

# Ozon-Klima-Wechselwirkungen in Simulationen mit dem Klima-Chemie-Modell EMAC

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
am Fachbereich für Geowissenschaften  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von  
**Stefanie Meul**

April 2013



Gutachter:

Prof. Dr. Ulrike Langematz, Freie Universität Berlin

Prof. Dr. Martin Dameris, DLR Oberpfaffenhofen

Tag der Disputation: 24.06.2013

# Abstract

The evolution of stratospheric ozone ( $O_3$ ) in the future is of major interest for human beings as the intensity of solar UV radiation on the surface is mainly determined by the amount of ozone molecules in the atmospheric column. In the past the increasing emissions of ozone depleting substances (ODSs) have led to a global destruction of stratospheric ozone. While the emissions of ODSs have been successfully regulated in the Montreal Protocol and its amendments, the anthropogenic emissions of greenhouse gases (GHGs) are steadily increasing. For the prediction of future ozone it is essential to understand the different processes controlling the ozone abundance in the stratosphere, e.g. the chemistry and the transport of ozone. As these processes can be modified by changing emissions of ODSs as well as by the increasing concentrations of GHGs in the atmosphere, the impact of climate change on the evolution of ozone will become more important in the future. In the present study the interactions between climate change and ozone in the recent past and the future are investigated by performing and analysing simulations with the state-of-the-art chemistry-climate model EMAC.

By separating the attributions from ODSs and GHGs as well as from chemistry and transport, it is found that in the past the ozone changes are dominated by the chemistry, especially by the changes in ODSs. The GHG increase also affects the catalytic ozone loss cycles due to temperature and compositions changes, but no impact on the heterogeneous chemistry in the polar winter/spring can be found. Ozone changes due to transport are important in the tropics as an increased export of locally produced ozone causes an additional ozone decrease. In the southern polar stratosphere the large chemical ozone loss is partially compensated by an increased import of ozone from the mid-latitudes. At the end of the 21<sup>st</sup> century an accelerated decrease of stratospheric chlorine and bromine concentrations is found due to a reduced release fraction from the source gases along with increasing GHGs. In the upper stratosphere this leads to a positive contribution from the  $ClO_x$  cycle to ozone change in the same magnitude as stratospheric cooling leads to a positive contribution from the Chapman cycle. Furthermore, it is found that the increased emissions of GHGs will not lead to an ozone decrease due to the catalytic  $NO_x$  cycle with respect to the year 2000. The effectiveness of the  $HO_x$  cycle is increased in the lower stratosphere and lower mesosphere, but decreased in-between. The signature of an intensified stratospheric circulation due to increased GHGs can be found in the changes of ozone transport with ozone decrease in the tropics and increase in the northern polar region. These GHG induced processes lead to an earlier return of extratropical ozone to historical values than it is expected by the estimated decline in ODSs due to the restricted emissions. In the tropics the increased transport will avoid the return to previous levels until the end of the 21<sup>st</sup> century.



# Kurzfassung

Die Entwicklung von stratosphärischem Ozon ( $O_3$ ) in der Zukunft ist von großem Interesse für Menschen, da die Intensität der solaren UV-Strahlung am Erdboden hauptsächlich von der Menge der Ozonmoleküle in der Atmosphäre bestimmt wird. In der Vergangenheit führten die zunehmenden Emissionen von Ozon zerstörenden Substanzen (ODSs) zu einem globalem Ozonverlust in der Stratosphäre. Während die Emissionen von ODSs im Montrealer Protokoll erfolgreich reguliert wurden, steigen die anthropogenen Emissionen von Treibhausgasen (GHGs) jedoch stetig an. Die Prozesse, die Ozon in der Stratosphäre kontrollieren, werden nicht nur von veränderten ODS-Konzentrationen modifiziert, sondern auch von der Zunahme der GHG-Konzentrationen und dem damit einhergehenden Klimawandel. Mit der Abnahme der ODS-Konzentrationen in der Zukunft wird folglich der Einfluss des Klimawandels auf die Ozonentwicklung an Bedeutung gewinnen. In der vorliegenden Arbeit werden diese Ozon-Klima-Wechselwirkungen in Vergangenheit und Zukunft anhand von Simulationen mit dem Klima-Chemie-Modell EMAC untersucht.

Durch die Trennung der Anteile von ODS- und GHG-Änderungen wird gezeigt, dass die Ozonänderungen in der Vergangenheit von der Chemie und insbesondere von der ODS-Zunahme dominiert sind. Zudem wird deutlich, dass die GHG-Zunahme ebenfalls einen Einfluss auf die Gasphasenchemie hat, jedoch kann keine Veränderung der polaren heterogenen Ozonchemie im Winter/Frühling identifiziert werden. In den Tropen tragen Ozonänderungen durch den Transport wesentlich zur Ozonänderung bei. Hier führt ein verstärkter Export von lokal produziertem Ozon zu einer Ozonabnahme. In der Südpolarregion wird der enorme chemische Ozonverlust durch einen verstärkten Import aus den mittleren Breiten im Frühjahr teilweise kompensiert. Am Ende des 21. Jahrhunderts wird ein beschleunigter Rückgang der Halogenbelastung in der Stratosphäre gefunden, der durch ein verstärktes, GHG bedingtes Aufsteigen in den Tropen und eine reduzierte Freisetzungsrates aus den Quellgasen verursacht wird. In der oberen Stratosphäre entsteht dadurch eine Abnahme der Effektivität im  $ClO_x$ -Zyklus, die in derselben Größenordnung liegt wie die Abnahme der Effektivität im Chapman-Abbau durch die stratosphärische Abkühlung. Außerdem wird gezeigt, dass die GHG-Zunahme nicht zu einer erhöhten Effektivität des  $NO_x$ -Zyklus im Vergleich zum Jahr 2000 führt. Hingegen wird durch Änderungen im  $HO_x$ -Zyklus in der unteren Stratosphäre und unteren Mesosphäre ein negativer Beitrag zur relativen Ozonänderung gefunden. Die Signatur einer verstärkten stratosphärischen Zirkulation in der Zukunft ist in den Änderungen des Ozontransports enthalten. So bewirkt der Transport eine Ozonabnahme in den Tropen und eine Zunahme in der Nordpolarregion. Die GHG bedingten Änderungen in den chemischen und dynamischen Prozessen führt in den Extratropen zu einer beschleunigten Rückkehr von Ozon zu historischen Werten. In den Tropen verhindert der Transport eine Rückkehr bis zum Ende des 21. Jahrhunderts.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Die Stratosphäre: Grundlagen der Atmosphärenphysik und -chemie</b>	<b>5</b>
2.1	Aufbau der Atmosphäre . . . . .	5
2.2	Chemie der Stratosphäre . . . . .	6
2.2.1	Grundlagen und Definitionen . . . . .	7
2.2.2	Strahlungsabsorption von Molekülen und Treibhauseffekt . . . . .	12
2.2.3	Der Chapman-Zyklus . . . . .	15
2.2.4	Ozonproduktion durch Methanoxidation . . . . .	18
2.2.5	Katalytischer Ozonabbau . . . . .	18
2.2.6	Gekoppelte Zyklen . . . . .	26
2.2.7	Polare Ozonchemie und das Ozonloch . . . . .	27
2.2.8	Polare Stratosphärenwolken . . . . .	28
2.2.9	Heterogene Ozonchemie an PSCs . . . . .	30
2.3	Die Dynamik der Stratosphäre . . . . .	31
2.3.1	Die mittlere Meridionalzirkulation in der Stratosphäre . . . . .	32
2.3.2	Transport von Spurengasen . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>37</b>
<b>4</b>	<b>Das Klima-Chemie-Modell EMAC</b>	<b>45</b>
4.1	Spurengase in EMAC . . . . .	46
4.2	Das Chemie-Modul MECCA . . . . .	47
4.3	Modell-Setup . . . . .	47
4.4	Modell-Entwicklung: O3ORIG . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Modellexperimente</b>	<b>55</b>
5.1	Randbedingungen und Datensätze . . . . .	56
5.1.1	Treibhausgase . . . . .	56
5.1.2	Ozon zerstörende Substanzen . . . . .	57
5.1.3	Meeresoberflächentemperaturen und Meereis . . . . .	58
5.1.4	Hintergrund- und Vulkan-Aerosole . . . . .	60
5.1.5	Solare Variabilität . . . . .	60
5.1.6	Ozon- und Aerosolvorläufersubstanzen . . . . .	60
5.2	Transiente Modellsimulationen . . . . .	61
5.2.1	REF1 . . . . .	62
5.2.2	SCN2d . . . . .	62
5.2.3	NCC - Non Climate Change . . . . .	62
5.2.4	REF1 mit VSLs . . . . .	63
5.3	Zeitscheibensimulationen . . . . .	63

