei Berechnung der Regressionsgerade wurden die Meßwerte "o" nicht berücksichtigt.



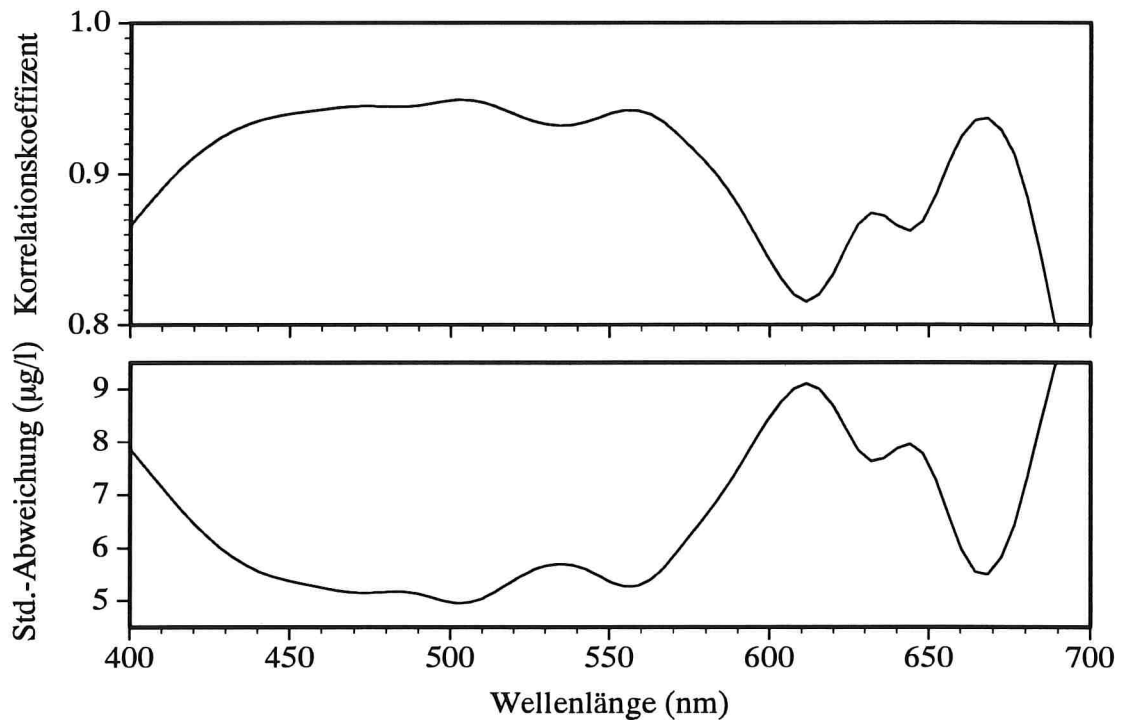
**Abb. 6.4: Mittlerer spezifischer Absorptionskoeffizient des Phytoplanktons im Bodensee, abgeleitet durch Regressionsanalyse.**

Regressionsgerade, Korrelationskoeffizient und Standardabweichung wurden nach diesem Muster in Schritten von 4 nm berechnet, um herauszufinden, bei welcher Wellenlänge der Fehler bei der Chlorophyllbestimmung minimal ist. Die reziproke Steigung der Regressionsgerade ist in Bild 6.4 als Funktion der Wellenlänge dargestellt, Bild 6.5 zeigt die spektrale Abhängigkeit des Korrelationskoeffizienten und der Standardabweichung.

Die Chlorophyll-a-Konzentration  $C$  wird nach der Gleichung  $C = \alpha + \beta \cdot a$  aus der Phytoplanktonabsorption  $a$  berechnet. Für den Offset  $\alpha$  erwartet man einen Wert nahe Null (denn fehlendes Phytoplankton absorbiert nicht), daher ist  $1/\beta = a/C = a^*$  der spezifische Absorptionskoeffizient des Phytoplanktons. Er ist in Bild 6.4 dargestellt.

Das Spektrum von Bild 6.4 ähnelt im Kurvenverlauf und in der Amplitude den Absorptionsspektren von Bild 4.3, die an Algenreinkulturen gemessen wurden. Die größte Ähnlichkeit besteht zu dem Spektrum von *Rhodomonas lens*; nur dieses hat bei 550 nm ein ähnlich deutlich ausgeprägtes Absorptionsmaximum. Der Grund dafür ist, daß der Kurvenverlauf bei Bild 6.4 sehr stark von der Algenblüte am 16.4.91 geprägt ist, bei der *Rhodomonas lens* dominierte: vor allem die Absorptionswerte dieses Tages bestimmen die Geradensteigung in Bild 6.3 (es handelt sich um die 10 Werte bei 64 µg/l).

Die Korrelation zwischen der Absorption des Phytoplanktons und der Chlorophyll-a-Konzentration ist maximal bei 506 nm ( $r=0.949$ ), hier hat die Standardabweichung ein



**Abb. 6.5: Korrelationskoeffizient und Standardabweichung für die Bestimmung von Chlorophyll a (Mittelwert 0-2 m) mit dem Programm WASSER.**

Minimum (4.96 µg/l). Am genauesten läßt sich die Chlorophyll-a-Konzentration also bei dieser Wellenlänge bestimmen. Die Bestimmungsgleichung lautet:

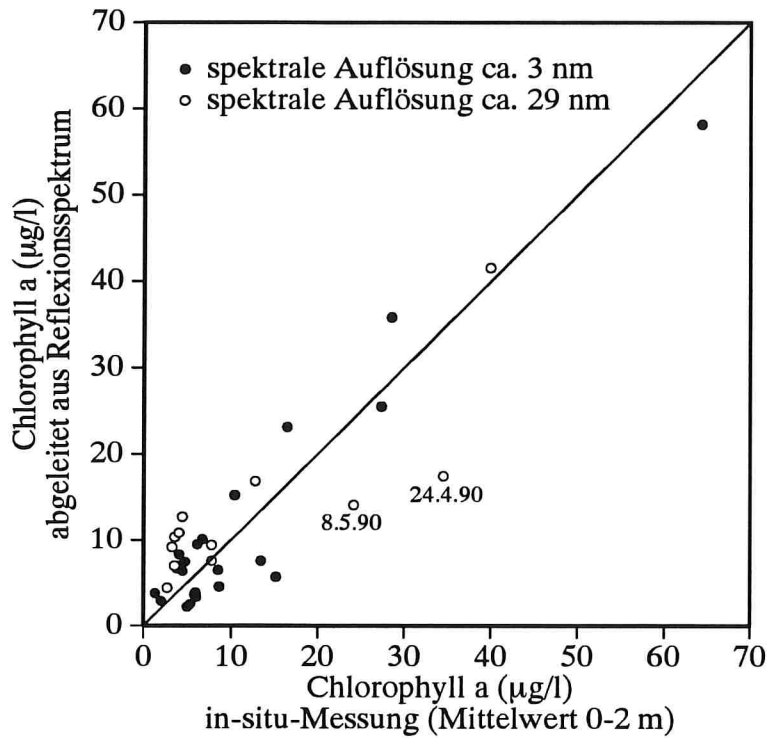
$$C = -2.40 + 65.1 \cdot a(506). \quad (6.1)$$

In Bild 6.6 sind die Chlorophyllkonzentrationen, die nach dieser Gleichung ermittelt wurden, den *in-situ*-Daten gegenübergestellt. Da für jeden Meßtag mehrere Reflexionsspektren vorliegen, aber nur ein einziger *in-situ*-Wert, wurden die aus Reflexionsspektren abgeleiteten Konzentrationen eines Tages gemittelt.

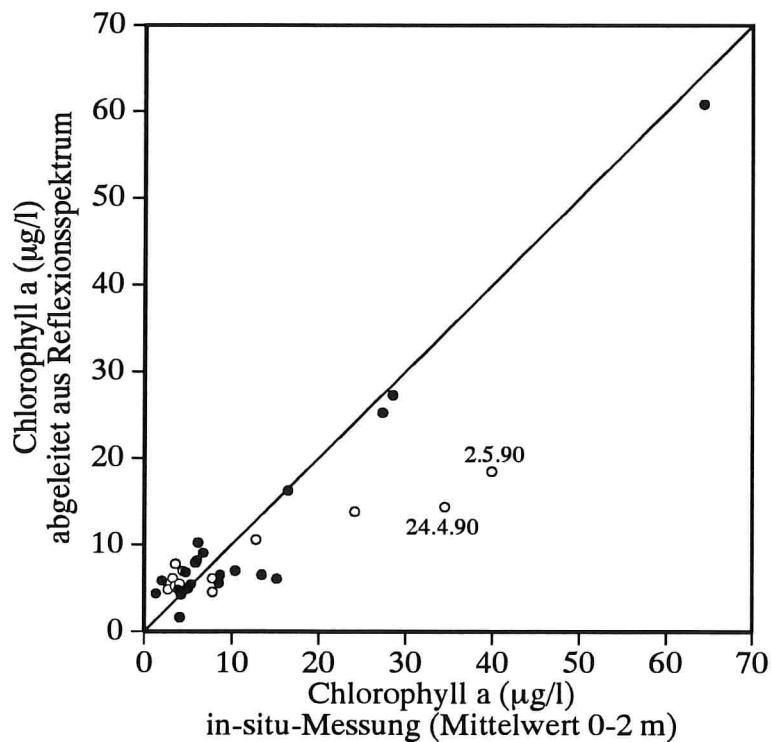
Die Genauigkeit, mit der sich die Chlorophyll-a-Konzentration aus Reflexionsspektren bestimmen läßt, hängt geringfügig von der spektralen Auflösung ab: Bei einer Auflösung von ca. 3 nm (vgl. Tabelle 5.1) weichen die mit WASSER berechneten Konzentrationswerte im Mittel um  $\pm 4.24$  µg/l von den *in-situ*-Werten ab (Standardabweichung), bei einer Auflösung von 29 nm um  $\pm 4.82$  µg/l\*. Zum Vergleich: Die Genauigkeit der *in-situ*-Messung liegt bei  $\pm 1.33$  µg/l (siehe Abschnitt 5.1.3). Die Bestimmung der Chlorophyll-a-Konzentration anhand der Phytoplanktonabsorption bei 506 nm ist also um den Faktor 3 ungenauer als die Analyse von Wasserproben. Das hat folgende Gründe:

---

\*Hierbei sind die Werte vom 24.4.90 und 8.5.90 nicht berücksichtigt, da sie offensichtlich aus der Reihe fallen.



**Abb. 6.6:** Vergleich zwischen gemessener Chlorophyll-a-Konzentration und der vom Programm WASSER ermittelten.



**Abb. 6.7:** Vergleich zwischen gemessener Chlorophyll-a-Konzentration und der vom Programm INVERS ermittelten.

- a) An der Meßstelle war in der Regel immer eine geringe Strömung zu beobachten. Da immer erst mehrere Stunden, nachdem die Wasserproben genommen waren, mit den Spektralmessungen begonnen werden konnte (wegen Platzmangel an Bord des Schiffes), konnten die beiden Messungen nicht am selben Wasserkörper durchgeführt werden. Bei inhomogener Chlorophyllverteilung in der Nähe der Meßstelle kann dies zu einem großen Fehler führen.\*
- b) Das Programm WASSER setzt einen spezifischen Absorptionskoeffizienten des Phytoplanktons von  $a^*(506) = 0.0153 \text{ m}^2/\text{mg}$  voraus. Hierbei handelt es sich um einen Mittelwert; tatsächlich hängt  $a^*$  von der Spezies ab, siehe Bild 4.3. Nur mit einem Modell, das einzelne Algenklassen unterscheidet (wie das Programm INVERS), läßt sich in diesem Punkt die Genauigkeit verbessern.
- c) Das Vertikalprofil der Chlorophyllkonzentration wird nicht berücksichtigt. Bei den Korrelationsrechnungen, von denen eine in Bild 6.5 dargestellt ist, wurde in erster Linie untersucht, für welche Wassertiefe die Korrelation am größten ist. Realistischer als die starre Mittelung der *in-situ*-Daten aus einem gewissen Tiefenbereich wäre jedoch eine gewichtete Mittelung, welche der Sichttiefe Rechnung trägt. Dies wurde nur ansatzweise verfolgt; ein Algorithmus, der eine höhere Korrelation ergibt, wurde nicht gefunden.
- d) Die Ableitung der Phytoplanktonabsorption aus dem Reflexionsspektrum ist nicht eindeutig. Fehler bei der Berechnung des Rückstreukoeffizienten  $B_0$  wirken sich auf die resultierende Absorption aus, ebenso ein fehlerhafter Offset  $F_0$  in der Albedo.\*\*

Die Chlorophyll-a-Konzentration ist auch eine Bestimmungsgröße des Programms INVERS, das in Abschnitt 4.3.3 vorgestellt wurde. Es beschreibt die Phytoplanktonabsorption als eine Summe der 5 Absorptionsspektren von Bild 4.3. Für dieselben Reflexionsspektren, die mit dem Programm WASSER modelliert wurden, wurde ein zweiter Fit mit dem Programm INVERS durchgeführt. Bild 6.7 zeigt die Ergebnisse der Chlorophyll-a-Bestimmung.

Die mittlere Abweichung zwischen den abgeleiteten Konzentrationen und den *in-situ*-Werten beträgt bei einer spektralen Auflösung von  $3 \text{ nm} \pm 3.26 \text{ } \mu\text{g/l}$  (Standardabweichung), bei einer Auflösung von  $29 \text{ nm} \pm 4.08 \text{ } \mu\text{g/l}$ , wobei die beiden "Ausreißer" vom 24.4.90 und 2.5.90 nicht berücksichtigt sind. Die Bestimmung der Chlorophyll-a-Konzentration gelingt also mit INVERS genauer als mit WASSER.

---

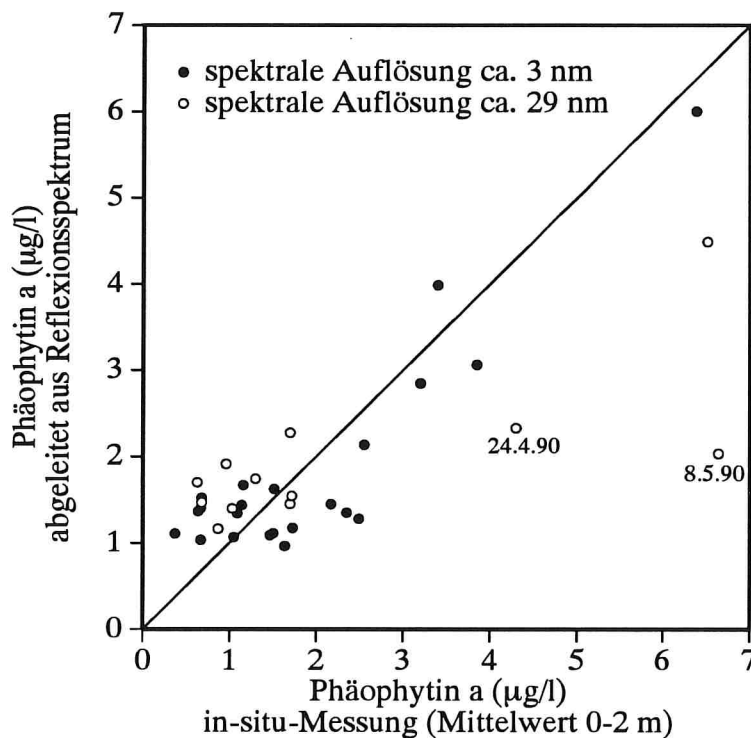
\*Die Chlorophyllkonzentrationen, die man beispielsweise aus der Algenblüte vom 16.4.91 ableitet, liegen zwischen  $43.7$  und  $74.1 \text{ } \mu\text{g/l}$ . Diese großen Unterschiede spiegeln sicherlich die realen Verhältnisse wider ("Patches"), denn bei derart hohen Konzentrationen läßt sich die Absorption des Phytoplanktons ohne großen Fehler aus dem Reflexionsspektrum ableiten (es handelt sich um die 10 Werte ganz rechts in Bild 6.3 bei  $64 \text{ } \mu\text{g/l}$ ).

