

Kapitel 3

Stratosphärische Aerosole

Polare Stratosphärenwolken (PSCs) spielen eine entscheidende Rolle für den polaren Ozonabbau. Sie bestehen aus flüssigen und/oder festen Aerosolpartikeln im Mikrometerbereich, welche sich aus Schwefelsäure (H_2SO_4), Salpetersäure (HNO_3) und Wasser (H_2O) zusammensetzen. Sie entstehen im niedrigen Temperaturbereich des stratosphärischen Polarwirbels, wobei sich die unterschiedlichen Wolkenpartikel in Abhängigkeit von den meteorologischen Bedingungen durch Kondensation oder Gefrieren bilden. In diesem Kapitel wird die Entstehung und Beschaffenheit von stratosphärischen Aerosolpartikeln im allgemeinen und PSC-Partikeln im besonderen beschrieben. Es wird auf die Unterschiede der verschiedenen stratosphärischen Wolkenpartikel eingegangen, sowie auf die wichtige Rolle sedimentierender Partikel für den Spurengashaushalt der Stratosphäre und die Chloraktivierung. Vorangestellt ist eine Zusammenfassung der wesentlichen Mechanismen zur Aerosolbildung.

3.1 Entstehung von Aerosolen

Ein Aerosol ist eine stabile Suspension fester und/oder flüssiger Partikel in Luft. Die Abmessungen atmosphärischer Aerosolpartikel liegt in der Größenordnung einiger 10^{-9} m bis zu einigen 10^{-6} m. Während in der Troposphäre Aerosolpartikel von der Erdoberfläche aufgewirbelt werden können (Staubpartikel, Seesalzaerosol), bilden sich Aerosole in der Stratosphäre ausschließlich durch Nukleation und Kondensation. Die wichtigste Senke für stratosphärische Aerosole ist die Sedimentation.

3.1.1 Aerosolentstehung durch Nukleation

Als Nukleation bezeichnet man die Kondensation eines flüssigen Aerosolpartikels aus der Gasphase. Damit Nukleation einsetzt, muß Übersättigung herrschen, d.h. der Partialdruck des Gases p^{vap} muß größer als der Sättigungsdampfdruck p^{sat} sein. Das Verhältnis $S = p^{vap} / p^{\text{sat}}$ wird Sättigungsverhältnis genannt, bei $S > 1$ herrscht Übersättigung.

Man unterscheidet zwischen der homogenen und der für stratosphärische Prozesse wichtigen heterogenen Nukleation.

Als homogene Nukleation bezeichnet man die Kondensation eines reinen Gases in reiner Luft. Hierfür sind sehr hohe Übersättigungen notwendig, die in der Atmosphäre kaum auftreten. Bei der Entstehung stratosphärischer Aerosole spielt daher die homogene Kondensation aus der Gasphase nur unter extremen Bedingungen eine Rolle, etwa bei sehr tiefen Temperaturen oder hohen Spurengaskonzentrationen (*Hamill et al., 1982*).

Bei der heterogenen Nukleation erlaubt die Gegenwart von Nukleationskeimen die Kondensation auch schon bei geringen Übersättigungen. Als Kondensationskeime für das stratosphärische Hintergrundaerosol (vgl. Kap.3.2) dienen Mikrometeore und Ionencluster (*Arnold, 1980*). Bei der Entstehung der PSC-Partikel stehen dann die Hintergrundaerosole ihrerseits als Nukleationskeime zur Verfügung.

Im Zusammenhang mit polaren Stratosphärenwolken spielt neben der Kondensation aus der Gasphase auch das Gefrieren der flüssigen Phase eine wichtige Rolle. Auch beim Gefrierprozeß kann man zwischen rein homogenen Gefrieren eines Tröpfchens und heterogenem Gefrieren an einem Gefrierkeim unterscheiden. Auf die Bedeutung des Gefrierprozesses in Bezug auf die polaren Stratosphärenwolken wird in Abschnitt 3.4.1 genauer eingegangen.

3.1.2 Aerosolwachstum durch Kondensation

Wenn durch Nukleation kleine Partikel entstanden sind, wachsen diese durch Kondensation weiter an, sobald der sogenannte kritische Radius r^* überschritten ist, der durch

$$r^* = \frac{2\sigma m}{r k T \ln(S)} \quad [\text{Gl.3.1}]$$

gegeben ist. Dabei sind S das Sättigungsverhältnis, T die Temperatur, σ die Oberflächenspannung, k die Boltzmann-Konstante, m die Masse und r die Dichte. Durch Berücksichtigung der Oberflächenspannung fließt hier die Tatsache ein, dass der Dampfdruck über einer stark gekrümmten Fläche höher ist als über einer weniger stark gekrümmten Fläche (Kelvin-Effekt). Wird der kritische Radius nicht erreicht, verdunstet das Teilchen wieder.

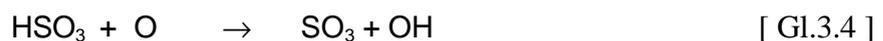
3.1.3 Sedimentation von stratosphärischem Aerosol

Abgesehen von der Verdunstung bildet die Sedimentation einen wichtigen Mechanismus für den Teilchenverlust in der Stratosphäre. Die Sedimentationsgeschwindigkeit der Aerosole ist proportional zur Dichte des Partikels und zum Quadrat des Partikelradius. In einer Höhe von 20 km können Aerosolpartikel mit Radien $r = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ etwa 10 m am Tag absinken (Kasten, 1968). Das ist von großer Bedeutung im Zusammenhang mit den zehnmal größeren Partikeln der PSC Typen II und I a, die durch Sedimentation bei vorheriger Anlagerung von HNO_3 bestimmte Höhenbereiche der Stratosphäre effektiv denitrifizieren oder dehydrieren, worauf in Kapitel 3.5 eingegangen wird.

3.2 Stratosphärisches Hintergrundaerosol (Junge-Schicht)

Bereits Anfang der 60er Jahre wurde ein die Erde global umspannender stratosphärischer Aerosolschleier zwischen 15 und 25 km Höhe entdeckt (Junge et al., 1961), der nach seinem Entdecker auch als Junge-Schicht bezeichnet wird. Dieses stratosphärische Hintergrundaerosol besteht aus Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure (Junge und Manson, 1961), die ein Oxidationsprodukt natürlicher, schwefelhaltiger Substanzen aus vulkanischen und biogenen Emissionen ist.

