

# Kapitel 3

## Ozon in der polaren Stratosphäre

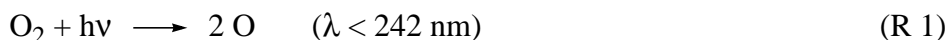
Die Entwicklung unseres heutigen Wissens der stratosphärischen Ozonchemie war durch drei wesentliche Erkenntnisschübe geprägt, nachdem Schönbein das Ozon im Jahre 1839 entdeckt hatte und Hartley es 1881 in der Atmosphäre nachgewiesen hatte. Seitdem sind als besondere Fortschritte zu werten:

1. Die Publikation der grundlegenden photochemischen Ozonbildungs- und Abbaumechanismen durch Chapman [1930].
2. Die Entdeckung einer ganzen Reihe katalytischer Ozonabbaumechanismen verschiedener Radikale, wobei die Arbeiten in den 70-er Jahren von Crutzen [1970], Crutzen [1971] und Molina und Rowland [1974] von besonderer Bedeutung sind.
3. Die Erkenntnis der Rolle heterogener chemischer Prozesse für die stratosphärische Ozonchemie durch Crutzen und Arnold [1986] und Solomon et al. [1986] nach der Entdeckung des antarktischen Ozonlochs durch Chubachi [1984] und Farman et al. [1985].

Die wesentlichen Gesichtspunkte der stratosphärischen Ozonchemie sollen hier im wesentlichen in der Reihenfolge ihrer Entdeckung geschildert werden, da diese eine logische Gliederung des Gebiets darstellt. Dabei wird nur auf die Aspekte der polaren Ozonchemie etwas detaillierter eingegangen.

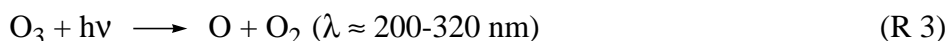
### 3.1 Die Chapman Chemie

Der bereits von Chapman [1930] vorgeschlagene grundlegende photochemische Ozonbildungsmechanismus lautet:



wobei M ein beliebiger zum Impulstransfer benötigter Stoßpartner ist.

Der Ozonabbau erfolgt ebenfalls durch Photochemie:



Allein durch Schlußfolgerungen aus diesen Reaktionen und durch frühe Messungen mit Ozonradiosonden [Coblentz und Stair, 1939] und Dobson Spektrometern [Dobson, 1931] konnte die globale Ozonverteilung bereits in den vierziger Jahren in wesentlichen Punkten qualitativ korrekt beschrieben werden [Götz, 1944].

Aus den Wellenlängenabhängigkeiten der Photolyseraten von R1 und R3 ergibt sich, daß bei intensiveren kurzwelligeren Strahlungsflüssen die Ozonproduktion überwiegt. Daher ist die Hauptquelle von Ozon in äquatorialen Breiten und in der höheren Stratosphäre; noch weiter oben nimmt die Produktionsrate aufgrund der abnehmenden Luftdichte wieder ab. Von dort wird das Ozon mit der mittleren globalen Zirkulation in höhere Breiten und niedere Luftschichten verteilt.

### 3.2 Katalytische Ozonabbauzyklen

Bei zunehmender Dichte der Messungen und durch die inzwischen entwickelten Modelle der atmosphärischen Zirkulation wurden dann jedoch zunehmend deutliche Unterschiede zwischen der beobachteten Ozonverteilung und den von Modellen produzierten Ergebnissen sichtbar (z.B. [Bates und Nicolet, 1950]). Besonders die vertikale Position des Ozonmaximums wurde von den Modellen deutlich zu weit oben errechnet. Versuche, diese Unterschiede zu erklären, führten schließlich zur Entdeckung einer ganzen Reihe katalytischer Ozonabbaumechanismen. Bates und Nicolet [1950] schlugen den ersten dieser Zyklen vor, der wegen der involvierten Wasserstoff/Sauerstoffverbindungen  $\text{HO}_x$ -Zyklus genannt wird:



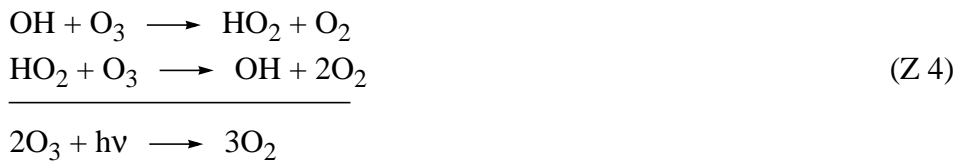
Crutzen [1971] ergänzte den  $\text{NO}_x$ -Zyklus:



Als Rowland und Molina sich in den 70-er Jahren Gedanken darüber machten, wo die seit Mitte des Jahrhunderts in zunehmendem Maße von der Menschheit produzierten und in die Atmosphäre freigesetzten chemisch äußerst stabilen Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) letztlich bleiben, stießen sie darauf, daß ein Großteil dieser Verbindungen in die Stratosphäre gelangt und erst dort besonders in der mittleren und oberen Stratosphäre photolytisch gespalten wird. Dabei werden Chlorradikale freigesetzt, die einen weiteren katalytischen Ozonabbauzyklus antreiben, den  $\text{ClO}_x$ -Zyklus:

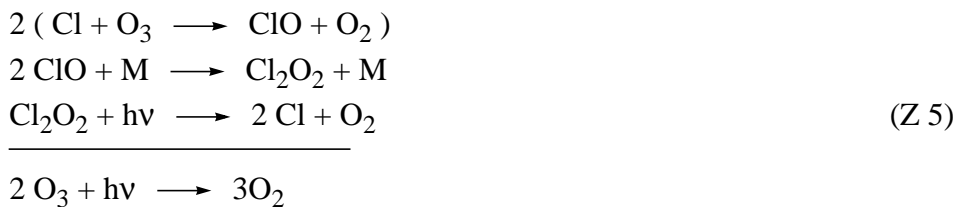


Diese drei Zyklen sind nur die Grundtypen vieler weiterer ebenfalls möglicher und ablaufender Variationen. Wegen ihrer besonderen Bedeutung sollen hier nur noch drei dieser Variationen beschrieben werden. Zunächst eine Variation des  $\text{HO}_x$ -Zyklusses:

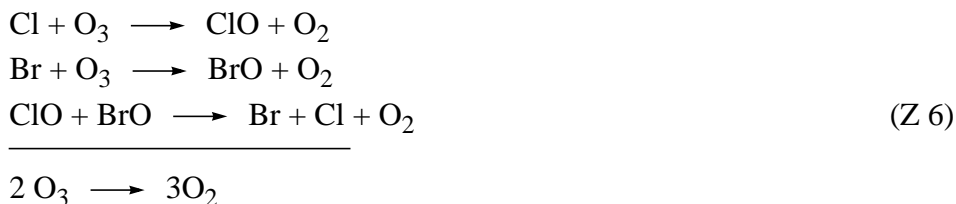


Im Gegensatz zu den Zyklen Z1-Z3 ist dieser Zyklus nicht von der Konzentration von atomarem Sauerstoff abhängig. Da die Konzentration des atomaren Sauerstoffs in der Stratosphäre deutlich nach oben zunimmt [Brasseur und Solomon, 1986], sind die Zyklen Z1-Z3 besonders in der mittleren und oberen Stratosphäre wirksam. Z4 hingegen ist für das Ozongleichgewicht der unteren Stratosphäre besonders bedeutsam [Peter, 1993].