\*\*Ersetzt man Gleichung (6.1) durch einen Ausdruck, der zusätzlich  $B_0$  und  $F_0$  enthält, so findet man durch Probieren tatsächlich eine Gleichung, bei der die Korrelation etwas höher ist. Allerdings läßt sich für die Form der Gleichung keine plausible Begründung angeben, daher wird sie nicht verwendet.

## 6.2.2 Phäophytin a

Nach dem selben Muster, das im vorigen Abschnitt für Chlorophyll a beschrieben ist, wurde eine Regressionsanalyse für die Phäophytin-a-Konzentration durchgeführt. Sowohl der Spektralverlauf von Korrelation und Standardabweichung als auch jener der Geradensteigung  $\beta$  ähneln dem von Chlorophyll a, was an der hohen Korrelation zwischen der Chlorophyll-a- und der Phäophytin-a-Konzentration liegt (vergleiche Abschnitt 5.2.1). Die Standardabweichung ist am kleinsten, wenn man die Phäophytin-a-Konzentration  $P$  bei der Wellenlänge 502 nm bestimmt ( $\sigma=0.64 \mu\text{g/l}$ ,  $r=0.907$ ). Der Algorithmus lautet:

$$P = 0.5325 + 5.765 \cdot a(502). \quad (6.2)$$



**Abb. 6.8: Gegenüberstellung der Ergebnisse für die Phäophytin-a-Bestimmung.**

Wie Bild 6.8 zeigt, korrelieren die nach dieser Gleichung berechneten Konzentrationen recht gut mit den *in-situ*-Messungen. Die mittlere Abweichung der Datenpunkte "•", die bei hoher spektraler Auflösung gemessen wurden, beträgt  $\pm 0.61 \mu\text{g/l}$ . Bei den Spektralmessungen mit geringer Auflösung (Datenpunkte "o") beträgt die Standardabweichung  $0.87 \mu\text{g/l}$ , wenn man die beiden "Ausreißer" vom 24.4.90 und 8.5.90 ignoriert, die auch bei den Chlorophyll-a- (Bild 6.6) und bei den Carotinoidwerten (Bilder 6.9, 6.10) aus der Reihe fallen.

Es wurde auch untersucht, wie genau sich die Summe bzw. das Verhältnis von Phäophytin a und Chlorophyll a aus der Phytoplanktonabsorption ableiten lassen. Dabei stellte sich heraus, daß weder ein Algorithmus für  $P+C$  noch für  $P/C$  einen Gewinn an Information bringen. Der Vollständigkeit halber

seien die Algorithmen dennoch aufgeführt:

$$P + C = -3.051 + 73.96 \cdot a(502), \quad r=0.940, \sigma=6.37,$$

$$P / C = 0.2457 - 0.1516 \cdot a(461), \quad r=-0.571, \sigma=0.0474.$$

### 6.2.3 Carotinoide

Bei den Carotinoiden wurde die Regressionsanalyse getrennt nach Carotinen K und Xanthophyllen X durchgeführt. Es wurden folgende Bestimmungsgleichungen gefunden:

$$K = -0.1965 + 3.013 \cdot a(473) \quad (6.3)$$

$$X = -1.47 + 19.96 \cdot a(477) \quad (6.4)$$

In den Bildern 6.9 und 6.10 sind die danach berechneten Konzentrationen den Ergebnissen der HPLC-Analyse gegenübergestellt. Läßt man wieder die "Ausreißer" vom 24.4.90 und 8.5.90 weg, so ergibt sich als Genauigkeit ein Wert von  $\pm 0.20 \mu\text{g/l}$  für die Carotine und  $\pm 2.05 \mu\text{g/l}$  für die Xanthophylle.\*

---

\*Eine Unterscheidung zwischen hoher und niedriger spektraler Auflösung wird hier nicht getroffen, da der Wertebereich der Messungen bei hoher spektraler Auflösung zu gering für eine repräsentative Aussage ist (es standen nur für das Jahr 1990 *in-situ*-Messungen zur Verfügung).



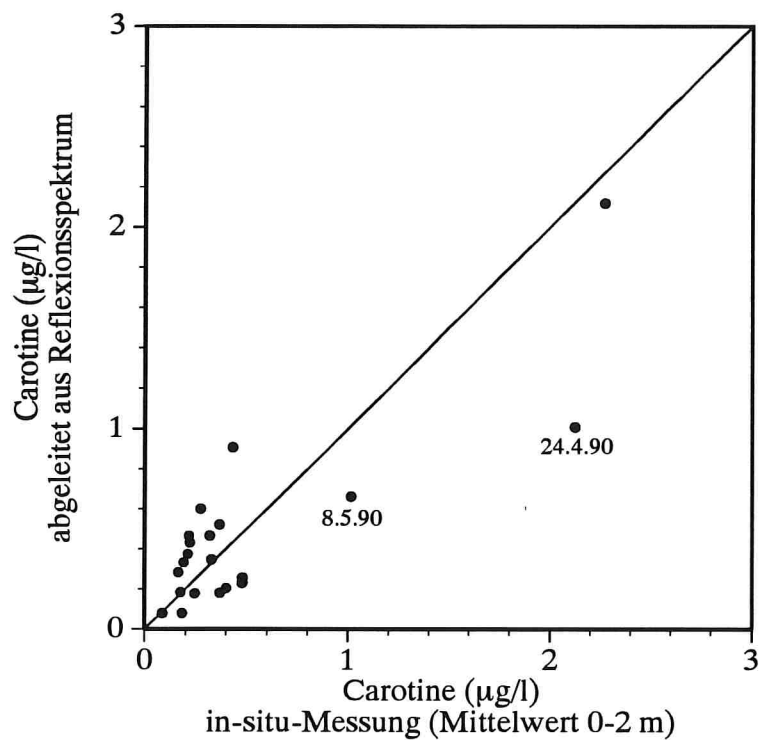


Abb. 6.9: Gegenüberstellung der Ergebnisse für die Carotinbestimmung.

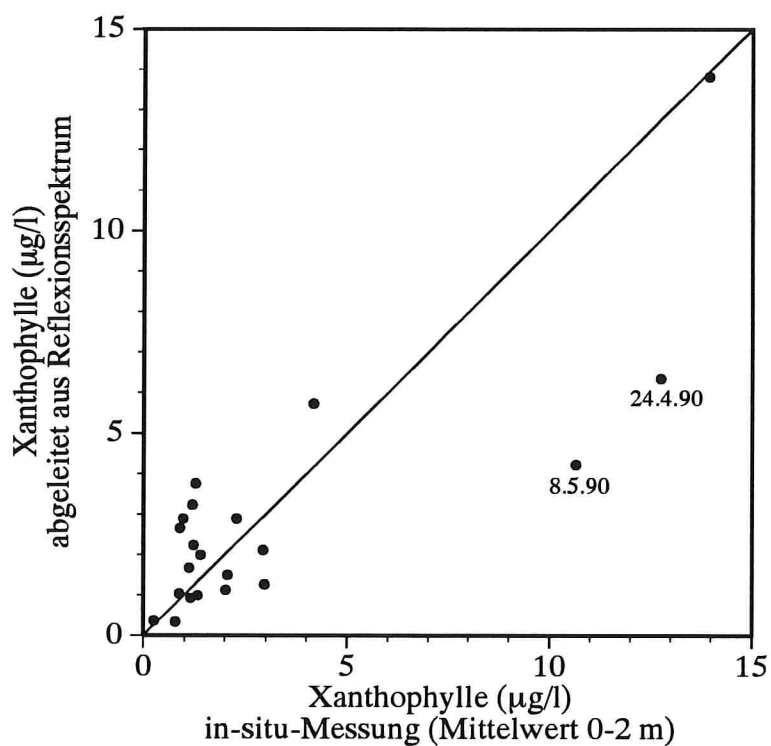


Abb. 6.10: Gegenüberstellung der Ergebnisse für die Xanthophyllbestimmung.

## 6.3 Klassifizierung des Phytoplanktons

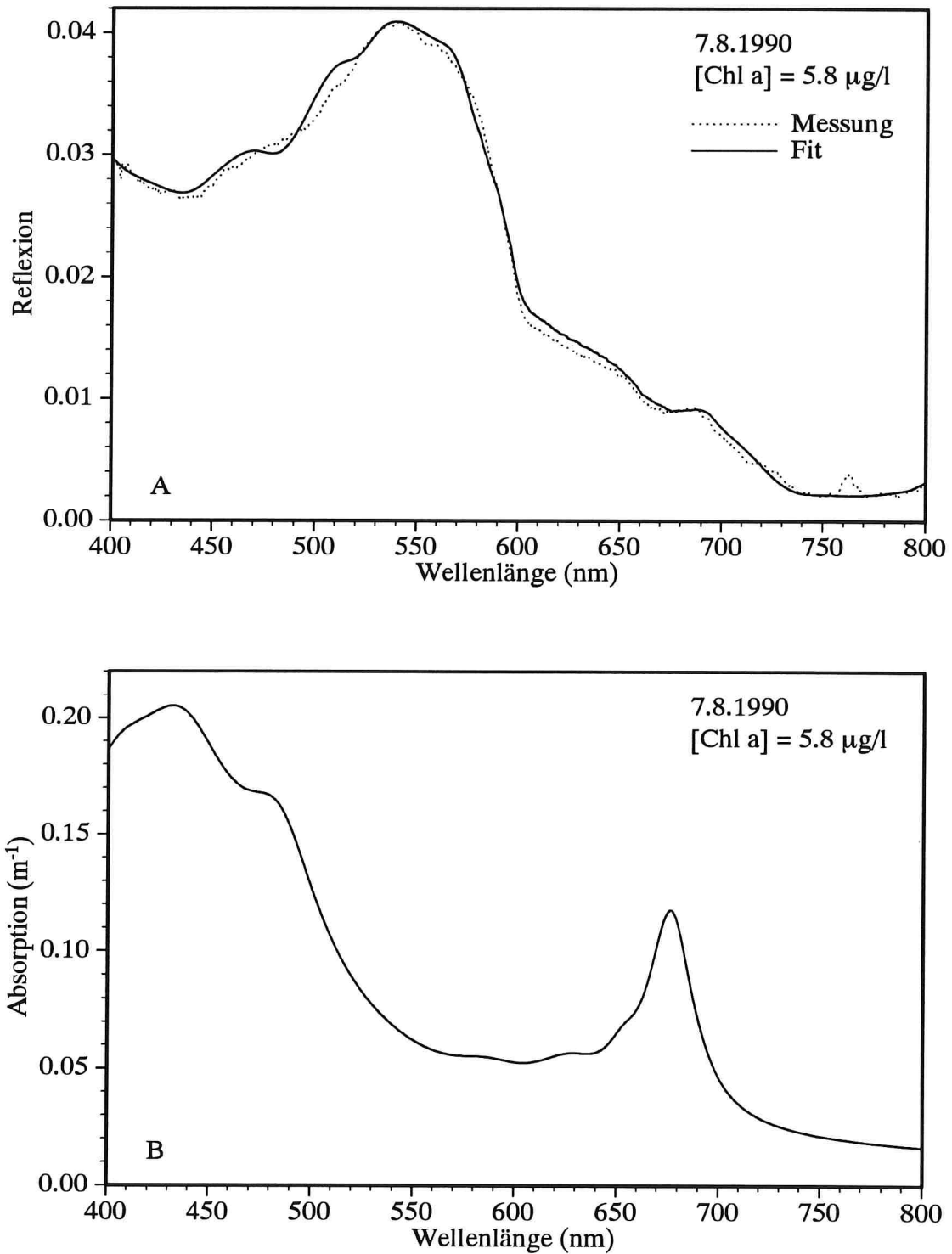
Für die Klassifizierung des Phytoplanktons wurde das Programm INVERS geschrieben. Als Unterscheidungsmerkmal dienen die Absorptionsspektren der 5 Algenspezies, die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellt wurden. Wie im folgenden gezeigt wird, lassen sich damit die 4 in Tabelle 6.3 angegebenen "optischen Klassen" des Phytoplanktons im Bodensee unterscheiden. Die Klassifizierung anhand von Reflexionsspektren gelingt je nach Klasse mit einer Genauigkeit von 12 bis 25%.

optische Klasse	biologische Klassen	Dateiname des Absorptionsspektrums	mittlerer Fehler	wie häufig ist Fehler >40%
Cryptophyceae	Cryptophyceae	COVATA2.A RHODOM.A	24.6%	18.8%
Diatomeen	Bacillariophyceae, Chrysophyceae	FRCROT.A	14.2%	6.3%
Grünalgen	Chlorophyceae, Zygnemaphyceae, Cyanophyceae	MOUG.A	11.8%	0
Dinoflagellaten	Dinophyceae	SMEK4.A	16.1%	3.0%

**Tabelle 6.3: Klasseneinteilung des Bodensee-Phytoplanktons bei der Modellierung von Reflexionsspektren mit dem Programm INVERS. Es ist angegeben, um welchen Betrag sich im Mittel bei 33 Meßtagen die abgeleiteten Konzentrationsanteile von den *in-situ*-Messungen unterschieden haben.**

### 6.3.1 Fit von Reflexionsspektren mit dem Programm INVERS und Vergleich mit *in-situ*-Daten

Das Programm INVERS ist in Abschnitt 4.3.3 beschrieben. Seine entscheidenden Freiheitsgrade sind die Konzentrationen der 5 Phytoplanktonspezies, deren Absorptionsspektren in Bild 4.3 dargestellt sind. Durch gewichtete Addition der 5 Spektren läßt sich eine große Vielfalt von Absorptionsspektren darstellen, welche unterschiedliche Artengemeinschaften im Bodensee repräsentieren. Bild 6.11 zeigt als Beispiel Fit und abgeleitetes Phytoplankton-Absorptionsspektrum für dasselbe Reflexionsspektrum, das bereits in Bild 6.2 zur Illustration des Programms WASSER diente. Dort gelang die Anpassung noch besser, denn die Kurvenform der Phytoplanktonabsorption ist beim Programm WASSER in noch größerem Maße variabel als beim Programm INVERS.



**Abb. 6.11: Anwendungsbeispiel des Programms INVERS. A: Reflexionsspektrum vom 7.8.1990 und Fitkurve; B: daraus abgeleitetes Phytoplankton-Absorptionsspektrum.**

Bei dem Beispiel für das Ausgabefile von INVERS in Abschnitt 4.3.3 handelt es sich um die Liste der Fitparameter für Bild 6.11. Danach hat das Programm eine Gesamtchlorophyllkonzentration von 5.37  $\mu\text{g/l}$  ermittelt, wovon 1.51  $\mu\text{g/l}$  auf Dinoflagellaten und 3.86  $\mu\text{g/l}$  auf Grünalgen entfallen. Als Anteil der anderen 3 Algenklassen wurden vernachlässigbar kleine Werte festgestellt.

Das Beispiel von Bild 6.11 zeigt eines von 10 Reflexionsspektren, die für diesen Tag (7.8.1990) ausgewertet wurden. Der Fit mit INVERS ergibt für jedes Reflexionsspektrum etwas andere Werte. Mittelt man die Ergebnisse der 10 Fits, so erhält man die Konzentrationen, die in Tabelle 6.4 eingetragen sind.

