

# Kapitel 1

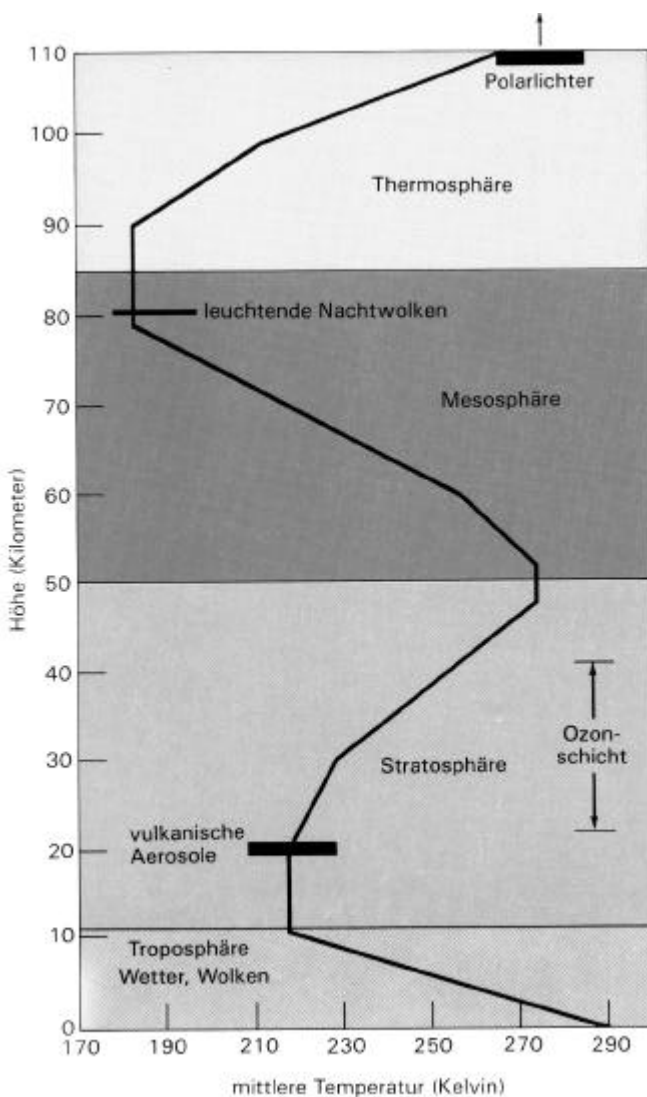
## Stratosphärisches Ozon

Die stratosphärische Ozonschicht schützt die Biosphäre vor energiereicher UV-Strahlung. Obwohl das stratosphärische Ozon nur ein Spurengas ist, ist es ein wesentlicher Bestandteil der Atmosphäre, der für die vertikale Temperaturstruktur verantwortlich ist. Der resultierende Aufbau der Atmosphäre wird zu Beginn des Kapitels beschrieben. Anschließend wird die Bildung von Ozon und dessen natürliches chemisches Gleichgewicht behandelt, die globale Verteilung von Ozon und seine natürlichen lokalen Schwankungen. Nachfolgend werden die anthropogenen Einflüsse auf die stratosphärische Ozonkonzentration durch Emission von FCKWs beschrieben. Deren chemische Auswirkungen und die Entstehung und Entwicklung des antarktischen Ozonlochs stellen die Motivation zur PSC-Forschung dar.

### 1.1 Aufbau der Atmosphäre

Die Zusammensetzung der Atmosphäre ist bis in eine Höhe von etwa 80 km homogen, darüber tritt eine Entmischung durch gaskinetische Effekte auf. Die Hauptkomponenten von Luft bilden Stickstoff (~78.09%), Sauerstoff (~20.95%) und Argon (~0.93%). Hinzu kommen diverse Spurenstoffe, zu denen neben Wasserdampf und Kohlendioxid auch das Ozon zählt.

Für das Temperaturprofil der Erdatmosphäre, welches die verschiedenen atmosphärischen Schichten definiert, ist die Absorption solarer Strahlung durch Ozon verantwortlich. Der Aufbau der Atmosphäre ist in Abb.1.1 dargestellt. Vom Erdboden ausgehend nehmen bei zunehmender Höhe Luftdruck und -dichte exponentiell ab. In der Troposphäre nimmt daher auch die Temperatur entsprechend dem feucht- oder trockenadiabatischen Temperaturgradienten ab. Oberhalb der Tropopause, welche die Troposphäre von der darüberliegenden Stratosphäre abgrenzt, steigt die Temperatur aufgrund der Absorption solarer Strahlung durch Ozon wieder an. An die Stratosphäre mit



ihrem positiven Temperaturgradienten schließt sich oberhalb der trennenden Stratopause bei etwa 50 km die Mesosphäre an, in der die Temperatur wiederum mit der Höhe abnimmt. Oberhalb der Mesopause bei etwa 80 km liegt die Thermosphäre, in der die Temperatur stark zunimmt. Diese thermosphärische Temperaturzunahme ist auf die Absorption solarer UV-Strahlung mit Wellenlängen  $\lambda < 200 \text{ nm}$  durch Sauerstoff und Stickstoff zurückzuführen.