5.3.1	Referenzsimulationen . . . . .	64
5.3.2	Sensitivitätsstudien . . . . .	65
5.3.3	Übersicht: Treibhausgase in den Zeitscheibenexperimenten . . . .	66
<b>6</b>	<b>Methoden</b>	<b>69</b>
6.1	Ozontransport . . . . .	69
6.2	Beiträge zu Langzeit-Ozonänderungen . . . . .	70
6.3	Stratosphärische Ozon-Budgets . . . . .	71
6.4	Vergleichbarkeit von relativen Änderungen in Vergangenheit und Zukunft	74
<b>7</b>	<b>Die Modellatmosphäre unter heutigen Bedingungen</b>	<b>77</b>
7.1	Temperatur . . . . .	79
7.2	Zonalwind und Geopotential . . . . .	82
7.3	Spurengase . . . . .	88
7.3.1	Ozon . . . . .	88
7.3.2	Treibhausgase . . . . .	103
7.3.3	Chlor und Brom . . . . .	106
7.3.4	Radikale . . . . .	113
7.4	Transportprozesse in der Stratosphäre . . . . .	115
7.4.1	Massentransport . . . . .	115
7.4.2	Residuale Vertikalbewegungen . . . . .	118
7.4.3	Ozontransport mit der O3ORIG-Diagnostik . . . . .	120
7.5	Zusammenfassung . . . . .	132
<b>8</b>	<b>Veränderungen zwischen 1960 und 2100 in transienten Modellsimulationen</b>	<b>135</b>
8.1	Temperatur . . . . .	135
8.2	Chlor und Brom . . . . .	136
8.3	Totalozon . . . . .	138
<b>9</b>	<b>Ozon-Klima-Wechselwirkungen in der rezenten Vergangenheit</b>	<b>145</b>
9.1	Ozon- und Temperaturänderungen zwischen 1960 und 2000 . . . . .	147
9.2	Beiträge von Transport und Chemie zur Ozonänderung . . . . .	155
9.3	Änderungen in Produktions- und Abbauprozessen sowie deren Ursachen	159
9.3.1	Änderungen in der Produktion und dem Abbau von Ozon . . . .	160
9.3.2	Ursachen für die Änderungen im Ozonabbau . . . . .	170
9.4	Änderungen im Ozontransport . . . . .	183
9.5	Zusammenfassung . . . . .	190
<b>10</b>	<b>Ozon-Klima-Wechselwirkungen in der Zukunft</b>	<b>193</b>
10.1	Ozon- und Temperaturänderungen zwischen 2000 und 2095 . . . . .	194
10.2	Beiträge von Transport und Chemie zur Ozonänderung . . . . .	203
10.3	Änderungen in Produktions- und Abbauprozessen und deren Ursachen .	208
10.3.1	Änderungen in der Produktion und dem Abbau von Ozon . . . .	209
10.3.2	Ursachen für die Änderungen im Ozonabbau . . . . .	224
10.4	Änderungen im Ozontransport . . . . .	239
10.5	Zusammenfassung . . . . .	252

---

<b>11 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>255</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>A Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xv</b>
<b>B Chemische Formeln und Nomenklatur</b>	<b>xvii</b>
<b>C Reaktionsgleichungen und Ratenkoeffizienten</b>	<b>xix</b>
<b>D Prod und Loss</b>	<b>xxiii</b>



# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

Durch menschliche Aktivitäten wird die natürliche Zusammensetzung der Erdatmosphäre seit dem 19. Jahrhundert wesentlich beeinflusst. Als Folge des technischen Fortschritts stieg die Emission von Treibhausgasen stark an. Der Effekt, der durch Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) für das erdbodennahe Klima entsteht, ist seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannt. Im Jahr 1896 zeigte der schwedische Wissenschaftler Svante Arrhenius erstmals, dass die anthropogene Emission von  $\text{CO}_2$  eine substanzielle Erwärmung der Erdoberfläche zur Folge haben kann (Maslin, 2004). Lange Zeit war jedoch die Auffassung verbreitet, dass die  $\text{CO}_2$ -Menge, die vom Menschen in die Atmosphäre emittiert wird, gering ist im Vergleich zu der  $\text{CO}_2$ -Menge, die von den Ozeanen aufgenommen werden kann, und so kein wesentlicher Effekt auf die Temperatur zu erwarten ist.

Etwa 60 Jahre später war es dann möglich, die  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen in der Atmosphäre direkt zu messen. Ab 1958 entstanden die sogenannten Keeling- $\text{CO}_2$ -Kurven (nach Charles Keeling, Keeling, 1960) für die Antarktis und Mauna Loa, die einen kontinuierlichen Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre zeigten und so das Argument der kompensierenden Ozeansenke widerlegten.

Allerdings dauerte es bis in die 1980er Jahre hinein, bis die Theorie der globalen Erwärmung akzeptiert wurde, da in Beobachtungen der global gemittelten Temperatur erst seit Anfang der 1980er Jahre ein positiver Trend zu erkennen war (z.B. Gribbin, 1990; Maslin, 2004). Durch die starke Zunahme der Ballonmessungen zu dieser Zeit und dem Beginn der Satellitenbeobachtungen konnte nicht nur eine Erwärmung der Troposphäre nachgewiesen werden. Gleichzeitig wurde eine starke Abkühlung in der Stratosphäre beobachtet (Seidel et al., 2011).

Im letzten Jahrhundert wurde auch die Herstellung von Kühlmitteln und Treibgasen immer bedeutender. Die hierfür künstlich hergestellten Substanzen (halogenierte Kohlenstoffe) zeichneten sich durch eine geringe Wasserlöslichkeit und somit durch eine hohe chemische Lebensdauer aus (Jakobi, 1988). Erst in den 1970er Jahren wurde erkannt, dass diese Substanzen in der Stratosphäre durch die hochenergetische solare Strahlung abgebaut werden können (Molina und Rowland, 1974). Durch die Aufspaltung dieser chemischen Verbindungen erhöht sich die Konzentration von Chlor und Brom in der Stratosphäre, was zu einem verstärkten katalytischen Abbau von Ozon führt (z.B. Crutzen, 1974) und somit einen Teil der stratosphärischen Abkühlung erklärt. In den 1980er Jahren wurde dann durch Beobachtungen entdeckt, dass über der Antarktis im Frühjahr ein drastischer Rückgang des stratosphärischen Ozons auftrat und dieser von Jahr zu Jahr stärker wurde (Farman et al., 1985; Solomon et al., 1986). Dieser

enorme Ozonverlust in der unteren antarktischen Stratosphäre, der allgemein als *Ozonloch* bezeichnet wird, wurde mit der erhöhten Chlormenge aufgrund der ansteigenden Emissionen von halogenierten Kohlenstoffen in Verbindung gebracht.

Diese Entdeckung verdeutlichte den starken Einfluss der menschlichen Aktivität auf Ozon in der Stratosphäre. Die Existenz von Ozon ist für den Menschen von besonderem Interesse, da die Ozonmoleküle, die ein natürlicher Bestandteil der Erdatmosphäre sind, die gesundheitsschädliche hochenergetische Strahlung der Sonne weitestgehend absorbieren und so Leben auf der Erde möglich wird. Ozon kommt in allen Höhenbereichen bis etwa 100 km vor, in der Stratosphäre in ca. 25 km Höhe befindet sich jedoch das Maximum der Ozonkonzentration: die *Ozonschicht*. Verändert sich die Menge an Ozon in der Atmosphärensäule, so hat dies einen Einfluss auf die Intensität der kurzwelligen Solarstrahlung, die den Erdboden erreicht und dort von Pflanzen, Tieren und Menschen absorbiert wird.

Die Verteilung von Ozon in der Atmosphäre ist sowohl von der Chemie als auch von Transportprozessen bestimmt. Durch die Absorption der energiereichen Solarstrahlung und den daraus resultierenden Heizraten bestimmt die Verteilung von Ozon maßgeblich die Temperatur in der Stratosphäre und beeinflusst die stratosphärische Zirkulation.

Das Verständnis der photochemischen und dynamischen Prozesse sowie der Strahlungsprozesse in der Atmosphäre, die die Verteilung von Ozon kontrollieren, war in den 1980er Jahren bereits sehr gut. Neben dem Effekt, der durch die Veränderung der chemischen Zusammensetzung durch erhöhte Emissionen von halogenierten Kohlenstoffen auf Ozon in der oberen Stratosphäre entsteht, war auch ein Einfluss der stratosphärischen Temperaturabnahme als Folge der CO<sub>2</sub>-Zunahme auf Ozon bekannt. Temperaturbedingte photochemische Veränderungen führen so zu einer Ozonzunahme insbesondere in der oberen Stratosphäre (z.B. Groves und Tuck, 1980).