Absorptions- spektrum	Chlorophyll a		Biovolumen	
	$\mu\text{g/l}$	relativ	$\mu\text{m}^3/\text{ml}$	relativ
COVATA2.A	0.09	1.4%	69812	4.9%
FRCROT.A	0.82	13.4%	349058	24.5%
SMEK4.A	1.14	18.7%	142473	10.0%
MOUG.A	4.08	66.6%	837740	58.8%
RHODOM.A	0	0	15672	1.1%
Summe	6.12	100%	1424728	100%

**Tabelle 6.4:** Vergleich für den 7.8.1990 zwischen den Chlorophyll-a-Konzentrationen, die der Fit mit INVERS für 5 Algenspezies liefert, und den Biovolumina der entsprechenden Arten, die sich aus *in-situ*-Messungen ergeben. Der *in-situ*-Wert der Gesamtkonzentration an Chlorophyll a ist 5.80  $\mu\text{g/l}$ .

Den 5 Absorptionsspektren wurden die 42 Arten, die am 7.8.1990 in der Wasserprobe gefunden wurden, folgendermaßen zugeordnet:

**COVATA2.A:** *Cryptomonas ovata*, *Cryptomonas rostratiformis*.

**FRCROT.A:** *Asterionella formosa*, *Fragillaria crotonensis*, *Synedra acus*, *Melosira granulata*, *Diatoma elongatum*, *Dinobryon divergens*, *Diatoma vulgare*, *Stephanodiscus sp.*, *Nitzschia acicularis*.

**SMEK4.A:** *Ceratium hirundinella*, *Gymnodinium helveticum*, *Peridinium sp.*

**MOUG.A:** *Pandorina morum*, *Staurastrum sp.*, *Phacotus sp.*, *Oocystis sp.*, *Mougeotia sp.*, *Aphanizomenon sp.*, *Closterium aciculare*, *Microcystis sp.*, *Pediastrum sp.*, *Characium sp.*, *Monoraphidium sp.*, *Cosmarium sp.*, *Elakatothrix sp.*, *Planktosphaeria sp.*, *Carteria sp.*, *Sphaerocystis sp.*, *Chlamydomonas sp.*, *Tetraedron minimum*, *Scenedesmus bijugatus*, *Anabaena solitaria*, *Koliella sp.*, *Coelastrum reticulatum*, *Lagerheimia ciliata*, *Anabaena circinalis*.

**RHODOM.A:** *Rhodomonas minuta*, *Rhodomonas lens*.

**Nicht zugeordnet: *Chrysochromulina parva*, *Erkenia* sp.**

Diese Zuordnung ergibt sich aus der Klassenzugehörigkeit der Arten. Bei der Klasse *Cryptophyceae* wurde zwischen *Cryptomonas*- und *Rhodomonas*-Arten unterschieden, die anderen Klassen wurden entsprechend Tabelle 6.3 zu "optischen Klassen" zusammengefaßt. Die beiden nicht zugeordneten Arten haben zusammen einen relativen Anteil von 0.71% am Biovolumen.

Eigentlich müßten die berechneten Chlorophyll-a-Konzentrationen mit gemessenen Konzentrationen verglichen werden. Aus den *in-situ*-Messungen läßt sich aber der Chlorophyll-a-Anteil der einzelnen Spezies nicht separieren. Wie in Abschnitt 5.2.5 gezeigt wurde, läßt sich aus dem Biovolumen mit einer Genauigkeit von etwa 33% die Chlorophyll-a-Konzentration berechnen. Dieser Fehler von 33% bezieht sich auf die Umrechnung beliebiger Phytoplanktonspezies – innerhalb einer Klasse ist der Fehler wohl kleiner.

Aus Tabelle 6.4 geht hervor, daß sich mit der angegebenen Zuordnung für den 7.8.1990 eine gute Übereinstimmung zwischen den Fitergebnissen und den *in-situ*-Daten ergibt. Entsprechende Tabellen wurden für alle 33 Meßtage erstellt, an denen neben Reflexionsspektren auch *in-situ*-Daten verfügbar sind. Trägt man für jede "optische Klasse" die relativen Anteile nach Fit gegen die relativen Anteile nach *in-situ*-Daten auf, so sieht man unmittelbar, wie gut die generelle Übereinstimmung ist. In den Bildern 6.12 und 6.13 sind diese Plots für die *Cryptomonas*- und *Rhodomonas*-Arten dargestellt.

Jeder Datenpunkt in den Bildern entspricht einem Tag: die *in-situ*-Messung basiert auf einer Mischprobe der Tiefenstufe 0-8 m, der modellierte Wert ist der Mittelwert aus den Fits mehrerer Reflexionsspektren. Reflexionsspektren mit hoher spektraler Auflösung (3 nm) sind durch ausgefüllte Kreise symbolisiert, Messungen mit geringer Auflösung (29 nm) durch leere Kreise (zur spektralen Auflösung siehe Abschnitt 5.1.1). Die dicke diagonale Linie entspricht einer Übereinstimmung von modellierten und gemessenen Anteilen, die beiden dünnen diagonalen Linien einer Abweichung um  $\pm 20\%$ . Die Anzahl von Abweichungen läßt sich aus den Histogrammen rechts vom Plot ablesen; die Balken haben einen Abstand von 5%.

Beispiel: Der leere Kreis in Bild 6.12 bei (18%, 55%) bedeutet eine Abweichung des relativen Anteils von *Cryptomonas*-Arten um  $18\% - 55\% = -37\%$  zwischen *in-situ*-Wert und Fit. Es ist die einzige Überschätzung durch den Fit um mehr als 20%. Sie findet sich im Histogramm als Balken der Höhe 1 bei -35% wieder.

Die Histogramme der Bilder 6.12 und 6.13 sind asymmetrisch. Es lassen sich zwei annähernd symmetrische Verteilungen unterscheiden ("bimodales Histogramm"): eine mit Symmetriezentrum bei 0%, die andere ungefähr bei +50% (Bild 6.12) bzw. bei -50% (Bild 6.13). Die Mode mit Symmetriezentrum bei 0% hat eine Breite von etwa  $\pm 20\%$ , daher befinden sich die entsprechenden Datenpunkte im Plotdiagramm zwischen den  $\pm 20\%$ -Linien. Bei den Werten der zweiten Mode handelt es sich um die Punkte, die außerhalb dieses 20%-Intervalls liegen: bei Bild 6.12 liegen die "Ausreißer" im Plotdiagramm rechts unten, bei Bild 6.13 links oben. Es handelt sich hierbei

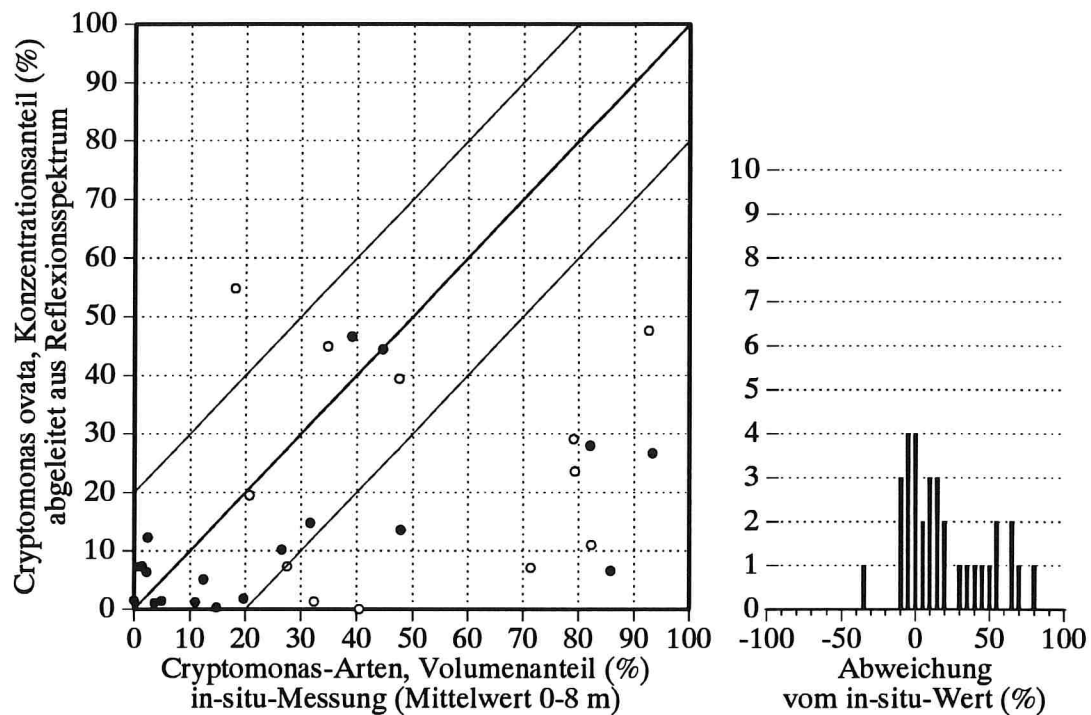


Abb. 6.12: Gegenüberstellung des modellierten und gemessenen Anteils von *Cryptomonas*-Arten am Gesamtphytoplankton.

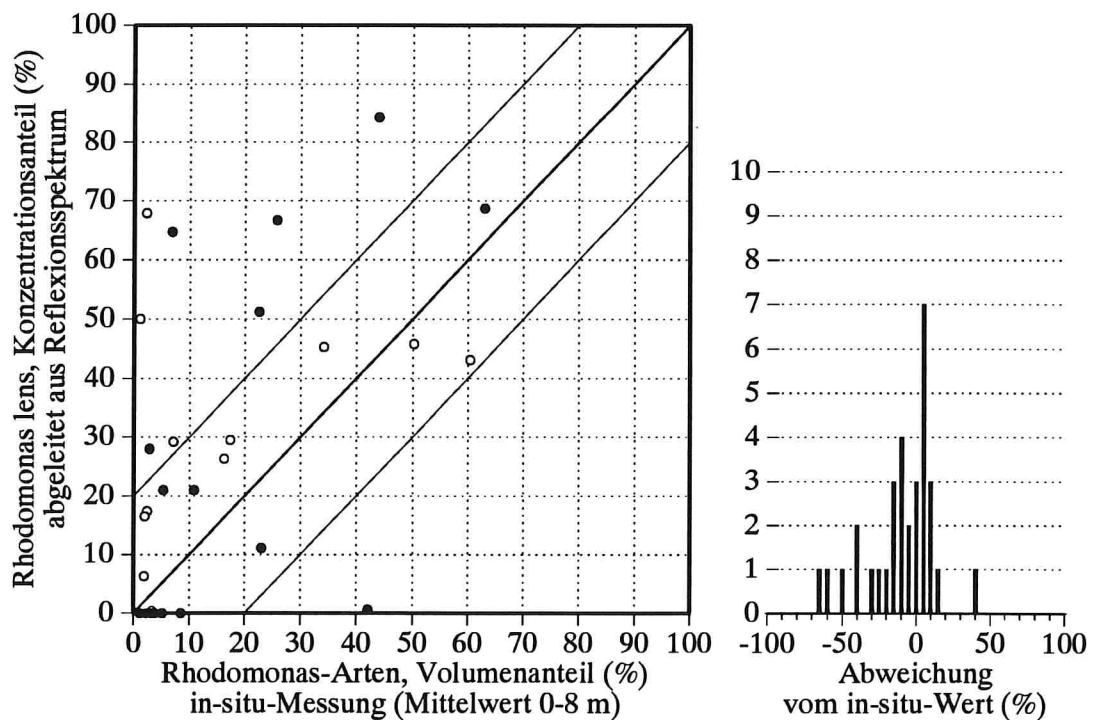
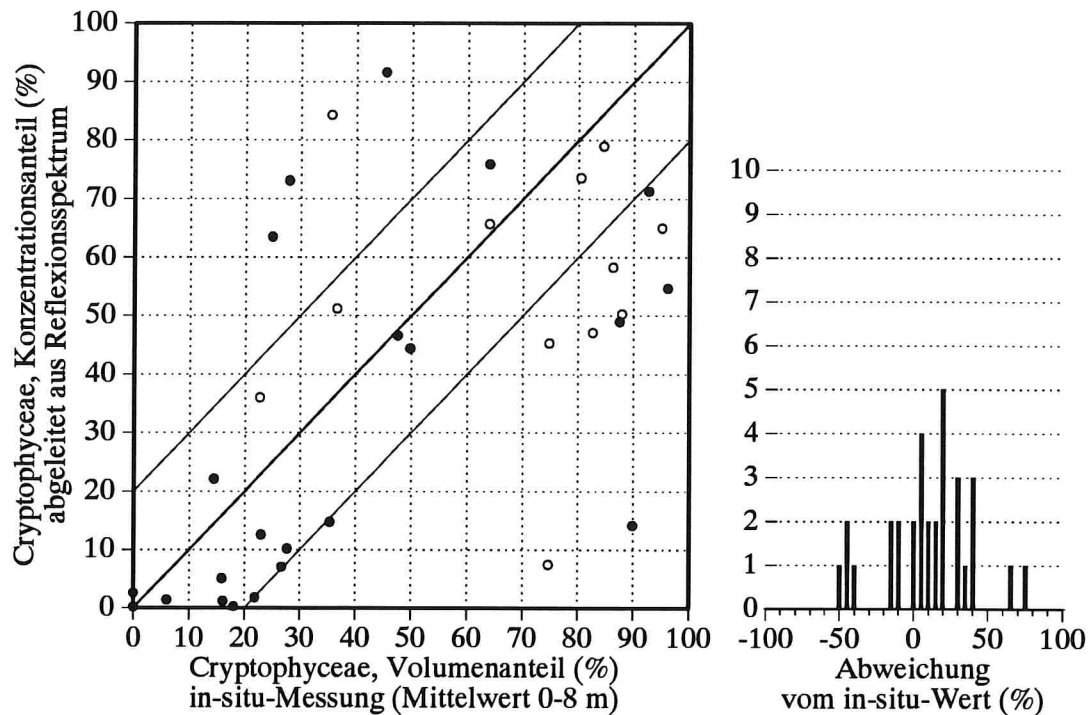


Abb. 6.13: Gegenüberstellung des modellierten und gemessenen Anteils von *Rhodomonas*-Arten am Gesamtphytoplankton.

um systematische Fehlklassifizierungen: Werden beim Fit die *Cryptomonas*-Arten unterschätzt, so werden gleichzeitig die *Rhodomonas*-Arten überschätzt. Die beiden Arten lassen sich beim Fit also nicht zuverlässig auseinanderhalten, darum werden beide in eine gemeinsame optische Klasse (*Cryptophyceae*) zusammengefaßt. Der Plot und das Histogramm dieser Klasse sind im nächsten Abschnitt dargestellt; das Histogramm ist deutlich symmetrischer als das der einzelnen Arten.