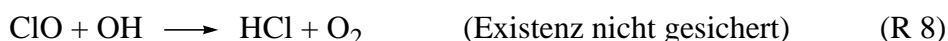
Für den polaren Ozonverlust sind zwei Variationen des  $\text{ClO}_x$ -Zyklus von Bedeutung. Besonders wichtig ist der ClO-Dimer-Zyklus [Molina und Molina, 1987], da er bei hohen ClO-Konzentrationen besonders effektiv ist:



Durch den Einsatz von Halonen (stabile bromhaltige organische Verbindungen) nimmt auch die stratosphärische Bromkonzentration zu. Daher hat auch folgender Zyklus gerade für die Polarregionen eine wichtige Bedeutung, der eine an Brom gekoppelte Abwandlung des  $\text{ClO}_x$ -Zyklus darstellt:



Nach anfänglicher großer Sorge, daß die von der kräftig steigenden FCKW-Produktion in der Stratosphäre freigesetzten Cl-Radikale das Ozongleichgewicht weltweit über die Zyklen Z3 und Z5 drastisch stören könnten, wurde schnell entdeckt, daß auch die Koppelung der Zyklen untereinander sehr wichtige Auswirkungen haben. So bilden nämlich Verbindungen der verschiedenen Radikale miteinander und mit anderen stratosphärischen Komponenten relativ stabile Reservoirgase, z. B. [Peter, 1993]:



Die Bildung der Reservoirgase  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  entzieht der Stratosphäre einen Teil der ozonzerstörenden Radikale und trägt somit erheblich zur Stabilität der Ozonschicht bei [Peter, 1993]. Insbesondere zeigten Modellrechnungen schon bald nach der Veröffentlichung von Molina und Rowland [1974], daß der weitaus größte Teil des von den FCKW freigesetzten Chlors über die Reaktionen R5 und R6 schnell in  $\text{HCl}$  und  $\text{ClONO}_2$  überführt wird und somit

den Ozonabbauzyklen nicht zur Verfügung steht. Diesen Modellrechnungen nach wären merkliche Verschiebungen des Ozongleichgewichts im wesentlichen auf Höhen über 30 km beschränkt. Sie würden im äquatorialen Gebieten am ausgeprägtesten sein, wo die Reservoirstoffe durch die aktivere Photochemie nicht so stabil sind. Da das Ozonkonzentrationsmaximum deutlich unter dieser Höhe liegt, wäre von dem Ozonverlust nur ein kleiner Teil des in der Gesamtsäule vorhandenen Ozons betroffen.

Den Chlorreservoirstoffen entsprechend existieren für Brom HBr und BrONO<sub>2</sub>. Sie sind aber wesentlich weniger stabil und photolysieren beide relativ leicht [De Moore, 1992]. Daher liegt im Vergleich zum Chlor ein größerer Anteil des stratosphärischen anorganischen Broms in den aktiven Formen Br und BrO vor. Das stratosphärische Ozon reagiert also auf eine Erhöhung der Bromkonzentration empfindlicher als auf eine entsprechende Erhöhung der Chlorkonzentration. Solomon et al. [1994] haben darauf hingewiesen, daß aufgrund der noch größeren Reaktivität von Jod, schon kleinste Mengen Jod (bereits ca. 1 pptv) in der Stratosphäre einen bedeutenden Einfluß auf das Ozongleichgewicht haben. Gleichzeitig merkten Solomon et al. [1994] jedoch an, daß es keine unter troposphärischen Bedingungen sehr langlebigen Jodverbindungen gibt. Somit ist es wenig wahrscheinlich, daß größere Jodmengen in die Stratosphäre gelangen können. Jod konnte auch bisher in der Stratosphäre nicht nachgewiesen werden.

Den in diesem Abschnitt geschilderten Mechanismen zufolge dürfte eine Erhöhung des stratosphärischen Chlorgehalts nur eine mäßige Auswirkung auf das Ozongleichgewicht haben. Diese Auswirkung sollte zudem in Höhen über 30 km und nahe am Äquator am größten sein. Die Entdeckung des antarktischen Ozonlochs ([Chubachi, 1984; Farman et al., 1985]) kam deshalb völlig überraschend. Die Prozesse, die das Ozonloch hervorrufen, sind an die besondere meteorologische Situation in der winterlichen polaren Stratosphäre geknüpft. Die dort herrschenden Verhältnisse werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

### 3.3 Meteorologische Prozesse in der winterlichen polaren Stratosphäre

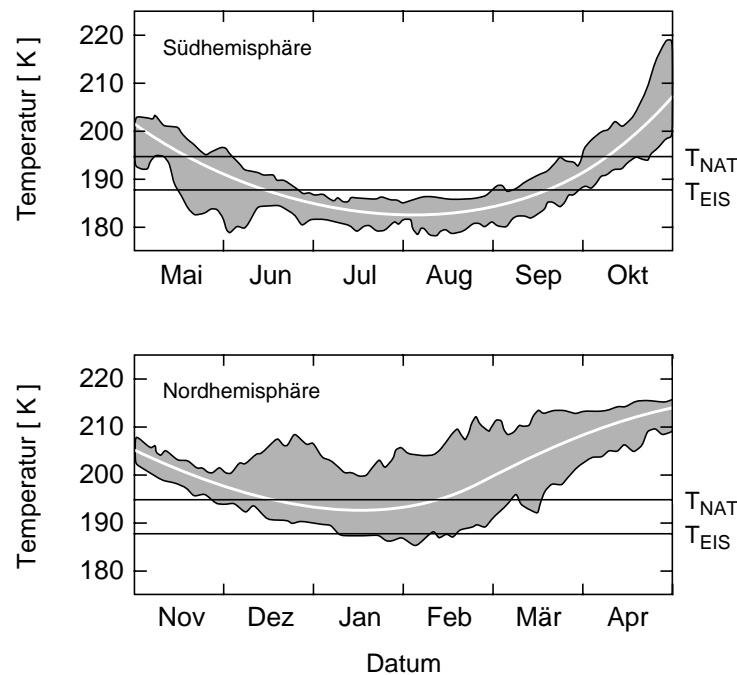
Die winterlichen polaren Bereiche sind durch die dort vorherrschende Polarnacht gekennzeichnet. Mit Einsetzen der nachlassenden Sonneneinstrahlung im Herbst befindet sich die atmosphärische Temperatur über der Strahlungsgleichgewichtstemperatur, was zu einer strahlungsbedingten diabatischen Abkühlung der gesamten Luftsäule führt. Durch die mit der Abkühlung verbundene Dichteerhöhung nimmt das Volumen der Luftsäule ab und sie sinkt nach unten zusammen. Dies führt in der Stratosphäre zu der Ausbildung eines kräftigen Tiefdruckgebiets. Oben seitlich nachströmende Luft wird durch die Corioliskraft auf eine geostrophische Bahn senkrecht zum Druckgradienten abgelenkt und bildet eine ausgeprägte Westwindströmung (den Westwind-Jet oder 'Polar Night Jet').

Die weitere dynamische Entwicklung dieses von dem Westwind-Jet gebildeten Polarwirbels ist durch die mittlere diabatische Zirkulation der Luftmassen in der Stratosphäre beeinflusst. Dabei ist mit der diabatischen Zirkulation die vertikale Bewegung von Luftmassen über die Isentropen hinweg gemeint. Als vertikale Skala wird hier die potentielle Temperatur ( $\Theta$ , siehe Abschnitt 2.2) verwendet. Mit dem Begriff Aufwärtsbewegung ist eine Zunahme der potentiellen Temperatur durch diabatische Effekte gemeint. Abwärtsbewegung meint entsprechend eine Abnahme der potentiellen Temperatur. Der folgende kurze Überblick über die diabatische Zirkulation folgt im wesentlichen [Holton et al., 1995] und [Holton, 1997], wobei die Effekte hier nur qualitativ dargestellt werden. Für eine formale Ableitung siehe [Holton et al., 1995].