Als im Jahr 1985 das Ozonloch entdeckt wurde, wurde jedoch klar, dass die bis dahin bekannten Prozesse allein nicht ausreichen, einen derart starken Ozonverlust zu erklären. Man erkannte, dass die Temperatur in der Polarnacht eine Schlüsselrolle für den starken Ozonabbau spielt, da bei extrem niedrigen Temperaturen die Bildung von Wolken in der Stratosphäre möglich ist. An der Oberfläche der Wolkenteilchen können dann chemische Prozesse ablaufen, die einen deutlich effektiveren Ozonabbau zur Folge haben als dieser in der reinen Gasphasenchemie möglich ist (Solomon et al., 1986). Die Abkühlung der Stratosphäre, die sowohl durch die Treibhausgase als auch durch den Ozonverlust verursacht ist, kann folglich auch zu einer Ozonabnahme führen.

Diese Erkenntnisse zeigten, dass nicht nur Ozon durch die veränderten Heizraten einen Einfluss auf das Klima, die Temperaturstruktur und Schichtung der Stratosphäre hat, sondern dass umgekehrt auch die Ozonentwicklung von einem treibhausgasinduzierten Wandel des stratosphärischen Klimas betroffen sein kann.

Für die Zukunft wird aufgrund der Reglementierung im Montrealer Protokolls von 1987 eine Abnahme der Halogenbelastung (z.B. Newman et al., 2007) und somit eine Ozonzunahme prognostiziert. Die Emission der Treibhausgase wird hingegen im 21. Jahrhundert immer stärker ansteigen, was in bestimmten Breiten- und Höhenbereichen ebenfalls zu einer Ozonzunahme führen kann. Diese entgegengesetzte Entwicklung führt dazu, dass mit der Abnahme der stratosphärischen Halogenbelastung die Treibhausgase eine immer wichtigere Rolle für die Ozonentwicklung spielen werden (z.B. WMO, 2007; 2011). Daher ist nicht zu erwarten, dass die zukünftigen Prozesse eine einfache Umkehr der Prozesse der Vergangenheit sein werden.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, durch welchen Einfluss die zukünftige Ozonentwicklung in welchen Atmosphärenbereichen bestimmt wird. Um die Ozonentwicklung in der Zukunft vorhersagen zu können und den Erfolg des Montrealer Protokolls zu bestätigen, ist es daher essentiell, die Wechselwirkungen zwischen Ozon und dem Klimawandel zu verstehen und in den Zukunftsprojektionen entsprechend zu berücksichtigen. Dies ist heutzutage in Klima-Chemie-Modellen möglich, in denen Ozon interaktiv berechnet wird.

Das Ziel dieser Arbeit ist, die Wechselwirkungen zwischen Änderungen im Ozon und im Klima der Stratosphäre in idealisierten Simulationen mit dem Klima-Chemie-Modell (englisch: Chemistry-Climate Model; CCM) EMAC in der Vergangenheit und der Zukunft zu untersuchen und die Prozesse zu detektieren, durch die eine gegenseitige Beeinflussung in den verschiedenen Perioden erfolgt. Die Verwendung eines dreidimensionalen Klima-Chemie-Modells ermöglicht eine detaillierte Untersuchung dieser Wechselwirkungen, da die Kopplungen zwischen der Chemie, der Dynamik und der Strahlung in der Stratosphäre enthalten ist. Durch den umfangreichen Satz an Simulationen, der für diese Studie angefertigt wurde, besteht eine gute Datengrundlage, um die Effekte von Treibhausgasen und Ozon zerstörenden Substanzen in der Vergangenheit und der Zukunft zu separieren. Für die Zukunftsperiode kann der Einfluss der Treibhausgase in einen direkten und einen indirekten Effekt aufgespalten werden, so dass treibhausgasbedingte Veränderungen der Dynamik von den treibhausgasbedingten Veränderungen der Chemie getrennt betrachtet werden können. Die Vergangenheitsperiode zwischen 1960 und 2000 und die Zukunftsperiode von 2000 bis zum Jahr 2100 sind deshalb beide für diese Studie von Interesse, da so der Einfluss der Treibhausgase auf Ozon für unterschiedliche atmosphärische Randbedingungen untersucht werden kann.

Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Beantwortung folgender Fragen:

1. Welchen Effekt hat die treibhausgasbedingte Abkühlung auf die Ozonchemie? Wie verändert sich die Bedeutung der einzelnen katalytischen Zyklen?
2. Welchen Effekt hat die Zunahme von Methan und Lachgas, die stratosphärische Quellgase für reaktives Stickoxid und Wasserstoffoxid sind, auf Ozon?
3. Welchen Effekt hat die Veränderung der Halogenbelastung auf die Bedeutung der einzelnen katalytischen Zyklen?
4. Welchen Effekt hat eine modifizierte Dynamik auf die Ozonchemie in der Zukunft?
5. Welchen Effekt hat ein veränderter Ozontransport auf die Ozonverteilung?
6. Wann erreicht Ozon Werte von vor 1980? Werden diese Werte bis zum Ende des 21. Jahrhunderts überschritten?

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

Zunächst werden die Grundlagen der stratosphärischen Dynamik und Ozonchemie erläutert (Kapitel 2). Anschließend wird der Stand der Forschung auf dem Gebiet der Ozon-Klima-Wechselwirkungen in Beobachtungen und Modellen zusammengefasst (Kapitel 3). In den Kapiteln 4 und 5 wird das Modell EMAC und die verwendete Konfiguration sowie die für diese Arbeit angefertigten Simulationen detailliert beschrieben. Danach folgt eine Zusammenstellung der Methoden, die für die Analysen in dieser Arbeit relevant sind (Kapitel 6). Der atmosphärische Zustand der Referenzsimulation

wird in Kapitel 7 dargestellt und wenn möglich durch den Vergleich mit Beobachtungen validiert. Die vergangene und zukünftige Entwicklung von Ozon wird zunächst in transienten Simulationen von 1960 bis 2100 untersucht (Kapitel 8). Dies ermöglicht die Einordnung der Ozonänderungen, die in den Zeitscheibensimulationen gefunden werden, in den zeitlichen Kontext. In den Kapiteln 9 und 10 folgen dann die Ergebnisse für die Vergangenheitsperiode und die Zukunft. Abschließend wird eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und ein Ausblick gegeben (Kapitel 11). Im Anhang ist neben einem Abkürzungsverzeichnis auch eine Liste der Nomenklatur für die in dieser Arbeit vorkommenden chemischen Substanzen zu finden.

## Kapitel 2

# Die Stratosphäre: Grundlagen der Atmosphärenphysik und -chemie

Der Name *Stratosphäre* kommt von dem griechischen Wort *strato* = geschichtet und beschreibt die stabile Schichtung in der Stratosphäre. Die Stratosphäre ist Teil der *Homosphäre*, die durch eine gleichmäßige (= homogene) Durchmischung der Hauptbestandteile aufgrund turbulenter Prozesse gekennzeichnet ist und vom Erdboden bis in etwa 80 km Höhe reicht. Oberhalb von 100 km ist keine Homogenität mehr gegeben, stattdessen wird die vertikale Verteilung der atmosphärischen Gase durch das Molekulargewicht bestimmt (*Heterosphäre*). Die Hauptbestandteile der Homosphäre sind Stickstoff ( $N_2$ ) mit 78 Volumenprozent, Sauerstoff ( $O_2$ ) mit 20,9 Volumenprozent und Argon mit 0,9 Volumenprozent. Der Rest setzt sich aus Spurengasen zusammen, wie z.B. Wasserdampf ( $H_2O$ ), Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) oder Ozon ( $O_3$ ). Die Luftdichte in der Homosphäre nimmt aufgrund der Gravitation exponentiell mit der Höhe ab.

In der Stratosphäre befinden sich etwa 90 % des atmosphärischen Ozons. Ozon ist ein natürlich vorkommendes Molekül aus drei Sauerstoffatomen, welches UV-Strahlung absorbiert und in Wärme umwandelt. Durch die *Ozonschicht* in der unteren Stratosphäre, dem Bereich mit den maximalen Ozonkonzentrationen, wird das Leben auf der Erde vor der gefährlichen UV-Strahlung der Sonne geschützt. Wie die Stratosphäre innerhalb der Homosphäre eingeordnet ist, wird im nachfolgenden Abschnitt erläutert.