**Abb.1.1:** Der Temperaturverlauf in der Atmosphäre vom Erdboden bis 110 km Höhe. Im Diagramm sind verschiedene atmosphärische Phänomene eingetragen, die in unterschiedlichen Höhen existieren. (Friedman, 1987)

## 1.2 Ozonchemie

Ozon benötigt für seine Bildung sowohl solare Strahlung als auch Sauerstoff:



Bei solarer Strahlung mit einer Wellenlänge  $\lambda < 242 \text{ nm}$  wird der vorhandene Sauerstoff durch Absorption dissoziiert. Die dabei entstehenden Sauerstoffatome können sich dann an ein Sauerstoffmolekül anlagern und dadurch Ozon bilden. Für diese Reaktion ist ein Stoßparameter  $M$  nötig, der ausschließlich dazu dient, die überschüssige Energie aufzunehmen.

Bei solarer Strahlung im Wellenlängenbereich bis  $\lambda = 1200\text{nm}$  wird Ozon auf natürliche Weise wieder abgebaut:



Die Ozon-Reaktionen [Gl.1.1]-[Gl.1.4] werden als Chapman-Reaktionen bezeichnet, da Sidney Chapman die Reaktionen 1930 erstmals vorschlug (*Chapman, 1930*).

Die Reaktion [Gl.1.2] läuft mit zunehmender Höhe langsamer ab, während Reaktion [Gl.1.3] schneller wird. Wenn ausschließlich die beschriebenen Chapman-Reaktionen stattfinden, befindet sich die Ozonkonzentration im photochemischen Gleichgewicht. Es ergibt sich eine vertikale Ozonverteilung mit maximaler Ozonkonzentration in einem Höhenbereich von etwa 25-35 km. Diese sogenannte Ozonschicht ist darauf zurückzuführen, dass oberhalb dieser Höhe zwar eine hohe Strahlungsintensität vorhanden ist, die Sauerstoffdichte jedoch so gering ist, dass sich nur wenig Ozon bilden kann. Unterhalb der Ozonschicht ist zwar deutlich mehr Sauerstoff vorhanden, aber die solare Strahlung ist hier bereits stark abgeschwächt, insbesondere in dem für die Ozonbildung relevanten Spektralbereich.

Berücksichtigt man ausschließlich das Reaktionssystem nach Chapman, so wird der Ozongehalt der Stratosphäre jedoch deutlich überschätzt. Es zeigte sich, dass es weitere, sogenannte katalytische Abbaureaktionen gibt, die effektiv Ozon zerstören und in denen die ozonzerstörenden Substanzen selbst nicht verbraucht werden. Schematisch kann man diese katalytischen Zyklen des Ozonabbaus beschreiben durch:



In diesen Reaktionen stellt die Variable „X“ einen Katalysator dar.

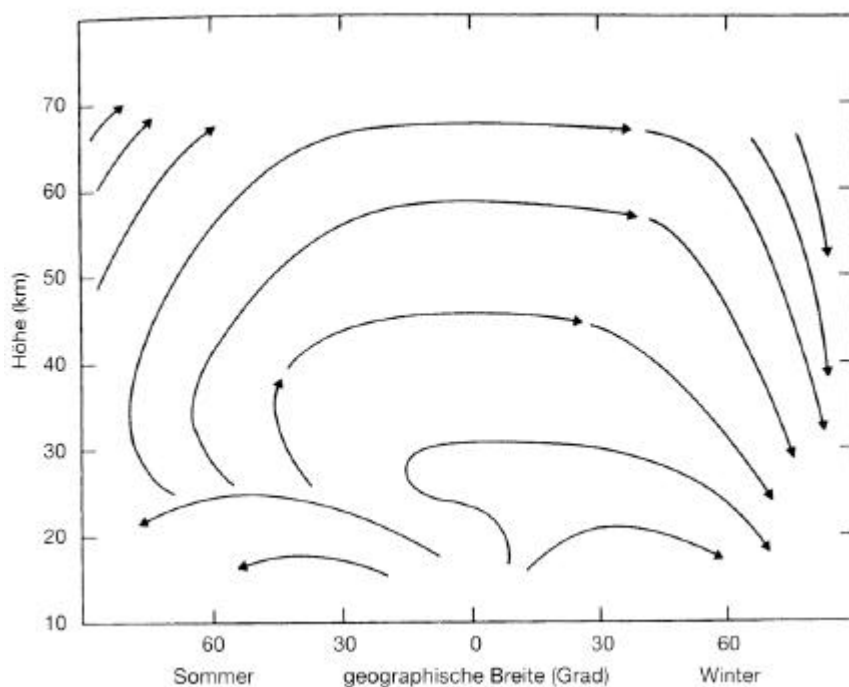
Als Katalysatoren hatte man bis 1970 die Radikalpaare OH/HO<sub>2</sub> (*Bates und Nicolet, 1950*) und NO/NO<sub>2</sub> (*Crutzen, 1970*) gefunden, die aus den natürlichen Quellgasen Wasserdampf (H<sub>2</sub>O) und Lachgas (N<sub>2</sub>O) gebildet werden.

In der Stratosphäre ist zudem der katalytische Kreislauf der anthropogenen Ozonzerstörung wichtig, an dem Chlor beteiligt ist. Auch Brom- und Jodverbindungen zerstören katalytisch Ozon. Die Chlor- und Halogenchemie ist von besonderer Bedeutung für die Entstehung eines polaren Ozonlochs und wird daher im Abschnitt 1.5 detailliert erläutert.

### 1.3 Globale Ozonverteilung

In der Stratosphäre wird Ozon hauptsächlich dort produziert, wo die Sonne während des gesamten Jahres am höchsten steht, also in den Tropen.

