

## 9 Aerosole in der Stratosphäre

Da die stratosphärischen Aerosole einen zentralen Platz in dieser Arbeit einnehmen, soll an dieser Stelle eine kurze Übersicht über die Stratosphäre, ihre Aerosole und die Ozonproblematik stehen.

### 9.1 Die Stratosphäre

Die Stratosphäre schließt in einer Höhe von etwa 15 km an die Troposphäre an. Die begrenzende Luftschicht wird Tropopause genannt. Adiabatische Expansion und Strahlungskühlung bewirken einen starken Temperaturabfall mit der Höhe, der sich in der Tropopause verlangsamt. Die Temperaturen betragen in dieser Höhe zwischen -50 und -90°C. Oberhalb von 15 km sind noch etwa 10% der gesamten Luftmasse unserer Atmosphäre zu finden. Die Stratosphäre zeichnet sich durch eine Temperaturinversion aus, sie erwärmt sich mit zunehmender Höhe. Diese Erwärmung kommt vor allem durch eine starke Absorption der Sonnenstrahlung zwischen 200 und 320 nm durch Ozon ( $O_3$ ) zustande. Diese Absorption macht das Ozon für das Leben auf der Erde so wichtig, da damit die gefährliche UV - Strahlung der Sonne nicht bis auf die Erde gelangt. Die Temperatur der Stratosphäre ist fast allein durch das Strahlungsgleichgewicht bestimmt. Oberhalb der Stratosphäre schließt sich in etwa 40 km Höhe die Mesosphäre an, die wiederum durch die Mesopause von der Thermosphäre getrennt ist. Auch diese Schichtungen stabilisieren sich durch eine Temperaturinversion. UV - Strahlung der Sonne unterhalb von 200 nm wird in der Thermosphäre hauptsächlich von Sauerstoff und Stickstoff absorbiert. Da die Absorption des Sonnenlichtes in Äquatornähe größer ist als an den Polen, erzeugt die Temperaturdifferenz im polaren Winter eine polwärts gerichtete Strömung. Sie führt aufgrund der Corioliskraft zu einem kräftigen Westwind, der die Pole in einem großen Wirbel umschließt. Dieser Wirbel, auch Vortex genannt, ist vor allem in der Antarktis stark ausgebildet und schirmt die polare Stratosphäre gegenüber den niedrigeren Breiten ab. In der Arktis kann sich der Wirbel nicht so geschlossen bilden, da ihre heterogene Landschaft bis in große Höhen Auswirkungen hat. Der Wirbel wird daher am Rand etwas aufgerissen, wärmere Luft aus niedrigeren Breiten kann einströmen. Die arktische Stratosphäre kühlt sich aus diesem Grund im Winter nicht so stark ab wie in der Antarktis.

Die Luft ist in der Stratosphäre gut durchmischt, daher befinden sich dort ihre Hauptbestandteile zu gleichen Anteilen wie in der Troposphäre. Durch die trennende Inversionsschichtung werden Spurengase jedoch nur langsam an die Troposphäre abgegeben. Die mittlere Verweilzeit in der Stratosphäre beträgt etwa 17 Monate. Daher können die langlebigen Fluor - Kohlen - Wasserstoffe (FCKW), in der Stratosphäre anreichern. Die Produktion dieser Gase beträgt im Moment etwa 1 Mt pro Jahr, die stratosphärischen Konzentrationen steigen noch um 2 bis 4% pro Jahr an. Die Stratosphäre ist die einzig bekannte Senke dieser Spurenstoffe, da diese dort von der starken UV - Strahlung photolysiert werden können.