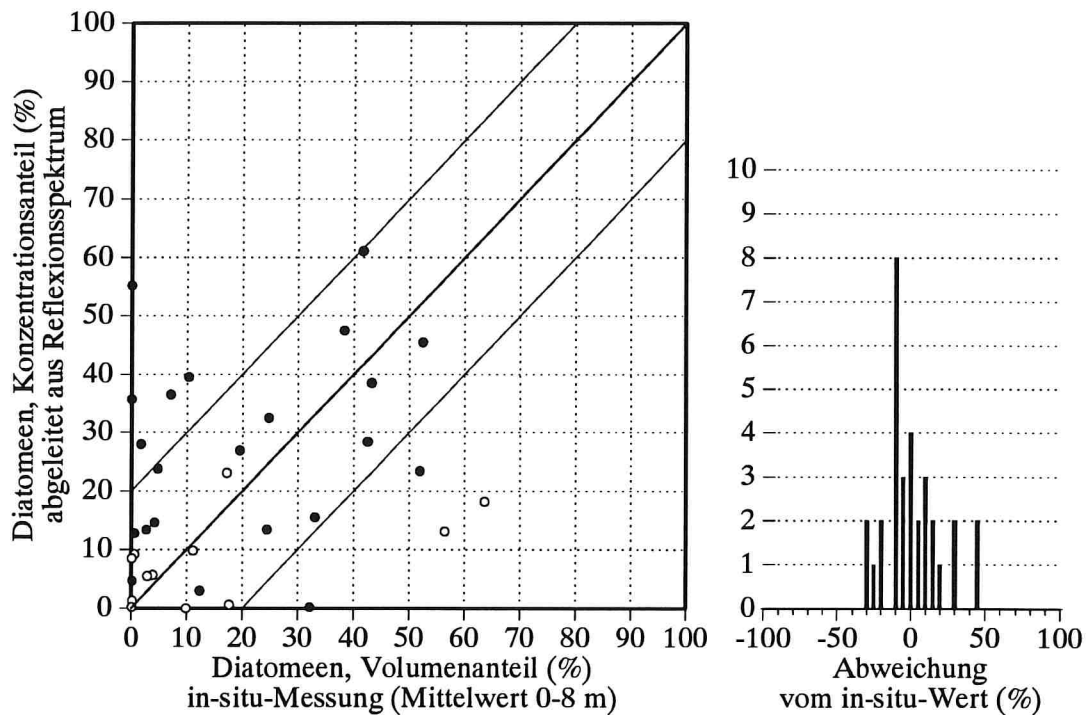


**Abb. 6.14:** Gegenüberstellung des modellierten und gemessenen Anteils der Klasse *Cryptophyceae* am Gesamtphytoplankton.

### 6.3.2 Optische Klasse: *Cryptophyceae*

Von den über 100 Phytoplanktonarten, die im Bodensee vorkommen, treten weitaus am häufigsten Arten aus der Klasse *Cryptophyceae* auf, siehe Tabelle 4.1. Das Charakteristische an dieser Klasse ist das Absorptionsmaximum bei 550 nm, das auf das Pigment Phycoerythrin zurückzuführen ist. Die Konzentration dieses Pigments hängt sehr stark von den Wachstumsbedingungen ab, und daher ist die Amplitude des 550-nm-Peaks selbst innerhalb einer Art sehr variabel. Das ist der Grund, weshalb beim Modellieren von Reflexionsspektren zwei unterschiedliche Absorptionsspektren zur Charakterisierung der optischen Klasse "Cryptophyceae" erforderlich sind: das eine mit schwach ausgeprägtem 550-nm-Maximum repräsentiert eine geringe Phycoerythrin-Konzentration, das andere mit markanter Absorption bei 550 nm repräsentiert eine hohe Konzentration. Zwar wurde das eine Absorptionsspektrum an der Spezies *Cryptomonas ovata* gemessen und das andere an der Spezies *Rhodomonas lens*, doch wie im vorangehenden Abschnitt gezeigt wurde, werden die beiden

Arten beim Fit häufig verwechselt. Bild 6.14 zeigt, daß die Summe der im Fit ermittelten *Cryptomonas*- und *Rhodomonas*-Konzentrationen gut mit dem Biovolumen der Klasse *Cryptophyceae* korreliert. Der Fehler bei der Bestimmung des relativen Anteils liegt bei  $\pm 24.6\%$ ; an 6 von 32 Tagen lag die Abweichung über 40%. Die Genauigkeit hängt hierbei nur unwesentlich von der spektralen Auflösung ab: bei hoher Auflösung (3 nm) liegt der mittlere Fehler bei 23.5%, bei geringer Auflösung (29 nm) bei 26.5%.

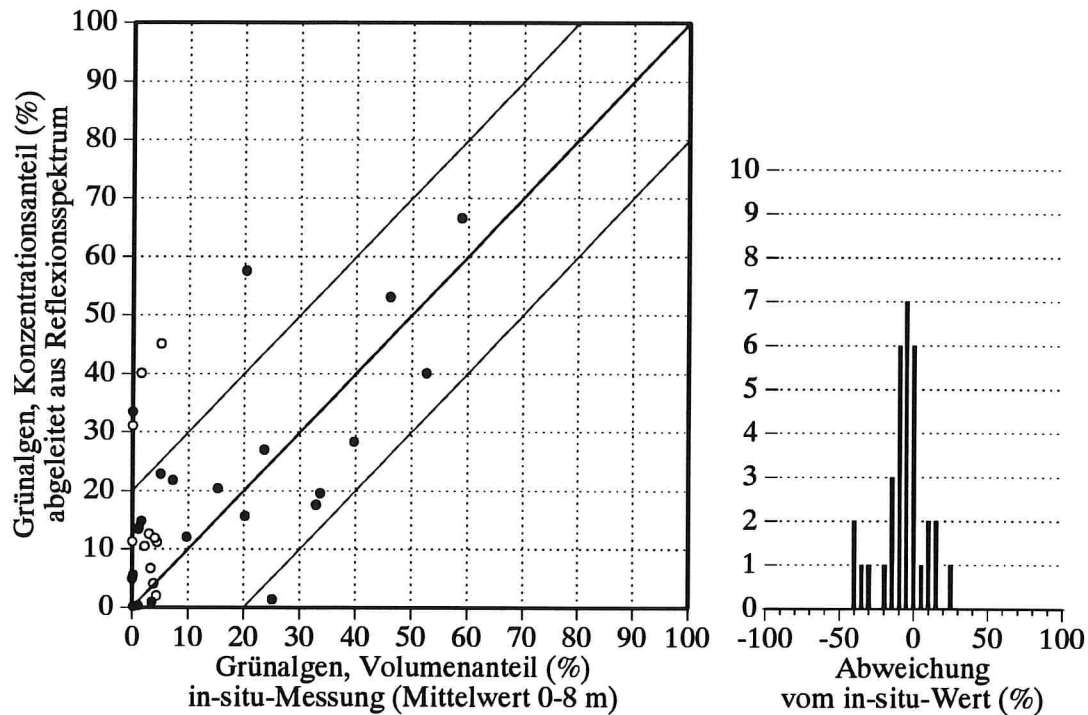


**Abb. 6.15:** Gegenüberstellung des modellierten und gemessenen Anteils der optischen Klasse *Diatomeen* am Gesamtphytoplankton.

### 6.3.3 Optische Klasse: Diatomeen

Für die Diatomeen verwendet das Programm INVERS ein Absorptionsspektrum der Spezies *Fragillaria crotonensis*, Dateiname FRCROT.A. Dieses repräsentiert die Klassen *Bacillariophyceae* und *Chrysophyceae*. Wie Bild 6.15 zeigt, gelingt die Bestimmung des relativen Anteils von Diatomeen meist mit einem Fehler unterhalb von 20%. Im Mittel liegt der Fehler bei 14.2%. Eine Abweichung über 40% trat an zwei Meßtagen auf. Für die 12 Meßtage am Bodensee, an denen die Reflexionsspektren mit geringer spektraler Auflösung (29 nm) gemessen wurden, beträgt der mittlere Fehler 12.1%. An den anderen 20 Meßtagen mit guter spektraler Auflösung (3 nm) ist der mittlere Fehler 15.5%.





**Abb. 6.16:** Gegenüberstellung des modellierten und gemessenen Anteils der optischen Klasse *Grünalgen* am Gesamtphytoplankton.

### 6.3.4 Optische Klasse: Grünalgen

Die Grünalgen werden durch ein Absorptionsspektrum der Spezies *Mougeotia* repräsentiert. Wie Bild 6.16 zeigt, wird der relative Anteil von Grünalgen bei der Modellierung recht genau ermittelt: der Fehler liegt im Mittel bei 11.8%, ein Fehler über 40% wurde nie beobachtet. Der Grund, warum sich der Anteil von Grünalgen so genau feststellen läßt, liegt möglicherweise darin, daß sich ihre Absorptionseigenschaften kaum verändern.

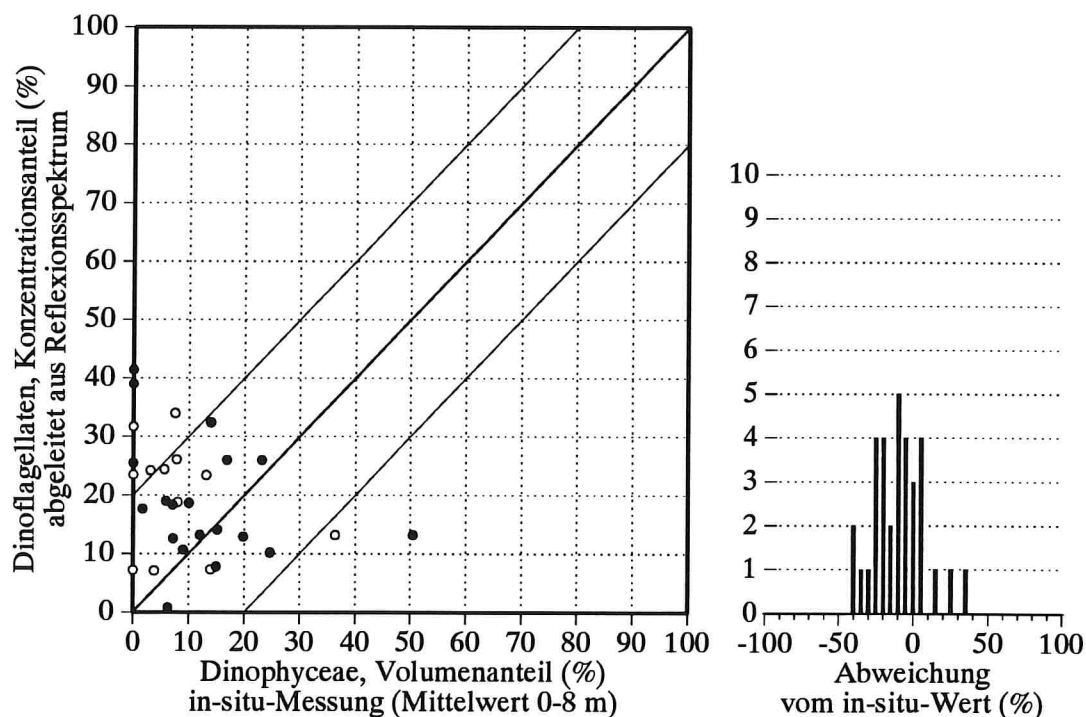


Abb. 6.17: Gegenüberstellung des modellierten und gemessenen Anteils der optischen Klasse *Dinoflagellaten* am Gesamtphytoplankton.

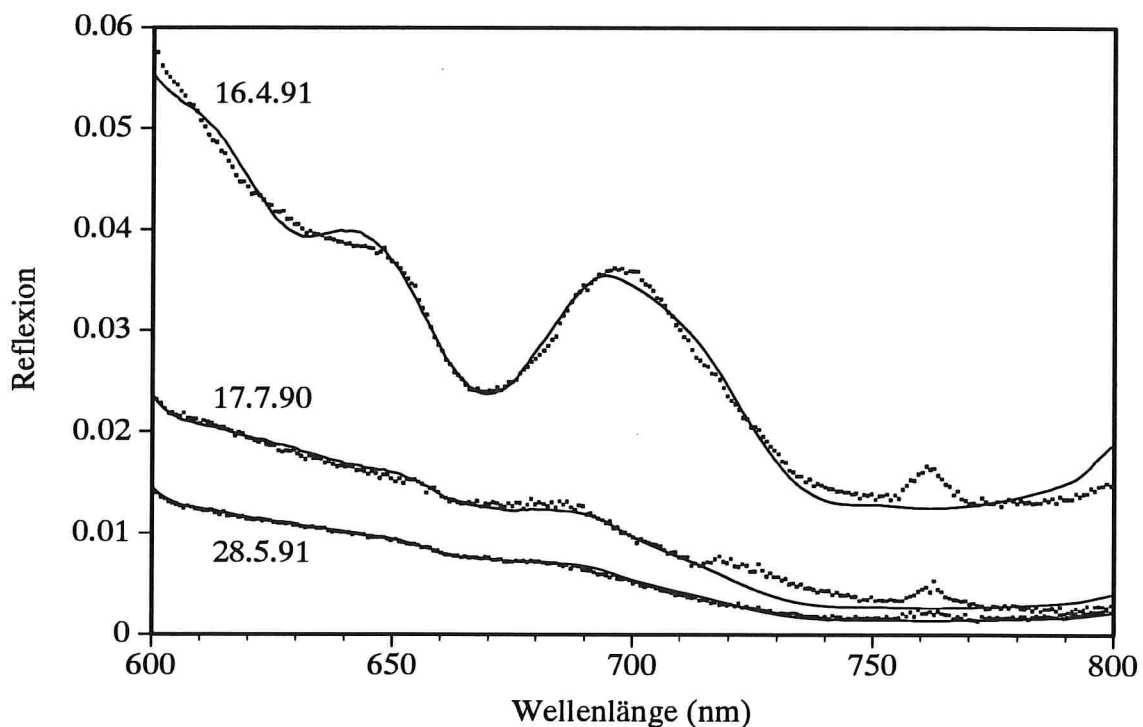
### 6.3.5 Optische Klasse: Dinoflagellaten

Für die Dinoflagellaten verwendet das Programm INVERS ein der Literatur entnommenes Absorptionsspektrum, SMEK4.A, das aus mehreren Einzelspektren gemittelt wurde. Der Anteil von Dinoflagellaten im Bodensee ist immer sehr gering, meist unterhalb 30%. Auch beim Modellieren ergab sich immer ein geringer Anteil an Dinoflagellaten, und die dabei ermittelten Anteile differieren im Mittel um 16.1% von den gemessenen Anteilen. Nur einmal, als in der Wasserprobe keinerlei Dinoflagellaten gefunden wurden, lag die Abweichung über 40%: die Modellierung ergab einen Konzentrationsanteil von 42%.