Die Dynamik der Stratosphäre bewirkt jedoch, dass das Ozon aus seinem Entstehungsgebiet polwärts und abwärts transportiert wird. Dieser Transport geschieht im Mittel entlang der sogenannten Brewer-Dobson-Zirkulation, die schematisch in Abb.1.2 dargestellt ist. Auf der jeweiligen Winterhemisphäre ist der abwärts gerichtete Transport in der Stratosphäre am größten.



**Abb.1.2:** Stromlinien der stratosphärischen Zirkulation, die durch ungleichmäßige Erwärmung der Stratosphäre und durch die stratosphärische Ausdehnung der Hadley-Zirkulation verursacht wird (nach Dunkerton, 1978).

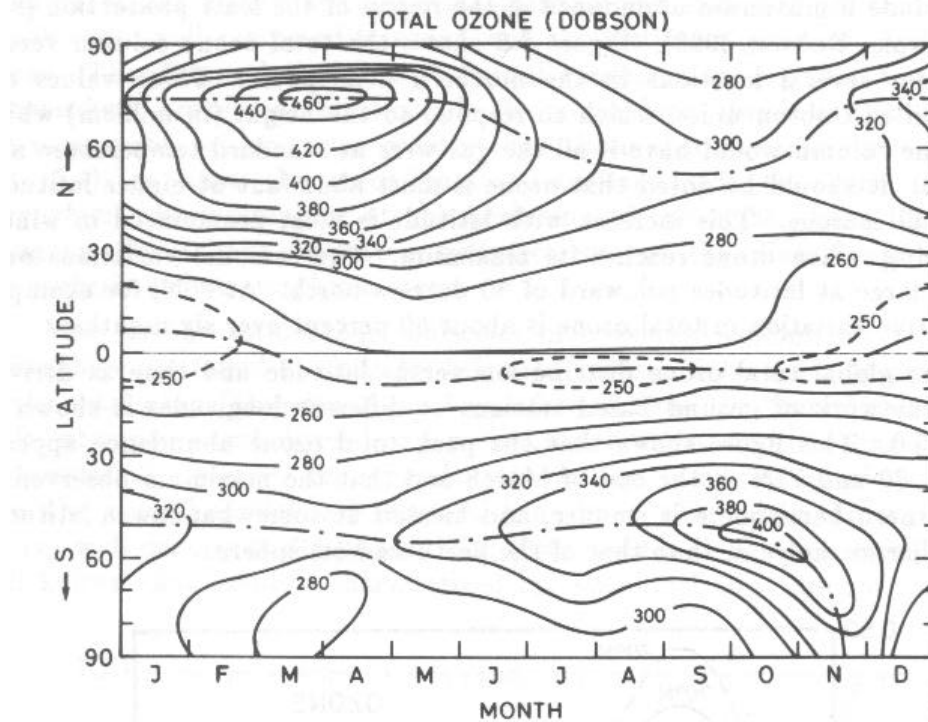
Die stratosphärische Zirkulation führt zu einer globalen Ozonverteilung, wie sie in Abb.1.3 für ungestörte Verhältnisse vor Auftreten des Ozonlochs gezeigt ist.

Die Ozonschichtdicke wird in Dobson-Einheiten (Dobson Unit, DU) angegeben, wobei eine Dobson Einheit einer Schichtdicke von 0.01 mm unter Normaldruck entspricht. Würde man das gesamte vertikal verteilte Ozon in einer Schicht am Boden sammeln, so ergäbe sich im Mittel eine Schichtdicke von 3 mm, also 300 DU.

Obwohl das meiste Ozon in den Tropen produziert wird, befindet sich hier das globale Ozonminimum, da die vorherrschenden Winde in der Stratosphäre das Ozon in die mittleren und hohen Breiten transportieren. Maximale Ozonwerte treten jeweils im

Frühjahr in den Polarregionen auf, da sich hier Ozon angesammelt hat, das mit der globalen Zirkulation während des Winters im Polarwirbel abgesunken ist.

Die beiden Hemisphären weisen Unterschiede in der Stärke des Meridionaltransports auf, was sich in den verschieden großen Ozonmaxima von etwa 460 DU im nördlichen Frühjahr bzw. etwa 400 DU im südlichen Frühjahr äußert.



**Abb.1.3:** Globale jahreszeitliche Verteilung des Gesamt Ozons, Ozonwerte in DU. (aus: *Brasseur und Solomon, 1984*)

Weitere Gründe dafür, dass in den polaren Regionen die höchsten Ozonwerte angetroffen werden, liegen zum einen bei den Strahlungsbedingungen, zum anderen in der vertikalen Struktur der Atmosphäre: Während der Polarnacht steht in den Polarregionen keine Solarstrahlung zur Verfügung, welche die Ozonmoleküle über Reaktion [Gl.1.3] aufspalten könnte, so dass der natürliche Ozonabbau stark eingeschränkt ist. Da Ozon aber weiterhin mit der stratosphärischen Zirkulation in die hohen Breiten transportiert wird, kann es sich im Winter dort akkumulieren.

Höhere Ozonwerte stehen auch im Zusammenhang mit einer niedrigen Tropopause. Bei geringer Höhe der Troposphäre ist die darüberliegende Stratosphäre mit ihren hohen Ozonkonzentrationen entsprechend ausgedehnt. In der Gesamtsäule treten so höhere Totalozonwerte auf. Das spiegelt sich in der Abhängigkeit des Totalozons von Wettersystemen wieder, wobei hohe Ozonwerte nach Durchgang einer Kaltfront gemessen werden, wo durch ein Absinken der Tropopause die Ausdehnung der Stratosphäre zunimmt. Hingegen treten bei starken Hochdruckgebieten wegen großer

Ausdehnung der Troposphäre zum Teil so niedrige Ozonwerte auf, dass man von sogenannten Ozon-„Minilöchern“ spricht.