Die Ozonkonzentration zeigt ein Maximum in der Stratosphäre. Dies deutet darauf hin, daß diese Gas in der Stratosphäre durch Photosynthese erzeugt wird. Die wichtigsten Schritte der photochemischen Produktion durch photolytische Spaltung des  $O_2$  waren schon 1930 durch S. Chapman bekannt<sup>46</sup>:



Für die zweite Reaktion (9.2) ist zur simultanen Erfüllung von Energie und Impulsatz ein Stoßpartner M, wie z. B.  $N_2$ , notwendig. Durch photolytische Spaltung wird das Ozon auch wieder abgebaut. Die Ozonkonzentration befindet sich daher in einem dynamischen Gleichgewicht. Allerdings führen auch viele andere chemische Prozesse zu einem zusätzlichen Abbau des Moleküls. Darunter befinden sich auch Reaktionen, bei denen Gase anthropogenen Ursprungs, wie die FCKW, beteiligt sind. Sie gefährden die Ozonschicht der Stratosphäre in zunehmenden Maße. Viele Untersuchungen haben ergeben, daß daran auch stratosphärische Aerosole beteiligt sind. Die Wirkungsweise der Aerosole bei der Ozonzerstörung ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

## 9.2 Polarer stratosphärischer Ozonabbau - Die Rolle der Wolken

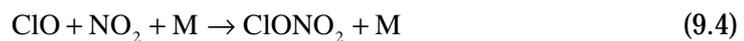
Seit der Entdeckung des „Ozonloches“ in der winterlichen antarktischen Stratosphäre durch Farman et al. (1985) arbeiten viele Wissenschaftler daran, die Zusammenhänge zu ergründen, die zu der starken Zerstörung der Ozonschicht im polaren Winter

---

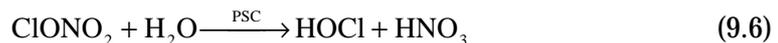
<sup>46</sup> Chapman (1930)

führen. Schon Farman et al. (1985) brachten die niedrigen Ozonwerte mit den steigenden Konzentrationen der wichtigsten FCKW in Verbindung. Eine ähnliche Situation wie damals zeichnet sich mittlerweile auch in der Arktis ab. Dort sind die Ozonkonzentration der Gesamtsäule im Frühjahr zwischen 20 und 40% niedriger als zu Beginn des Winters. Niedrige stratosphärische Ozonkonzentrationen können sich beim Aufbrechen des Polarwirbels bis nach Mitteleuropa erstrecken. Ein Verlust an Ozon um 10% hat einen etwa doppelt so hohen Anstieg an UV - B Strahlung zu Folge und kann daher im Frühjahr zu einer erhöhten Gefährdung führen<sup>47</sup>.

Die Entdeckung des Ozonabbaus kam damals sehr überraschend, da chemische Reaktionen gerade im Winter sehr langsam ablaufen. Überdies herrscht andauernde Nacht, so daß keine Photolyse durch die Sonnenstrahlung möglich ist. Unter diesen Bedingungen sollten die zum Ozonabbau führenden Chlorverbindungen von dem verbreiteten Methan und Stickstoffdioxid in sogenannte „Reservoirverbindungen“ überführt werden:



Es hat sich aber gezeigt, daß heterogene chemische Reaktionen auf Wolkentropfen dazu in der Lage sind, die passiven Reservoirverbindungen in reaktives Chlor umzuwandeln:



Damit werden  $\text{Cl}_2$  und  $\text{HOCl}$  an der Oberfläche der Polar Stratosphärischen Wolken (PSC) freigesetzt. Die Stärke der Freisetzung hängt dabei stark von der Zusammensetzung und dem Aggregatzustand der Aerosole ab<sup>48</sup>. Da noch keine schlüssigen Modelle vorliegen, die Bildung der PSC unter stratosphärischen Bedingungen vollständig zu erfassen, können diese Reaktionen schlecht quantifiziert werden<sup>49</sup>. Diese Reaktionen können nicht direkt das Ozon abbauen. Kommt aber am

---

<sup>47</sup> WMO (1994)

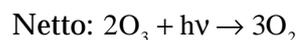
<sup>48</sup> Ravishankara et al. (1996)

<sup>49</sup> Dradla et al. (1993)