Als Quelle für die Aerosolschicht kommen nur langlebige schwefelhaltige Gase troposphärischen Ursprungs in Frage, die nicht schon durch Niederschlag in der Troposphäre ausgewaschen werden. In den Zeiten geringer vulkanischer Aktivität ist das chemisch inerte und schlecht wasserlösliche Carbonylsulfid (OCS) aus biologischen Prozessen sowie aus der Biomassenverbrennung die wichtigste Quelle. Wenn das OCS die Stratosphäre erreicht, wird es photochemisch in Schwefeldioxid SO_2 überführt, welches unter Beteiligung des Hydroxylradikals OH entsprechend der Reaktionen [Gl.3.2] bis [Gl.3.5] zu Schwefelsäure H_2SO_4 reagiert:



Das Oxidationsprodukt Schwefelsäure kondensiert innerhalb weniger Wochen mit Wasser und bildet so das stratosphärische Hintergrund-Aerosol aus H_2SO_4 und H_2O (Turco, 1985).

Die Höhenverteilung des Hintergrundaerosols ist abhängig vom Teilchenradius. Das maximale Mischungsverhältnis der großen Teilchen liegt etwa 7 bis 10 km über der Tropopause. Dementsprechend findet man die stratosphärische Hintergrundaerosolschicht in den polaren Breiten bei etwa 16 bis 19 km Höhe.

3.3 Vulkanaerosol

Das Hintergrundaerosol wird nach hochreichenden Vulkaneruptionen durch den Eintrag vulkanischen Schwefeldioxids angereichert, welches ebenfalls die Reaktionen [Gl.3.2] bis [Gl.3.5] durchläuft. Starke Vulkaneruptionen sind damit die zweite bedeutende Aerosolquelle in der Stratosphäre.

Nach großen Vulkaneruptionen wie der des El Chichón (1982) oder des Pinatubo (1991) ist ein deutlicher Anstieg der globalen stratosphärischen optischen Dicke, d.h. der stratosphärischen Aerosolmenge, zu beobachten (*Sato et al., 1993*). Dadurch wird einerseits der Strahlungshaushalt beeinflusst und andererseits die chemische Zusammensetzung der Stratosphäre verändert.

Der höhere stratosphärische Aerosolgehalt führt aufgrund verstärkter Absorption zu einer Erwärmung, die in manchen Teilen der Stratosphäre bis zu 3.5 K betragen kann (*Labitzke und McCormick, 1992*). Die zusätzliche Oberfläche des vulkanischen Aerosols bewirkt Ozonverlust durch heterogene chemische Reaktionen auch in den mittleren Breiten (*Hofman und Solomon, 1989; Ansmann et al., 1996; Solomon et al., 1998*).

Vulkanaerosole werden durch Sedimentation aus der Stratosphäre entfernt. Hierbei lassen sich Zeitkonstanten beobachten, die vom Ausmaß der Eruptionswolke bzw. der Menge des in die Stratosphäre injizierten Materials abhängig sind und typischerweise in der Größenordnung von Monaten bzw. Jahren liegen (*Pinto et al., 1989*).

3.4 Polare Stratosphärenwolken

Die polaren Stratosphärenwolken haben im Zusammenhang mit dem Ozonloch während der letzten 25 Jahre eine besondere Bedeutung gewonnen. Dabei sind keineswegs die PSCs für die Ozonzerstörung verantwortlich. Allein das Zusammenspiel dieses natürlichen Phänomens mit anthropogenen Emissionen führt zu Chloraktivierung und Ozonabbau. Ohne den anthropogenen Chlor-Eintrag in die Atmosphäre haben die polaren Stratosphärenwolken keinen Einfluß auf die Ozonschicht.

Polare Stratosphärenwolken wurden schon 1870 über Skandinavien beobachtet und damals aufgrund ihrer irrisierenden Farben als Perlmutterwolken bezeichnet (*Stanford und Davies, 1974*). Bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts hat man mittels der Triangulationsmethode ihre Höhe recht genau bestimmen können (*Størmer, 1929*).

Seit Beginn der 80er Jahre wurde durch satellitengestützte Messungen der stratosphärischen Extinktion eine systematische Beobachtung der PSCs möglich (*McCormick et al., 1982*). Seit Ende der 80er Jahre wurden auch regelmäßige Messungen mit verschiedenen Lidar-Systemen durchgeführt, die wesentlich zur Charakterisierung der PSCs beigetragen haben. Das Prinzip des Lidar-Meßverfahrens wird in Kapitel 4 vorgestellt.

Wie sich schon bei den Satellitenbeobachtungen herausstellte, ergab sich eine umgekehrte Proportionalität zwischen der stratosphärischen Temperatur und dem Auftreten polarer Stratosphärenwolken. Bei Temperaturen oberhalb von 196 K lag die Wahrscheinlichkeit für die Beobachtung von PSCs bei 10%, sie erhöhte sich auf 45% bei Temperaturen zwischen 193 K und 185 K. Unterhalb von 185 K lag die Wahrscheinlichkeit, ein PSC-Ereignis zu beobachten, bei mehr als 90% (*McCormick et al., 1982*). Da der Eisgefrierpunkt vom Luftdruck abhängig ist, liegt er in der Stratosphäre deutlich unter 273.15 K (0°C). Die Koexistenztemperatur für Wassereis in der Stratosphäre im Temperaturbereich von 170 bis 250 K läßt sich parametrisieren:

$$T_{EIS} = \frac{A}{\ln \left\{ \frac{p_{H_2O}}{1Pa} \right\} - B} \quad [\text{Gl.3.6}]$$

mit dem Wasserdampfpartialdruck p_{H_2O} , $A = -6132.9 \text{ K} \pm 1.8 \text{ K}$ und $B = 28.868 \pm 0.025$ (nach *Wedekind, 1997*, abgeleitet aus *Marti und Mauersberger, 1993*). Der Eisgefrierpunkt liegt damit in einer Höhe von 30 hPa (~ 23 km) bei etwa 185 K. Die Messungen zeigten also, dass PSCs auch oberhalb des Gefrierpunktes von Wasser existieren, und daher keine reinen Wassereiswolken sein konnten.

Die PSC-Beobachtungen ließen zunächst eine grobe Einteilung zu, die sich nach dem Eisgefrierpunkt richtete. Es wurde zwischen PSCs vom Typ I, die oberhalb des Eisgefrierpunktes beobachtet wurden, und PSCs vom Typ II, die unterhalb des Eisgefrierpunktes auftraten, unterschieden. Mit Hilfe von Lidarmessungen konnte später eine wesentlich feinere Einteilung vorgenommen werden, die in Kapitel 4.5 dargelegt wird. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die mikrophysikalischen Eigenschaften und Entstehungsbedingungen der verschiedenen PSC-Partikel erläutert.