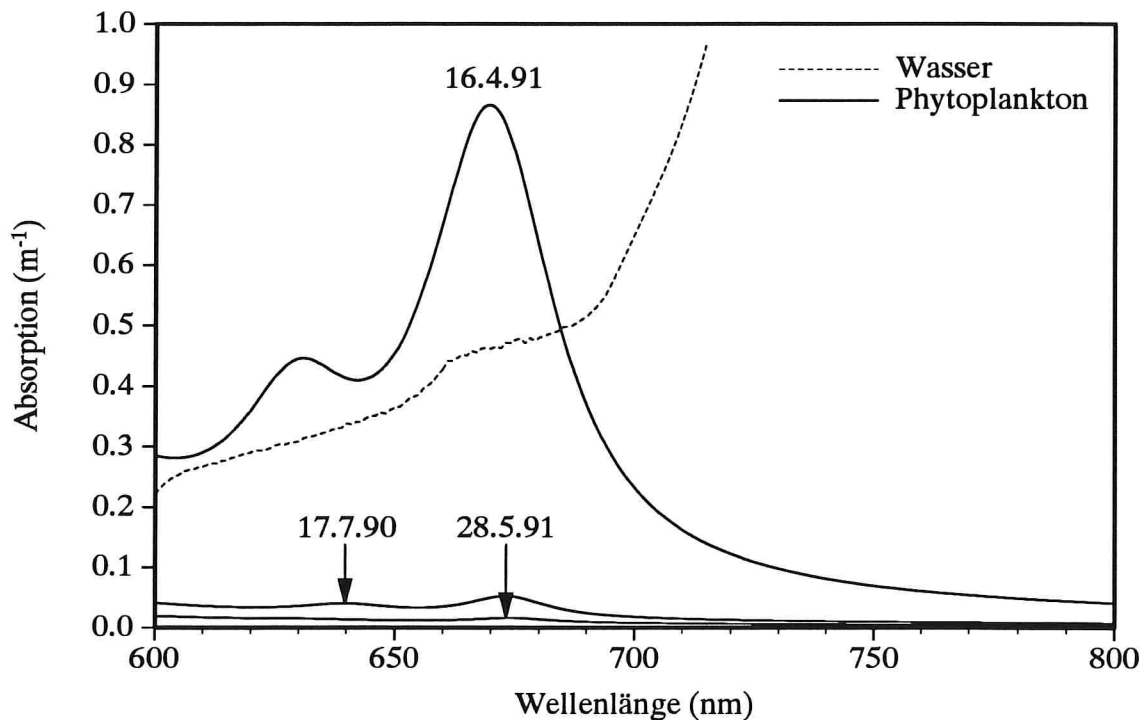
## 6.4 Der Spektralbereich um 685 nm

Die Reflexion ist im Bereich 600 bis 800 nm durch ein Minimum bei 670 nm und ein Maximum bei 685 nm geprägt. Bei der Modellierung mit dem Programm INVERS, welches repräsentative Phytoplankton-Absorptionsspektren verwendet (siehe Abschnitt 4.3.3), stellte sich heraus, daß sich der Kurvenverlauf näherungsweise mit den verwendeten Eingabespektren der Absorption und Streuung erklären läßt: Das Minimum bei 670 nm ist auf die Absorption des Phytoplanktons bei dieser Wellenlänge zurückzuführen (Chlorophyll a), das Maximum bei 685 nm ergibt sich aus dem Minimum in der Absorption zwischen dem Chlorophyll-a-Peak bei 670 nm und dem steilen Anstieg der Wasserabsorption oberhalb von 700 nm, wobei die Amplitude von der Intensität der Partikelstreuung abhängt, die sich aus der Reflexion bei  $\lambda > 700$  nm ableiten läßt (siehe Abschnitt 4.3.1).

Die Übereinstimmung zwischen gemessener und modellierter Reflexion war jedoch von unterschiedlicher Qualität. Als Grund wurde vermutet, daß die verwendeten Phytoplankton-Absorptionsspektren nicht an allen Meßtagen die dominanten Arten gut repräsentieren. Um diese Unflexibilität bei der Modellierung mit INVERS zu umgehen, wurden Fits mit dem Programm WASSER (siehe Abschnitt 4.3.4) durchgeführt, das neben den Amplituden auch die Absorptionsmaxima und Linienbreiten innerhalb plausibler Grenzen anpassen kann. In der Tat konnten damit alle Reflexionsspektren, die nicht offensichtlich fehlerbehaftet sind (vergleiche Abschnitt 2.3.5), sehr gut reproduziert werden.



**Abb. 6.18: Beispiele für die Reflexion im roten Spektralbereich.** Die Punkte sind Meßwerte, die Linien das Ergebnis von Modellrechnungen. Siehe auch Tabelle 6.5.



**Abb. 6.19:** Aus den Reflexionsspektren von Bild 6.18 berechnete Absorptionsspektren. Kurvenparameter siehe Tabelle 6.5.

Bild 6.18 zeigt als Beispiel drei Reflexionsspektren bei unterschiedlichen Chlorophyllkonzentrationen. Die Modellierung mit dem Programm WASSER führt zu den durchgezogenen Linien. Die zugehörigen Absorptionsspektren sind in Bild 6.19 dargestellt. Über die Einzelheiten der Reflexionsspektren und über die Fitparameter im Spektralbereich 600-800 nm informiert Tabelle 6.5.

Wie Bild 6.19 zeigt, ist die Absorption der Wasserinhaltsstoffe (Phytoplankton) nur bei der Blüte am 16.4.91 mit der Absorption von Wasser vergleichbar, bei den beiden anderen Beispielen tragen die Inhaltsstoffe im Spektralbereich 600-800 nm weniger als 10% zur Gesamtabsorption bei. Von dieser Größenordnung ist aber bereits die Ungenauigkeit in der Kenntnis der Absorption des Wassers (vgl. Abschnitt 3.3), und der Rückstreukoeffizient der suspendierten Teilchen kann in diesem Spektralbereich deutlich größer sein. Daher lassen sich die Parameter der Absorption (Absorptionsmaxima, Linienbreiten, Amplituden) erst bei Chlorophyllkonzentrationen oberhalb etwa 5 bis 10  $\mu\text{g/l}$  zuverlässig ermitteln. Für die Bestimmung des Rückstreukoeffizienten ( $B_0$ ) ist der rote Spektralbereich hingegen gut geeignet.

Datum		28.5.91	17.7.90	16.4.91
Chlorophyll a	$\mu\text{g/l}$	1.2	10.8	65
Zellzahlen	$\text{ml}^{-1}$	1365	3639	16700
Reflexionsspektrum	Dateiname	B67.REF	B75.REF	B21.REF
Absorptionsmaximum	$\lambda$ (nm)	632.0	640.0	629.7
bei 632 nm	$\Gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	325	300	361
	$2\Gamma$ (nm)	26.0	24.6	28.6
	$A$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$4.10 \cdot 10^{-5}$	$2.99 \cdot 10^{-4}$	0.00533
Absorptionsmaximum	$\lambda$ (nm)	674.4	673.5	670.1
bei 670 nm	$\Gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	218	227	353
	$2\Gamma$ (nm)	19.8	20.6	31.7
	$A$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$5.31 \cdot 10^{-4}$	0.0183
Streuung	$B_0$ ( $\text{m}^{-1}$ )	0.0107	0.0197	0.103
	$B_1, n$	0	0	0
Offset	$F_0$	0.00174	0.0255	0.00662
Skalierung	$F_1$	1.11	1.18	0.698

**Tab. 6.5: Angaben zu den Spektren von Bild 6.18.** Die Werte unterhalb der doppelten Linie sind Ergebnisse der Modellierung mit dem Programm WASSER.

# 7. Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit wurde analysiert, welche Rückschlüsse sich auf die Inhaltsstoffe eines Gewässers ziehen lassen, wenn mit einem Sensor, der sich außerhalb des Wassers befindet, die im Wasser reflektierte Sonnenstrahlung gemessen wird. Die Messungen wurden in den Jahren 1990/91 am Bodensee durchgeführt, wobei vom Limnologischen Institut der Universität Konstanz begleitende *in-situ*-Daten zur Verfügung gestellt wurden. Damit die Algorithmen zur Konzentrationsbestimmung über die Reflexion nicht auf den Bodensee beschränkt bleiben, wurden die Zusammenhänge nicht rein statistisch, sondern anhand eines physikalischen Modells untersucht. Deshalb ist sowohl der systematischen Darstellung physikalischer Sachverhalte als auch der Beschreibung der optischen Eigenschaften der Wasserinhaltsstoffe breiter Raum eingeräumt.

Die Ergebnisse lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Es wurde experimentell gezeigt, daß sich der Spektralverlauf der einfallenden Strahlung als Summe von 4 Basisspektren darstellen läßt (2.1)\*. Zwei Basisspektren lassen sich theoretisch ermitteln (blauer Himmel, Aerosolstreuung), die beiden anderen wurden aus Messungen abgeleitet (direkte Sonnenstrahlung, Wolken). Alle Messungen der Bestrahlungsstärke, die über einen Zeitraum von 1½ Jahren gewonnen wurden, lassen sich mit diesen 4 Spektren mit einem mittleren Fehler von 0.11% reproduzieren, der größte Fehler beträgt 0.24% (2.1.6).
2. Das Verhältnis von aufwärtsgerichteter Bestrahlungsstärke zu abwärtsgerichteter Bestrahlungsstärke wird als *Reflexion* bezeichnet, wenn es unterhalb der Wasseroberfläche gemessen wird, und als *Albedo* oberhalb. Es wurde eine Gleichung abgeleitet, welche die beiden Größen verknüpft (Gleichung 2.23).
3. Ein großer Teil der Albedo eines Gewässers ist Licht, das an der Oberfläche reflektiert wird. Der Spektralverlauf dieser Oberflächenspiegelungen unterscheidet sich von der einfallenden Strahlung (2.3.4), und folglich ist das Reflexionsspektrum fehlerhaft, wenn es von Fernerkundungsmessungen abgeleitet wird. Es wurde ein Verfahren entwickelt, das diesen Fehler korrigiert (2.3.5). Sein Einsatz ist erfahrungsgemäß hauptsächlich bei bewölktem oder bedecktem Himmel erforderlich, deshalb wird es *Wolkenkorrektur* genannt.
4. Messungen bei bewölktem oder bedecktem Himmel erfordern meist eine Wolkenkorrektur. Ein guter Indikator für die Notwendigkeit ist die Wasserdampf-Absorptionsbande bei 722 nm (2.3.3).
5. Bei unkorrigierten Spektren der Albedo kann der Spektralverlauf im Blauen grundlegend verfälscht sein, ebenso die Amplitude des Maximums bei 685 nm (2.3.3). Die beiden Fehler sind korreliert.

---

\*Die erste Nummer bezeichnet das Kapitel, die folgenden den Abschnitt und den Unterabschnitt.

6. Die Reflexion ist ausschließlich von Absorption und Streuung des Wassers und der Inhaltsstoffe bestimmt (4.1). Diese optischen Eigenschaften lassen sich in einer einzigen Größe, dem komplexen Brechungsindex, zusammenfassen. In 3.1.1 bis 3.1.3 wird die zugrundeliegende Physik detailliert erläutert, in 3.1.4 sind die relevanten Gleichungen der Streuung zusammengefaßt (Mietheorie), in 3.1.5 wird die Besonderheit der Absorption von Algenzellen diskutiert. Die quantenmechanische Betrachtungsweise wurde meines Wissens hier erstmals explizit auf die Optik von Gewässern angewendet. Sie führt zu zwei praktischen Anwendungen:
  - a) Unter Zuhilfenahme einer elementaren Beziehung für komplexe Zahlen (Kramers-Kronig-Relationen, Anhang A) läßt sich der Spektralverlauf des Brechungsindex (Realteil) aus dem Absorptionsspektrum berechnen (3.2.2). Es wurde gezeigt, daß das Ergebnis mit einem wesentlich aufwendigeren Modell von Bricaud und Morel (1986) übereinstimmt. Damit ist es möglich, den Spektralverlauf der Streuung zu berechnen, wenn das Absorptionsspektrum sowie der Brechungsindex bei einer beliebigen Wellenlänge bekannt sind.
  - b) Das Absorptionsspektrum von Algenpigmenten und auch von lebendem Phytoplankton ist nach der Quantenmechanik im wesentlichen die Summe von Lorentzfunktionen (Gleichungen 3.4b, 3.5). Gemessene Absorptionsspektren lassen sich damit durch einige wenige Parameter charakterisieren (Eigenfrequenzen, Linienbreiten, Amplituden), und fehlerhafte Messungen, wie sie in der Literatur häufig anzutreffen sind, lassen sich daran erkennen, daß der Fit entsprechend Gleichung (3.5) nicht gelingt.
7. Die vielfältigen Meßgrößen, die in der einschlägigen Literatur verwendet werden, sind in den Abschnitten 3.1.4 und 3.2.1 systematisch dargestellt, und ihre Beziehung zu den elementaren Größen ist hervorgehoben. Die Systematisierung mündete in ein iteratives Verfahren zur Berechnung des Brechungsindex aus Absorption und Attenuation sowie in ein Verfahren zur Extrapolation des Absorptionsspektrums einer Algenzelle auf eine beliebige Zellgröße (für den Vergleich von Absorptionsspektren unterschiedlicher Arten ist vor allem die Extrapolation auf die Größe Null interessant).
8. Die Ergebnisse einer Literaturrecherche über die optischen Eigenschaften von Wasser, der wichtigsten Pigmente und des Phytoplanktons sind in den Abschnitten 3.3, 3.4 und 3.5 zusammengefaßt. Eine zuverlässige Charakterisierung ist nur beim Wasser möglich, die optischen Eigenschaften der Inhaltsstoffe variieren von Natur aus beträchtlich. Darüberhinaus mangelt es bei ihnen an brauchbaren Messungen, vor allem zum Streuverhalten. Für die Absorption des Phytoplanktons ist es aber möglich, Spektren anzugeben, die bestimmte "optische Klassen" charakterisieren.
9. Das Modell der Reflexion ist in Kapitel 4 dargestellt. Es basiert auf den Spektren der Absorption und Streuung von Wasser und von optisch unterscheidbaren Inhaltsstoffen und hat zum Ziel, die Konzentrationen dieser Inhaltsstoffe anhand

---

des Reflexionsspektrums zu ermitteln. Die Konzentrationen lassen sich nicht explizit aus den Spektren ableiten, sondern nur in einem iterativen Verfahren, dem sog. "inversen Modellieren". Dazu wurden zwei PC-Programme geschrieben, die sich in der Behandlung der Absorption des Phytoplanktons unterscheiden: WASSER modelliert dieses Absorptionsspektrum, INVERS verwendet charakteristische Spektren für die einzelnen "optischen" Klassen.

10. Die Absorption des Bodensee-Phytoplanktons ist typischerweise durch 8 Maxima im Spektralbereich 425 bis 670 nm mit Linienbreiten von 42 bis 99 nm charakterisiert, die sich Chlorophyll a, Carotinoiden und Phycoerythrin zuordnen lassen (Tabelle 6.1). Diese Parameter, Ergebnis einer statistischen Analyse, sind optimale Startwerte bei der Modellierung von Reflexionsspektren mit dem Programm WASSER (4.3.4).
11. Beim Vergleich von Reflexionsspektren mit Zellzahldaten ist nicht die Anzahl der Phytoplanktonzellen entscheidend, sondern ihr Volumen (5.2.4, 5.2.5).
12. Im Bodensee treten weit über 100 verschiedene Phytoplanktonarten auf. Gruppiert man sie in 4 "optische Klassen", so lassen sich aus Reflexionsspektren die relativen Anteile der 4 Klassen mit einer Genauigkeit von 12 bis 25% bestimmen (6.3). Das Programm INVERS, das diese Trennung durchführt, verwendet dabei für die optische Klasse "Cryptophyceae" zwei verschiedene Absorptionsspektren, um den hohen natürlichen Schwankungen der Phycoerythrin-Konzentration Rechnung zu tragen.
13. *In situ* liegt die Genauigkeit bei der Bestimmung der Chlorophyll-a-Konzentration bei  $\pm 1.3 \mu\text{g/l}$  (Standardabweichung; 5.1.3). Die Genauigkeit bei der Ableitung aus Reflexionsspektren beträgt  $\pm 3.3 \mu\text{g/l}$ , wenn die Eigenheiten in der Absorption der 4 optischen Klassen berücksichtigt werden (6.2.1). Der Grund für die größere Ungenauigkeit liegt hauptsächlich in der unsicheren Zuordnung von Wasserprobe und Reflexionsspektrum: die Spektralmessungen konnten erst mehrere Stunden nach der Entnahme der Wasserprobe durchgeführt werden.
14. Das Konzentrationsverhältnis von Phäophytin a zu Chlorophyll a ist ein Maß für die Vitalität des Phytoplanktons, denn beim Absterben von Algenzellen wandelt sich Chlorophyll a in Phäophytin a um (3.4.3). Normalerweise liegt es bei 23 bis 42% (5.2.1), aber nach dem Ende von Algenblüten kann es um mehr als den Faktor 3 höher sein (Bild 5.3). Es wurde zwar ein Algorithmus gefunden, mit dem sich die Phäophytin-a-Konzentration mit einer mittleren Genauigkeit von  $\pm 0.6 \mu\text{g/l}$  aus Reflexionsspektren bestimmen läßt (6.2.2), aber der Nachweis einer erhöhten Phäophytinkonzentration gelingt damit nicht zuverlässig.
15. Die Phytoplanktonklassen unterscheiden sich vor allem im Inventar an Carotinoiden (Tabelle 3.2). Aus Spektralmessungen lassen sich die Carotinoide nicht zuverlässig unterscheiden, da sie ähnliche Absorptionsspektren haben (3.4.5, 3.4.6). Eine Trennung ist höchstens zwischen Carotinoiden ohne Sauerstoff (Carotine) und mit Sauerstoff (Xanthophylle) möglich. Es wurde untersucht, mit



welcher Genauigkeit sich die Konzentrationen dieser Pigmentklassen aus Reflexionsspektren ableiten lassen (6.2.3). Die Genauigkeit ist nicht höher als bei Verwendung der Gleichungen 5.2 und 5.3, die die Korrelation mit der Chlorophyll-a-Konzentration beschreiben (5.2.2).