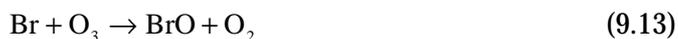
Ende der Polarnacht die Sonne wieder hervor, können die chlorhaltigen Moleküle photolytisch werden, so daß atomares Chlor freigesetzt wird. Dieses kann Ozon durch folgende Reaktion zerstören:



Diese Reaktion alleine hätte nicht solche katastrophale Folgen, wie sie in der antarktischen Stratosphäre jedes Frühjahr beobachtet werden. Dazu muß es zu einer katalytischen Reaktionskette kommen, die zwar Ozon zerstört, das Chloroxid aber nicht verändert. Ein solcher Zyklus wurde von Molina et al. (1987) vorgeschlagen.



Dieser katalytische Abbau kann im polaren Frühjahr zur starken Ozonzerstörung führen. Das Chloroxid - Dimer kann allerdings auch in zwei Chloroxid Monomere zerfallen (vergl. (9.10)). Dieser Zerfallskanal führt nicht zu einem Ozonabbau. Ein weiterer Zyklus beruht auf einer Koppelung zwischen Chlor und Bromradikalen:



Beide katalytischen Abbauzyklen werden durch Messungen unterstützt, bei denen eine deutliche Antikorrelation zwischen dem Ozon und ClO am Rand des antarktischen Wirbels gemessen wurde<sup>50</sup>. Viele weitere katalytische Zyklen sind bisher bekannt. Eine gute Übersicht ist in Lary (1997) zu finden. Da die Reaktionspartner dieser heterogenen chemischen Reaktionen in dem polaren Wirbel im Winter eingeschlossen bleiben, kann das Ozon sehr effektiv abgebaut werden. In der Antarktis wird daher zu bestimmten Zeiten in einer Höhe von 18 km eine komplette Zerstörung des Ozons gemessen; eine Schicht, in der sonst die Konzentration an Ozon ihren Maximalwert besitzt. Aber auch langfristig scheint die globale Ozonzerstörung

---

<sup>50</sup> Anderson et al. (1991)

fortzuschreiten. So nimmt seit 1980 der globale Ozongehalt der Stratosphäre alle vier Jahre um ca. 1% ab<sup>51</sup>. Bei anhaltendem Trend bedeutet das, daß sich in 40 Jahren die UV - B Belastung global um etwa 20% erhöht. Besonders stark ist die Zerstörung nach Vulkanausbrüchen wie dem des Pinatubo (1991). Nach einem solchen Ausbruch steigt die Aerosolkonzentration in der Stratosphäre stark an. Daher scheinen die stratosphärischen Aerosole auch global bei der Ozonzerstörung eine große Rolle zu spielen. Diese sind Inhalt des nächsten Kapitels.

### 9.3 Stratosphärische Aerosole

Bei Temperaturen über 200 K besteht das stratosphärische Aerosol hauptsächlich aus wässriger Schwefelsäure, da ihr Dampfdruck sehr gering ist. Die Konzentrationen reichen von 45 wt.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 200 K bis zu 80 wt.% bei 230 K<sup>52</sup>. Dieses Aerosol wird Hintergrundaerosol genannt, da es das ganze Jahr über in der Stratosphäre verbleibt. Normale Konzentrationen liegen bei etwa 10 Aerosolteilchen pro cm<sup>3</sup>. Um einen Faktor 10 - 50 erhöhte Konzentrationen sind nach Vulkanausbrüchen wie der Eruption des El Chichón (1982) zu erwarten<sup>53</sup>. Dabei steigt auch die gesamte Oberfläche der Aerosolteilchen auf bis zu zwei Größenordnungen an<sup>54</sup>. Der Hauptteil der Aerosolmasse entfällt auf die Teilchen mit Radien oberhalb 0,1 µm mit mittleren Anzahldichten von einem Teilchen pro cm<sup>3</sup>. Dieses Aerosol ist zumeist in einer Höhe von etwa 20 km zu finden. Die Aerosolschicht wird nach ihrem Entdecker Chr. E. Junge oft als „Junge - Schicht“ bezeichnet. Sie besteht zum Großteil aus Schwefelsäureaerosol, das aus gasförmigen Schwefelverbindungen entsteht, die aus der Troposphäre in die Stratosphäre diffundieren. Dabei handelt es sich um in der Troposphäre langlebige Schwefelverbindungen wie COS oder CS<sub>2</sub>, die bis in die Stratosphäre vordringen können<sup>55</sup>. Nicht alle Aerosole werden jedoch in der Stratosphäre gebildet. Es existiert ein ständiger Fluß von kleinen Teilchen, die am Erdboden oder in der unteren Atmosphäre produziert werden und mit zunehmender Höhe in immer geringerer Dichte vorkommen<sup>55</sup>. Ebenso werden bei starken Vulkaneruptionen feste Teilchen direkt in die Stratosphäre emittiert. Meteoriten können in der Stratosphäre verglühen und feste Aerosole hinterlassen. Diese Partikel