Für die diabatische Zirkulation in der Stratosphäre spielen aus der Troposphäre nach oben propagierende Wellen eine entscheidende Rolle. Solche Wellen entstehen durch Wechselwirkung der troposphärischen Winde mit der Erdoberfläche oder durch Anregung an troposphärischen Windsystemen. Bei ihrer Ausbreitung nach oben nimmt ihre Amplitude wegen der absinkenden Luftdichte zu. Dabei wird ab einer bestimmten Amplitude die Schichtung zwischen Wellenminimum und Wellenmaximum instabil, d.h. der Gradient der potentiellen Temperatur kehrt sich dort lokal um. In dem Niveau, in dem diese Amplitude erreicht wird, beginnt die Welle durch kleinskalige Turbulenz zu brechen. Dabei überträgt sie ihre Energie und ihren Impuls an die Atmosphäre. Die brechenden Wellen stellen also eine Impulskoppelung zwischen der Troposphäre und dem Bereich der Atmosphäre dar, in dem sie brechen. Im Bereich des Westwind-Jets führt die Impulsübertragung zu einer Abbremsung der Strömung. Der Effekt ist analog zu dem einer Reibung des Jets an dem Bereich der Quellregion der Wellen, welche in diesem Fall die Troposphäre ist. Dieser Effekt wird im Englischen als 'wave drag' bezeichnet. Die Wellenbrechung setzt in der mittleren Stratosphäre ein und ist in der oberen Stratosphäre am ausgeprägtesten. Die negative Beschleunigung des Grundstroms im Bereich des Westwind-Jets führt zu einer Strömungskomponente in das Tiefdruckgebiet hinein. Die Koppelung von Wellenbrechung und Westwind-Jet kann als Pumpe beschrieben werden, die auf der Winterhemisphäre laufend Luftmassen vom äquatorialen Gebiet in das Polargebiet pumpt. Diese Pumpe ist der hauptsächliche Antrieb der diabatischen Zirkulation. Sie saugt im äquatorialen Gebiet Luftmassen an, die dort durch aufsteigende (also sich diabatisch erwärmende) Luft ersetzt wird, und drückt diese in die Polarregion. Dort wird die Luft adiabatisch komprimiert. Dies führt im Polargebiet zu einer Temperaturerhöhung und verhindert, daß die Luftsäule im Polarwirbel die Strahlungsgleichgewichtstemperatur erreicht. Ohne die Wirkung der wellengetriebenen Pumpe würde das wesentlich kältere Strahlungsgleichgewicht im Polarwirbel bereits nach wenigen Tagen erreicht werden [Kiehl, 1997]. Da die Temperatur jedoch durch die adiabatische Kompression wärmer als im Strahlungsgleichgewicht bleibt, findet während des gesamten Winters andauernde diabatische, strahlungsbedingte Abkühlung statt. Dieser Effekt ist identisch mit einem Absinken der Luftmassen im Polargebiet.

Die geschilderten Zusammenhänge haben wesentliche Konsequenzen für die Polarwirbel der beiden Hemisphären. Die troposphärische Wellenaktivität ist in der Südhemisphäre wesentlich schwächer ausgeprägt als in der Nordhemisphäre, was letztlich auf der unterschiedlichen Verteilung der Landmassen beruht. Deshalb breiten sich auf der Südhemisphäre wesentlich weniger Wellen in die Stratosphäre aus. Der antarktische Westwind-Jet wird daher weniger durch Wellenbrechung abgebremst und ist wesentlich stärker, als sein arktisches Gegenstück. Gleichzeitig bedeutet die geringere Wellenaktivität auch einen geringeren Energietransport in den antarktischen Polarwirbel hinein. Die Luftmasse im antarktischen Wirbel ist daher dem Strahlungsgleichgewicht näher, also kälter, und die diabatischen Abkühlungsraten sind kleiner. Der von dem Westwind-Jet gebildete stärkere Polarwirbel ist in der Antarktis meist gut um den Pol zentriert und kreisförmig, und er besteht im Frühjahr länger. Der schwächere Wirbel der Arktis läßt sich häufig durch Wellen vom Pol abdrängen und wird dabei oft beträchtlich verformt. In der Arktis kommt es sogar in einigen Jahren mitten im Winter zu einem völligen Zusammenbruch des Polarwirbels mit einhergehender dramatischer Erwärmung der polaren Stratosphäre [Scherhag, 1952; Naujokat, 1992c].

Die im Westwind-Jet im wesentlichen zonale Zirkulation unterdrückt den meridionalen Austausch von Luftmassen in den polaren Bereich zu einem gewissen Grade. Der Grad der Isolation der Luftmassen im Polarwirbel wird jedoch erst dann deutlich, wenn statt der Breitenkreise ein an die tatsächliche Lage des Jets gekoppeltes Bezugssystem verwendet wird. Zur Definition ei-



**Abbildung 3.1:** Zeitlicher Verlauf der täglich auf der Hemisphäre in 50 hPa aufgetretenen Minimumstemperatur in den NMC Analysen. Die weiße Linie gibt den Mittelwert der Minimumtemperaturen der Jahre 1978 bis 1994 an; die grau schraffierte Fläche zeigt den Bereich an, in dem die Kurven der einzelnen Jahre verlaufen. (a) für die Winterperiode (Mai bis Oktober) der Südhemisphäre; (b) entsprechend November bis April für die Nordhemisphäre. Die beiden horizontalen Linien geben die ungefähren Kondensationstemperaturen von NAT und Eis an (siehe Abschnitt 3.4). Nach [Nagatani et al., 1990].

nes solchen Systems eignet sich besonders die potentielle Vorticity (PV, siehe Abschnitt 2.3). PV erreicht im Zentrum des Polarwirbels einen maximalen Wert und nimmt nach außen hin monoton ab. Der horizontale Gradient von PV wird dabei im Maximum des Betrags der Horizontalwindgeschwindigkeit am größten (z.B. [Rummukainen et al., 1994]). Da PV für adiabatische Bewegungen eine Erhaltungsgröße ist, muß der starke PV Gradient als Barriere für Austauschbewegungen verstanden werden. Diese Barriere umgibt den Wirbel und isoliert ihn von den Luftmassen mittlerer Breiten. Der Grad dieser Isolation ist weiterhin in der wissenschaftlichen Diskussion (z.B. [WMO, 1995] Abschnitt 3.5 und Referenzen darin.). Unumstritten ist, daß die Isolation des antarktischen Polarwirbels vollständiger ist als die des arktischen Wirbels.

In den Polarwirbeln sinkt die Temperatur im Laufe des Winters ab, bleibt dabei aber wie erwähnt im arktischen Wirbel deutlich wärmer als im antarktischen Wirbel. Da die Wellenaktivität auf der Nordhemisphäre äußerst variabel ist, weist die Temperatur im arktischen Wirbel auch eine sehr starke Variation von Jahr zu Jahr auf (z.B. [Pawson et al., 1995]). Abbildung 3.1 zeigt für die Winterperioden der Nord- und Südhemisphäre den zeitlichen Verlauf der täglichen Minimumtemperaturen in den Analysen des National Meteorological Center (NMC). Die grau schraffierte Fläche gibt den Bereich an, in dem diese Kurven für die Jahre 1978 bis 1994 verlaufen. Die größere Variabilität, die allgemein höheren Temperaturen und die frühere Frühjahrserwärmung werden in dieser Abbildung sehr deutlich.

### 3.4 Die gestörte Chemie der winterlichen polaren Stratosphäre

In diesem Abschnitt wird auf die besonderen chemischen Vorgänge eingegangen, die sich in den kalten winterlichen Polarwirbeln abspielen. Es wird gezeigt, daß die besonderen Bedingungen in den Polarwirbeln letztlich zu einer schnellen Zerstörung des Ozons führen können.

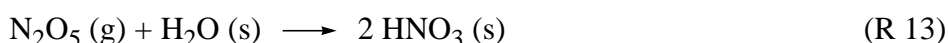
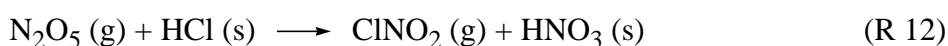
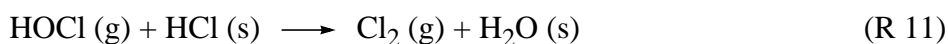
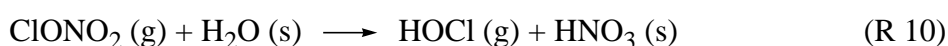
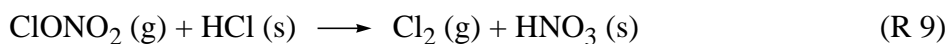
In den sehr kalten Luftmassen des Polarwirbels können verschiedene Kondensate aus Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäure auskondensieren. Als erstes stabiles Kondensat wurde Salpetersäuretrihydrat (Nitric Acid Tryhydrate, NAT) identifiziert [Crutzen und Arnold, 1986; Toon et al., 1986]. Die Gleichgewichtstemperatur von NAT ( $T_{\text{NAT}}$ ) wurde von Hanson und Mauersberger [1988] bestimmt. Sie liegt bei mittleren Annahmen für die  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$ -Konzentration in 50 hPa bei etwa 195 K [Beyerle, 1994]. Unterschreiten die Temperaturen den Frostpunkt ( $T_{\text{EIS}}$ , in 50 hPa etwa 188 K, [Beyerle, 1994]) nehmen die Aerosole schnell Wasser auf und bilden große Wassereispartikel. Diese beiden Typen von Aerosolen wurden mit den schon aus optischen Beobachtungen seit längerem bekannten zwei Sorten von Polaren Stratosphärischen Wolken (Polar Stratospheric Clouds, PSC) identifiziert. Dabei bilden Wassereispartikel die PSC Typ II Wolken, während man lange davon ausging, daß die PSC Typ I Wolken aus NAT bestehen. In jüngerer Zeit sind allerdings viele weitere stabile Kondensate aus  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nachgewiesen worden (z.B. [WMO, 1995] und Referenzen darin). Daher muß man davon ausgehen, daß die PSC Typ I Wolken je nach Bedingungen aus verschiedenen dieser Kondensate bestehen.