### 2.1 Aufbau der Atmosphäre

Der vertikale Temperaturverlauf ist ausschlaggebend für die Unterteilung der Homosphäre in verschiedene Bereiche (Abb. 2.1). Die *Troposphäre* (vom griechischen *tropé* = Wendung, Kehre) stellt die unterste Schicht dar und reicht vom Erdboden bis zur *Tropopause*. Die Troposphäre ist gekennzeichnet durch einen negativen vertikalen Temperaturgradienten und schnelles vertikales Mischen. Der Grund hierfür ist, dass sich die Erdoberfläche durch die solare Einstrahlung erwärmt und entsprechend ihrer Temperatur langwellige Strahlung emittiert. Erdboden nahe Luftschichten werden dadurch stärker erwärmt, so dass eine instabile Schichtung entsteht und Luftmassen aufsteigen. Aufsteigende Luftmassen kühlen sich adiabatisch ab, wobei die Stärke

der Abkühlung vom Wassergehalt des Luftpakets abhängt (feucht: 6,5 K/km; trocken: 10 K/km). Die Tropopause ist nach der Konvention der WMO (World Meteorological Organisation) von 1957 definiert als die niedrigste Schicht, ab der der Temperaturgradient größer ist als  $-2 \text{ K/km}$  und zusätzlich der mittlere Temperaturgradient zwischen dieser Schicht und den nächsten zwei Kilometern größer als  $-2 \text{ K/km}$  bleibt. Diese Definition legt nahe, dass die Tropopause gewöhnlich keine klar definierte Schicht, sondern eher ein Übergangsbereich ist. In den Tropen befindet sich die Tropopause bei ca. 18 km, während sie zu den mittleren Breiten hin abfällt und in den polaren Breiten bei ca. 6-8 km liegt. In der Troposphäre befinden sich etwa 80% der gesamten Atmosphärenmasse. Die Tropopause trennt die Troposphäre von der darüber liegenden

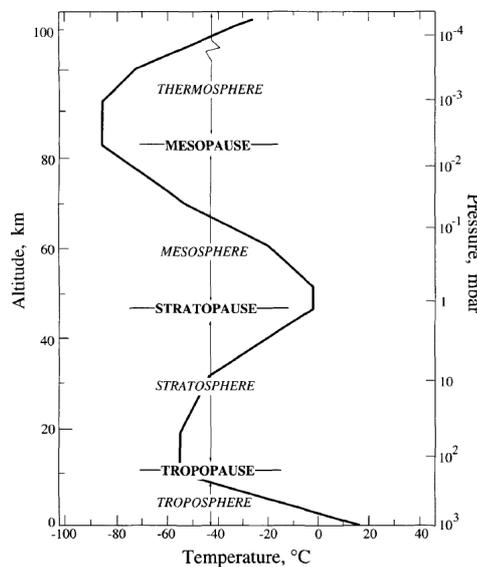


Abbildung 2.1: Schichten der Atmosphäre (Seinfeld und Pandis, 2006).

Stratosphäre. Aufgrund der Absorption von solarer kurzwelliger Strahlung durch Ozon und den damit einhergehenden Heizraten herrscht in der Stratosphäre im Mittel ein positiver vertikaler Temperaturgradient vor. Konvektive Vertikalbewegungen sind daher unterdrückt oder langsam. Die Stratosphäre ist nach oben durch die *Stratopause* begrenzt, die sich in einer Höhe von ca. 50 km befindet. Über der Stratosphäre liegt die *Mesosphäre*, in der die Temperatur mit der Höhe abnimmt. Die Mesopause in ca. 80-100 km stellt die kälteste Region der gesamten Erdatmosphäre dar.

Die vertikale und globale Verteilung von Ozon bestimmt maßgeblich die Temperatur in der Stratosphäre und hat somit auch Auswirkungen auf die Zirkulation in der Stratosphäre. Welche chemischen Prozesse und Strahlungseinflüsse die Verteilung von Ozon kontrollieren, wird im nächsten Abschnitt erläutert.

## 2.2 Chemie der Stratosphäre

Zunächst wird auf Grundlagen eingegangen, die für das Verständnis der stratosphärischen Chemie relevant sind.

## 2.2.1 Grundlagen und Definitionen

### Einheiten

Atmosphärische Spurengase werden u.a. in Konzentrationen oder Mischungsverhältnissen angegeben. Die Einheit von Konzentrationen ist Moleküle pro  $\text{cm}^3$ . Mischungsverhältnisse werden hingegen in Mol pro Mol angegeben. Konzentrationen sind durch den Bezug auf ein festes Volumen abhängig von der Luftdichte und damit von der Höhe und der Temperatur. Bei Mischungsverhältnissen ist die Referenzgröße die Anzahl der Moleküle in einem Mol Luft, die unabhängig von der Luftdichte ist.

Ist der Gehalt einer Substanz in der gesamten Atmosphärensäule von Interesse, dann wird die Konzentration über die Säule integriert. Die Einheit beträgt dann Moleküle pro  $\text{cm}^2$ . Eine Berechnung der Säule ist beispielsweise bei Ozon üblich. Hier wird aus historischen Gründen die Einheit *Dobson-Unit* oder kurz DU verwendet. Die Einheit beschreibt die Höhe der Schicht, die sich ergäbe, wenn alle Ozonmoleküle aus der gesamten atmosphärischen Säule auf Standardbedingungen (d.h. Temperatur=273,15 K und Druck=1013,25 hPa) gebracht würden. Dabei ist 1 DU definiert als eine Schichthöhe von 0,001 cm. Die Anzahl der Ozonmoleküle, die sich in einer 1 mm dicken Schicht befinden, kann mithilfe der Loschmidt-Konstante  $L$  berechnet werden.  $L$  gibt die Anzahl von Molekülen in einem Kubikzentimeter Luft unter Standardbedingungen an und ist definiert als  $2,69 \cdot 10^{19}$  Moleküle pro  $\text{cm}^3$ . Für eine 1 mm dicke Schicht folgt daraus, dass sie aus  $2,69 \cdot 10^{16}$  Molekülen pro  $\text{cm}^2$  besteht. Die Angabe von 300 DU bedeutet letztlich, dass sich in der gesamten atmosphärischen Säule  $8,07 \cdot 10^{18}$  Ozonmoleküle befinden und diese unter Standardbedingungen eine 3 mm dicke Schicht ergeben.

### Radikale, Reservoirgase und elektronische Zustände

Atome bestehen aus einem positiv geladenen Kern und Elektronen, die sich in verschiedenen Orbitalen um den Kern herum bewegen. Da Atome die Konfiguration mit der geringsten Energie einnehmen, sind die Elektronen über so viele Orbitale der gleichen Energie verteilt wie möglich (Brasseur und Solomon, 2005). Dies führt zu einer unterschiedlichen Anzahl der Elektronen, die sich auf den äußersten Schalen gleicher Energie (Valenzschalen) befinden. Atome mit einem oder mehreren ungepaarten Valenzelektronen sind reaktiver als Atome mit einer geraden Anzahl von Elektronen auf den Außenschalen. Bei vollständig gefüllten Außenschalen sind die Atome chemisch sehr stabil. Man spricht dann von *Edelgasen*. Zu der Gruppe der *Halogene* gehören u.a. Chlor, Brom und Fluor. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass ihnen nur ein Elektron zum Erreichen der Edelgas-Konfiguration fehlt, weshalb sie sehr reaktiv sind.

Moleküle oder Atome, die eine ungerade Anzahl an Valenzelektronen besitzen, werden auch als *Radikale* bezeichnet. Wichtige Radikale in der Atmosphärenchemie sind z.B. das Sauerstoffatom (O), das Hydroxyl-Radikal (OH), Wasserstoffdioxid ( $\text{HO}_2$ ), das Chloratom (Cl) und Chlormonoxid (ClO).

Substanzen, in denen Radikale gebunden und damit chemisch inaktiv sind, werden *Reservoirgase* genannt. Die Bildung von Reservoirgasen bewirkt eine Unterbrechung von katalytischen Ozonabbauzyklen und ist daher ein wichtiger Teil in der stratosphärischen Ozonchemie. Reservoirgase zeichnen sich durch eine relativ lange (chemische) Lebenszeit aus und können daher von Transportprozessen beeinflusst sein. Die gebundenen Radikale können aus den Reservoirgasen durch chemische Reaktionen oder Photolyse

wieder frei gesetzt werden.

Die Temperatur in einem Luftvolumen ist bestimmt durch die mittlere Energie der enthaltenen Moleküle und Atome. Neben der Translationsenergie können Moleküle auch Schwingungs- und Rotationsenergie besitzen. Weitere Formen der Energie sind die Bindungsenergie in einem Molekül und die Energie im Zusammenhang mit der Elektronenkonfiguration des Atoms/Moleküls.