---

<sup>51</sup> WMO (1994)

<sup>52</sup> Carslaw et al. (1995)

<sup>53</sup> Steele et al. (1983)

<sup>54</sup> Hofmann et al. (1989)

<sup>55</sup> W.Roedel (1992)

wirken zum Teil als Nukleationskeime bei der heterogenen Kondensation. Befinden sie sich in einem flüssigen Tropfen, können sie die heterogene Nukleation einleiten, der Tropfen gefriert. Ob sie dazu geeignet sind, hängt wesentlich von ihrer Größe und Oberflächeneigenschaft ab (vergl. Kap. 10.4).

## 9.4 Stratosphärische Wolken (PSC)

Sinkt während der polaren Nacht die Temperatur unter 195 K, kann auch Salpetersäure und Wasser in nennenswerten Mengen auf das Hintergrundaerosol aufkondensieren. Die Aerosolteilchen wachsen dabei an und bilden die sogenannten polaren stratosphärischen Wolken, auch PSC genannt nach der englischen Bezeichnung „Polar Stratospheric Clouds“<sup>56</sup>. Die Wasserdampfkonzentration ist in der Stratosphäre im Vergleich zur unteren Troposphäre sehr niedrig. Sie besitzt eine relativ homogene Verteilung mit arktischen Konzentrationen zwischen 4 und 7 ppmv<sup>57</sup>. Es wird angenommen, daß die PSC aus ternären Mischungen von HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Wasser bestehen, wobei der Wasseranteil zwischen 40 und 60 wt.% liegt und erst bei Temperaturen unter 189 K stark ansteigen kann. Bei etwa dieser Temperatur ist auch der Dampfdruck von Eis in Gleichgewicht mit dem Wasserdampf - Partialdruck der Stratosphäre. Diese „Existenztemperatur“ für Eis wird „Eis - Frostpunkt“ genannt und kann je nach Wasserdampfkonzentration und Höhe etwas schwanken. Die PSC sind in verschiedene Klassen eingeteilt, je nach Temperatur und Aggregatzustand in dem sie vorkommen. So bilden sich unterhalb des Eis - Frostpunktes die Wolken des „Typ II“. Sie bestehen zum Hauptteil aus Eis und zeichnen sich bei LIDAR - Messungen durch ein sehr hohes Rückstreuverhältnis<sup>58</sup> und eine hohe Depolarisation<sup>59</sup> aus. Die Partikel wachsen zu Größen von etwa 5 µm im Radius an und nehmen dabei so viel Wasser auf, daß sie die Wasserdampfkonzentration deutlich verringern<sup>60</sup>. Allerdings sind diese Wolken selten

---

<sup>56</sup> MacKenzie et al. (1995)

<sup>57</sup> 7 ppmv meint 7 Volumenanteile auf eine Million. Ebenso ppbv: Volumenanteile auf eine Milliarde.