3.4.1 Entstehung verschiedener PSC-Partikel

In theoretischen Arbeiten wurde die Hypothese aufgestellt, dass sich bei Temperaturen unterhalb von 200 K durch heteromolekulare Kondensation von Salpetersäure und Wasser Salpetersäuretrihydrat (engl: *nitric acid trihydrate*, NAT) bildet (Crutzen und Arnold, 1986; Toon et al., 1986). Wenig später ergaben Laboruntersuchungen, dass sich NAT tatsächlich unterhalb von 195 K bilden kann und unter stratosphärischen Bedingungen stabil ist (Hanson und Mauersberger, 1988). Daraus ließ sich eine empirische Formel zur Parametrisierung der Temperatur ableiten, bei der NAT kondensiert. Diese NAT-Existenztemperatur (T_{NAT}) läßt sich beschreiben durch:

$$\begin{aligned} \frac{T_{\text{NAT}}}{1\text{K}} = & - \left[108.3 - 2.784 \ln \left\{ \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{1\text{Pa}} \right\} - \ln \left\{ \frac{p_{\text{HNO}_3}}{1\text{Pa}} \right\} \right] / \left[5.088 \cdot 10^{-2} - 1.76 \cdot 10^{-3} \ln \left\{ \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{1\text{Pa}} \right\} \right] \\ & + \left(\left[108.3 - 2.784 \ln \left\{ \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{1\text{Pa}} \right\} - \ln \left\{ \frac{p_{\text{HNO}_3}}{1\text{Pa}} \right\} \right] / \left[5.088 \cdot 10^{-2} - 1.76 \cdot 10^{-3} \ln \left\{ \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{1\text{Pa}} \right\} \right] \right)^2 \\ & + \left[26242 / \left(2.544 \cdot 10^{-2} - 8.8 \cdot 10^{-4} \ln \left\{ \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{1\text{Pa}} \right\} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad [\text{Gl.3.7}] \end{aligned}$$

(Hanson und Mauersberger, 1988), mit dem Wasserdampfpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ und dem Salpetersäurepartialdruck p_{HNO_3} . Diese Abhängigkeit von den Partialdrücken des Wasserdampfes H_2O und der Salpetersäure HNO_3 ist im Rahmen dieser Arbeit von großer Bedeutung (Kapitel 7).

Die NAT-Existenztemperatur liegt etwa 5 bis 7 K höher als der Eisgefrierpunkt, so dass sich die Satellitenbeobachtungen von PSC-Ereignissen, die oberhalb des Eisgefrierpunktes auftreten, durch die stabile Existenz von NAT-Partikeln erklären lassen. Inzwischen konnte anhand von ballongetragenen *in-situ* Messungen die Existenz fester NAT-Partikel in PSCs nachgewiesen werden (Voigt et al., 2000). Unklarheit herrscht jedoch weiterhin über den Entstehungsprozeß der Partikel.

Es gab verschiedene Theorien über die tatsächliche Bildung der PSC-Partikel. So ging man lange Zeit davon aus, dass das Hintergrundaerosol bei etwa 195 K gefriert und dann als Kondensationskeim für NAT dient. Problematisch ist dabei allerdings, dass das Gefrieren des Schwefelsäure-Aerosols eine Voraussetzung für den NAT-Bildungsprozeß wäre, jedoch die Existenz fester Schwefelsäure-Aerosole bis heute nicht nachgewiesen wurde.

Akzeptiert ist zum jetzigen Zeitpunkt ein anderer Mechanismus zur Bildung von PSC-Partikeln, der schematisch in den Abbildungen 3.1 bis 3.3 dargestellt ist. Dieser Bildungsmechanismus vereint die Möglichkeit von NAT-Partikelbildung und der Existenz flüssiger PSC-Partikel, die aus ternären $[H_2O/HNO_3/H_2SO_4]$ -Lösungen bestehen. Dabei geht man davon aus, dass es bei Abkühlung zu einer Aufnahme von Wasser in die Hintergrund-Aerosoltröpfchen kommt. Allerdings ist die reine Wasseraufnahme nicht effektiv genug, um dadurch die Bildung von PSCs erklären zu können. Es bedarf dazu vielmehr auch der Aufnahme von Salpetersäure (HNO_3), wie in Abb.3.1 angedeutet ist. Die Teilchen bleiben dabei flüssig. Bei abnehmender Temperatur nehmen die Tröpfchen des Hintergrundaerosols kontinuierlich Wasser und Salpetersäure auf, so dass sich aus den binären H_2O/H_2SO_4 -Tropfen eine unterkühlte ternäre Lösung aus Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäure $[H_2O/HNO_3/H_2SO_4]$ (engl.: *supercooled ternary solution*, STS) bildet, die nur noch weniger als 5% H_2SO_4 enthält (Tabazadeh et al., 1994, Carslaw et al., 1994). Die Tropfen wachsen bei einer Temperatur T_{STS} , die etwa 2-3 K über dem Eisgefrierpunkt liegt, sehr stark an (Koop und Carslaw, 1996), und können mit dem Lidar nachgewiesen werden. PSCs aus flüssigen STS-Tröpfchen werden als PSC Typ I b bezeichnet.