$T_{\text{NAT}}$  und  $T_{\text{EIS}}$  sind in Abbildung 3.1 mit eingezeichnet. Man erkennt, daß in der antarktischen Stratosphäre sowohl  $T_{\text{NAT}}$  als auch  $T_{\text{EIS}}$  in jedem Winter über lange Zeiträume unterschritten werden. Im variableren und wärmeren arktischen Polarwirbel ist die Situation deutlich anders.  $T_{\text{EIS}}$  wird nur in sehr seltenen Ausnahmefällen lokal unterschritten und auch  $T_{\text{NAT}}$  wird nur in manchen Wintern phasenweise erreicht.

Die Aerosole haben nachhaltige Effekte auf die stratosphärische Chemie:

1. Auf der Oberfläche der Aerosolpartikel kann eine ganze Klasse zusätzlicher Chemie ablaufen, die heterogene Chemie.
1. Eispartikel können groß genug wachsen, um mit merklicher Geschwindigkeit aus der Stratosphäre herauszusinken (z.B. [Peter, 1993]). Dabei entfernen sie das in ihnen gebundene  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  langfristig aus der Luftmasse. Diesen Effekt nennt man Denitrifizierung/Dehydrierung.

Die wichtigsten der heterogenen Reaktionen sind:



(g) bedeutet in der Gasphase, (s) in der festen/flüssigen Phase.

Die grundsätzliche Bedeutung der heterogenen Chemie wird deutlich, wenn man sich die Überlegungen des Abschnitts 3.2 vergegenwärtigt. Demnach ist die Wirkung des anorganischen stratosphärischen Chlors ( $\text{Cl}_y$ ) auf das Ozon ganz wesentlich davon abhängig, welcher Anteil des

$\text{Cl}_y$  sich in den aktiven Formen  $\text{Cl}$ ,  $\text{ClO}$  und  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  (zusammen  $\text{ClO}_x$ ) befindet und welcher Anteil demgegenüber in den Reservoirsubstanzen  $\text{HCl}$  und  $\text{ClONO}_2$  gebunden ist. Das Verhältnis  $\text{ClO}_x/\text{Cl}_y$  wird hier als Grad der Chloraktivierung bezeichnet. Die heterogenen Reaktionen R9 bis R11 stellen nun Reaktionen dar, die Reservoirgase in solche Chlorverbindungen ( $\text{Cl}_2$  und  $\text{HOCl}$ ) überführen, die ihrerseits schnell zu  $\text{ClO}_x$  photolysieren. R9 ist von diesen Reaktionen unter normalen Bedingungen die effektivste. Wie Müller [1994] gezeigt hat, wird über R9 (und nachfolgende Photolyse) beim ersten PSC-Auftreten in der Luftmasse innerhalb einiger Stunden das gesamte  $\text{ClONO}_2$  und eine entsprechende Menge  $\text{HCl}$  in  $\text{ClO}_x$  überführt. Dabei wird im Gegensatz zu Webster et al. [1993] davon ausgegangen, daß sich unter normalen Bedingungen zu Beginn des Winters mehr  $\text{HCl}$  als  $\text{ClONO}_2$  in der Luftmasse befindet. Bei nachfolgendem PSC-Auftreten wird dann schrittweise weiteres  $\text{HCl}$  aktiviert, indem es mit  $\text{ClONO}_2$  reagiert, welches jeweils in der Zwischenzeit über R5 zurückgebildet wurde. Dies kann im weiteren Verlauf des Winters je nach meteorologischer Situation zu einer vollständigen Aktivierung des Chlors führen.

Wenn ein hoher Grad der Chloraktivierung erreicht ist, läuft sehr schneller Ozonabbau über den Zyklus Z5 ab. Im Licht ist der langsamste und daher geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem Zyklus die Bildung des  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Da an dieser Reaktion zwei  $\text{ClO}$ -Radikale beteiligt sind, ist seine Geschwindigkeit proportional zum Quadrat der  $\text{ClO}$ -Konzentration. Da sich im Hellen der weitaus größte Teil des  $\text{ClO}_x$  im  $\text{ClO}$  aufhält, ist die Geschwindigkeit des Ozonabbaus über Z5 auch proportional zum Quadrat der  $\text{ClO}_x$ -Konzentration. Dieser Zyklus wird deswegen besonders bei hohen Graden der Chloraktivierung effektiv und ist dann von weit größerer Bedeutung als der Zyklus Z3. Dieser ist bei niedrigeren  $\text{ClO}_x$ -Konzentrationen und in höheren Luftschichten von relativ größerer Bedeutung. In der Dämmerung wird im Zyklus Z5 die Photolyse vom  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  langsamer und übernimmt bei zunehmender Dunkelheit die Rolle des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts. Der Ozonabbau ist dann stark vom für die  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  Photolyse wirksamen Photonenfluß ( $\sim$  ab nahem UV [DeMoore et al., 1994]) abhängig und proportional zur  $\text{ClO}_x$ -Konzentration [Peter, 1993]. Der wirksame Photonenfluß nimmt ab Sonnenzenitwinkeln (szw) um  $90^\circ$  rapide ab, da nun die Sonnenstrahlen tangential die Ozonschicht durchqueren und daher der größte Teil der entsprechenden UV Strahlung der Ozonabsorption zum Opfer fällt. Der geometrische Sonnenuntergang wird in 20 km Höhe bei etwa  $95^\circ$  szw erreicht. Im Dunkeln kommt der Ozonabbau nach Z5 zum Erliegen und das  $\text{ClO}_x$  sammelt sich im  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ .

Der für den polaren Ozonabbau zweitwichtigste Zyklus ist Z6. Modellrechnungen zufolge entfällt auf ihn etwa 20-30% des gesamten Ozonverlusts in der Arktis [Chipperfield et al., 1993]. Auch dieser Zyklus läuft nur im Licht ab, da im Dunkeln kein  $\text{ClO}$  für die Reaktion  $\text{ClO} + \text{BrO}$  zur Verfügung steht.

Als weitere wichtige Folge der heterogenen Chemie wird während des Winters über R12 und R13 der stratosphärische Gehalt an  $\text{NO}_x$  ( $= \text{NO} + \text{NO}_2$ ), der im schnellen Gleichgewicht mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  steht, in  $\text{HNO}_3$  überführt [Müller, 1994]. Dieser Effekt wird auch als Denoxifizierung bezeichnet. Er hat besondere Auswirkungen auf die Erholungsphase in der Arktis:

Nach dem Ende der PSC-Periode beginnt die Erholung des  $\text{ClO}_x/\text{Cl}_y$ -Verhältnisses in der Arktis über die Reaktion R5. Durch die Denoxifizierung steht jedoch zunächst nicht genügend  $\text{NO}_2$  zur Verfügung. Erst wenn über die allmähliche Photolyse





bei wiederkehrender Sonne  $\text{NO}_2$  gebildet wird, kann dieses über die Reaktion mit ClO die  $\text{ClO}_x$ -Konzentration reduzieren. Im weiteren Verlauf der Erholung bildet sich über die schneller werdende Reaktion R5 ein ausgeprägtes  $\text{ClONO}_2$  Maximum aus. Erst wenn bei weiter zunehmender Sonneneinstrahlung sich im Gleichgewicht



ein größerer Anteil ins NO verschiebt und deswegen



für höhere Cl-Konzentrationen im Gleichgewicht  $\text{Cl}/\text{ClO}$  führt, wird R6 effektiv genug, um nun auch eine Erholung des HCl-Reservoirs herbeizuführen. Da  $\text{ClONO}_2$  langsam photolysiert, bildet sich nun auch das normale Verhältnis der beiden Reservoirgase HCl und  $\text{ClONO}_2$  untereinander wieder aus [Webster et al., 1993].