Kommt es zu Übergängen zwischen verschiedenen Energiezuständen, emittiert das Atom oder Molekül Strahlung entsprechend der Energiedifferenz. Die Energiedifferenz zwischen verschiedenen elektronischen Konfigurationen ist sehr groß, so dass im Allgemeinen nur hochenergetische Strahlung im ultra-violetten und sichtbaren Spektralbereich zu einer Veränderung des elektronischen Zustandes führen kann (Brasseur und Solomon, 2005). Die Energieunterschiede, die bei Vibrations- oder Rotationsübergängen auftreten, sind viel geringer. Daher ist Strahlung im infraroten Spektralbereich ausreichend, um Vibrations- oder Rotationsübergänge hervorzurufen (Brasseur und Solomon, 2005). Ebenso emittieren Moleküle infrarote Strahlung, wenn durch Stöße mit anderen Molekülen die Translations-, Rotations- oder Vibrationsenergie verändert wird. Wenn die absorbierte Energie gleich der emittierten ist, dann befindet sich ein Luftvolumen im Gleichgewicht und es stellt sich eine bestimmte Gleichgewichtstemperatur ein. Sobald sich die absorbierte Energie erhöht oder reduziert, wird sich die Temperatur solange ändern, bis die emittierte Energie wieder der absorbierten entspricht.

Der elektronische Zustand von Molekülen und Atomen ist auch relevant für chemische Prozesse in der Atmosphäre. Durch Photolyse oder chemische Reaktionen können Substanzen von ihrem elektronischen Grundzustand in einen angeregten Zustand versetzt werden, wodurch sich die Reaktionseigenschaften erheblich verändern können. Ein wichtiges Beispiel aus der atmosphärischen Chemie hierfür ist das Sauerstoffatom O. Ein Sauerstoffatom im Grundzustand wird mit  $O(^3P)$  bezeichnet, während  $O(^1D)$  für den angeregten Zustand steht. In Klammern ist jeweils der Spin angegeben, der durch die Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Orbitale entsteht, zusammen mit dem Symbol für das äußerste belegte Orbital (P bzw. D) (Brasseur und Solomon, 2005). Durch die Absorption von hochenergetischen Photonen wird ein Elektron in ein äußeres Orbital versetzt. Dadurch ist das Sauerstoffatom höchst reaktiv und kann sogar mit einem stabilen Wassermolekül reagieren. Im Gegensatz dazu ist die Reaktion zwischen  $O(^3P)$  und  $H_2O$  endotherm und sehr langsam (siehe Abschnitt 2.2.1). Das angeregte Sauerstoffatom ist sehr kurzlebig. Durch Stöße mit Stickstoff- oder Sauerstoffmolekülen wird es wieder in den Grundzustand versetzt.

### Reaktionskinetik

Es gibt 3 verschiedene Arten von Reaktionen (Seinfeld und Pandis, 2006):

- Reaktion 1. Ordnung oder unimolekulare Reaktion:  $A \rightarrow B + C$
- Reaktion 2. Ordnung oder bimolekulare Reaktion:  $A + B \rightarrow C + D$
- Reaktion 3. Ordnung oder termolekulare Reaktion:  $A + B + M \rightarrow AB + M$

In der Atmosphäre stellen Photolysereaktionen die wichtigsten unimolekularen Reaktionen dar:  $A + h\nu \rightarrow B + C$ . Die Rate von unimolekularen Reaktionen ist definiert

als

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{uni}[A]. \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $[A]$  die Konzentration der Spezies A in der Einheit Moleküle pro  $\text{cm}^3$  und  $k_{uni}$  der Ratenkoeffizient für die unimolekulare Reaktion in der Einheit  $\text{s}^{-1}$ , so dass sich für die Rate  $\frac{d[A]}{dt}$  die Einheit Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  ergibt. Bei Photolysereaktionen wird der Ratenkoeffizient gewöhnlich mit  $j$  ausgedrückt. Die Aufspaltung eines Moleküls durch Photolyse erfolgt nur dann, wenn die zugeführte (absorbierte) Energie gleich oder größer der Bindungsenergie zwischen den Atomen ist. Je nach Molekülstruktur sind daher verschiedene Wellenlängen für die Photolyse notwendig.

Die Rate von bimolekularen Reaktionen ist

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{bi}[A][B]. \quad (2.2)$$

Der Ratenkoeffizient einer bimolekularen Reaktion  $k_{bi}$  hat die Einheit  $\text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Die Wahrscheinlichkeit, dass die zwei Moleküle A und B kollidieren hängt von ihrer Geschwindigkeit und dem Reaktionsquerschnitt ab. Die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle folgt der Maxwell-Verteilung und ist temperaturabhängig. Der effektive Querschnitt ergibt sich aus den Radien der Moleküle. Damit bei einer Kollision auch eine Reaktion stattfinden kann, muss eine Energiebarriere  $E$  überwunden werden. Diese entsteht, wenn beim Annähern der Moleküle die potentielle Energie im System zunimmt, weil Valenzelektronen aus der ursprünglichen Position entfernt und neu angeordnet werden. Es können daher nur Kollisionen, bei denen ausreichend kinetische Energie verfügbar ist, zu einer Reaktion führen.

Reaktionskoeffizienten werden gewöhnlich in der *Arrhenius Form* angegeben:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (2.3)$$

Hier ist A der Faktor, der die Kollisionsfrequenz bei einer bestimmten Temperatur für die beteiligten Moleküle beinhaltet. Dieser Faktor wird experimentell für jede Reaktion bestimmt. Die zweite Komponente  $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$  gibt den Anteil der Kollisionen an, die ausreichend Energie haben um die Energiebarriere E zu überwinden und ist abhängig von der Umgebungstemperatur.

Eine Reaktion wird als *exotherm* bezeichnet, wenn dabei Energie frei wird ( $E > 0$ ), also die potentielle Energie der Produkte kleiner als die der Edukte ist. Dies ist gleichbedeutend mit einer negativen Reaktions-Enthalpie. Für *endotherme* Reaktionen ( $E < 0$ ) muss eine deutlich höhere Aktivierungsenergie aufgebracht werden, da die potentielle Energie der Produkte höher ist als die der Edukte. In der Atmosphäre sind endotherme Reaktionen daher sehr langsam.

Die Energiebarriere bei Reaktionen zwischen Radikalen und Molekülen ist gering, da hier oft nur einzelne Atome ausgetauscht werden. Bei Reaktionen, an denen zwei Moleküle beteiligt sind, wird hingegen eine große Anzahl von Elektronen umgeordnet, sodass eine relativ hohe Energiebarriere entsteht. Aus diesem Grund sind Reaktionen, bei denen Radikale involviert sind, schneller und daher besonders wichtig für die atmosphärische Chemie.

Die Gleichung für die Rate einer termolekularen Reaktion ist komplizierter. Die Wahrscheinlichkeit eines gleichzeitigen Zusammenstoßes von drei Molekülen (A, B, M) in

der Atmosphäre ist sehr gering. Eine termolekulare Reaktion läuft daher so ab, dass zunächst A und B reagieren und ein angeregtes Zwischenprodukt ( $AB^*$ ) bilden. Bei einer anschließenden Kollision mit einem Molekül der Umgebung M ( $N_2$ ,  $O_2$ ) wird die überschüssige Energie von  $AB^*$  an M abgegeben und das endgültige Produkt AB entsteht. Termolekulare Reaktionen haben oft eine negative Temperaturabhängigkeit, d.h. ihre Rate nimmt zu, wenn die Temperatur abnimmt. Je höher nämlich die Temperatur ist, desto größer ist auch die kinetische Energie, die A und B bei einer Kollision haben. Das Zwischenprodukt  $AB^*$  besitzt dann eine größere Vibrationsenergie, was die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass  $AB^*$  wieder in die ursprünglichen Reaktanten A und B zerfällt, bevor es durch eine Kollision mit M in ein stabiles Molekül AB übergeht. Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion  $O_2+O+M \rightarrow O_3+M$ .

### Chemische Familien

Um den Satz an chemischen Reaktionen und damit den Rechenaufwand zu reduzieren, wird in der Atmosphärenchemie das Konzept der *chemischen Familien* verwendet. Wichtige Arbeiten zur Berechnung der chemischen Budgets in der Stratosphäre basierend auf dem Familien-Konzept wurden z.B. von Johnston und Podolske (1978) und Crutzen und Schmailzl (1983) angefertigt.

Die Voraussetzung für die Definition einer chemischen Familie ist, dass die Zeitskala, auf der die Mitglieder der Familie ineinander umgewandelt werden, kürzer ist als die Zeitskala, auf der Reaktionen ablaufen, die die Konzentration der Familie verändern. Die Mitglieder einer Familie befinden sich demnach in einem *Pseudo-Gleichgewicht* (Seinfeld und Pandis, 2006). Das Konzept der chemischen Familie beinhaltet nun, dass nur noch solche Reaktionen für die Berechnung der Rate berücksichtigt werden, die netto zur Produktion oder zum Abbau der Familie beitragen. Reaktionsketten, bei denen Substanzen einer Familie ineinander umgewandelt werden, sog. *Nullzyklen*, werden eliminiert.