Aufgrund der solaren Einstrahlung ist die Troposphäre in den niedrigen Breiten wärmer als in den hohen Breiten und dadurch mehr ausgedehnt. Als Folge ist die Tropopause vom Äquator zu den Polen hin nach unten gewölbt, wobei typische Tropopausenhöhen bei etwa 18 km in den Tropen und 8 km in den polaren Regionen liegen. In der Gesamtsäule ist somit über den Polen ein größerer Teil durch stratosphärische ozonreiche Luft ausgefüllt.

## 1.4 Natürlich bedingte Ozonschwankungen

Globale Schwankungen der Ozonmenge bzw. -verteilung sind u.a. durch natürliche Prozesse möglich. Dazu zählen beispielsweise der Sonnenzyklus, die quasi-zweijährige Schwingung (*quasi-biennial oscillation*, QBO) und große Vulkanausbrüche, deren Partikelwolken bis in die Stratosphäre reichen.

Der 11-jährige Sonnenfleckenzyklus beeinflusst die Ozonproduktion aufgrund der Menge der vorhandenen UV Strahlung. Im solaren Maximum, wenn die Anzahl der Flecken auf der Sonnenoberfläche am größten ist, gibt die Sonne mehr Energie ab. Die Energieschwankungen sind zwar insgesamt klein (nur etwa 0.1%), aber ihr größter Anteil liegt im UV Bereich. Da die Ozonproduktion maßgeblich von der Aufspaltung von Sauerstoffmolekülen durch solare UV-Strahlung abhängt, wird entsprechend mehr Ozon im solaren Maximum produziert. Ein Vergleich der jährlichen Ozonkonzentration zeigt eine geringe 11-jährige Variation des globalen Ozongehalts um etwa 2%.

Abgesehen von dieser Ozonvariabilität, die von der Photochemie abhängig ist, gibt es Schwankungen in der Ozonverteilung, die durch dynamische Prozesse verursacht werden. Bei der QBO handelt es sich um eine Schwingung der tropischen stratosphärischen Winde von Westwind auf Ostwind mit einer Periode von etwa 26 Monaten. Die QBO führt zu Schwankungen der Ozonwerte von etwa 3% in einer bestimmten geographischen Breite. Global gleichen sich diese Schwankungen jedoch aus, da die stratosphärischen Winde Ozon zwar transportieren, aber nicht zerstören. Die QBO beeinflusst allerdings auch die Dynamik des Polarwirbels, wodurch sie indirekten Einfluß auf den polaren Ozongehalt hat.

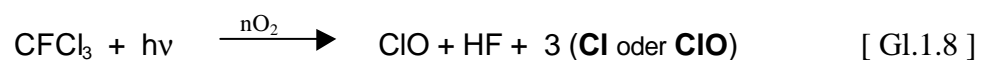
Heftige Vulkaneruptionen können große Mengen vulkanischen Materials bis in die Stratosphäre injizieren. Die letzten großen Vulkanausbrüche, die bis in die Stratosphäre reichten und dort aufgrund der atmosphärischen Dynamik nicht nur punktuell wirkten, sondern globalen Einfluß hatten, waren der El Chichon (Mexiko), im April 1982, und der Pinatubo (Philippinen), im Juni 1991. Bei solchen großen Vulkanausbrüchen werden

verschiedene Schwefelgase freigesetzt, von denen besonders Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) von Bedeutung ist. Gelangt es in die Stratosphäre, so oxidiert es innerhalb weniger Monate zu Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Es werden vornehmlich kleine Tröpfchen aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Wasser gebildet. Die so erhöhte Aerosolmenge in der Stratosphäre führt über heterogene chemische Reaktionen zu einem verstärktem Ozonabbau (*Hofman und Solomon, 1989; Ansmann et al., 1996; Solomon et al., 1998*). Vulkane stoßen auch Salzsäure (HCl) aus, wodurch die katalytischen Abbaureaktionen von Ozon durch Chlorverbindungen verstärkt werden. Der größte Anteil des freigesetzten HCl wird jedoch bereits in der Troposphäre durch Niederschläge aus den Eruptionswolken ausgewaschen.

Neben den hier erwähnten natürlichen Faktoren gibt es noch vielfältige andere wie beispielsweise die *El Niño - Southern Oscillation* (ENSO), die *Arctic Oscillation* (AO) oder auch Tropopausenfaltungen, die über atmosphärische Variabilität Einfluß auf die lokale und globale Ozonverteilung ausüben. Die deutlichsten Änderungen in der globalen Ozonverteilung haben jedoch anthropogene Ursachen, die im folgenden beschrieben werden.

## 1.5 FCKW - Chemie

Die meisten anthropogen emittierten Substanzen werden innerhalb von Tagen oder Wochen über drei mögliche Prozesse aus der Atmosphäre entfernt bzw. in nicht-reaktive Substanzen umgewandelt. Sie absorbieren solare Strahlung (Photolyse), sie reagieren mit dem Hydroxyl Radikal bzw. mit Ozon, oder sie lösen sich in Wasser und werden durch Niederschlag „ausgewaschen“. Die seit den 50er Jahren als Ersatzstoffe für toxische Kühlmittel industriell produzierten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) sind jedoch transparent (durchsichtig), unlöslich und nicht-reaktiv mit troposphärischen Oxidationspartnern. Sie werden daher von keinem der troposphärischen Reinigungsprozesse erfaßt. Aufgrund dieser Reaktionsträgheit haben sie eine extrem lange atmosphärische Lebensdauer, das Freon-11 beispielsweise 50 Jahre, das Freon-12 100 Jahre. Die inertesten FCKWs können dadurch in der Troposphäre verweilen, bis sie über Transportprozesse die äquatorialen Breiten erreichen. Hier gelangen sie mit der globalen Zirkulation in die Stratosphäre. In einer Höhe oberhalb von 30 km ist ausreichend energiereiche UV-Strahlung vorhanden, um die FCKW unter Freisetzung von Chlor aufzuspalten. Durch Reaktionen wie beispielsweise von Freon-11 (CFCl<sub>3</sub>)



liefern die anthropogenen FCKWs so den Hauptbeitrag zur Chlorbelastung der Atmosphäre.