Die Erholungsphase in der Antarktis verläuft aus zwei Gründen deutlich anders. Zum einen kommt es im antarktischen Winter regelmäßig wegen ausgedehnter PSC II Bildung und Sedimentation zu starker Denitrifizierung. Daher steht nur wenig  $\text{HNO}_3$  zur Verfügung. Die Produktion von  $\text{NO}_2$  über R14 ist demnach gehemmt und die  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen bleiben langfristig niedrig. Damit kann die Erholung über R5 nicht stattfinden. Zum anderen wird in der Antarktis in großen Bereichen das Ozon nahezu vollständig zerstört. Dadurch kommt die Reaktion



in Z5 nahezu zum Erliegen und die Cl-Konzentration steigt an. Beide Effekte zusammen bewirken, daß in der Antarktis die HCl-Erholung über R6 schneller ist als die  $\text{ClONO}_2$ -Erholung über R5. Das in der Arktis beobachtete  $\text{ClONO}_2$ -Maximum bleibt in der Antarktis zumindest im Zentrum des Ozonlochs aus [Douglass et al., 1995].

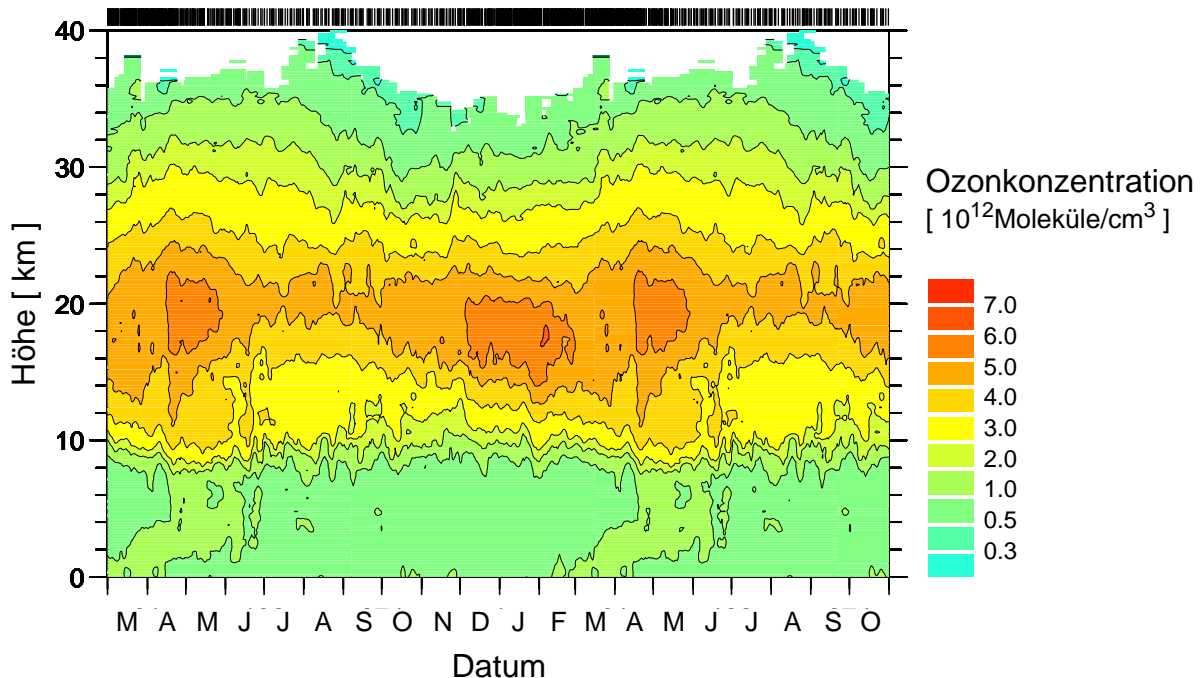
### 3.5 Ozon im antarktischen und arktischen Polarwirbel

Nach der Beschreibung der chemischen Vorgänge folgt nun ein Blick auf die Klimatologie des Ozons in den beiden Polarwirbeln. Dabei wird auch darauf eingegangen, welche sichtbaren Auswirkungen die im letzten Abschnitt beschriebenen Effekte auf den Jahresgang des Ozons haben.

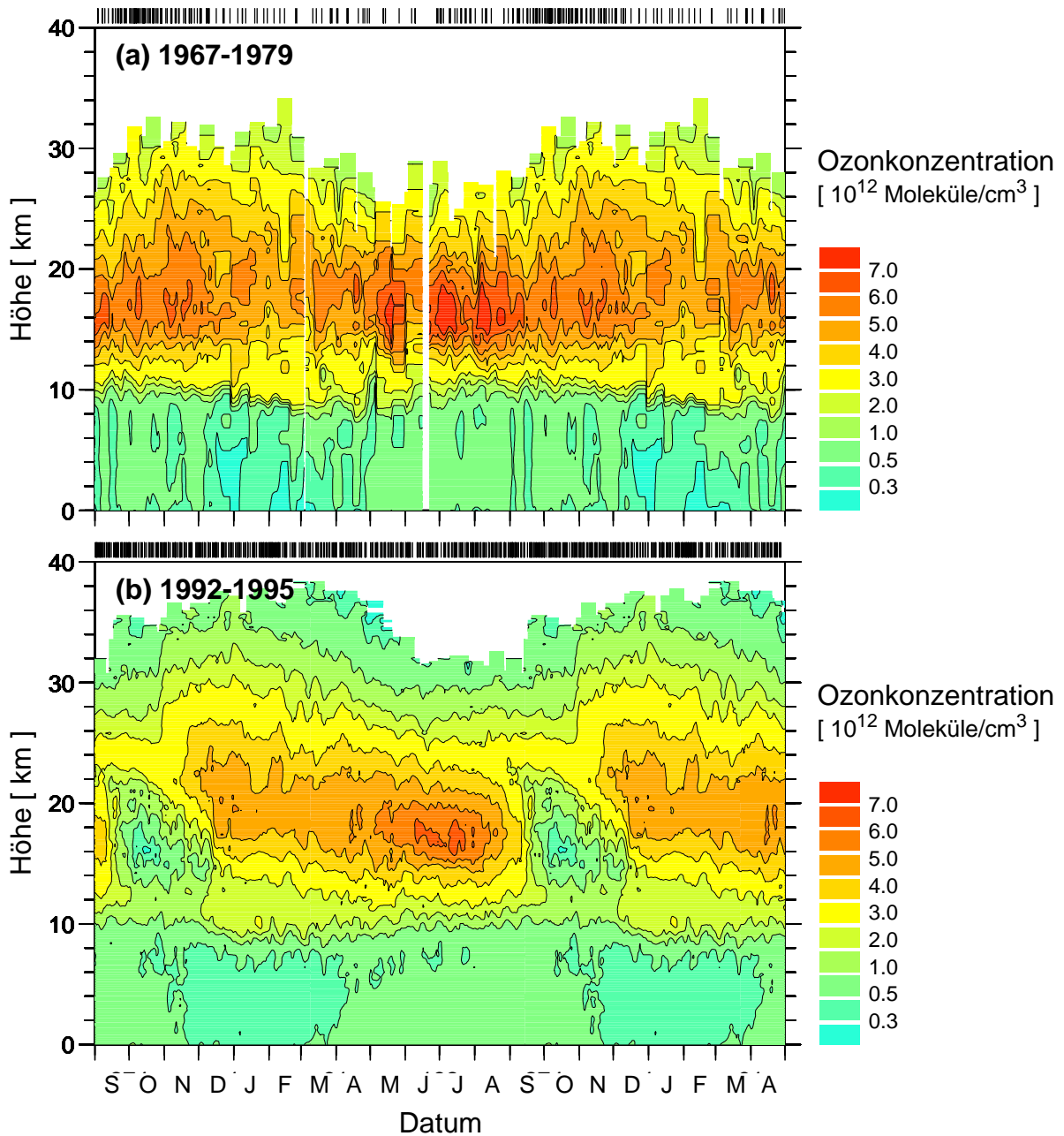
Die Abbildung 3.3 und Abbildung 3.2 zeigen Höhen/Zeitschnitte des Jahresgangs der Ozonkonzentration, gemessen mit Ozonsonden in der Antarktis und in der Arktis [Gernandt et al., 1996]. Für die Antarktis ist der Zeitraum vor dem Auftreten des Ozonlochs und der aktuelle Jahresgang gesondert dargestellt. Teilbild a zeigt den Jahresgang 1967-1979 mit Meßdaten der Syowa Station ( $69,0^\circ\text{S}$ ,  $39,4^\circ\text{O}$ ) vor dem Auftreten des Ozonlochs, Teilbild b zeigt Daten der Neumayer Station ( $70,6^\circ\text{S}$ ,  $8,2^\circ\text{O}$ ) aus den Jahren 1992-1997. Aufgrund ihrer nahezu identischen Breite und der hohen zonalen Symmetrie der mittleren Ozonkonzentration über der Antarktis, kann davon ausgegangen werden, daß die Daten der Syowa Station und der Neumayer Station miteinander vergleichbar sind [Gernandt et al., 1996]. Die Daten für den Jahresgang der Arktis stammen von der Koldewey Station in Ny-Ålesund ( $78,9^\circ\text{N}$ ,  $12,0^\circ\text{O}$ ). Alle Stationen liegen in den Wintermonaten der entsprechenden Hemisphäre nahezu permanent unter dem Polarwirbel, so daß die gezeigten Daten im Winter im wesentlichen die Situation im Polarwirbel widerspiegeln.