<sup>58</sup> Das Rückstreuverhältnis entspricht dem Verhältnis von der Gesamtstreuung (Moleküle und Aerosole) zu der Streuung der Moleküle. In diese Meßgröße geht die Menge und Größe des untersuchten Aerosols ein.

<sup>59</sup> Um die Depolarisation zu messen, werden die Aerosole mit linear polarisiertem Laserlicht beleuchtet. Die Depolarisation ist proportional zu dem Verhältnis zwischen dem gestreuten Licht in senkrechter zu paralleler Polarisationsrichtung. Ein gefrorener Tropfen dreht die Polarisationsrichtung des Lichtes, wenn er eine Größe von etwa 0,1 µm im Radius überschreitet (gefrorene Tropfen im Rayleigh - Bereich (vergl. Kap. 4.2) besitzen diese Eigenschaft nicht). Sein Aggregatzustand kann somit detektiert werden.

<sup>60</sup> Vömel et al. (1997)

in der arktischen Stratosphäre zu finden. So wurden sie 1997 in Nord Finnland (Sodankylä) nur an insgesamt drei Tagen beobachtet<sup>61</sup>. Die häufigsten Wolken bilden sich bei Temperaturen einige Grad über dem Eis - Frostpunkt bis herauf zu etwa 195 K. Sie werden „Typ I“ genannt. Diese Klasse wurde wiederum in „Ia“ und „Ib“ unterteilt, da mit Hilfe von LIDAR - Beobachtungen zwei verschiedene Arten von Wolken aus den Eigenschaften des von den Wolken zurückgestreuten Lichtes unterschieden werden konnten. Die Teilchen der Ia - Wolken scheinen groß zu sein (Radien  $> 1 \mu\text{m}$ ), aber in geringer Konzentration aufzutreten, da sie ein niedrigeres Rückstreuverhältnis aufweisen. Die Teilchen sind gefroren, da das zurückgestreute Licht eine starke Depolarisation aufweist. Dagegen bestehen die Ib - Wolken aus flüssigen Tropfen. Sie haben eine größere Anzahldichte, aber kleinere mittlere Größen (Radien etwa  $0,5 \mu\text{m}$ ). Das Rückstreuverhältnis ist höher und es ist eine sehr geringe Depolarisation zu beobachten<sup>62</sup>. In der nächsten Tabelle ist die Klassifizierung der stratosphärischen Wolken nach Lidarmessungen dargestellt.

	Rückstreuverhältnis <sup>58</sup>	Depolarisation <sup>59</sup>	Temperatur
PSC Typ Ia	1,1 - 1,5	30 - 50 %	$T_{\text{NAT}} - 3,5 \text{ K} < T < T_{\text{NAT}}$ <sup>63</sup>
PSC Typ Ib	3 - 8	0,5 - 2,5 %	$T_{\text{Eis}} < T < T_{\text{NAT}} - 3,5\text{K}$ <sup>64</sup>
PSC Typ II	$> 10$	$> 10 \%$	$T < T_{\text{Eis}}$

Tabelle 3: Klassifizierung von PSC - Typen aus Lidarmessungen (nach Browell et al. 1990).

In früheren Arbeiten von Toon et al. (1986) wurde vorgeschlagen, daß die PSC Typ I aus Mischungen von Salpetersäure und Wasser bestehen, vielleicht auch in der festen Form des Salpetersäuretrihydrates (NAT<sup>65</sup>). Hanson und Mauersberger (1988) zeigten, daß Aerosolpartikel aus NAT unter stratosphärischen Bedingungen stabil seien. Andere Autoren schlugen die Bildung des Dihydrates der Salpetersäure (NAD) vor<sup>66</sup>. In Feldmessungen konnte daraufhin die Existenz von Salpetersäure in den PSC Typ I bestätigt werden, allerdings nicht die Konzentration vermessen werden<sup>67</sup>. Auf Flügen in stratosphärische arktische Wolken untersuchten Dye et al. (1992) die Größe der

<sup>61</sup> Wedekind (1997)

<sup>62</sup> Rosen et al. (1997)

<sup>63</sup> Wedekind (1997)

<sup>64</sup> vergl. Carslaw (1994)

<sup>65</sup> NAT steht für Nitric Acid Trihydrate.