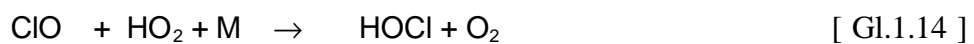
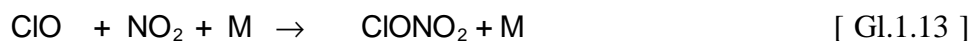
Bereits 1974 wiesen *Molina und Rowland* darauf hin, dass die zunehmend produzierten FCKWs nur in der Stratosphäre abgebaut werden, wo sie die Ozonschicht schädigen können, denn wie *Stolarski und Cicerone (1974)* zeigten, kann in den katalytischen Reaktionen [Gl.1.5] und [Gl.1.6] auch Chlor als Katalysator auftreten:



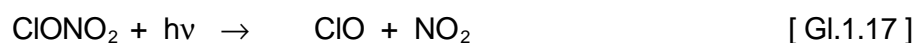
Eine natürliche Quelle von Chlor ist Methylchlorid ( $\text{CHCl}_3$ ), das am Erdboden freigesetzt wird und in der Stratosphäre nur in geringen Mengen vorkommt (*Graedel und Crutzen, 1994*). Die anthropogenen FCKW-Emissionen erhöhen dagegen den Gehalt von Chlor-Radikalen in der Stratosphäre sehr stark. Obwohl die Hauptquellen der FCKW-Emission in den nördlichen mittleren Breiten liegen, treten die Auswirkungen aufgrund der atmosphärischen Dynamik und der speziellen heterogenen Chemie in beiden Hemisphären auf, speziell in den polaren Breiten.

Mittlerweile ist gesichert, daß mit Brom- und Jodverbindungen (*Wofsy et al., 1975; Solomon et al., 1994*) auch andere Halogene maßgeblich am stratosphärischen Ozonabbau beteiligt sind. Angesichts der Fülle der ozonzerstörenden Verbindungen gibt es dennoch Prozesse, die den katalytischen Ozonabbau bremsen.

Eine wichtige natürliche Beschränkung des stratosphärischen Ozonabbaus erfolgt durch chemische Reaktionen zwischen den Katalysatoren, wie beispielsweise



Es entstehen dabei Produkte, sogenannte Reservoirgase, welche die Ozonschicht nicht angreifen, d.h. die ozonzerstörenden Radikale neutralisieren sich zunächst gegenseitig. Allerdings sind die Radikale nur vorübergehend passiv, da die Moleküle der Reservoirspezies über die Reaktionen





photodissoziieren bzw. reagieren und wieder in Radikale verwandelt werden können. Modellrechnungen, die diese Gasphasen-Reaktionen beinhalten, zeigten, dass die Zunahme von FCKWs zu einem deutlichen Ozonabbau durch den Chlorzyklus insbesondere zwischen 35 und 45 km Höhe führen würde (*Wuebbles et al., 1983*). Das Modell basierte auf der Annahme, dass konkurrierende Reaktionen, die Chlor in chemisch passive Verbindungen überführen, in den unteren Schichten der Stratosphäre gegenüber der Photodissoziation der Reservoirspezies dominieren. Die Reaktionen [Gl.1.12] bis [Gl.1.15], die die Radikale den katalytischen Zyklen entziehen, würden also in der unteren Stratosphäre gegenüber den Reaktionen [Gl.1.16] bis [Gl.1.19] überwiegen. Die Reservoirspezies sind jedoch tatsächlich nur dann stabil, wenn sie ausschließlich unter Berücksichtigung von Gasphasenreaktionen vorliegen, wie im folgenden gezeigt wird.

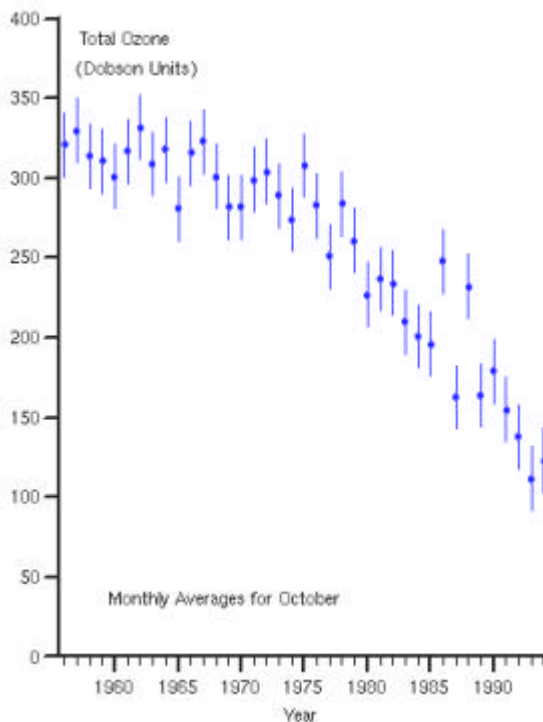
## 1.6 Ozonloch-Chemie

Im Jahr 1985 publizierten *Farman et al. (1985)* Meßergebnisse der britischen Antarktisstation Halley Bay. Die Meßdaten belegen eine kontinuierliche Abnahme des Totalozons über der Station seit Beginn der 70er Jahre (vgl. Abb.1.4). Obwohl *Farman et al. (1985)* diese drastische Ozonabnahme mit den emittierten FCKWs in Verbindung brachten, waren die Beobachtungsdaten nicht mit den bisherigen Kenntnissen über den katalytischen Ozonabbau erklärbar.