16. Der Spektralverlauf der Reflexion bei 685 nm, der Gegenstand zahlreicher Publikationen ist, wird durch das vorliegende Modell im Rahmen seiner Genauigkeit korrekt wiedergegeben (6.4). Die Fluoreszenz von Chlorophyll a, die bei dieser Wellenlänge ein Maximum hat, ist im Modell nicht enthalten. Sie läßt sich aus passiven Messungen wohl nur nachweisen, wenn sowohl die Absorption als auch die Streuung von Wasser und der Wasserinhaltsstoffe in diesem Spektralbereich mit einer Genauigkeit bekannt sind, die sich höchstens im Labor realisieren läßt (3.4.2).

Es ist geplant, diese Ergebnisse, die mit Hilfe eines Spektrometers an Bord eines Schiffes gewonnen wurden, zur Weiterentwicklung von Algorithmen für die Bilddatenauswertung von Flugzeug- und Satellitenmessungen zu verwenden. Bei der Bildanalyse ist das grundsätzliche Problem die Rechenzeit: leistungsfähige Modelle, die den Strahlungstransfer im Wasser und in der Atmosphäre im Prinzip exakt berechnen können (Fischer und Graßl 1984), lassen sich deswegen in der Praxis nur für einzelne Bildelemente anwenden und dienen in erster Linie zur Überprüfung einfacherer Modelle, die auf kurze Rechenzeiten optimiert sind (Schiller und Doerffer 1993). Die Implementierung eines solchen "einfachen" Modells auf dem Bildverarbeitungssystem XDIBIAS der DLR für die Auswertung der Daten spezieller Fernerkundungssensoren (z.B. ROSIS, MERIS, SeaWIFS) wird angestrebt. Es soll auf den oben genannten Ergebnissen aufbauen.

## 8. Literatur

**S. Agustí: Allometric Scaling of Light Absorption and Scattering by Phytoplankton Cells.** Can. J. Fish. Sci. 48, 763-767 (1991).

**R. K. Ahrenkiel: Modified Kramers-Kronig Analysis of Optical Spectra.** J. Opt. Soc. Am. 61, 1651-1655 (1971).

**R. S. Alberte, A. M. Wood, T. A. Kursar, R. R. L. Guillard: Novel phycoerythrins in marine *Synechococcus spp.*: characterization, and evolutionary and ecological implications.** Plant Physiol. 75, 732-739 (1984).

**M. B. Allen: Studies with *Cyanidium caldarium*, an anomalously pigmented chlorophyte.** Arch. Mikrobiol. 32, 270-277 (1959).

**M. B. Allen, E. C. Dougherty, J. J. A. McLaughlin: Chromoprotein Pigments of Some Cryptomonad Flagellates.** Nature 184, 1047-1049 (1959).

**V. Amann, R. Doerffer: Aerial Survey of the Temporal and Spatial Distribution of Phytoplankton During FLEX'76.** In: North Sea Dynamics, ed. Sündermann/Lenz. Springer 1983.

**R. W. Austin: The remote sensing of spectral radiance from below the ocean surface.** In: N. G. Jerlov, E. Steemann Nielsen (Eds.): Optical Aspects of Oceanography. Academic Press London, 317-344 (1974).

**R. W. Austin: Coastal Zone Color Scanner radiometry.** In: Ocean Optics 6, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 208, 170-177 (1979).

**R. W. Austin: Gulf of Mexico, ocean-colour surface-truth measurements.** Boundary-layer Meteorol. 18, 269-285 (1980).

**M. W. Banoub: Ultra violet absorption as a measure of organic matter in natural waters in Bodensee.** Arch. Hydrobiol. 71, 159-165 (1973).

**V. Barale, P. M. Schlittenhardt (Eds.): Ocean Colour: Theory and Applications in a Decade of CZCS Experience.** Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1993).

**M. Born, E. Wolf: Principles of Optics.** Pergamon Press, 6th edition (1989).

**A. Bricaud, A. Morel, L. Prieur: Absorption by dissolved organic matter (yellow substance) in the UV and visible domains.** Limnol. Oceanogr. 26, 43-53 (1981).

**A. Bricaud, A. Morel, L. Prieur: Optical efficiency factors of some phytoplankters.** Limnol. Oceanogr. 28, 816-832 (1983).

**A. Bricaud, A. Morel: Light attenuation and scattering by phytoplanktonic cells: a theoretical modeling.** Applied Optics 25, 571-580 (1986).

**A. Bricaud, A.-L. Bédhomme, A. Morel: Optical properties of diverse phytoplanktonic species: experimental results and theoretical interpretation.** J. Plankton Res. 10, 851-873 (1988).

**F. D. Bryant, B. A. Seiber, P. Latimer: Absolute Optical Cross Sections of Cells and Chloroplasts.** Arch. Biochem. Biophys. 135, 79-108 (1969).

**R. P. Bukata, J. E. Bruton, J. H. Jerome: Conceptual approach to the simultaneous determination of the backscatter and absorption coefficients of natural waters.** Appl. Optics 19, 1550-1559 (1980).

**M. S. Caceci, W. P. Cacheris: Fitting Curves to Data.** Byte 340-362, May 1984.

**D. K. Clark: Phytoplankton algorithms for the Nimbus-7 CZCS.** In: J. F. R. Gower (Ed.): Oceanography from Space. Plenum press, 227-238 (1981).

**H. R. Condit, F. Grum: Spectral Energy Distribution of Daylight.** J. Opt. Soc. Am. 54, 937-944 (1964).

**C. Cox, W. Munk: Slopes of the sea surface deduced from photographs of sun glitter.** Bull. Scripps Inst. Oceanogr. Univ. Calif. 6, 401-488 (1956).

**H. G. Dahn, K. P. Günther, W. Lüdeker: Charakterisation of Drought Stress of Maize and Wheat Canopies by Means of Spectral Resolved Laser Induced Fluorescence.** EARSeL Adv. Remote Sensing Vol. 1, No. 2-II, 12-19 (1992).

**A. M. Devol: Zooplankton respiration and its relation to plankton dynamics in two lakes of contrasting trophic state.** Limnol. Oceanogr. 24, 893-905 (1979).

**P. Diehl, H. Haard: Measurement of the spectral attenuation to support biological research in a "plankton tube" experiment.** Oceanologica Acta 3, 89-96 (1980).

**R. Doerffer, V. Amann: The development of the horizontal distribution of a North Sea phytoplankton bloom.** Special meeting on Causes, Dynamics and Effects of Exceptional Marine Blooms and Related Events, ICES, Copenhagen, 4-5 Oct. 1984.

**R. Doerffer, V. Amann: The Influence of Exceptional Phytoplankton Blooms on Remote Sensing of Chlorophyll.** In: GKSS 1986a, Appendix 8.

**R. Doerffer, H. Graßl, B. Kunkel, H. van der Piepen: ROSIS - an advanced imaging spectrometer for the monitoring of water colour and chlorophyll fluorescence.** SPIE Advanced optical instrumentation for remote sensing of the earth's surface from space, 1129, 117-121 (1989).

**L. N. M. Duysens: The Flattening of the Absorption Spectrum of Suspensions, as compared to that of Solutions.** Biochimica et Biophysica Acta, Vol. 19, 1-12 (1956).

**A. Einstein: Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes.** Ann. Phys. 33, 1275 (1910).

**R. J. Exton, W. M. Houghton, W. Esaias, L. W. Haas, D. Hayward: Spectral differences and temporal stability of phycoerythrin fluorescence in estuarine and coastal waters due to the domination of labile cryptophytes and stabile cyanobacteria.** Limnol. Oceanogr. 28, 1225-1231 (1983).

---

**F. H. Farmer, O. Jarrett, C. A. Brown: Visible Absorbance Spectra: A Basis for In Situ and Passive Remote Sensing of Phytoplankton Concentration and Community Composition.** NASA Technical Paper 2094 (1983).

**J. Fischer, H. Graßl: Radiative transfer in an atmosphere-ocean system: an azimuthally dependent matrix-operator approach.** Appl. Optics 23, 1032-1039 (1984).

**J. Fischer, U. Kronfeld: Chlorophyll Fluorescence within the Visible Spectrum: Measurements and Calculations.** In: GKSS 1986a, Appendix 5.

**G. G. Ganf, S. I. Heaney, J. Corry: Light absorption and pigment content in natural populations and cultures of a non-gas vacuolate cyanobacterium *Oscillatoria bourellyi* (= *Tychomema bourellyi*).** J. Plankton Res. 13, 1101-1121 (1991).

**P. Gege, H. P. Hofmann: Tank experiments for the natural fluorescence of phytoplankton at high concentrations.** DLR Oberpfaffenhofen, Interner Bericht 552-1/90, 40 Seiten (1990).

**P. Gege: TRACOR Northern TN 1710 - Kalibrationsmessungen.** DLR Oberpfaffenhofen, Interner Bericht 552-5/92, 62 Seiten (1992).

**W. Geller, H. Güde: Lake Constance - the largest German lake.** In: W. Lampert, K. O. Rothaupt (Eds.): Limnology in the Federal Republic of Germany, SIL München (1989).

**GKSS 1986a: The use of chlorophyll fluorescence measurements from space for separating constituents of sea water.** ESA Contract No. RFQ 3-5059/84/NL/MD. GKSS Res. Centre Geesthacht.

**GKSS 1986b: The Influence of Yellow Substances on Remote Sensing of Sea - Water Constituents from Space.** ESA Contract No. RFQ 3-5060/84/NL/MD. GKSS Res. Centre Geesthacht.

**H. R. Gordon, O. B. Brown, M. M. Jacobs: Computed Relationships between the Inherent and Apparent Optical Properties of a Flat Homogeneous Ocean.** Applied Optics 14, 417-427 (1975).

**H. R. Gordon: Diffuse Reflectance of the ocean: the theory of its augmentation by chlorophyll a fluorescence at 685 nm.** Applied Optics 18, 1161-1166 (1979).

**H. R. Gordon: Dependence of the diffuse reflectance of natural waters on the sun angle.** Limnol. Oceanogr. 34, 1484-1489 (1989).

**H. R. Gordon: Radiative transfer in the atmosphere for correction of ocean color remote sensors.** In: Barale und Schlittenhardt (1993), Seiten 33-77.

**W. Greiner: Theoretische Physik. Band 3: Klassische Elektrodynamik.** Verlag Harri Deutsch, 3. Auflage (1982).

**K. P. Günther: Biophysical processes of chlorophyll a fluorescence.** In: GKSS 1986a, Appendix 1 (1986a).

**K. P. Günther: Analysis of the daily cycle of in vivo chlorophyll a stimulated by artificial light sources.** In: GKSS 1986a, Appendix 3 (1986b).

**K. P. Günther, W. Lüdeker, H.-G. Dahn: Design and testing of a spectral-resolving fluorescence lidar system for remote sensing of vegetation.** Proc. 5th Int. Colloquium - Physical Measurements and Signatures in Remote Sensing, Courchevel, France, 14-18 January 1991, ESA SP-319, 723-726 (1991).

**H. Haardt, H. Maske: Variability of excitation-, emission- and absorption-spectra normalized to the chlorophyll concentration.** In: GKSS 1986a, Appendix 16.

**G. M. Hale, M. R. Query: Optical Constants of Water in the 200-nm to 200- $\mu$ m Wavelength Region.** Appl. Optics 12, 555-563 (1973).

**S. Hassing, O. Sonnich Mortensen: Kramers-Kronig relations and resonance Raman scattering.** J. Chem. Phys. 73, 1078-1083 (1980).

**F. T. Haxo, D. C. Fork: Photosynthetically Active Accessory Pigments of Cryptomonads.** Nature 184, 1051-1052 (1959).

**R. T. Hodgson, D. D. Newkirk: Pyridine immersion: a technique for measuring the refractive index of marine particles.** Proc. Sot. Phot. Opt. Instr. Energ. 64, 62-64 (1975).

**N. K. Højerslev, I. Traberg: A new perspective for remote measurements of plankton pigments and water quality.** Københavns Universitet, Geofysisk Institut, Report No. 51 (1990).

**S. W. Jeffrey, G. F. Humphrey: New spectrophotometric Equations for Determining Chlorophylls  $a$ ,  $b$ ,  $c_1$  and  $c_2$  in Higher Plants, Algae and Natural Phytoplankton.** Biochem. Physiol. Pflanzen 167, 191-194 (1975).

**N. G. Jerlov: Marine Optics.** Elsevier Scientific Publ. Company (1976).

**D. H. Jewson, J. F. Talling, M. J. Dring, M. M. Tilzer, S. I. Heaney, C. Cunningham: Measurement of photosynthetically available radiation in freshwater: comparative tests of some current instruments used in studies of primary production.** J. Plankton Research 6, 259-273 (1983).

**K. Kalle: Meereskundliche chemische Untersuchungen mit Hilfe des Zeisschen Pulfrich Photometers.** Ann. Hydrogr. Berlin 65, 276-282 (1937).

**U. Kenter: Charakterisierung des autotrophen Picoplanktons des Bodensees nach Pigmentzusammensetzung und morphometrischen Merkmalen.** Diplomarbeit, Universität Konstanz (1991).

**J. T. O. Kirk: A theoretical analysis of the contribution of algal cells to the attenuation of light within natural waters. I. General treatment of suspensions of pigmented cells.** The New Phytologist 75, 11-20 (1975a).

**J. T. O. Kirk: A theoretical analysis of the contribution of algal cells to the attenuation of light within natural waters. II. Spherical cells.** The New Phytologist 75, 21-36 (1975b).

---

**J. T. O. Kirk: A theoretical analysis of the contribution of algal cells to the attenuation of light within natural waters. III. Cylindrical and spheroidal cells.** *The New Phytologist* 77, 341-358 (1976).

**J. T. O. Kirk: Light and photosynthesis in aquatic ecosystems.** Cambridge University Press (1983).

**J. T. O. Kirk: Dependence of relationship between inherent and apparent optical properties of water on solar altitude.** *Limnol. Oceanogr.* 29, 350-356 (1984).

**C. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik.** Oldenbourg Verlag, 6. Auflage (1983).

**F. X. Kneizys, E. P. Shettle, L. W. Abreu, J. H. Chetwynd, G. P. Anderson, W. O. Gallery, J. E. A. Selby, S. A. Clough: Users Guide to LOWTRAN 7.** Air Force Geophysics Laboratory, AFGL-TR-88-0177 (1988).

**N. I. Krinsky: Non-photosynthetic functions of carotenoids.** *Phil. Trans. R. Soc. London* B284, 581-590 (1978).

**U. Kronfeld: Die optischen Eigenschaften der ozeanischen Schwebstoffe und ihre Bedeutung für die Fernerkundung von Phytoplankton.** Dissertation, Universität Hamburg (1988).

**W. Lampert, V. Schober: Das regelmäßige Auftreten von Algenmaximum und "Klarwasserstadium" im Bodensee als Folge von klimatischen Bedingungen und Wechselwirkungen zwischen Phyto- und Zooplankton.** *Arch. Hydrobiol.* 82, 364-386 (1978).