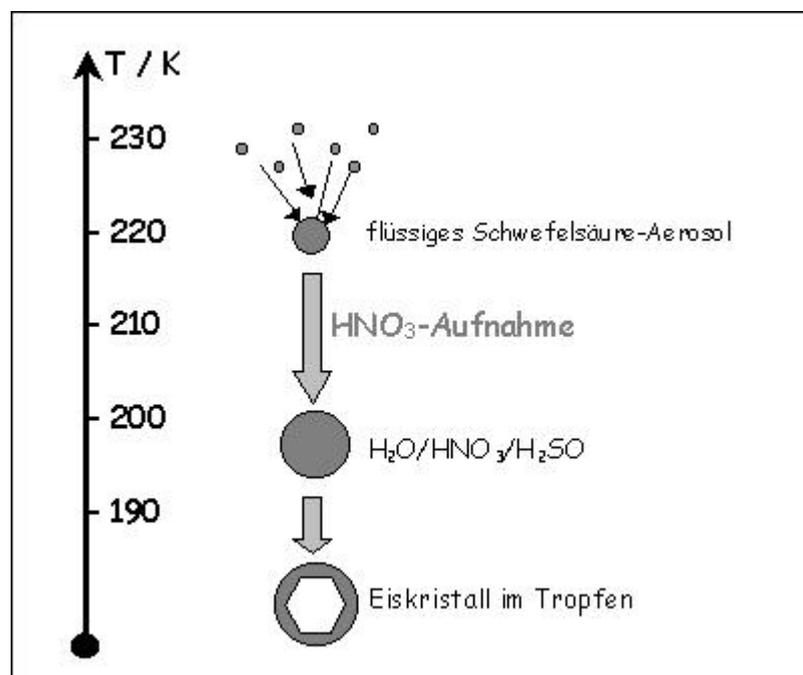


Abb.3.1: Bildung von PSC-Partikeln. Bei Temperaturabnahme kommt es zur Aufnahme von HNO_3 in die flüssige Phase und bei noch tieferen Temperaturen zur Entstehung von Eiskristallen in den Tröpfchen (nach Peter et al., 1999).

Feste NAT-Partikel können bis zu einer Temperatur T_{NAT} existieren, jedoch ist ihre Entstehung an deutlich tiefere Temperaturen gebunden. Wie beschrieben wachsen große STS-Tröpfchen heran. Bei Temperaturen unterhalb des Eisgefrierpunktes kann es zur Entstehung von Eiskristallen in den Tröpfchen kommen, wobei der Eiskeim von der übrigbleibenden Schwefel- und Salpetersäure in flüssiger oder fester Form überzogen wird (Peter et al., 1999).

Die weitere Entwicklung des Partikels ist maßgeblich von der Größe des Eiskeims abhängig, der die weitere Kondensation von HNO_3 aus der Gasphase ermöglichen kann. Wenn der Eiskeim so klein bleibt, dass er vollständig mit Flüssigkeit benetzt ist, kann er nicht als Nukleationskeim für die NAT-Kondensation dienen. Das Tröpfchen ist wieder vollständig flüssig, sobald die Temperatur oberhalb des Eisgefrierpunktes liegt. Ist der Eiskeim jedoch so groß, dass er mit der umgebenden Luft in Berührung gelangt, kann er als Nukleationskeim für die Depositionsnukleation von NAT dienen (Koop et al., 1997) und es entsteht ein festes NAT-Teilchen. Die Zahl der festen Partikel, die durch Gefrieren gebildet werden, hängt dabei von der Abkühlrate ab, mit der die Temperatur unter den Eisgefrierpunkt fällt (Tabazadeh et al., 1997).

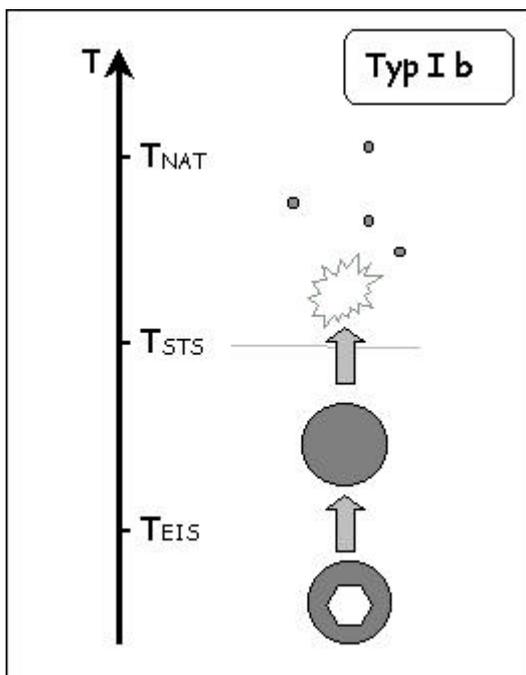


Abb.3.2: Der Eiskeim ist noch mit Flüssigkeit überzogen. Er kann nicht als Kondensationskeim für NAT dienen, das Tröpfchen wird oberhalb von T_{EIS} wieder vollständig flüssig und verdampft oberhalb von T_{STS} .

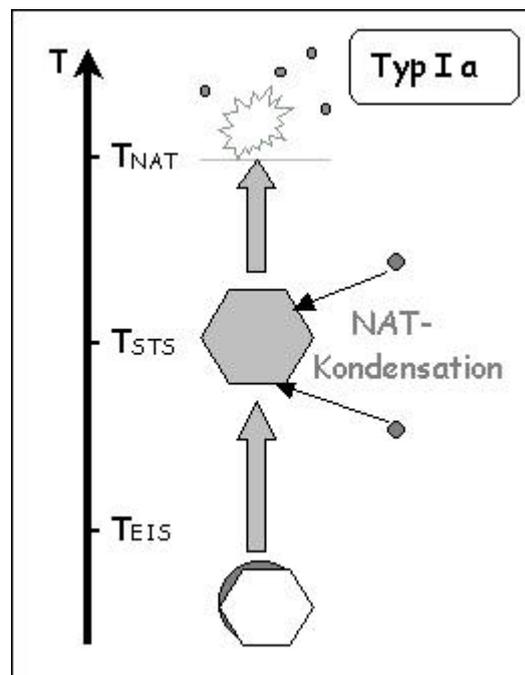


Abb.3.3: Der Eiskeim gelangt in Kontakt mit der umgebenden Luft, es kann NAT aus der Gasphase auffrieren. Oberhalb von T_{EIS} ist das Teilchen ein festes NAT-Partikel, oberhalb von T_{NAT} verdampft es.

Die verschiedenen Wege der Partikelentwicklung sind in den Abbildungen 3.1 bis 3.3 dargestellt. Unterhalb von T_{STS} bilden sich zunächst große STS-Tröpfchen. Bei abnehmender Temperatur bildet sich in Abhängigkeit von der Abkühlrate unterhalb des Eisgefrierpunktes T_{EIS} im Tropfen ein Eiskeim (Abb.3.1).

In Abhängigkeit von der Größe des Eiskeims entwickeln sich die Partikel bei ansteigender Temperatur unterschiedlich. Ist der Eiskeim von Flüssigkeit umgeben, bleibt er bei ansteigender Temperatur flüssig und verdampft bei T_{STS} (Abb.3.2). Es handelt sich dabei um die flüssigen Partikel des PSC Typ I b. Ist der Eiskeim groß genug, um mit der Umgebungsluft in Kontakt zu kommen, friert NAT aus der Gasphase auf. Das Partikel wird als festes NAT-Teilchen bezeichnet und verdampft oberhalb von T_{NAT} (Abb.3.3). Diese festen NAT-Partikel bilden den PSC-Typ I a.