Zudem zeigten Ballonmessungen der amerikanischen Antarktisstation McMurdo, dass die maximale Ozonzerstörung im Zentrum der Ozonschicht von etwa 15 bis 25 km auftrat (*Hofman et al., 1987, 1989*), was Abb.1.5 zu entnehmen ist. Die Meßdaten waren daher nicht konsistent mit den Modelldaten, die auf der reinen Gasphasenchemie beruhten und den stärksten Ozonabbau in Höhen oberhalb von 35 km vorhergesagt hatten. Aus den Meßdaten läßt sich außerdem erkennen, daß die Ozonkonzentration gerade im antarktischen Frühjahr minimal ist, also genau zu dem Zeitpunkt, wo entsprechend der stratosphärischen Zirkulation das Maximum der Ozonkonzentration auftreten sollte.

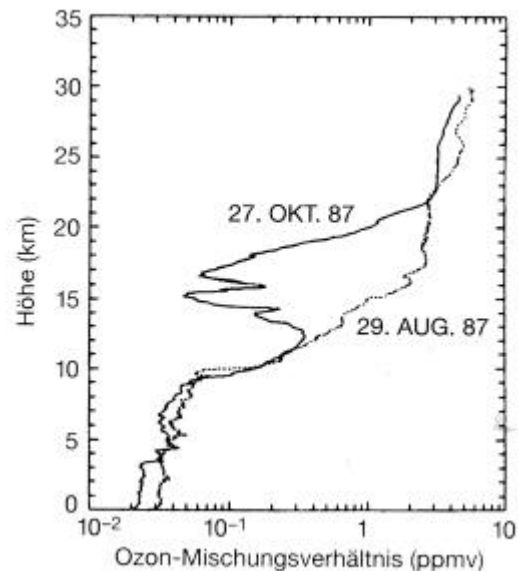
Nach Überarbeitung und Korrektur von Ozonmeßdaten des amerikanischen Aeronomiesatelliten NIMBUS-7 stellte sich heraus, daß auch in den Satellitendaten ein Ozonverlust über der Antarktis zu beobachten war. Erste Zeichen für den verstärkten Ozonabbau ließen sich im Rückblick sogar schon 1975 ausmachen, wobei die Signifikanz umstritten ist. Die Betrachtung der Satellitenbilder führte schließlich auch zu dem Begriff „Ozonloch“, obwohl es sich vielmehr um ein lokales Konzentrationsminimum handelt.

Mit den dahin bekannten, auf den Gasphasen-Reaktionen beruhenden Theorien ließ sich das Phänomen Ozonloch nicht nachvollziehen, da die entsprechenden Photolyseraten um Größenordnungen zu klein waren, um die beobachtete Ozonzerstörung zu erklären.



**Abb.1.4:** Totalozon Monatsmittel für Oktober, gemessen über der Halley Bay Station, Antarktis. Seit 1994 wurden Totalozonwerte ermittelt, die weniger als die Hälfte des Wertes in den 70er Jahren betragen.

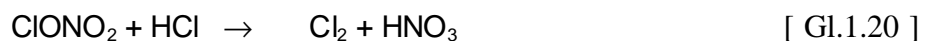
(Bildquelle: [www.atm.ch.cam.ac.uk/tour/tour\\_images/total\\_ozone.gif](http://www.atm.ch.cam.ac.uk/tour/tour_images/total_ozone.gif), Nov.2000)



**Abb.1.5:** Ozonkonzentrationsprofile über der amerikanischen Antarktis-Station McMurdo im antarktischen Winter bzw. Frühjahr 1987.

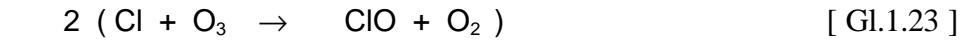
(Hofman et al., 1989)

Bereits ein Jahr später stellten *Solomon et al. (1986)* dar, daß eine ganze Gruppe chemischer Reaktionen, nämlich die heterogenen Reaktionen auf den Oberflächen kleiner Wolkenpartikel polarer stratosphärischer Wolken (PSC), bislang übersehen worden war. Wie im Kapitel 3 ausführlich beschrieben wird, können sich auch in der sehr trockenen Stratosphäre unter den extrem kalten Bedingungen der Polarnacht Wolken bilden. Diese Wolken, die wie troposphärische Wolken aus Tröpfchen und Eiskristallen bestehen, ermöglichen heterogene Reaktionen an ihren Partikeloberflächen. Dadurch lassen sich die folgenden heterogenen Reaktionen zu dem komplexen System des polaren Ozonabbaus hinzufügen:

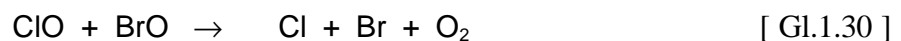


Das in den Reservoirgasen gebundene Chlor wird so im polaren Winter an den PSC-Partikeln freigesetzt. Wenn zum Ende der Polarnacht wieder solare Strahlung in die

polare Stratosphäre gelangt, wird das molekulare Chlor ( $\text{Cl}_2$ ) leicht photolysiert. Das dabei entstehende Chlorkradikal ( $\text{Cl}$ ) kann dann über den von *Molina und Molina (1987)* vorgestellten katalytischen Reaktionszyklus Ozon zerstören, wobei der Ozonabbau bei Vorliegen hoher  $\text{ClO}$ -Konzentrationen auch in Abwesenheit von Sauerstoffatomen erfolgen kann:



Da das Dimer des Chlormonoxidradikals  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  thermisch nicht stabil ist, ist dieser  $\text{ClO}$ -Dimer-Zyklus besonders effizient bei tiefen Temperaturen, wie sie im stratosphärischen Polarwirbel vorliegen. Da nicht nur die Kinetik des Dimer-Zyklus, sondern auch die Partikelbildung der für die heterogene Chemie verantwortlichen PSCs von der Temperatur abhängig sind, ist der polare Ozonabbau stark mit den meteorologischen Bedingungen gekoppelt. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 2 ausführlich behandelt. Neben dem reinen Chlorzyklus wird Ozon auch durch einen Zyklus abgebaut, bei dem neben Chlor- auch Bromradikale beteiligt sind (*McElroy et al., 1986*):

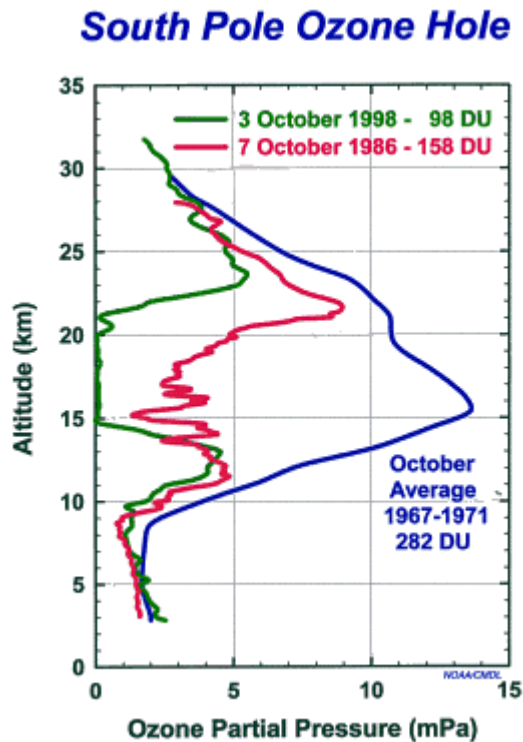


Beide Reaktionszyklen benötigen sehr hohe Chlormonoxidkonzentrationen ( $\text{ClO}$ ), um effektiv Ozon zerstören zu können. Dazu müßte das Chlor aus den passiven Reservoirgasen durch heterogene Reaktionen auf den PSC-Partikeln in einer solchen Menge losgelöst werden, dass eine  $\text{ClO}$ -Konzentration in der Größenordnung von 1ppbV vorliegt. Diese Konzentration entspricht einem Vielfachen dessen, was durch reine Gasphasenchemie möglich wäre (*Solomon, 1990*). Tatsächlich wurden solche hohen  $\text{ClO}$ -Konzentrationen im antarktischen Wirbel bei einer Meßkampagne im September 1987 beobachtet. Es ergab sich dabei eine deutliche Antikorrelation zwischen den gemessenen Spurengasen Chlormonoxid und Ozon (*Anderson et al., 1989*).

Die Bedeutung der PSC-Partikel als Oberflächen für heterogene Chlor-Aktivierung ist heute unumstritten.

## 1.7 Entwicklung des antarktischen Ozonlochs

Seit der Bildung des antarktischen Ozonlochs Ende der 70er Jahre ist das Phänomen des polaren Ozonabbaus in jedem südhemisphärischen Frühjahr zu beobachten gewesen. Da bislang auch die stratosphärische Chlorkonzentration stetig zugenommen hat, ist das Ozonloch mit jedem Jahr ausgeprägter gewesen als zuvor. Im Oktober 1983 betrug die Ozonabnahme schon über 65% des langjährigen Mittelwertes.