Als Beispiel wird folgender Prozess betrachtet (Seinfeld und Pandis, 2006):



wobei die reversible Reaktion von A und B deutlich schneller abläuft als  $B \rightarrow C$ . A und B können in einer chemischen Familie  $A_x$  zusammengefasst werden, da  $k_{BA} > k_{BC}$ . Die Reaktion  $B \rightarrow C$  stellt eine Senke für  $A_x$  dar. Für die Ratengleichung von  $A_x$  ergibt sich demnach:

$$\frac{d[A_x]}{dt} = \frac{d([A] + [B])}{dt} = -k_{BC}[B]. \quad (2.4)$$

In der stratosphärischen Chemie werden verschiedene Familiendefinitionen verwendet. So gibt es die Familien der reaktiven Oxide, wie z.B.  $HO_x$ ,  $NO_x$  oder  $ClO_x$ . In der  $HO_x$ -Familie beispielsweise werden die Wasserstoffoxide OH und  $HO_2$  zusammengefasst. Die Familien der reaktiven Oxide beinhalten nur Substanzen mit einer ungeraden Anzahl an Wasserstoffatomen, Stickstoffatomen usw. und werden im Englischen deshalb als *odd hydrogen*, *odd nitrogen* usw. bezeichnet. Am Beispiel von  $O_x$  wird das Verfahren des Familienkonzepts im Abschnitt 2.2.3 noch genauer erläutert.

Zusätzlich werden Familien definiert, die alle reaktiven Verbindungen einer Substanz enthalten. Dies bedeutet, dass alle Produkte berücksichtigt werden, die aus den Quellgasen entstanden sind. Diese Familien werden gewöhnlich mit dem Index  $y$  versehen. Ein Beispiel hierfür ist  $NO_y$ , die Familie der oxidierten Stickstoffverbindungen.  $NO_y$  ist

definiert als die Summe aus  $\text{NO}_x$  und den jeweiligen Reservoirgasen. Ein Maß für die Chlorbelastung der Stratosphäre stellt die Familie  $\text{Cl}_y$  dar. Da die Chlorquellgase aus natürlichen und künstlichen Kohlenstoffverbindungen bestehen (siehe Abschnitt 2.2.5), wird die  $\text{Cl}_y$ -Familie auch *anorganisches Chlor* genannt, da nur die Produkte, die kein Kohlenstoff mehr beinhalten, gezählt werden.

Des Weiteren werden Größen definiert, die nur die organischen Quellsubstanzen berücksichtigen, wie z.B.  $\text{CCl}_y$ , auch als *organisches Chlor* bezeichnet. Sollen alle Verbindungen addiert werden, die beispielsweise das Halogen Brom enthalten, dann spricht man von Gesamtbrom oder TBr. Diese werden teilweise auch als Säulen integriert über die gesamte Atmosphäre angegeben.

Die Einführung der Familien für die reaktiven Oxide dient der Reduzierung der chemischen Reaktionen für die Berechnung der atmosphärischen Chemie. Die anderen Familiendefinitionen werden eingeführt, um geeignete Größen für die Analyse zu erhalten. Eine Auflistung aller in dieser Arbeit verwendeten Familiendefinitionen ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Familie	Definition	Beschreibung
$\text{O}_x$	$= \text{O}_3 + \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^1\text{D})$	ungerader Sauerstoff
$\text{HO}_x$	$= \text{OH} + \text{HO}_2$	Wasserstoffoxide
$\text{NO}_x$	$= \text{NO} + \text{NO}_2$	Stickoxide
$\text{ClO}_x$	$= \text{Cl} + \text{ClO}$	Chloroxide
$\text{BrO}_x$	$= \text{Br} + \text{BrO}$	Bromoxide
$\text{NO}_y$	$= \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{HNO}_4 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{ClONO}_2 + \text{NO}_3 + \text{BrONO}_2$	oxidierter Stickstoff
$\text{Cl}_y$	$= \text{Cl} + 2\text{Cl}_2 + \text{ClO} + \text{OCIO} + 2\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{HOCl} + \text{ClONO}_2 + \text{HCl} + \text{BrCl}$	anorganisches Chlor
$\text{Br}_y$	$= \text{Br} + \text{BrO} + \text{HOBr} + \text{BrONO}_2$	anorganisches Brom
$\text{CCl}_y$	$= 3\text{CFCl}_3 + 2\text{CF}_2\text{Cl}_2 + 3\text{CCl}_2\text{FCClF}_2 + 2\text{CClF}_2\text{CClF}_2 + \text{CClF}_2\text{CF}_3 + \text{CHClF}_2 + 2\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F} + \text{CH}_3\text{CClF}_2 + \text{CBrClF}_2 + \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CCl}_4 + 3\text{CH}_3\text{CCl}_3$	organisches Chlor
$\text{CBr}_y$	$= \text{CBrClF}_2 + \text{CBrF}_3 + \text{CH}_3\text{Br} + \text{CHBr}_3 + \text{CH}_2\text{Br}_2 + \text{CHClBr}_2 + \text{CHCl}_2\text{Br} + \text{CH}_2\text{ClBr}$	organisches Brom (für REF1_VSLS)
TCl	$= \text{Cl}_y + \text{CCl}_y$	Gesamtchlor
TBr	$= \text{Br}_y + \text{CBr}_y$	Gesamtbrom

**Tabelle 2.1:** Definition der chemischen Familien.

### Chemische Lebenszeiten

Die chemische Lebenszeit  $\tau$  einer Spezies A ist definiert als die Zeit, in der  $[A]$  auf  $1/e$  abgenommen hat (z.B. Seinfeld und Pandis, 2006). Bezieht man sich hierbei auf einen einzigen Prozess, wie zum Beispiel die Photolyse von A, dann gilt für die Lebenszeit

von A bezüglich Photolyse:  $\tau_A = 1/j_A$ . Diese Methode kann auch auf bimolekulare Reaktionen ( $A + B \rightarrow \text{Produkte}$ ) angewendet werden. Hier ist die Lebenszeit von A bzgl. der Reaktion mit B gegeben durch

$$\tau_A = \frac{1}{k_{AB}[B]}.$$

Analog kann die chemische Lebenszeit für eine chemische Familie berechnet werden. Mit Hilfe dieses Konzepts kann untersucht werden, ob eine Substanz von Transportprozessen beeinflusst wird, oder ob die chemische Lebenszeit sehr viel kleiner ist als die Transportzeitskala und somit chemisch bestimmt ist.

### 2.2.2 Strahlungsabsorption von Molekülen und Treibhauseffekt

Die Hauptenergiequelle, die das Klimasystem Erde antreibt, ist die solare Strahlung (z.B. IPCC, 2001). Am Oberrand der Erdatmosphäre ist die solare Strahlung annähernd konstant und beträgt ca.  $342 \text{ W m}^{-2}$ . Die Solarstrahlung deckt das gesamte elektromagnetische Spektrum ab, wobei sich das Maximum der Energie im sichtbaren Bereich zwischen 400 und 700 nm befindet. Wie viel kurzwellige Solarstrahlung an der Erdoberfläche ankommt und dort Energie zuführt, ist bestimmt durch die Zusammensetzung der Atmosphäre. Die meisten Aerosole und Wolken reflektieren die Solarstrahlung zurück in den Weltraum, während atmosphärische Gase in bestimmten Wellenlängen der ultravioletten und sichtbaren Strahlung absorbieren, so dass nur ein Teil der Solarstrahlung die Erdoberfläche erreicht. In Abhängigkeit von der Oberflächenalbedo wird die ankommende Strahlung an der Erdoberfläche teilweise reflektiert. Der Rest wird vom Erdboden und den Ozeanen absorbiert. Diese erwärmen sich dadurch und emittieren entsprechend ihrer Temperatur ( $\propto T^4$ ) langwellige thermische Strahlung. Das Maximum der terrestrischen Strahlung liegt bei etwa  $15 \mu\text{m}$  (Seinfeld und Pandis, 2006). Auch die emittierte langwellige Strahlung wird teilweise von atmosphärischen Spurengasen absorbiert. So wird die Energie nicht vollständig in den Weltraum abgestrahlt und geht dem System Erde-Atmosphäre nicht verloren. Welche Spurengase bei welchen Wellenlängen absorbieren, wird im folgenden Abschnitt erläutert.