<sup>66</sup> Worsnop et al. (1993), Disselkamp et al. (1996)

<sup>67</sup> Fahey et al. (1989)

Wolkenteilchen mit optischen Meßgeräten. Dabei stellten sie fest, daß die Aerosole zum Teil schon unterhalb der NAT - Temperatur, aber oberhalb des Eis - Frostpunktes anfangen zu wachsen. Bis zu der NAT - Temperatur sollten Aerosole aus kristallinem NAT unter typischen stratosphärischen Bedingungen (5 ppmv  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 ppbv  $\text{HNO}_3$ ) stabil bleiben<sup>68</sup>. Die NAT - Temperatur liegt bei etwa 197 K<sup>69</sup>. Zudem konnten sie zeigen, daß das beobachtete Aerosol Wachstum sich nicht mit Teilchen in Einklang bringen ließ, die in dem gemessenen Temperaturbereich gefrieren. Diese Beobachtungen wiesen darauf hin, daß die Teilchen flüssig sind und in diesem Temperaturbereich anwachsen können. So haben Carslaw et al. (1994) versucht, die vermessene Größenverteilung des Aerosols der Wolke abhängig von der Temperatur zu berechnen. Das Wachsen der Aerosole bei fallender Temperatur konnte nur dann übereinstimmend beschrieben werden, wenn sie annahmen, das Aerosol bestehe aus einer flüssigen ternären Mischung aus  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Dabei berechneten sie die Tropfenzusammensetzung nach einem thermodynamischen Modell der heterogenen Kondensation auf Hintergrundschwefelaerosol, bei dem verschiedene Gaskomponenten Berücksichtigung finden. Diese Berechnungen stimmen sehr gut mit den beobachteten Größenverteilungen der gemessenen Aerosole überein. Sie sind in der nächsten Abbildung dargestellt.

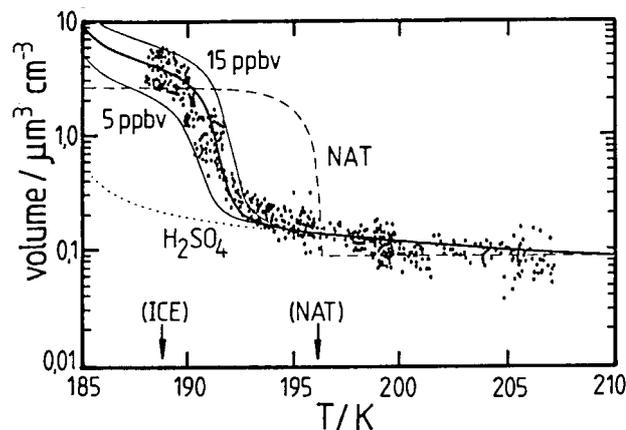


Abbildung 31: Gemessene Volumen der Wolkenteilchen (Dye et al. (1992)) dargestellt über der Temperatur. Berechnungen von Carslaw et al. (1994) für drei Fälle: Teilchen bestehen aus ternären Lösungen (—) bei einem  $\text{HNO}_3$  - Partialdruck von 5, 10 und 15 ppbv, aus NAT - Kristallen (- -) oder aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  - Aerosol ohne Aufnahme von  $\text{HNO}_3$  (···).

Zusätzlich berechneten Carslaw et al. (1994) das Aerosolwachstum auf Grund der Hypothese, daß das Aerosol entweder aus NAT - Kristallen besteht oder nur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus der Gasphase aufnimmt. Unter diesen Annahmen konnte der beobachtete

<sup>68</sup> Bei den Berechnungen wird davon ausgegangen, daß nur eine feste Phase in der Wolke vorliegt.