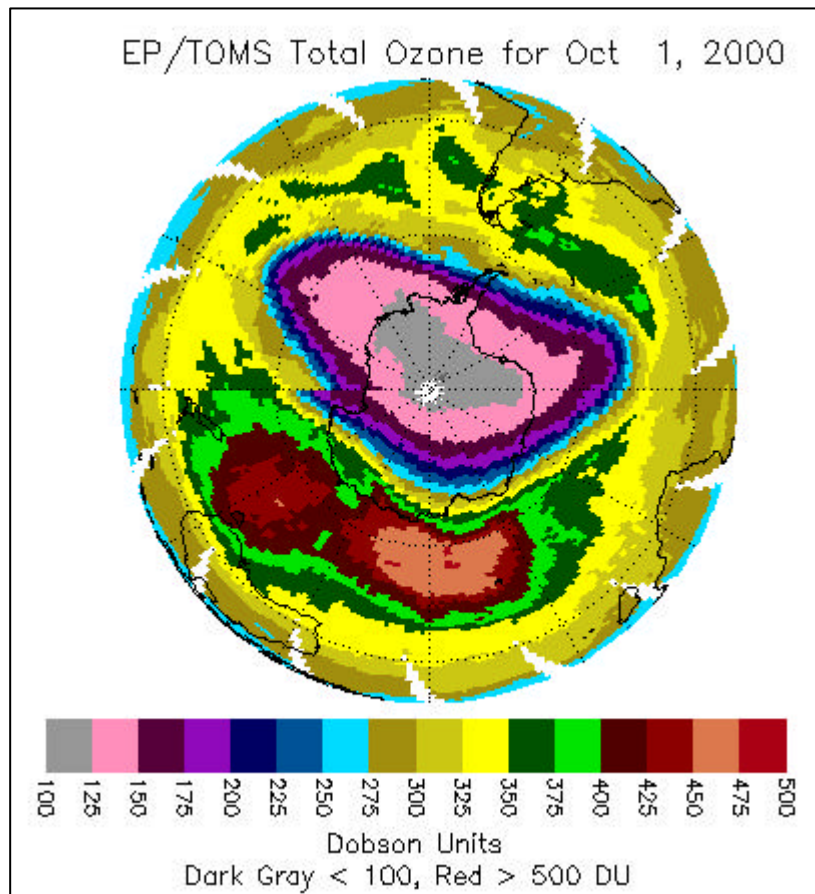
**Abb.1.6:** Ozonprofile aus ballongetragenen Ozonsondenmessungen der amerikanischen Amundsen-Scott Südpol-Station. Oktober-Mittel der Jahre 1967-1971 vor Auftreten des Ozonlochs (blau), Ozonprofil vom 7.10.1986 (rot) mit dem niedrigsten Totalozongehalt 1986 (158 DU), Ozonprofil vom 3.10.1998 (grün) mit dem niedrigsten Totalozongehalt 1998 (98 DU).

(Bildquelle: [www.cmdl.noaa.gov/ozsondes/spo/](http://www.cmdl.noaa.gov/ozsondes/spo/), Juli 2000)

Die Auswirkungen des heterogenen katalytischen Ozonabbaus sind besonders deutlich in den vertikalen Ozonprofilen in Abb.1.6 zu erkennen. Neben einem gemittelten Oktober-Ozonprofil der Jahre 1967-1971, also vor Auftreten des Ozonlochs, sind hier zusätzlich die Ozonprofile vom 7. Oktober 1986 und vom 3. Oktober 1998 dargestellt. Die Ozonprofile wurden mit ballongetragenen Ozonsonden über der amerikanischen Amundsen-Scott Südpol-Station gemessen.

Schon 1986 ist im Höhenbereich zwischen 15 und 22 km, in dem eigentlich die maximalen Werte liegen sollten, ein großes Ozondefizit zu beobachten. Seit den 80er Jahren hat sich die Situation noch weiter verschlechtert. Im Ozonprofil von 1998 kann man erkennen, dass über den Höhenbereich von 15 bis 21 km praktisch kein Ozon mehr vorhanden ist. Diese vertikale Ozonverteilung ergibt einen Totalozonwert von 98 DU. Ballonmessungen mit Ergebnissen dieser Größenordnung sind bei weitem kein punktueller Einzelfall. Per Satellit werden diese Beobachtungen bestätigt. Dabei ist sogar

festzustellen, dass sich das „tiefe“ Ozonloch mit Werten um 100 DU über eine riesige Fläche erstreckt.



**Abb.1.7:** Polarstereographische Satellitenaufnahme des antarktischen Ozonlochs am 1. Oktober 2000, Totalozon in DU, aufgenommen vom *Total Ozone Mapping Spectrometer* (TOMS). (Bildquelle: <http://jwocky.gsfc.nasa.gov/>, Nov.2000)

Bereits im Oktober 1993 hatte das Ozonloch Werte erreicht, die 60% unter dem langjährigen Mittelwert lagen, und erstreckte sich dabei über eine Fläche von fast  $24 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ , was etwa einem Fünftel der Erdoberfläche entspricht.

Ein aktuelles Satellitenbild des antarktischen Ozonlochs vom 1. Oktober 2000 ist in Abb.1.7 dargestellt. Große Bereiche des polaren Wirbels weisen in diesem Satellitenbild nur noch einen Totalozongehalt von weniger als 125 DU auf. Die ozonarme Luft überdeckt hier nur den antarktischen Meeresgürtel, was durch verstärkte UV-Strahlung der aquatischen Biosphäre schaden kann. Problematisch sind die ozonarmen Luftmassen vor allem im Frühjahr, wenn sich der polare Wirbel auflöst und in der Stratosphäre Austausch von Luft polarer und mittlerer Breiten stattfindet. Die polare Luft wird dann auch über die Kontinente der Südhemisphäre transportiert, was eine unmittelbare Gefährdung für Menschen durch die energiereiche UV-Strahlung bedeutet.

Bisher wurde gezeigt, dass das antarktische Ozonloch das Ergebnis des komplexen Zusammenspiels anthropogener FCKW-Emission, natürlichen Auftretens polarer Stratosphärenwolken und solarer Strahlung ist. Der polare Ozonabbau ist jedoch nicht auf die Südhemisphäre begrenzt. Auch in der nördlichen Hemisphäre wird seit einigen Jahren Ozonabbau beobachtet, jedoch mit einer sehr viel größeren Varianz zwischen den einzelnen Jahren. In der Nordhemisphäre ist die stratosphärische Dynamik ausgeprägter und hat einen starken Einfluß auf die Temperaturverteilung und damit auf die Bildung polarer Stratosphärenwolken, die Chlor-Aktivierung und den resultierenden Ozonabbau. Die Grundlagen dieser Zusammenhänge werden im folgenden Kapitel beschrieben.