#### Absorption kurzwelliger Strahlung

Die Absorption von kurzwelliger Strahlung durch ein Atom oder Molekül erfolgt bei solchen Wellenlängen, bei denen die entsprechende Photonen-Energie gleich oder größer der Differenz zwischen zwei Energieleveln ist. Diese Differenz hängt vom Aufbau und der Struktur ab und ist von Molekül zu Molekül verschieden, so dass die Absorption der Strahlung in unterschiedlichen Bereichen des elektromagnetischen Spektrums erfolgt. Die Relation zwischen Wellenlänge (in nm) und der zugehörigen Photonen-Energie  $\epsilon$  ist (Seinfeld und Pandis, 2006):

$$\epsilon = \frac{1,19625 \cdot 10^5}{\lambda} \text{ kJmol}^{-1}. \quad (2.5)$$

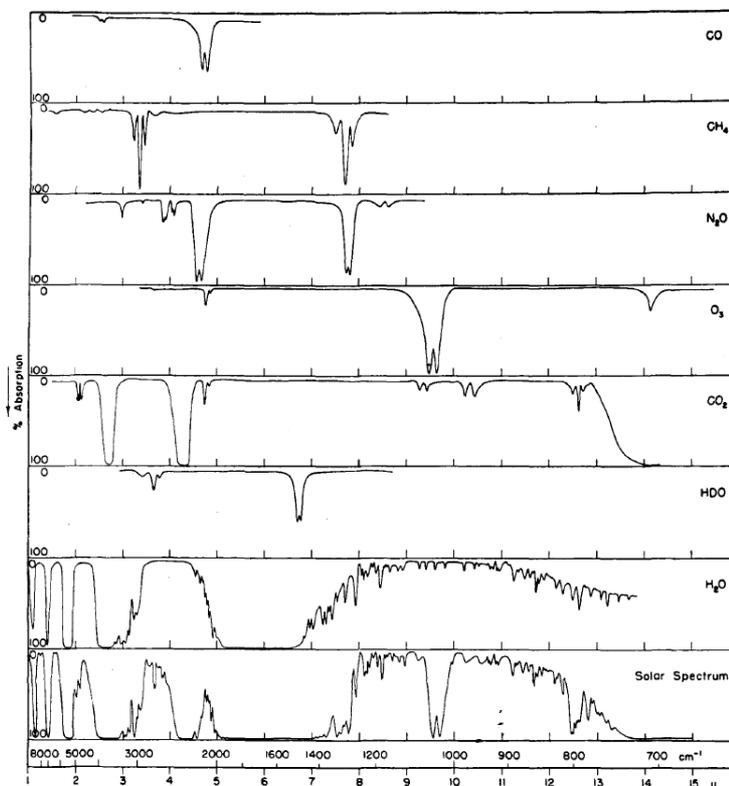
Für eine Wellenlänge von 700 nm (rotes Licht) beträgt die Energie ca.  $171 \text{ kJmol}^{-1}$ ; ultra-violette Strahlung mit Wellenlängen von 200 nm entsprechen ca.  $600 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Ist die Photonen-Energie der absorbierten Wellenlängen gleich oder größer der Bindungsenergie von den Atomen in einem Molekül, so kann das Molekül gespalten werden. Diesen Vorgang nennt man *Photodissoziation* oder *Photolyse*.

Moleküle, die ein elektrisches Dipol-Moment aufweisen, interagieren stark mit Wellenlängen größer als 400 nm (Seinfeld und Pandis, 2006). Dazu gehört neben Wasser und Kohlenstoffdioxid auch Ozon. Das Ozonmolekül besteht aus drei Sauerstoffatomen, deren Elektronen so verteilt sind, dass ein Atom neutral, eines positiv und das dritte negativ geladen ist. Durch diesen Elektronenmangel bzw. -überschuss ergibt sich eine dipolare Struktur, die im elektrischen Feld der Strahlung Kräfte auf die Elektronen hervorruft (Seinfeld und Pandis, 2006). Symmetrische Moleküle wie z.B. O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> wechselwirken hingegen kaum mit Wellenlängen größer als 400 nm.

### Absorption in der Atmosphäre und Treibhauseffekt

Wellenlängen kleiner als 1000 nm werden in der Erdatmosphäre überwiegend durch Sauerstoff- und Ozonmoleküle absorbiert. Die wichtigsten Absorptionsbanden von Ozon sind die Hartley- (220-280 nm), Huggins- (310-330 nm) und Chappuis-Banden (500-700 nm) mit maximalen Absorptionsquerschnitten in der Hartley-Bande (z.B. Burrows et al., 1999; Seinfeld und Pandis, 2006). Die Strahlungsabsorption durch Ozon führt zur Erwärmung der Luftmassen, wobei die maximalen Erwärmungsraten in der oberen Stratosphäre auftreten. Die Absorptionseigenschaften von Sauerstoff- und Ozonmolekülen führen dazu, dass nahezu die gesamte Strahlung mit Wellenlängen kleiner als 290 nm in der Atmosphäre absorbiert wird und nicht den Erdboden erreicht.



**Abbildung 2.2:** Absorption von atmosphärischen Gasen im infraroten Spektralbereich zwischen 1 und 15  $\mu\text{m}$  (Shaw, 1953).

Im Spektralbereich mit Wellenlängen größer als 800 nm (Infrarot) haben Wassermo-

leküle ( $\text{H}_2\text{O}$ ) eine Reihe an Absorptionsbanden (siehe Abb. 2.2). In den Bereichen von 3 bis  $5\ \mu\text{m}$  und 7 bis  $13\ \mu\text{m}$  weisen Wassermoleküle jedoch kein Absorptionsvermögen auf. Diese Bereiche nennt man auch *atmosphärische Fenster*. Der größte Teil der terrestrischen Strahlung kann in diesen Wellenlängenbereichen bis in den Weltraum abstrahlen. Jedoch gibt es Moleküle, deren Absorptionsbanden genau in diesen Fensterbereichen von Wasser liegen. Hierzu gehören neben Ozon, Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) auch die halogenierten Kohlenstoffe (siehe Abschnitt 2.2.5). Wellenlängen größer als  $14\ \mu\text{m}$  werden vollständig von  $\text{CO}_2$  absorbiert. Zusammen mit dem Wasserdampf tragen diese Moleküle wesentlich zum natürlichen *Treibhauseffekt* der Atmosphäre bei. Dieser verursacht eine globale Mitteltemperatur von etwa  $14\ ^\circ\text{C}$ , während ohne Treibhauseffekt Temperaturen von ca.  $-19\ ^\circ\text{C}$  herrschen würden (IPCC, 2001). Diese Spurengase werden daher *Treibhausgase* (engl. greenhouse gases, GHGs) genannt. Treibhausgase sind dadurch gekennzeichnet, dass sie für kurzwellige Strahlung transparent sind und im langwelligen Spektralbereich absorbieren. Troposphärisches Ozon zählt ebenfalls zu den Treibhausgasen, da es im Infraroten zwischen 9 und  $10\ \mu\text{m}$  (siehe Abb. 2.2) terrestrische Strahlung absorbiert, die Absorption von kurzwelliger Solarstrahlung in der Troposphäre jedoch sehr gering ist. Aufgrund der Absorptionsbanden der Treibhausgase im Spektralbereich der terrestrischen Strahlung kann diese nicht vollständig in den Weltraum abgestrahlt werden, sondern verbleibt zum Teil im System Erde-Atmosphäre.

Erhöhen sich die Konzentrationen der Treibhausgase in der Troposphäre, dann erhöht sich ebenfalls die absorbierte Strahlungsmenge in den jeweiligen Banden. Mehr Moleküle werden durch die Absorption von langwelliger Strahlung zu Schwingungen angeregt und die thermische Abstrahlung nimmt zu. Da die Abstrahlung in alle Richtungen erfolgt, wird auf diese Weise der nach unten gerichtete Teil der thermischen Strahlung größer. An der Erdoberfläche wird diese absorbiert, was in einem Anstieg der Meeresoberflächentemperaturen resultiert und somit zu einer Zunahme der emittierten langwelligen Wärmestrahlung führt.

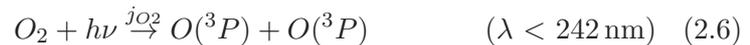
Ein Anstieg der Konzentration von Spurengasen, die in den atmosphärischen Fenstern Absorptionsbanden besitzen, hat besonders starke Auswirkungen, da bereits eine geringe Zunahme einen signifikanten Effekt auf den Strahlungshaushalt hat (Seinfeld und Pandis, 2006). Die Treibhausgase, insbesondere  $\text{CO}_2$ , haben ausreichend lange Lebenszeiten und sind daher in der Troposphäre gut durchmischt. Der Effekt einer Zunahme an GHGs in der Stratosphäre ist gegensätzlich zu der in der Troposphäre. Durch die zunehmenden Treibhausgaskonzentrationen in der Troposphäre ist die Strahlung in den Absorptionsbanden, die die Stratosphäre erreicht, stark reduziert, so dass mehr Moleküle weniger Strahlung absorbieren können. Dadurch ist kein Gleichgewicht zwischen absorbierter und emittierter Energie mehr gegeben und die Temperatur (= innere Energie) nimmt solange ab, bis die emittierte Strahlung wieder der absorbierten entspricht. In einem Szenario mit ansteigenden Treibhausgasemissionen bedeutet dies eine andauernde Abkühlung der Stratosphäre bis Sättigung in allen Banden erreicht ist.