Es fällt auf, daß nach der Ausbildung des Polarwirbels (ca. September in der Arktis, März in der Antarktis) die stratosphärische Ozonkonzentration unterhalb von ca. 24 km in beiden Hemisphären zunächst zunimmt. Dies liegt an dem in Abschnitt 3.3 geschilderten diabatischen Absinken der Luftmassen im Polarwirbel und einhergehender adiabatischer Kompression. Dadurch sinken Luftmassen mit hohem Ozonmischungsverhältnis (vergleiche Abbildung 2.1) ab und werden bei zunehmendem Druck komprimiert. Dies führt zu dem beobachteten Anstieg der Ozonkonzentration. Da das Ozonmischungsverhältnis oberhalb von ca. 24 km nur noch wenig zunimmt, ist dieser Effekt im wesentlichen auf die untere Stratosphäre beschränkt. Da das diabatische Absinken aus den in Abschnitt 3.3 genannten Gründen in der Arktis stärker ist als in der Antarktis, ist auch die dynamisch bedingte Zunahme der Ozonkonzentration in der Arktis stärker ausgeprägt als in der Antarktis.

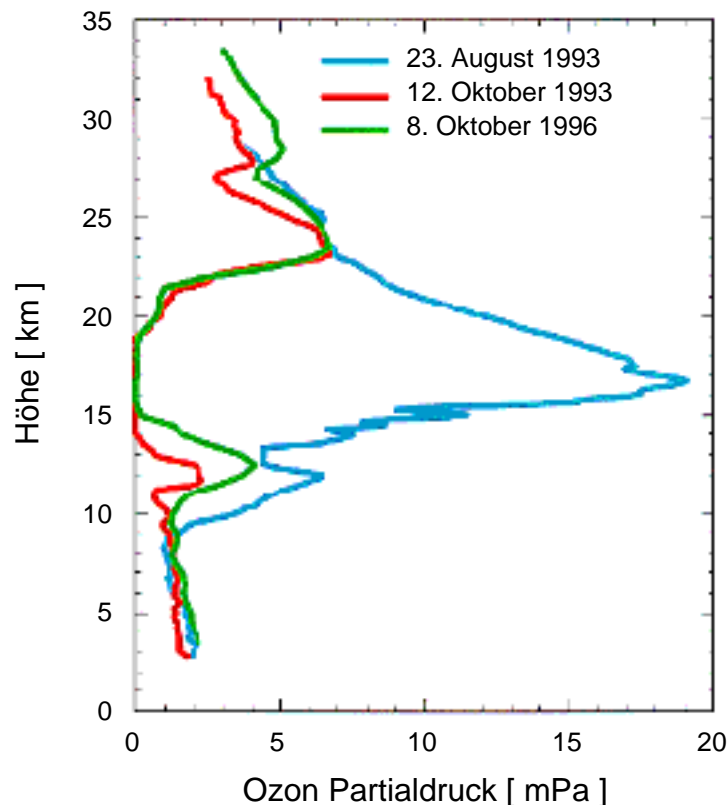
Abbildung 3.3b zeigt den aktuellen Jahresgang des Ozons in der Antarktis. Als Auswirkung der im letzten Abschnitt geschilderten chemischen Vorgänge ist dann ab ca. Anfang August die Bildung des Ozonlochs als drastische Abnahme der Ozonkonzentration im Polarwirbel zu beobachten. Das in der Antarktis jährlich auftretende Ozonloch gehört zu den stärksten anthropogenen Signalen in der Atmosphäre überhaupt. Abbildung 3.4 zeigt eine Reihe von Ozonprofilen der Amundsen-Scott Station am Südpol, die die Abnahme des Ozons von Ende August bis Mitte Oktober im Zentrum des Ozonlochs verdeutlichen. In dem ganzen Bereich, wo



**Abbildung 3.2:** Höhen-/Zeitschnitt der mittleren Ozonkonzentration der Jahre 1992-1997 über Ny-Ålesund, Arktis (78,9°N, 12,0°O). Für die Abbildung wurden die Daten von 641 Ozonsonden verwendet. Jede Ozonsondenmessung ist am oberen Bildrand durch einen vertikalen Balken angedeutet. Auf der Zeitachse sind die Anfangsbuchstaben der Monate eingetragen. Um den vollständigen Jahresgang besser erkennen zu können, sind die Monate März bis Oktober an den Bildrändern wiederholt. Aktualisiert nach [Gernandt et al. 1996].