Zur Entstehung fester Partikel sind also immer Temperaturen unter dem Eisgefrierpunkt T_{EIS} notwendig. Während solche Temperaturen in der Antarktis in jedem Winter großräumig erreicht werden, treten sie in der Arktis bisher kaum synoptisch auf. Hier wird der Eisgefrierpunkt zumeist nur mesoskalig unterschritten, was in Kapitel 8 ausführlich behandelt wird. Es werden aber durchaus alle erwähnten Partikel in der Arktis beobachtet.

Da also PSCs oberhalb des Eisgefrierpunktes aus festen NAT-Partikeln und/oder aus flüssigen STS-Tröpfchen bestehen können, ist eine Unterteilung der PSC Typ I möglich. Die PSC-Klassifizierung in Typ I a und Typ I b beruhte ursprünglich auf Lidarbeobachtungen (*Browell et al., 1990*) und wird in Kapitel 4.5 aufgegriffen.

Mikrophysikalisch weniger kompliziert ist die Bildung des optisch dichten PSC Typs II, der dadurch entsteht, dass sich unterhalb des Eisgefrierpunktes T_{EIS} Wassereiskristalle bilden.

Bevor im nächsten Abschnitt genauer auf die Auswirkungen der verschiedenen PSC-Partikel eingegangen wird, seien hier nochmals die Mechanismen zur Entstehung der verschiedenen PSC-Partikel zusammengefaßt:

- Bei niedrigen Temperaturen unter etwa 200 K beginnen die flüssigen H_2SO_4 -Tröpfchen des Hintergrundaerosols Wasser und HNO_3 aufzunehmen, wachsen dadurch unterhalb von T_{STS} massiv an und sind als **PSC Typ I b** mit dem Lidar detektierbar.
- Bei weiterer Temperaturabnahme bilden sich Eiskristalle im Tröpfchen, die bei ausreichender Größe des Eiskeims zum vollständigen Durchfrieren führen können. Durch Auffrieren von NAT aus der Gasphase entstehen feste NAT-Partikel, die bei Temperaturen unterhalb von T_{NAT} existieren und mit dem Lidar als **PSC Typ I a** gemessen werden.

- Bei geringer Größe des Eiskeims sind die Tröpfchen oberhalb des Eisgefrierpunktes wieder komplett flüssig und existieren unterhalb von T_{STS} als **PSC Typ I b**. Wenn die Temperaturverhältnisse entsprechend sind, können durch Wachstum von Eiskeimen in den Partikeln auch **Mischungen der PSC Typen I a und b** entstehen.
- Unterhalb des Eisgefrierpunktes T_{EIS} können Wassereiskristalle entstehen und so den optisch dichten **PSC Typ II** bilden.

Die beschriebenen Partikel der verschiedenen PSC-Typen bieten unterschiedliche Voraussetzungen für die Chloraktivierung, worauf im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

3.5 Auswirkungen unterschiedlicher PSC-Partikel

Die verschiedenen PSC-Partikel haben unterschiedliche Auswirkungen auf die chemische Zusammensetzung der Stratosphäre. Einerseits bieten sie der Umgebung sehr unterschiedliche Oberflächen für chemische Reaktionen an, andererseits bewirkt die Sedimentation großer Partikel eine Umschichtung von Spurengasen wie HNO_3 und H_2O . Die Reaktionsraten der heterogenen Chloraktivierung sind unterschiedlich auf flüssigen bzw. festen Salpetersäurehydraten (*Ravishankara und Hanson, 1996*). Modellstudien haben allerdings ergeben, dass diese Unterschiede in der Reaktivität nur einen kleinen Effekt auf die Gesamtrate der Chloraktivierung und der folgenden Ozonzerstörung im Laufe eines arktischen Winters haben (*Carlaw et al., 1997*). Wesentlich wichtiger ist der folgende Unterschied:

Die flüssigen PSC-Tröpfchen sind hauptsächlich für diejenigen chemischen Reaktionen der Chloraktivierung und Stickstoff-Deaktivierung verantwortlich, die durch die flüssige Phase katalysiert werden. Die festen Partikel dagegen können zu erheblichen Größen anwachsen und durch ihr Absinken die Stratosphäre denitrifizieren bzw. dehydrieren, und so den Ozonabbau verstärken (*Peter et al., 1999; Nedoluha et al., 2000*).

3.5.1 Denitrifizierung

Stickoxid-Verbindungen üben unter polaren Bedingungen eine Schutzfunktion für das Ozon aus, beispielsweise über die Reaktionen [Gl.1.12] und [Gl.1.13], die den Ozonabbau bremsen. Wenn die PSC-Teilchen so groß werden, dass sie aufgrund der Schwerkraft sedimentieren, entfernen sie dabei Stickoxid-Verbindungen aus der zurückbleibenden

Luft. Diese Denitrifizierung, also das irreversible Entfernen von stickstoffhaltigen Spezies aus der Stratosphäre, fördert den katalytischen Ozonabbau durch Halogene. In einer denitrifizierten Schicht kann besonders effektiv Ozon zerstört werden.

Die Denitrifizierung tritt charakteristisch im antarktischen Winter auf, wurde jedoch auch schon in der Arktis beobachtet (Fahey et al., 1990; Sugita et al., 1998; Rex et al., 1999; Rinsland et al., 1999; Waibel et al., 1999; Santee et al., 2000). Ursprünglich ging man davon aus, dass nur die großen PSC-Partikel des Typs II entsprechende Fallgeschwindigkeiten erreichen, um effektiv zu sedimentieren. An den Eispartikeln kann sich NAT anlagern (engl.: *NAT-coating*) (Peter et al., 1994), so dass bei der Sedimentation der Partikel Stickstoff aus der PSC-Schicht entfernt wird. Da in der Arktis für gewöhnlich die Temperaturen zu hoch sind, um eine längerfristige Eispartikel-Existenz zu ermöglichen, sind offenbar auch große Partikel vom PSC Typ I a für die arktische Denitrifizierung verantwortlich (Fahey et al., 1990; Carslaw et al., 1999; Fahey et al., 2001). Tatsächlich wurde in der Arktis auch bei Temperaturen über dem Eisgefrierpunkt Denitrifizierung beobachtet (Sugita et al., 1998).