**L. D. Landau, E. M. Lifschitz: Lehrbuch der theoretischen Physik. Band IV: Quantenelektrodynamik.** Akademie-Verlag Berlin, 5. Auflage (1986).

**D. W. Lawlor: Photosynthese.** Thieme (1990).

**H. K. Lichtenthaler: Chlorophylls and Carotenoids: Pigments of Photosynthetic Biomembrans.** *Methods in Enzymology* 148, 350-382 (1987).

**R. MacColl, D. S. Berns, O. Gibbons: Characterization of Cryptomonad Phycoerythrin and Phycocyanin.** *Arch. Biochem. Biophys.* 177, 265-275 (1976).

**R. MacColl, D. Guard-Friar, K. Csatorday: Chromatographic and spectroscopic analysis of phycoerythrin 545 and its subunits.** *Arch. Microbiol.* 135, 194-198 (1983).

**R. MacColl, D. Guard-Friar, E. C. Williams: Spectroscopic studies on phycoerythrin 545, its bilins, and its isoproteins.** *J. Luminescence* 51, 21-28 (1992).

**D. Maier, W. Geller: Eine neue limnologische Methode zur Erkennung unterschiedlicher Wasserkörper in Seen.** *Arch. Hydrobiol.* 85, 229-243 (1979).

**W. E. K. Middleton: The Color of the Overcast Sky.** *J. Opt. Soc. Am.* 44, 793-798 (1954).

- A. Morel: Optical Properties of Pure Water and Pure Sea Water.** In: N. G. Jerlov, E. Steemann Nielsen (Eds.): *Optical Aspects of Oceanography*. Academic Press London, 1-24 (1974).
- A. Morel, L. Prieur: Analysis of variations in ocean color.** *Limnol. Oceanogr.* 22, 709-722 (1977).
- A. Morel, A. Bricaud: Theoretical results concerning light absorption in a discrete medium, and application to specific absorption of phytoplankton.** *Deep-Sea Research* 28A, 1375-1393 (1981).
- A. Morel, R. C. Smith: Terminology and Units in Optical Oceanography.** *Marine Geodesy* 5, 335-349 (1982).
- A. Morel, B. Gentili: Diffuse reflectance of oceanic waters: its dependence on Sun angle as influenced by the molecular scattering contribution.** *Appl. Optics* 30, 4427-4438 (1991).
- J. L. Mueller: The Influence of Phytoplankton on Ocean Color Spectra.** PhD Thesis, Oregon State University (1974).
- H. Neckel, D. Labs: Improved Data of Solar Spectral Irradiance from 0.33 to 1.25 $\mu$ .** *Sol. Phys.* 74, 231-249 (1981).
- J. A. Nelder, R. Mead: A simplex method for function minimization.** *Computer Journal* 7, 308-313 (1965).
- G. Nyquist: Investigation of some optical properties of seawater with special reference to lignin sulfonates and humic substances.** PhD Thesis, Göteborgs Universitet, 200 pp. (1979).
- C. O'hEocha, M. Raftery: Phycoerythrins and Phycocyanins of Cryptomonads.** *Nature* 184, 1049-1051 (1959).
- C. O'hEocha: Biliproteins of cryptomonad algae.** *Proc. Royal Irish Academy* 63, 191-200 (1964).
- T. R. Parsons, M. Takahashi, B. Hargrave: Biological oceanographic processes.** Pergamon Press, Oxford (1977).
- R. W. Preisendorfer: Application of Radiative Transfer Theory to Light Measurements in the Sea.** *Int. Geophys. Geod. Monogr.* 10, 11-29 (1961).
- R. W. Preisendorfer: Hydrologic optics, Vol. 1.** (Introduction), NOAA, 218 pp. (1976)
- L. Prieur, A. Morel: Relations théoriques entre le facteur de reflexion diffuse de l'eau de mer à diverses profondeurs et leur caractéristiques optiques.** (Abstract) Abstracts from the International Union of Geophysics and Geodesy, 16th General Assembly held in Grenoble on 25 August - 6 September 1975 (Paris: International Union of Geophysics and Geodesy), pp. 250-251.

- 
- L. Prieur: Transferts radiatifs dans les eaux de mer.** Thesis, Doctorat d'Etat, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, 243 pp. (1976).
- G. Richter: Stoffwechselphysiologie der Pflanzen.** Thieme, 5. Auflage (1988).
- C. S. Roesler, M. J. Perry: Modeling in situ phytoplankton absorption from total absorption spectra in productive inland marine waters.** *Limnol. Oceanogr.* 34, 1510-1523 (1989).
- F. E. Round: Biologie der Algen.** Thieme, 2. Auflage (1975).
- K. S. Rowan: Photosynthetic pigments of algae.** Cambridge University Press (1989).
- S. Sathyendranath, L. Lazzara, L. Prieur: Variations in the spectral values of specific absorption of phytoplankton.** *Limnol. Oceanogr.* 32, 403-415 (1987).
- S. Sathyendranath, T. Platt: Angular distribution of the submarine light field: modification by multiple scattering.** *Proc. R. Soc. Lond. A* 433, 287-297 (1991).
- H. Scheer, W. Kufer: Studies on plant bile pigments. IV. Conformational studies on C-phycocyanin from *Spirulina platensis*.** *Z. Naturforschung Teil C*, 32, 513-519 (1977).
- H. Schiller, R. Doerffer: Fast computational scheme for inverse modeling of multispectral radiances: application for remote sensing of the ocean.** *Applied Optics* 32, 3280-3285 (1993).
- H. Siegel: On the relationship between the spectral reflectance and inherent optical properties of oceanic waters.** *Beitr. Meereskd. Berlin* 56, 73-80 (1987).
- J. L. Simonds: Application of Characteristic Vector Analysis to Photographic and Optical Response Data.** *J. Opt. Soc. Am.* 53, 968-974 (1963).
- R. C. Smith: Structure of solar radiation in the upper layer of the sea.** In: N. G. Jerlov, E. Steemann Nielsen (Eds.): *Optical Aspects of Oceanography.* Academic press, 95-119 (1974).
- R. C. Smith, K. S. Baker: Optical properties of the clearest natural waters (200-800 nm).** *Applied Optics* 20, 177-184 (1981).
- M. Smoluchowski: Molekular-kinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen.** *Ann. Phys.* 25, 205 (1908).
- M. R. Spiegel: Komplexe Variablen.** McGraw-Hill (1982).
- H. H. Strain: Chloroplast Pigments and Chromatographic Analysis.** 32nd Annual Priestley Lecture. University Park, PA: Penn State University Press (1958).
- I. J. Tehver: Raman profile with consideration for Condon and non-Condon-terms.** *Optics communications* 38, 279-283 (1981).
- J. E. Tyler: Radiance distribution as a function of depth in an underwater environment.** *Bull. Scripps Inst. Oceanogr.* 7, 363-412 (1960).



- 
- H. C. van de Hulst: Light scattering by small particles.** Wiley, New York (1957).
- C. van den Hoek: Algen.** Thieme, 2. Auflage (1984).
- H. van der Piepen, R. Doerffer: Future Systems for Global Monitoring of Ocean Colour.**  
In: Barale und Schlittenhardt (1993), Seiten 331-344.
- A. P. Vasilkov, O. V. Kopelevich: Reasons for the Appearance of the Maximum near 700 nm in the Radiance Spectrum Emitted by the Ocean Layer.** Oceanology 22, 697-701 (1982).
- W. von Smekot-Wensierski, B. Wozniak, H. Graßl, R. Doerffer: Die Absorptionseigenschaften des marinen Phytoplanktons.** GKSS Forschungszentrum Geesthacht, Bericht Nr. 92/E/105, 104 Seiten (1992).
- G. Wittum: Mehrgitterverfahren.** Spektrum d. Wiss. 78-90, April 1990.

---

## Danksagungen

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Graßl, Direktor des Max-Planck-Instituts für Meteorologie in Hamburg, sehr herzlich für die Betreuung und Begutachtung der Dissertation. Die Arbeitsbesprechungen mit ihm verließ ich immer mit neuer Motivation und voller Tatendrang.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Optoelektronik der Deutschen Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Oberpfaffenhofen durchgeführt. Die Themenstellung und fachliche Betreuung lag bei Herrn Dr. H. van der Piepen. Dafür und für die Vermittlung von Kontakten danke ich ihm sehr herzlich. Ich empfand die freundschaftliche Zusammenarbeit, bei der ich sehr selbständig arbeiten konnte, als sehr angenehm.

Herrn Dr. M. Schroeder, Abteilungsleiter am Institut für Optoelektronik, gebührt mein Dank für die Aufnahme in die Abteilung "Optische Fernerkundung", für sein Interesse an meiner Arbeit und sein Engagement bei der Beschaffung von Arbeitsverträgen, nachdem mein Doktorandenvertrag abgelaufen war.

Allen Mitarbeitern der Abteilung danke ich für das ausgezeichnete Betriebsklima. Ich konnte von den Erfahrungen und der fachlichen Kompetenz jedes einzelnen profitieren, da jeder bereitwillig Auskunft gab. Ganz besonderen Anteil am Gelingen meiner Messungen hat Herr W. Mooshuber, der mir bei der Kalibration und Justierung des Spektrometers behilflich war und mir sein Optiklabor und die Kalibriervorrichtungen zur Verfügung stellte. Viele nützliche Hinweise zur Interpretation meiner Messungen verdanke ich Herrn Dr. K. Günther und dem chinesischen Gastwissenschaftler, Herrn Prof. S. Lin. Sehr weitergeholfen hat mir auch die jederzeitige Diskussionsbereitschaft von Herrn J. Schulz.

Die vorliegende Arbeit wäre ohne das Datenmaterial vom Bodensee nicht möglich gewesen. Für die Teilnahmemöglichkeit an den Ausfahrten des Forschungsschiffs "Robert Lauterborn" und die Überlassung von *in-situ*-Messungen aus dem Limnologischen Institut der Universität Konstanz danke ich sehr herzlich dessen damaligem Direktor, Herrn Prof. Dr. M. M. Tilzer, der mittlerweile die Leitung des Alfred-Wegener-Instituts für Polar- und Meeresforschung in Bremerhaven übernommen hat.

Unveröffentlichte Zellzahlenmessungen haben mir freundlicherweise Frau Dr. U. Gaedke und Frau Dr. A. Schweitzer vom Limnologischen Institut der Universität Konstanz überlassen, Messungen von Pigmentkonzentrationen und Sichttiefen erhielt ich von Frau B. Beese, Frau Richter und Herrn U. Kenter. Für die Überlassung der Messungen und ergänzender Hinweise danke ich ihnen allen recht herzlich.

Eine wichtige Messung über die Gelbstoffkonzentration im Bodensee wurde von Herrn G. M. Ferrari durchgeführt. Ich danke ihm, daß er deswegen extra von Ispra, Italien, angereist ist, sowie Herrn Dr. P. Schlittenhardt, Leiter der Abteilung "Marine Application" am Institute for Remote Sensing Applications am Joint Research Centre, Ispra, für die Organisation dieser Messung.

Ein ganz spezieller Dank gilt der Besatzung des Forschungsschiffes, besonders dem Kapitän, Herrn Wiedemann. Die Crew holte mich häufig extra von Überlingen ab, half mir beim Be- und Entladen und Aufstellen der Meßausrüstung und richtete sich auch während der Messung nach meinen Wünschen.

Sehr wertvoll waren mir die Absorptionsmessungen an Algenreinkulturen, die Frau G. Hartmann vom Institut für Physische Geographie, Universität Freiburg, für mich durchgeführt hat. Ein ganz besonderer Dank hierfür. Bedanken möchte ich mich auch bei Frau A. Pulvermüller vom Institut für Physische Geographie für die vielen Gespräche und Briefwechsel. Sie war mir als Spezialistin der Fernerkundung des Bodensees eine unentbehrliche Informationsquelle.

Eine Liste der Personen, die zum Gelingen einer Arbeit beitragen, wird niemals vollständig sein. Jedes Gespräch über die Arbeit gibt Impulse; hervorgehoben seien hier nur die vielen Diskussionen mit Herrn Dr. R. Letterer. Auch die tägliche Arbeit, die einem abgenommen wird, ist ein wichtiger Faktor. Hier geht mein besonderer Dank an meine Eltern. Allen, die mir direkt oder indirekt geholfen haben, gilt mein Dank.

# Anhang A: Kramers-Kronig-Relationen

## Formulierung

In der Physik verwendet man häufig komplexe Zahlen, um Gleichungen in eine übersichtlichere Form zu bringen. Die komplexe Schreibweise ist vor allem bei der Beschreibung periodischer Vorgänge von Vorteil, da wegen der Eulerschen Formel  $e^{iz} = \cos z + i \sin z$  der Cosinus in die leichter handhabbare e-Funktion umgewandelt wird.

Ein periodischer Vorgang  $U$  wird durch die Gleichung

$$U(x) = U(0) e^{i(\omega x + \phi)}$$

beschrieben, wobei der Realteil die Amplitude darstellt und dem Imaginärteil keine Bedeutung beikommt.  $x$  stellt eine Koordinate dar, zum Beispiel Ort oder Zeit,  $\omega$  ist die Periodenlänge und  $U(0)$  die Amplitude bei  $x=0$ . Die Phase  $\phi$  ist ein Maß für den Abstand zwischen Koordinatenursprung ( $x=0$ ) und dem Ort, wo die Amplitude maximal wird.

Werden durch eine Gleichung

$$W(\omega) = \alpha(\omega) U(\omega)$$

zwei periodische Vorgänge miteinander verknüpft, so heißt die komplexe Funktion

$$\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + i \alpha''(\omega)$$

*Antwort- oder Übertragungsfunktion*, da sie ein physikalisches System beschreibt, das auf eine Ursache  $U$  mit einer Wirkung  $W$  antwortet.

Während bei  $U$  und  $W$  nur dem Realteil eine physikalische Bedeutung beikommt, haben bei  $\alpha$  sowohl der Realteil  $\alpha'$  als auch der Imaginärteil  $\alpha''$  eine physikalische Bedeutung, da beide erforderlich sind, um  $U$  und  $W$  miteinander zu verknüpfen. Weil  $\alpha'$  und  $\alpha''$  dieselben Funktionen  $U$  und  $W$  miteinander verbinden, sind sie nicht voneinander unabhängig. Falls drei weiter unten diskutierte Bedingungen erfüllt sind, läßt sich  $\alpha''(\omega)$  aus  $\alpha'(\omega)$  berechnen und umgekehrt. Die Umrechnungsformeln heißen *Kramers-Kronig-Relationen*. Sie lauten:

$$\alpha'(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \alpha''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{A.1})$$

$$\alpha''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\alpha'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (\text{A.2})$$

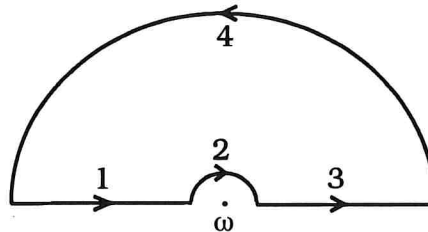
$P$  bezeichnet den Hauptwert des nachfolgenden Integrals, das heißt der Beitrag am Pol  $\omega=\omega'$  wird weggelassen.