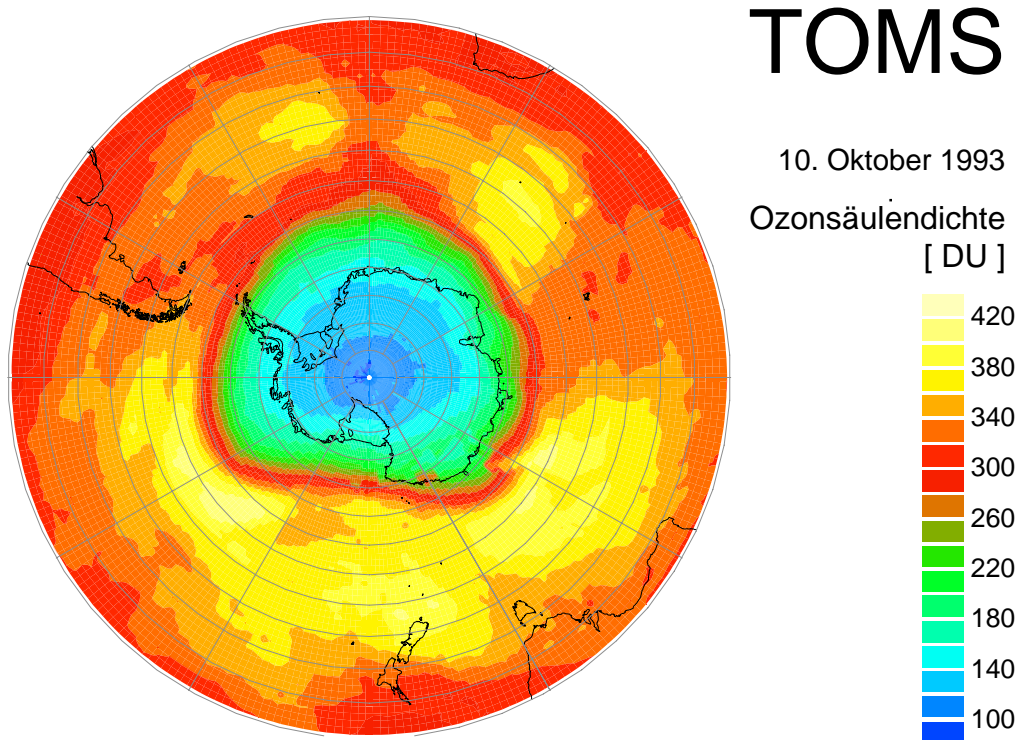
**Abbildung 3.3:** (a) Höhen-/Zeitschnitt der mittleren Ozonkonzentration der Jahre 1967-1979 über der Syowa Station, Antarktis (69,0°S, 39,4°O). Für die Abbildung wurden die Daten von 141 Ozonsonden verwendet. Jede Ozonsondenmessung ist am oberen Bildrand durch einem vertikalen Balken angedeutet. Auf der Zeitachse sind die Anfangsbuchstaben der Monate eingetragen. Um den vollständigen Jahresgang besser erkennen zu können, sind die Monate September bis April an den Bildrändern wiederholt. (b) wie (a), aber für die Jahre 1992-1997 über der Neumayer Station (70,6°S, 8,2°O). Es wurden die Daten von 403 Ozonsonden verwendet. Aus [Gernandt et al., 1996].



**Abbildung 3.4:** Ozonpartialdruckprofile, gemessen mit Ozonsonden am 23. August 1993, 12. Oktober 1993 und 8. Oktober 1996 über der Südpolstation Amundsen-Scott (90,0°S). Aktualisiert nach [Hofmann et al., 1994].

normalerweise das Ozonkonzentrationsmaximum zu finden ist, war in den Jahren 1993 und 1996 Mitte Oktober kein Ozon mehr nachweisbar. Die horizontale Ausdehnung des Ozonlochs ist an einem Beispiel in Abbildung 3.5 dargestellt.

In der Arktis ist ein vergleichbar dramatischer Effekt in Abbildung 3.2 nicht zu finden. Im Mittel über die dargestellten Jahre nimmt die Ozonkonzentration im Polarwirbel bis ca. März/April weiter zu. Die räumliche Verteilung der Ozonsäulendichten ist dabei durch eine sehr große Variabilität gekennzeichnet, wie in Abbildung 3.6 für einen typischen Tag dargestellt. Man beachte die gegenüber Abbildung 3.5 geänderte Farbskala, die durch die in der Arktis im Mittel deutlich größeren Ozonsäulendichten nötig ist. Die räumliche Variabilität der Gesamtsäule ist hoch mit verschiedenen meteorologischen Parametern wie z.B. dem Bodendruck und der Tropopausentemperatur korreliert, wie schon Dobson et al. [1929] bekannt war. Sie läßt sich zu einem großen Teil dynamisch erklären (z.B. [Petzold et al., 1994]. Anders als in der Antarktis ist die zonale Symmetrie nur schwach ausgeprägt. Auch die Ozonprofile weisen eine ausgeprägte Variabilität auf. Ein Beispiel ist in Abbildung 3.7a dargestellt. Die Ozonkonzentration über Ny-Ålesund geht hier vom 25. zum 27. Januar 1992 innerhalb von zwei Tagen in einem schmalen Höhenbereich auf ca. ein Drittel zurück und ist bereits zwei Tage später wieder in der normalen Größenordnung. Diese schnelle Variabilität ist dynamisch durch den Transport von Luftmassen bedingt. So kam Ny-Ålesund am 27. Januar durch ein Abdriften des Wirbels in den Wirbelrandbereich, der mit Luftmassen aus mittleren und tropischen Breiten durchmischt ist. Allerdings zeigen auch jeweils gegen Ende März tief im Wirbel aufgenommene Ozonprofile in den letzten

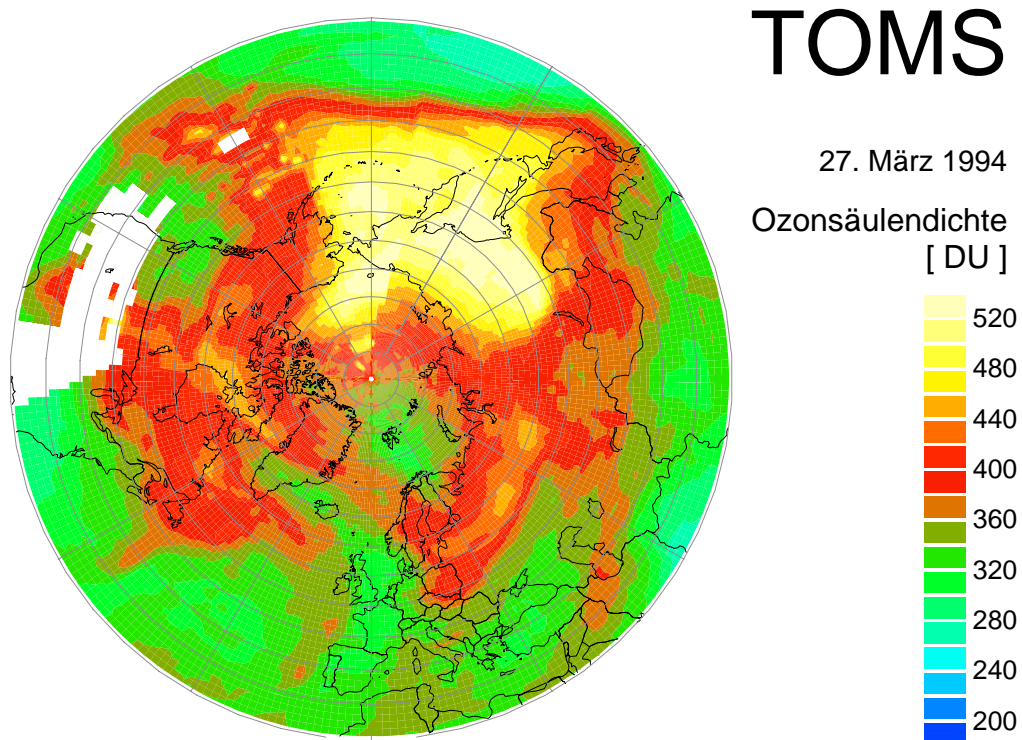


**Abbildung 3.5:** Horizontale Verteilung der Ozonsäulendichten wie sie am 10. Oktober 1993 vom Total Ozone Mapping Spektrometer (TOMS) gemessen wurden. Die Karte zeigt den Bereich südlich von 30°S in polar stereographischer Projektion, der Greenwich Meridian zeigt nach oben. Die Daten wurden freundlicherweise von A.J. Krueger (NASA) zur Verfügung gestellt und über das NILU verteilt.