Modellrechnungen ergaben, dass in einer Höhe von 15-20 km NAT-Partikel existieren können, die bei einer typischen HNO_3 -Konzentration von 10 ppbv sowie einer Kondensationskeimdichte von 10 cm^{-3} einen Durchmesser von etwa $0.5 \mu\text{m}$ haben. Diese könnten pro Tag nur etwa 10 m absinken (Kasten, 1968), wodurch ihre Sedimentationsgeschwindigkeit allerdings zu langsam wäre, um die beobachtete Denitrifizierung erklären zu können. Denkbar wäre es daher, dass durch selektives Partikelwachstum größere Partikel bei gleicher Massendeposition entstehen, die eine höhere Fallgeschwindigkeit haben, da sich die Sedimentationsrate proportional zum Quadrat des Radius eines Teilchens verhält (Fahey et al., 1990; 2001).

Beobachtungen der Stickstoffabnahme in der arktischen Stratosphäre zeigen in Kombination mit mikrophysikalischen Modellrechnungen, dass die Denitrifizierung wirklich durch große NAT-Partikel mit kleiner Anzahldichte zustande kommt (Waibel et al., 1999). Eine Messung der arktischen Denitrifizierung im Februar 1995 ist in Abb.3.4 (nach Waibel et al., 1999) dargestellt.

Es handelt sich um ballongetragene *in-situ* Messungen des gesamten reaktiven Stickstoffs $\text{NO}_y = \{ \text{NO}_x + \text{HNO}_3 + \text{ClONO}_2 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{HO}_2\text{NO}_2 \}$, die mit dem Instrument MIPAS-B (MIPAS = *Michelson Interferometer für Atmosphärische Sondierung*) durchgeführt wurden. Die schwarzen Quadrate zeigen die NO_y -Meßdaten des MIPAS-B Ballonflugs. Die weißen Quadrate stellen zum Vergleich einen ungestörten Fall ohne Denitrifizierung dar, gewonnen und aufbereitet aus simultanen Messungen von inertem N_2O . In der Graphik ist ein deutliches NO_y -Defizit zwischen 17 und 21 km abzulesen, während in den darunterliegenden Schichten eine NO_y -Anreicherung beobachtet wird. Hervorgehoben

wird diese Beobachtung auch im rechten Teil der Abbildung, wo nochmals die Abweichung ΔNO_y der Messungen voneinander gezeigt wird.

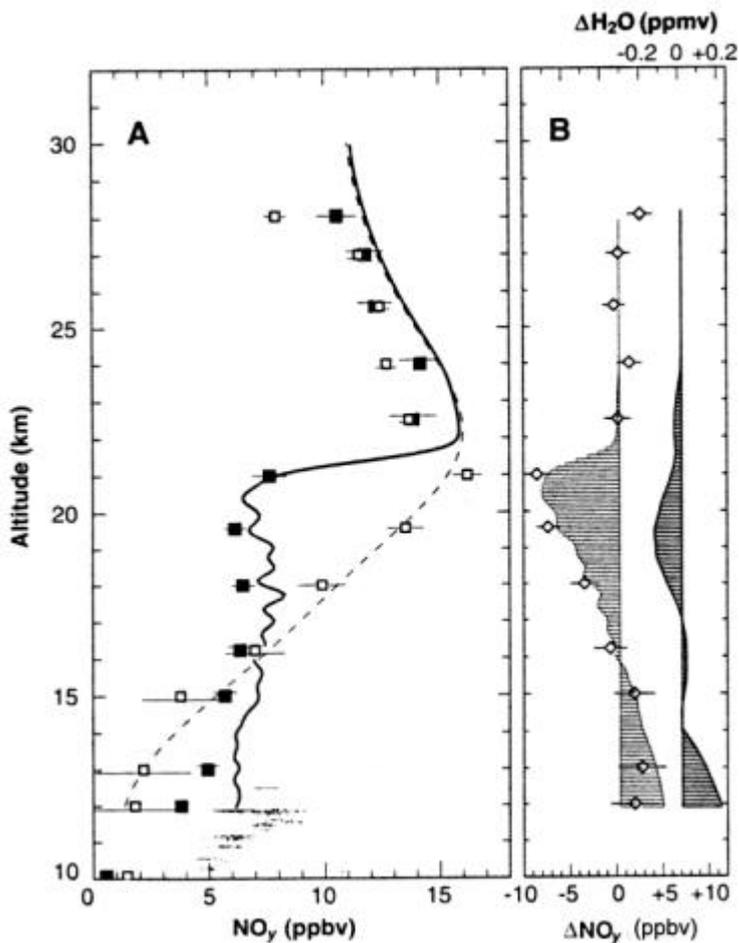


Abb.3.4: links: Messungen starker Umverteilung von NO_y Mitte Februar 1995 mit Denitrifizierung zwischen 17 und 21 km, sowie Anreicherung von NO_y unterhalb von 15 km. *schwarze Quadrate*: ballongetragene NO_y -Messungen mit MIPAS. *helle Quadrate*: aus N_2O -Messungen von MIPAS abgeleitete Werte für NO_y ohne Denitrifizierung. *schwarze Kurve*: vertikal hochauflösendes Modell zur Berechnung der Teilchensedimentation. *gestrichelte Kurve*: Modellszenario ohne Sedimentation.. rechts: Abweichungen ΔNO_y und $\Delta\text{H}_2\text{O}$ nach der vertikalen Umverteilung (nach: Waibel et al., 1999)

Zu diesen Denitrifizierungs-Messungen wurden auch verschiedene Modellrechnungen zur Sedimentation durchgeführt. Die gestrichelte Linie in Abb.3.4 beschreibt das NO_y -Profil eines Modellszenarios, bei dem nur das Absinken der Luft ohne zusätzliche Partikelsedimentation angenommen wurde. Es paßt sehr gut mit den Daten des nicht-denitrifizierten Wirbels zusammen. Die schwarze Linie hingegen zeigt den berechneten Effekt der Denitrifizierung, die aufgrund sedimentierender Eis- und NAT-Partikel eintritt.

Offensichtlich kann diese Modellannahme die beobachtete NO_y -Abnahme in den höheren Schichten und die Anreicherung von NO_y in den darunterliegenden Schichten sehr gut beschreiben.

Die Tatsache, dass nicht zwingend Temperaturen unterhalb des Eisgefrierpunktes vorliegen müssen, sondern unter gegebenen Umständen auch schon feste Partikel vom PSC Typ I a zur Denitrifizierung führen können, hat bedeutende Folgen für den Ozonabbau in der Arktis.