<sup>69</sup> Th. Peter (1997)

Größenverlauf jedoch nicht wiedergegeben werden. Mit diesen Untersuchungen klärte sich, wie die Wolken des Typ Ib entstehen und aus welcher Zusammensetzung sie in Abhängigkeit von der Temperatur bestehen. Bleibt als offene Frage die Entstehung, Zusammensetzung und der Gefrierprozeß der Wolken des Typ Ia. Eine Möglichkeit wäre das Gefrieren von Wolkenteilchen der Wolken des Typ Ib. Es ist daher interessant zu wissen, ob diese Mischungen in Tropfen unter stratosphärischen Verhältnissen auch gefrieren können. Da Experimente bisher den Gefrierprozeß nicht erklären können, haben wir das Gefrierverhalten von Tropfen aus ternären Mischungen untersucht (Siehe Kapitel 15). Das nächste Kapitel beschreibt die Berechnung der Zusammensetzung von Wolkentropfen unter stratosphärischen Bedingungen.

## 9.5 Berechnung der PSC - Zusammensetzung aus der Gasphase

Bei der homogenen Kondensation von Gasen sind hohe Übersättigungen erforderlich, die nur selten in der Atmosphäre erreicht werden. Betrachtet man dagegen die Kondensation einer Mischung aus verschiedenen Gasen, so kann die benötigte Übersättigung viel geringer ausfallen<sup>70</sup>. Trotzdem ist die Wahrscheinlichkeit viel größer, daß die Gase auf das schon vorhandene Hintergrund - Aerosol aufkondensieren. Dieses Aerosol kann bei den tiefen winterlichen Stratosphären-temperaturen genügend  $\text{HNO}_3$  lösen, so daß die Tropfen anwachsen, um eine Wolke zu bilden<sup>71</sup>. Dazu ist nur eine geringe Übersättigungen der beteiligten Gase notwendig, da das Hintergrundaerosol bei niedrigen Temperaturen groß genug ist, um als Nukleationskeim für die heterogene Kondensation zu wirken. Die PSC Typ I entstehen also durch heterogene Kondensation<sup>72</sup>. Tabazadeh et al. (1994) und Carslaw et al. (1994) haben auf dieser Grundlage die Zusammensetzung der Wolkentropfen des Typ Ib berechnet. Dabei verwendeten sie Konzentrationen der beteiligten Gase, die typisch für die winterliche arktische Stratosphäre sind. In der folgenden Abbildung sind die errechneten Zusammensetzungen der beteiligten Komponenten über die Temperatur aufgetragen.

---

<sup>70</sup> Roedel (1992)

<sup>71</sup> MacKenzie (1995)

<sup>72</sup> Die Theorie der heterogenen Kondensation bzw. Nukleation ist bei Pruppacher und Klett (1978) zu finden.