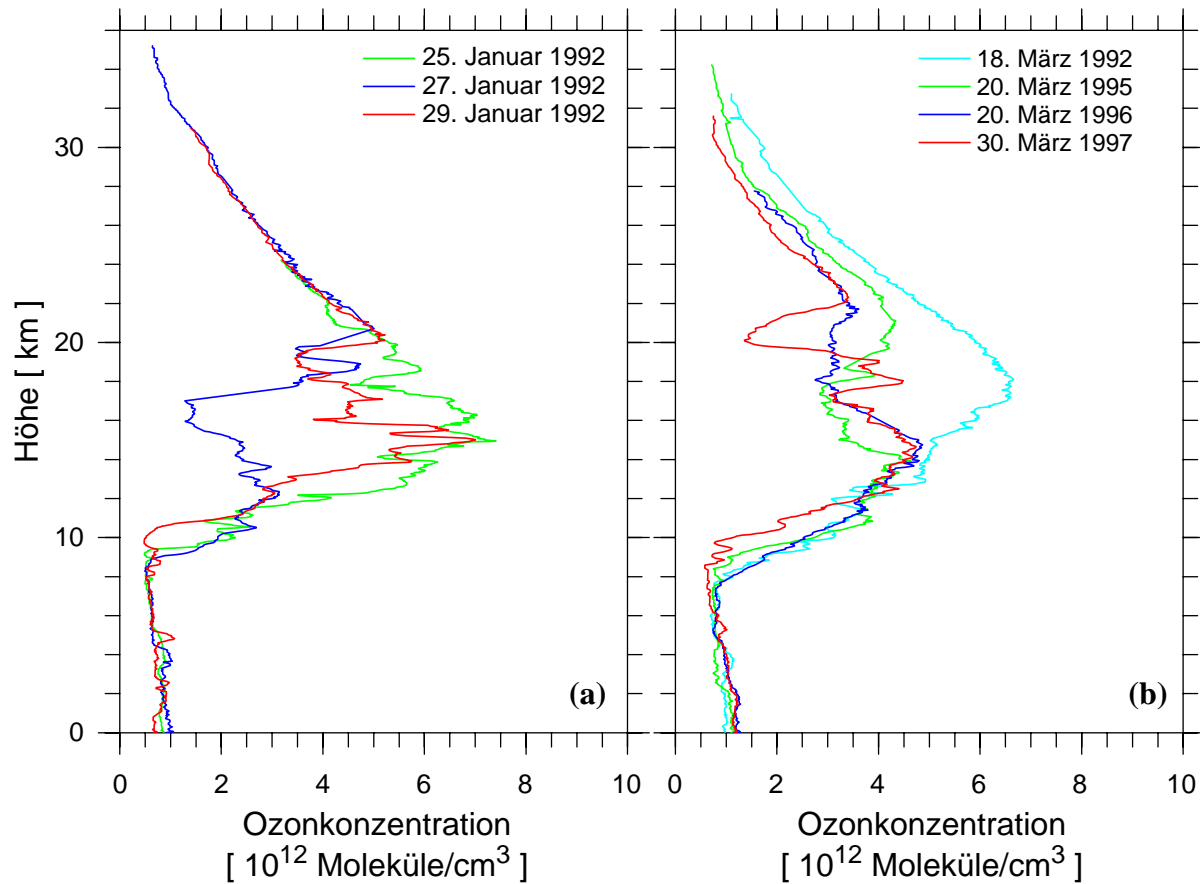
Jahren eine deutlich reduzierte Ozonkonzentration im Bereich des Ozonmaximums (Abbildung 3.7b). Die Interpretation dieses Ozondefizits als Auswirkung chemischen Ozonabbaus ist allerdings zunächst nicht möglich, da die Größenordnung möglicher dynamisch bedingter Ozondefizite, wie sie in Abbildung 3.7a dargestellt sind, berücksichtigt werden muß. In der vorliegenden Arbeit wird allerdings gezeigt werden, daß die in Abbildung 3.7b dargestellten Ozonprofile der Winter 1994/95 und 1995/96 den chemischen Ozonverlust der jeweiligen Winter tatsächlich recht gut illustrieren, was jedoch zu einem Teil auf Zufall beruht. Besonders deutlich wird das anhand der Tatsache, daß in der vorliegenden Arbeit auch beträchtlicher chemischer Ozonabbau im Jahr 1992 nachgewiesen wird. Dieser ist in dem Profil in Abbildung 3.7b nicht zu erkennen. Der Winter 1996/97 wird in der vorliegenden Arbeit nicht weiter behandelt. Vorläufige Ergebnisse der laufenden Auswertung zeigen jedoch, daß auch in diesem Jahr chemischer Ozonabbau in einem Ausmaß stattgefunden hat, das mit dem in Abbildung 3.7b sichtbaren Ozondefizit vergleichbar ist.

In Abbildung 3.8 ist der Jahresgang der Ozonsäulendichte über Ny-Ålesund dargestellt. Auch die Säulendichte im Polarwirbel steigt im Mittel während des Winters an, was ebenfalls auf dem diabatischen Absinken der Luftmassen im Wirbel beruht. Die dadurch im oberen Teil des Wirbels seitlich einströmende Luft hat eine größere Ozonkonzentration als die Luft, die im untersten Teil der Stratosphäre den Wirbel durch turbulenten Austausch verläßt (siehe [Holton et al., 1995] für eine Diskussion des Mechanismus dieses turbulenten Austauschs). Dadurch steigt die

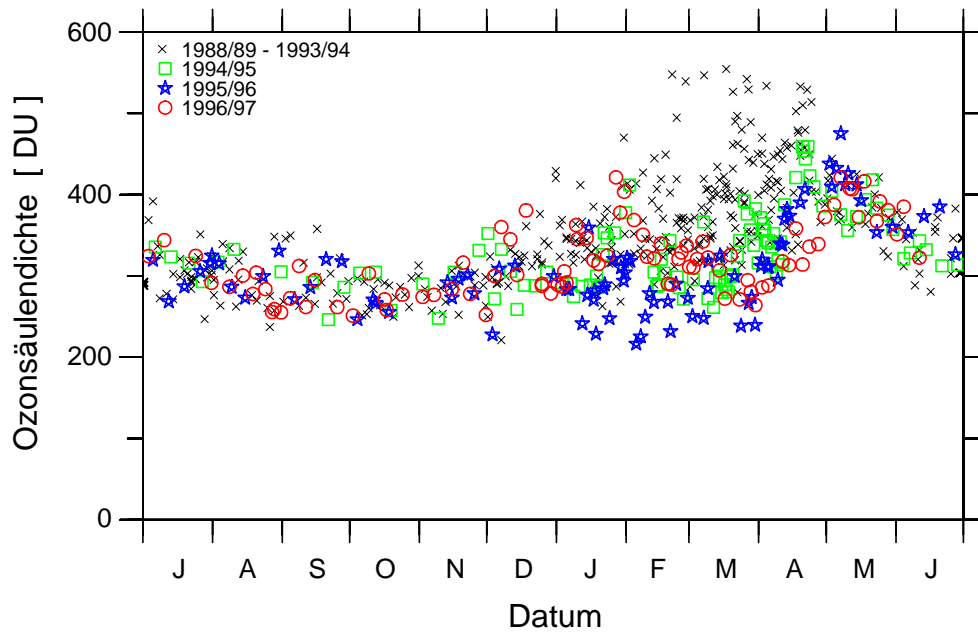
in der Gesamtsäule vorhandene Ozonmenge an. Abbildung 3.8 zeigt jedoch auch, daß dieser mittlere Anstieg der Ozonsäulendichte in Januar bis März in den Jahren ab 1995 schwächer ausgefallen ist, bzw. sogar ganz ausblieb. Es wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß dies durch die chemischen Ozonverluste in diesen Jahren verursacht wurde. Auch in dieser Abbildung wird wieder die große Variabilität der Ozonschicht über der Arktis gerade im Frühjahr deutlich.



**Abbildung 3.6:** Wie Abbildung 3.5 aber für den 27. März 1994. Die Karte zeigt den Bereich nördlich von 30°N, der Greenwich Meridian zeigt nach unten. Die Daten wurden freundlicherweise von A.J. Krueger (NASA) zur Verfügung gestellt und über das NILU verteilt.



**Abbildung 3.7:** Mehrere Ozonkonzentrationsprofile, die von Ozonsonden über Ny-Ålesund gemessen worden sind. (a) zeigt drei Profile, die im Januar 1992 innerhalb von vier Tagen gemessen wurden, (b) zeigt aus den Jahren 1992, 1995, 1996 und 1997 Profile, die jeweils Ende März gemessen wurden. (b) aktualisiert aus [von der Gathen et al. 1996].



**Abbildung 3.8:** Jahrgänge der Ozonsäulendichten über Ny-Ålesund. Auf der Zeitachse sind die Monate von Juli bis Juni aufgetragen. Die Jahre 1988/89 bis 1993/94 sind als schwarze Kreuze eingezeichnet; die Jahre seit 1994/95 sind farbig markiert. Aktualisiert aus [von der Gathen et al. 1996].