Wie in Kapitel 10.5 erläutert wird, rechnet man aufgrund der zunehmenden Treibhausgase in der Atmosphäre mit einer Abkühlung der Stratosphäre (Oltmans und Hofmann, 1995; Shindell et al., 1998; Forster und Shine, 1999). Abschätzungen ergeben, dass sich die Temperaturen der arktischen Stratosphäre derzeit noch über einem Grenzwert für effektive Denitrifizierung befinden (Waibel et al., 1999). Sollte es aber tatsächlich zu einer Abkühlung der Stratosphäre kommen, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Denitrifizierung zunehmen und dadurch die Regeneration des arktischen stratosphärischen Ozons auf vorindustrielle Werte verzögert wird. Obwohl der Chlorgehalt der Stratosphäre bereits abnimmt, kann eine stratosphärische Temperaturabnahme durch den Treibhauseffekt die Ozonzerstörung weiter fördern. Daran können neben einer verstärkten Denitrifizierung verschiedene Mechanismen beteiligt sein, wie beispielsweise die Erhöhung der Chloraktivierungsraten durch das vermehrte Auftreten von PSCs.

Wenn sich das Klima tatsächlich dahingehend ändern sollte, dass der anthropogene Chlorgehalt sinkt und die stratosphärischen Temperaturen abnehmen, so hat das Auswirkungen auf die Ozonschicht über den Polen. Da der antarktische Polarwirbel mit seinen niedrigen Temperaturen ohnehin in jedem Winter denitrifiziert wird, zeigt hier nur die sinkende Chlorkonzentration eine Wirkung. Die Ozonzerstörung über der Antarktis wäre rückläufig. Im Gegensatz dazu würde die Ozonzerstörung über der Arktis zunächst verstärkt werden, da die abnehmenden stratosphärischen Temperaturen in der Denitrifizierung stratosphärischer Luftschichten resultieren würden. Es ist daher möglich, dass sich die polaren Ozonverluste in beiden Hemisphären einander angleichen (Waibel et al., 1999).

Dass die Denitrifizierung entscheidend für den polaren Ozonverlust in der Arktis ist, zeigt auch die folgende Modellstudie von Waibel et al., 1999. In Abb.3.5 sind die Ergebnisse von Modellberechnungen zum polaren Ozonverlust für verschiedene Szenarien dargestellt. Berücksichtigt werden dabei jeweils Modell-Läufe mit und ohne Denitrifizierung für verschiedene stratosphärische Temperaturentwicklungen. Zunächst wird das Modell mit Messungen der Match-Kampagne 1994/1995 verglichen. „Match“ bezeichnet eine Methode, die die quantitative Analyse der chemischen Ozonabbauraten auf der Grundlage von koordinierten Ozonsondenaufstiegen ermöglicht. Mit Hilfe von

meteorologischen Trajektorienanalysen werden einzelne Luftpakete im Polarwirbel identifiziert, für die im Abstand einiger Tage an mindestens zwei Meßstationen Ozonsondierungen vorliegen. Mit dieser Methode können dynamische Einflüsse ausgeschlossen werden, so dass sich die rein chemische Ozonabbaurate ermitteln läßt.

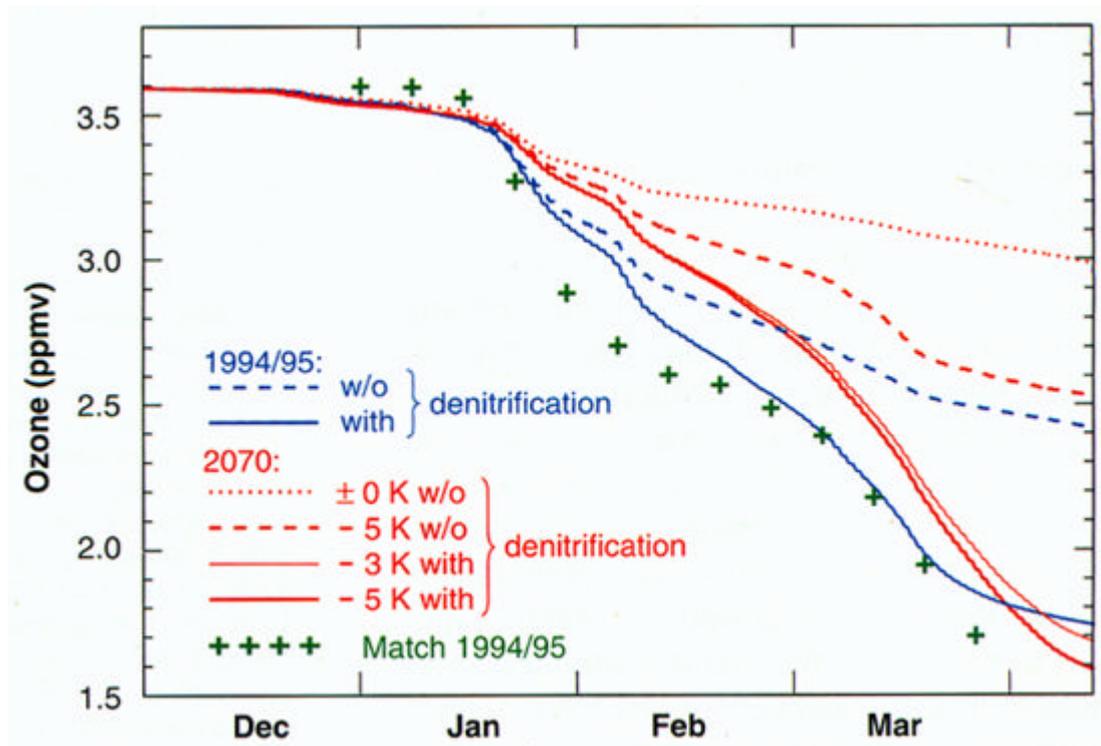


Abb.3.5: Beobachtete arktische Ozonabnahme im Winter 1994/1995 [grün], Modellberechnungen der Ozonabnahme für den Winter 1994/1995 [blau] und für das Jahr 2070 [rot] bei 45%iger Abnahme stratosphärischen Chlors und verschiedenen angenommenen Temperaturtrends (aus Waibel *et al.*, 1999).