## Beweis

Die nachstehende Herleitung folgt dem Beweis im Buch von Kittel (1983). Ausgangspunkt ist der Satz von Cauchy

$$\oint_C f(z) dz = 0.$$

Diese zentrale Gleichung der Funktionentheorie sagt aus, daß für eine analytische (= stetig differenzierbare) Funktion  $f(z)$  das Integral über eine einfach geschlossene Kurve  $C$  auf der komplexen Ebene verschwindet. Den Beweis findet man zum Beispiel bei Spiegel (1982), Seite 103. Wir betrachten nun die Funktion  $f(z) = \alpha(z)/(z-\omega)$  und folgenden Integrationsweg:



Falls  $f(z)$  in der oberen Halbebene analytisch ist, ist nach Cauchy das Integral Null. Wir zerlegen den Integrationsweg in die 4 dargestellten Teilstrecken:

$$\oint_C = \int_1 + \int_2 + \int_3 + \int_4.$$

Falls  $\alpha(z)/z$  für  $|z| \rightarrow \infty$  gegen Null strebt, ist  $\int_4 = 0$ .

Der Abschnitt 2 sei ein Halbkreis mit Radius  $u$  und Mittelpunkt  $\omega$ :  $z = \omega + ue^{i\theta}$ ,  $dz = iue^{i\theta}d\theta$ . Wegen

$$\int_2 = \int_2 \frac{\alpha(z)}{z-\omega} dz = \int_{\pi}^0 \frac{\alpha(\omega + ue^{i\theta})}{ue^{i\theta}} iue^{i\theta} d\theta = i \int_{\pi}^0 \alpha(\omega + ue^{i\theta}) d\theta$$

folgt für  $u \rightarrow 0$ :  $\int_2 = -i\pi \alpha(\omega)$ .

Die Abschnitte 1 und 3 sind nach Definition die Hauptwerte des Integrals zwischen  $-\infty$  und  $\infty$ . Es folgt also:

$$P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha(z)}{z-\omega} dz = i\pi \alpha(\omega).$$

Diese Gleichung verknüpft Real- und Imaginärteil miteinander. Spaltet man  $\alpha$  in Real-

und Imaginärteil auf, so lautet die Gleichung:

$$P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha'(z)}{z-\omega} dz + i P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha''(z)}{z-\omega} dz = i\pi \alpha'(\omega) - \pi \alpha''(\omega). \quad (\text{A.3})$$

Um die Gleichungen (A.1) und (A.2) zu erhalten, müssen noch die Integrale über negative Frequenzen durch Integrale über positive Frequenzen ersetzt werden. So erhält man für den Imaginärteil von (A.3):

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi} P \left[ \int_0^{\infty} \frac{\alpha''(z)}{z-\omega} dz + \int_{-\infty}^0 \frac{\alpha''(p)}{p-\omega} dp \right].$$

Setzt man  $p=-z$ ,  $dp=-dz$ , so folgt für das letzte Integral im Falle  $\alpha''(-z) = -\alpha''(z)$ :

$$\int_{-\infty}^0 \frac{\alpha''(p)}{p-\omega} dp = \int_{\infty}^0 \frac{-\alpha''(z)}{-z-\omega} (-dz) = \int_0^{\infty} \frac{\alpha''(z)}{z+\omega} dz,$$

und mit  $\frac{1}{z-\omega} + \frac{1}{z+\omega} = \frac{2z}{z^2-\omega^2}$  erhält man (A.1).

Analog kommt man durch Gleichsetzen der Realteile von (A.3) auf (A.2), wobei man  $\alpha'(-z) = \alpha'(z)$  benutzen muß.

## Gültigkeit

In die Herleitung der Kramers-Kronig-Relationen gehen folgende drei Bedingungen an die Funktion  $\alpha(\omega)$  ein:

1.  $\alpha(\omega)$  hat in der oberen Halbebene keinen Pol.
2.  $\alpha(\omega)/\omega$  verschwindet für  $|\omega| \rightarrow \infty$ .
3.  $\alpha'(-\omega) = \alpha'(\omega)$  und  $\alpha''(-\omega) = -\alpha''(\omega)$ .

Es folgt eine Diskussion ihrer physikalischen Bedeutung.

**zu 1.** An einem Pol von  $\alpha$  würde die Amplitude von  $W$  unendlich werden. Wegen  $\alpha = W/U$  ist das nur für  $U=0$  möglich, aber ohne Ursache gibt es keine Wirkung. In physikalischen Systemen hat  $\alpha$  keinen Pol.

**zu 2.** Verschwindet für  $|\omega| \rightarrow \infty$  die Funktion  $\alpha(\omega)/\omega$  nicht, sondern strebt sie gegen eine Funktion  $g(\omega)$ , so kommt man zu den subtrahierten Kramers-Kronig-Relationen, siehe Greiner (1982), S. 359. Eine praktische Anwendung wird weiter unten diskutiert.

**zu 3.** Die dritte Bedingung bedeutet die Forderung nach Kausalität, falls die Koordinate  $x$  die Zeit  $t$  darstellt. Um dies einzusehen, betrachte man

$$\begin{aligned} U(\omega) &= e^{i(\omega t + \phi)}, \quad t < 0 \\ W(\omega) &= e^{i(\omega t + \phi)}, \quad t > 0. \end{aligned}$$

Kausalität heißt, daß die Ursache vor der Wirkung stattfindet: in der Vergangenheit  $t < 0$  gab es nur die Funktion  $U(\omega)$ , in der Zukunft  $t > 0$  gibt es nur die Funktion  $W(\omega)$ . Der formale Übergang von  $+\omega$  nach  $-\omega$  in der Bedingung 3 bedeutet damit, daß im Exponenten aus  $i\omega t$   $-i\omega t$  wird, und weil physikalisch nur  $\omega > 0$  sinnvoll ist, bedeutet dies den Übergang von  $t$  nach  $-t$ , also die Vertauschung von Ursache und Wirkung.

Bei einer Vertauschung von  $U$  und  $W$  in der Gleichung  $W = \alpha U$  erhält man  $U = \bar{\alpha} W = \bar{\alpha} \alpha U$ , also  $\bar{\alpha} \alpha = 1$ . Bei der Antwortfunktion  $\bar{\alpha}$  ist das Argument  $-\omega$ :  $\bar{\alpha}(-\omega) = \alpha'(-\omega) + i \alpha''(-\omega)$ . Wegen  $U U^* = 1$  und  $W W^* = 1$  gilt  $\alpha = W/U = W U^*$  und  $\bar{\alpha} = 1/\alpha = U/W = U W^* = (W U^*)^* = \alpha^*$ , wobei  $*$  die komplex konjugierte Größe darstellt. Es ist also  $\bar{\alpha}(-\omega) = \alpha'(\omega) - i \alpha''(\omega)$ , was genau der Forderung 3 entspricht.

### Subtrahierte Kramers-Kronig-Relationen

Um eine Kramers-Kronig-Relation, etwa (A.1), anzuwenden muß  $\alpha''(\omega)$  für  $0 < \omega < \infty$  bekannt sein. In der Praxis kennt man  $\alpha''$  jedoch nur in einem endlichen Intervall, so daß sich das Integral (A.1) nur näherungsweise lösen läßt. Der Fehler ist nicht abschätzbar, wenn man keine Vorstellung vom Kurvenverlauf außerhalb des Intervalls hat; er kann besonders an den Grenzen gravierend sein.

Kennt man jedoch für eine Frequenz  $\omega_0$  den Wert von  $\alpha'$ , so läßt sich die unbekannte Funktion  $\alpha'(\omega)$  an diesem Wert  $\alpha'(\omega_0)$  justieren. Bildet man nämlich die Differenz

$$\alpha'(\omega) - \alpha'(\omega_0) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \omega' \cdot \alpha''(\omega') \left( \frac{1}{\omega'^2 - \omega^2} - \frac{1}{\omega'^2 - \omega_0^2} \right) d\omega',$$

so kommt man zur "subtrahierten Kramers-Kronig-Relation" (SKK)

$$\alpha'(\omega) = \alpha'(\omega_0) + \frac{2}{\pi} (\omega^2 - \omega_0^2) P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot \alpha''(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)(\omega'^2 - \omega_0^2)} d\omega', \quad (\text{A.4})$$

die viel genauer ist als (A.1), wenn  $\alpha''$  nur in einem Intervall bekannt ist, vergleiche Ahrenkiel (1971). Die SKK für den Imaginärteil lautet entsprechend

$$\alpha''(\omega) = \alpha''(\omega_0) - \frac{2}{\pi} \omega(\omega_0^2 - \omega^2) P \int_0^{\infty} \frac{\alpha'(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)(\omega'^2 - \omega_0^2)} d\omega'. \quad (\text{A.5})$$

# Anhang B: Simplex-Algorithmus

Zur Datenauswertung wurden mehrere Programme geschrieben, welche eine Modellkurve an gemessene Daten anpassen. Bei allen Programmen wird die Optimierung mit dem Simplex-Algorithmus durchgeführt. Dieser Algorithmus wurde von Nelder und Mead (1965) entwickelt, die Implementierung als Pascal-Programm folgt dem Ansatz von Caceci und Cacheris (1984). Gegenüber anderen gebräuchlichen Algorithmen (stepwise descent, steepest descent, Newton-Ralphson, Marquardt) hat er zwei große Vorteile: er konvergiert immer, und man muß keine rechenzeitintensiven Matrixoperationen durchführen, da er ohne Differentiation auskommt. Außerdem erlaubt sein modularer Aufbau eine kompakte und übersichtliche Programmierung, so daß sich auch nachträglich leicht Nebenbedingungen einbauen lassen, wie zum Beispiel die Beschränkung der Fitvariablen auf ein bestimmtes Intervall.

Besteht ein Datensatz aus  $N$  gemessenen Werten  $x_i, y_i, i=1\dots N$  und hat die Modellkurve  $f(x)$   $M$  freie Parameter, so ist die Größe

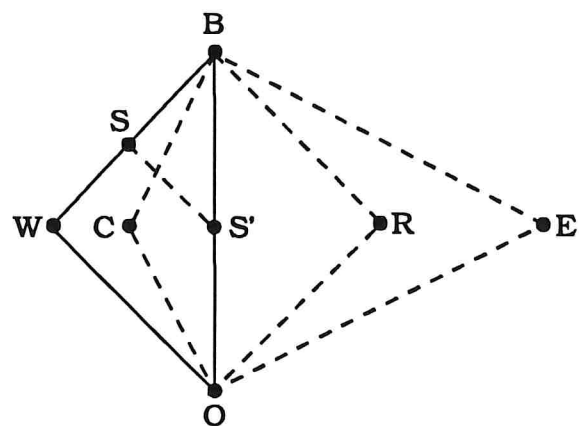
$$R = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (f(x_i) - y_i)^2$$

ein Maß für die Abweichung der Modellkurve von den Datenpunkten. Das Ziel der Optimierung der Modellkurve ist es, das *Residuum*  $R$  zu minimieren. Bildet man einen fiktiven  $M+1$ -dimensionalen Raum, dessen Koordinatenachsen die  $M$  Fitparameter und das Residuum  $R$  bilden, so läßt sich die Aufgabe als die Suche nach dem Minimum der  $M+1$ -dimensionalen Landschaft formulieren.

Um bei der bildhaften Vorstellung zu bleiben: Die Suche nach dem Minimum führt ein Gebilde - der Simplex - durch, welches  $M+1$  sog. Vertices ("Beine") besitzt. Jeder Vertex ist ein Punkt auf der Oberfläche der Landschaft und entspricht einem bereits durchgeführten Fit. Einer davon ist der schlechteste ( $R$  ist maximal). Der Simplex setzt dieses am höchsten gelegene Bein auf einen anderen Punkt der Landschaft. Dieser Prozeß wird so lange wiederholt, bis der Simplex in einem Minimum gefangen ist.

Die Entscheidung, für welchen Punkt der Landschaft als nächstes die Funktion  $f(x)$  und das Residuum  $R$  berechnet werden, folgt einer Strategie, die anhand des nebenstehenden Bildes erläutert wird.

Der Simplex ist das Dreieck  $WBO$ , wobei  $W$  den schlechtesten Vertex darstellt ( $R$  maximal),  $B$  den besten ( $R$  minimal) und  $O$  alle übrigen. Für die Position des Simplex im darauffolgenden Schritt werden 4 Positionen in Betracht gezogen: Reflexion von  $W$  an der Strecke  $OB$  zum Punkt  $R$  (neuer Simplex ist das Dreieck



**Die Bewegungsmöglichkeiten des Simplex.** Nach Caceci und Cacheris (1984).



RBO), Kontraktion in Richtung dieser Strecke zum Punkt C (CBO), Expansion über die Strecke OB hinaus zum Punkt E (EBO) sowie Schrumpfen des Simplex parallel zur Strecke WO (SBS'). Nicht alle 4 Möglichkeiten werden immer durchgerechnet, sondern sie werden in der aufgeführten Reihenfolge getestet; wenn der neue Vertex besser als B ist, wird auf die Überprüfung der übrigen Möglichkeiten verzichtet.

Es läßt sich zeigen (Caceci und Cacheris 1984), daß der Simplex nach  $20 \cdot M^2$  Iterationen gewöhnlich in einem Minimum gefangen ist. Wenn die Landschaft mehrere Minima aufweist, kann das gefundene Minimum allerdings ein Nebenminimum sein. Mit diesem Problem hat jeder Optimierungsalgorithmus zu kämpfen. Deshalb ist es wichtig, beim Start die Fitvariablen mit "vernünftigen" Anfangswerten vorzubelegen. Bei den Fits, die für die vorliegende Arbeit durchgeführt wurden, läßt sich sehr gut abschätzen, wie sinnvoll die resultierende Modellkurve ist oder wie realistisch die optimierten Werte der Fitvariablen sind. Da alle durchgeführten Fits eine Rechenzeit unter einer Minute benötigen (80386-PC mit mathematischem Coprozessor), kann man geeignete Anfangswerte durch Probieren ermitteln, wenn man sie nicht anderweitig abschätzen kann.

# Anhang C: Softwareüberblick

Für die vorliegende Arbeit wurde eine Reihe von Programmen geschrieben. Die wichtigsten sind in der folgenden Übersicht kurz erklärt. Die zugrundeliegenden Algorithmen findet man im Text; die kursiv gesetzten Zahlen geben die Nummer des entsprechenden Abschnitts an. Die Programmiersprache ist Turbo Pascal 7.0.

## Kapitel 2

SKY	Berechnung des Transmissionsspektrums der Atmosphäre durch Vergleich zweier Messungen der Bestrahlungsstärke. 2.1.3.
CLOUD	Berechnung des Transmissionsspektrums einer Wolke durch Vergleich zweier Messungen der Bestrahlungsstärke. 2.1.4.
WEISS	Zerlegung eines gemessenen Spektrums der Bestrahlungsstärke in 4 Basisspektren. 2.1.6.
REF	Wolkenkorrektur für Reflexionsspektren. 2.3.3.

## Kapitel 3

BRECH	Bestimmung des Spektralverlaufs des Brechungsindex aus dem Attenuationsspektrum. 3.2.1.
ACM	Extrapolation eines Absorptionsspektrums von der Suspension auf die Lösung. Methode von Bricaud und Morel (1981). 3.2.1.
AB	Berechnung von Attenuation und Streuung aus dem Absorptionsspektrum. Der Brechungsindex wird mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation (3.26) berechnet, für die Attenuation wird die Mietheorie in der Näherung von van de Hulst (1957) verwendet. 3.2.2.

## Kapitel 4

INVERS	Inversion von Reflexionsspektren nach Gleichung (4.1). Für die Absorption und Streuung des Phytoplanktons werden gemessene Spektren verwendet. 4.3.3.
WASSER	Inversion von Reflexionsspektren nach Gleichung (4.1). Das Absorptionsspektrum des Phytoplanktons wird durch Gleichung (3.31) angenähert, die Streuung aller Wasserinhaltsstoffe durch die Formel $B_0 + B_1 \lambda^n$ . 4.3.4.