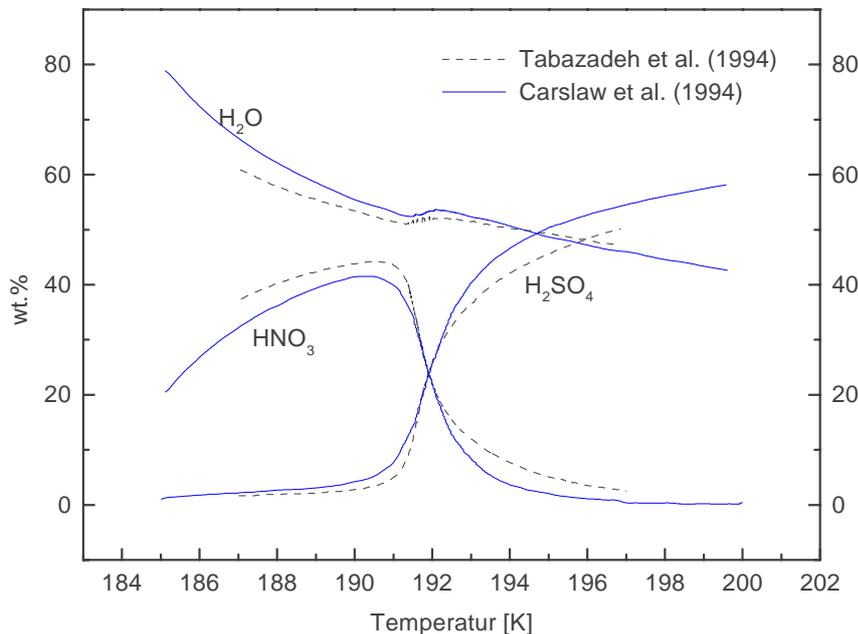


Abbildung 32: Erwartete Konzentrationen von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser in flüssigen polaren stratosphärischen Wolkentropfen abhängig von der Temperatur. Zum Vergleich sind Berechnungen von Tabazadeh et al. (1994) (---) und Carslaw et al. (1994) (—) gezeigt. Die Konzentrationen der Gase, die in das Modell von Tabazadeh et al. (1994) einbezogen wurden, waren: : 5 ppmv  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 ppbv  $\text{HNO}_3$ , 0,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Sulfat.<sup>73</sup> Bei Carslaw et al. betragen sie: 5 ppmv  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 ppbv  $\text{HNO}_3$  und 0,5 ppbv  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Bestehen oberhalb von 196 K die stratosphärischen Aerosole vor allem aus binären Mischungen aus Wasser und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so nimmt das Hintergrundaerosol bei sinkender Temperatur mehr  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser, aber vor allem auch  $\text{HNO}_3$  auf. Dabei wachsen die Tropfen zu den polar - stratosphärischen Wolken (PSC) an. Der Dampfdruck flüssiger  $\text{HNO}_3$  ist bei diesen niedrigen Temperaturen gering genug, so daß sich größere Mengen des Gases in den Tropfen lösen können. Bei 192 K haben die beiden Komponenten  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine etwa gleiche Gewichtsverteilung erreicht. Der Tropfen muß als ternäre Mischung beschrieben werden. Sinkt die Temperatur weiter, nimmt der Tropfen weiter  $\text{HNO}_3$  auf, sein Gehalt wird immer mehr von der Salpetersäure dominiert. Bei 190 K ist der Schwefelsäuregehalt auf weniger als 3 wt.% abgesunken, der Tropfen kann in guter Näherung wieder als binäre Mischung aus  $\text{HNO}_3$  und Wasser beschrieben werden. Ein Teil der Tropfen besitzt jetzt schon Durchmesser im Mikrometerbereich. Bei tieferen Temperaturen kondensiert immer mehr Wasser auf, der Säuregehalt sinkt.

<sup>73</sup> Nach Tabazadeh et al. (1994)

Im Vergleich zeigen beide Modelle ein ähnliches Ergebnis. Der Unterschied ist in den verschiedenen Methoden begründet, thermodynamische Parameter, wie die Dampfdrücke der Gase über den Flüssigkeiten, zu tiefen Temperaturen hin zu extrapolieren<sup>74</sup>. Abhängig von der Jahreszeit und der Höhe zeigt sich aber auch eine Variabilität der Gaskonzentrationen in der Stratosphäre. Eine Schwankung des HNO<sub>3</sub> - Partialdruckes um  $\pm 50\%$  und des H<sub>2</sub>O Partialdruckes um  $\pm 20\%$  verschiebt den Kreuzungspunkt der HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Kurve um  $\pm 2$  K, die HNO<sub>3</sub> - Konzentration ändert sich im Mittel um  $\pm 10\%$ <sup>74</sup>. Nach Vulkanausbrüchen kann sich die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Konzentration in der Gasphase stark erhöhen. Dann verschiebt sich der Schnittpunkt der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> Kurven zu niedrigeren Temperaturen.

---

<sup>74</sup> vergl. Carslaw et al. (1997)