Der so gemessene chemische Ozonverlust des Winters 1994/1995 ist mit den grünen Kreuzen in Abb.3.5 markiert. Die dazugehörigen Modellergebnisse zeigen, dass das Modell ohne Berücksichtigung der Denitrifizierung die Ozonabnahme unterschätzt, während es die Messergebnisse gut repräsentiert, wenn Denitrifizierung mit einbezogen wird. Im weiteren wird das Modell in die Zukunft interpoliert. Es werden verschiedene Temperaturtrends für die Stratosphäre angenommen, so dass sich für das Jahr 2070 eine Temperaturabnahme von $\Delta T = 0$ K, $\Delta T = -3$ K bzw. $\Delta T = -5$ K ergibt. Die Abnahme der stratosphärischen Chlorbeladung bis zum Jahr 2070 wird auf 45 % geschätzt. Wie Abb.3.5 zeigt, ist der polare Ozonverlust bei gleichbleibender Temperatur $\Delta T = 0$ K ohne Denitrifizierung nur noch gering, im April werden Werte von 3.0 ppmv erreicht. Ohne Denitrifizierung hätte auch eine Temperaturabnahme von $\Delta T = -5$ K einen Ozonverlust zur Folge, der mit einer Ozonkonzentration von etwa 2.5 ppmv im April geringer wäre als bei bisherigen Messungen. Wenn bei den Modellberechnungen jedoch Denitrifizierung

berücksichtigt wird, zeigen sich dramatische Auswirkungen. Offenbar spielt die Amplitude der Temperaturabnahme ΔT in den Denitrifizierungs-Szenarios keine große Rolle mehr. Sowohl bei einer angenommenen Temperaturabnahme von $\Delta T = -3$ K als auch für $\Delta T = -5$ K sinkt die Ozonkonzentration im April 2070 auf Werte unter 1.7 ppmv. Damit werden sogar die Ozon-Meßwerte des besonders kalten arktischen Winters 1994/1995 (*Naujokat und Pawson, 1996*) erreicht bzw. unterschritten.

Die Größe eines zukünftigen arktischen Ozonlochs wird also entscheidend davon abhängen, in welchem Maß eine Denitrifizierung der polaren Stratosphäre durch Sedimentation von PSC-Partikeln auftritt.

3.5.2 Dehydrierung

Da die PSC-Partikel nicht nur Stickstoff enthalten, sondern zu großen Teilen auch aus Wasser bestehen, führt die Sedimentation der Teilchen nicht nur zu Denitrifizierung, sondern auch zu Dehydrierung, also dem irreversiblen Entfernen von Wasserdampf aus bestimmten Atmosphärenschichten (vgl. Abb. 3.4 rechts). Obwohl auch die NAT-Partikel des PSC Typs I a Wasser enthalten, trägt ihre Sedimentation kaum zur effektiven Dehydrierung bei (*Fahey et al., 1990*). Vielmehr ist das Absinken der großen Eispartikel des PSC Typs II für die Dehydrierung verantwortlich (*Nedoluha et al., 2000*), die entsprechend nur bei Temperaturen unterhalb des Eisgefrierpunktes auftritt. Damit konsistent ist die Tatsache, dass aufgrund der höheren arktischen Temperaturen, die selten unterhalb von T_{EIS} liegen, intensive Dehydrierung in der Arktis nur in seltenen Fällen beobachtet wird, in der Antarktis dagegen regelmäßig. Es kommt sogar vor, dass in der Antarktis Dehydrierung ohne gleichzeitige Denitrifizierung beobachtet wird (*Fahey et al., 1990*), was auf die besondere Rolle der Typ II PSCs hindeutet.

Zunächst seien daher Beobachtungsergebnisse der antarktischen Dehydrierung beschrieben, die sich im südhemisphärischen Winter über einen Zeitraum von etwa 6 Wochen ereignet (*Vömel et al., 1995*). Wie bei der Denitrifizierung führt die Sedimentation großer Partikel dazu, dass in der entsprechenden Schicht H_2O irreversibel entfernt wird. Beobachtungen in der Antarktis zeigten, dass die Eispartikel mit einer Fallgeschwindigkeit von etwa 0.3 km pro Tag absinken (*Vömel et al., 1995*) und daher einen Durchmesser von mindestens 4 μm haben müssen (nach *Kasten, 1968*). Wenn beim Absinken die höheren Temperaturen der unteren Schichten erreicht werden, verdampfen die Eispartikel. In dieser unteren Schicht wird so Wasserdampf angereichert, sie wird "rehydriert". Durch die Abhängigkeit der PSC-Partikelbildung von T_{NAT} und dem Wasserdampfgehalt ist es nun wegen der Anreicherung von Wasserdampf in den unteren Schichten verstärkt möglich, dass sich dort PSCs bilden.

Im Rahmen der Absinkbewegung innerhalb des Polarwirbels wird im Laufe des Winters aus der hohen Stratosphäre Wasserdampf in die unteren Schichten transportiert. Die Absinkrate beträgt dabei monatlich etwa 1.5 km (Vömel *et al.*, 1995). Eine detailliertere Beschreibung dieses Transports und der stratosphärischen Wasserdampfverteilung in den Polargebieten wird in Kapitel 10 gegeben.

Ein H₂O-Vertikalprofil hat dann dementsprechend zwei Maxima: eine wasserdampfreiche Schicht in der Höhe der „Rehydrierung“ durch vorangegangene Sedimentation und eine weitere rehydrierte Schicht durch herabtransportiertes H₂O im Sinne der Wirbeldynamik (Nedoluha *et al.*, 2000).

Obwohl die meteorologischen Bedingungen für die Bildung von PSC Typ II in der Arktis synoptisch kaum gegeben sind, treten sie in der Größenordnung der Mesoskala doch auf. In diesem Zusammenhang wurde in geringem Maße auch in der Arktis Dehydrierung beobachtet (Vömel *et al.*, 1997; Stowasser *et al.*, 1999). Dabei handelt es sich bisher allerdings nur um vereinzelte Episoden.

Denitrifizierung und Dehydrierung haben durch die vertikale Umverteilung von NO_y und H₂O zur Folge, dass im Laufe eines Winters in den unteren, den „renitrifizierten“ und „rehydrierten“ Schichten, die Existenzbedingungen für PSCs begünstigt werden. Bei Auftreten von großen PSC-Partikeln des Typs II oder des Typs I a zu Beginn des Winters ist somit in der späteren Winterperiode die Möglichkeit zur PSC-Bildung in unteren Schichten erhöht. Dieses Absinken der PSC-Bildungshöhe im Laufe des Winters konnte beispielsweise im Winter 1999/2000 über Ny-Ålesund beobachtet werden und wird in Kapitel 6.1 dokumentiert.