Ein Maß für den Effekt, den ein Treibhausgas auf die Temperatur hat, ist das Erwärmungspotential, im Englischen als *Global Warming Potential* (GWP) bezeichnet. Diese Größe ist definiert als der zeitintegrierte Strahlungsantrieb von einem Kilogramm eines Gases relativ zu dem Strahlungsantrieb von einem Kilogramm  $\text{CO}_2$  (IPCC, 2007). Im Vergleich zu  $\text{CO}_2$  hat Lachgas eine fast 300-mal stärkere Auswirkung auf die Temperatur in der Troposphäre. Dies macht  $\text{N}_2\text{O}$  trotz der geringen Mischungsverhältnisse zu einem der wichtigsten Treibhausgase.

Die Treibhausgase haben einen Einfluss auf die Temperatur in der Stratosphäre, jedoch ist Ozon durch die Absorption von solarer Strahlung für die vertikale Temperaturstruktur verantwortlich. Weshalb sich das Maximum der Ozonkonzentrationen (Ozonschicht) in der Stratosphäre befindet und welche chemischen Prozesse die Verteilung von Ozon beeinflussen, wird in den folgenden Abschnitten erläutert.

### 2.2.3 Der Chapman-Zyklus

Durch Photodissoziation von molekularem Sauerstoff wird Ozon gebildet. Die Bindungsenergie zwischen den Sauerstoffatomen beträgt  $498,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , was der Energie eines Photons bei ca.  $242 \text{ nm}$  entspricht (Seinfeld und Pandis, 2006). Um die Bindung zu zerstören ist demnach hochenergetische Strahlung mit Wellenlängen kleiner als  $242 \text{ nm}$  notwendig (u.a. Bates und Nicolet, 1950; Crutzen, 1973). Diese ist v.a. in großen Höhen im solaren Spektrum enthalten, weshalb die Photodissoziation von Sauerstoff hauptsächlich in der Stratosphäre stattfindet.



Hierbei repräsentiert  $h\nu$  die Energie der Solarstrahlung.

Wellenlängen kürzer als  $176 \text{ nm}$  können bei der Spaltung auch angeregte Sauerstoffatome  $\text{O}(^1D)$  produzieren (Bates und Nicolet, 1950):

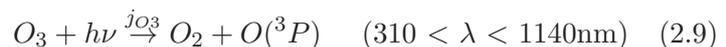


Die angeregten Sauerstoffatome  $\text{O}(^1D)$  werden durch Stöße mit Sauerstoff- oder Stickstoffmolekülen wieder in den Grundzustand  $\text{O}(^3P)$  versetzt.

Die bei der Photodissoziation erzeugten Sauerstoffatome sind (aufgrund von zwei ungepaarten Elektronen) sehr reaktiv und verbinden sich schnell mit Sauerstoffmolekülen der Umgebung zu Ozon:



Im Ozonmolekül ist die Bindungsenergie der  $\text{O}-\text{O}_2$  Bindung mit ca.  $105 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Seinfeld und Pandis, 2006) geringer als die Bindungsenergie im Sauerstoffmolekül, so dass bereits bei weniger energiereicher Strahlung ( $\lambda < 1140 \text{ nm}$ , Crutzen, 1970) Ozon abgebaut wird:

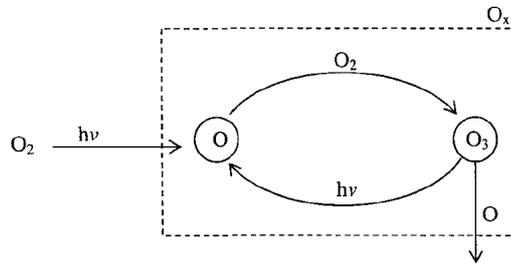


Bei Wellenlängen kleiner als  $310 \text{ nm}$  entstehen bei der Spaltung sowohl ein angeregtes Sauerstoffatom als auch ein angeregtes Sauerstoffmolekül, welche durch Stöße schnell wieder in den Grundzustand gelangen. Sauerstoffatome im Grundzustand bilden jedoch nach Gleichung 2.8 wieder Ozon, so dass netto kein Ozonmolekül verloren gegangen ist. Der Ozonabbau geschieht indessen, wenn das Sauerstoffatom nicht auf ein  $\text{O}_2$ -Molekül, sondern auf ein Ozonmolekül trifft:



Diese Reaktionssequenz (Gl. 2.6 - 2.10) wurde bereits 1930 von Sydney Chapman begründet (Chapman, 1930) und ist daher als *Chapman-Zyklus* bekannt.

Der Chapman-Zyklus soll nun unter dem Gesichtspunkt des Familienkonzepts betrachtet werden. Die Lebenszeit der Sauerstoffatome in der Stratosphäre liegt in der Größenordnung von wenigen Sekunden, so dass ein Pseudo-Gleichgewicht zwischen Produktion und Abbau der O-Atome angenommen werden kann. Das bedeutet, dass durch die Reaktionen 2.8 und 2.9 Sauerstoffatome und Ozon schnell ineinander umgewandelt werden und  $O_x$  weder verloren geht noch produziert wird, was als Nullzyklus bezeichnet wird. Im Gegensatz dazu werden bei der Photolyse von  $O_2$  (Gl. 2.6) zwei  $O_x$ -Moleküle produziert und in der Reaktion 2.10 zwei  $O_x$ -Moleküle abgebaut. Diese (langsameren) Reaktionen stellen demnach die Quellen und Senken von  $O_x$  im Chapman-Zyklus dar. Abbildung 2.3 fasst den Chapman-Mechanismus unter Einbeziehung der chemische Familie  $O_x$  schematisch zusammen. Die Ratengleichung für  $O_x$  im Chapman-Zyklus ergibt



**Abbildung 2.3:** Schema des Chapman-Zyklus mit der  $O_x$  Familie nach Seinfeld und Pandis (2006).

sich demnach zu

$$\frac{d[O_x]}{dt} = 2j_{O_2} - 2k_{O+O_3}[O][O_3]. \quad (2.11)$$

Unter der Annahme, dass ein Pseudo-Gleichgewicht zwischen Reaktion 2.8 und 2.9 besteht und mit Verwendung von Laborergebnissen für die Reaktionsgeschwindigkeiten  $k_{O+O_2}$  und die Photolyserate  $j_{O_3}$  kann hergeleitet werden, dass

$$\frac{[O]}{[O_3]} \ll 1 \quad (2.12)$$

in der gesamten Stratosphäre ist (Seinfeld und Pandis, 2006). Das Verhältnis  $[O]/[O_3]$  wird mit zunehmender Höhe größer, da die Konzentration der möglichen Stoßpartner  $M$  abnimmt und die termolekulare Reaktion 2.8 dadurch langsamer wird. Unterhalb von ca. 50 km kann Ozon als Hauptbestandteil der  $O_x$ -Familie betrachtet werden. Dies ermöglicht die Approximation der Raten und Lebenszeiten von Ozon durch  $O_x$ . Für die Rate gilt demnach:

$$\frac{d[O_3]}{dt} \approx \frac{d[O_x]}{dt} = 2j_{O_2} - 2k_{O+O_3}[O][O_3].$$

Die Lebenszeit der  $O_x$ -Familie, die sich durch den Chapman-Zyklus einstellt, ergibt sich aus dem Verhältnis aus Konzentration von  $O_x$  und Abbaurate:

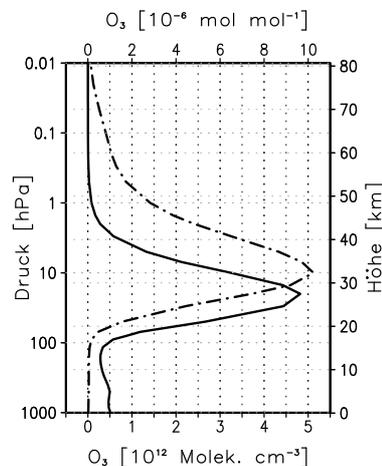
$$\tau_{O_3} = \tau_{O_x} = \frac{[O_x]}{k_{O+O_3}[O][O_3]} = \frac{[O] + [O_3]}{k_{O+O_3}[O][O_3]} \approx \frac{1}{k_{O+O_3}[O]}. \quad (2.13)$$

Das ist genau die Lebenszeit von Ozon bzgl. Reaktion 2.10. Für typische Werte erhält man danach in 30 km eine Lebenszeit von etwa 140 Tagen ( $\approx 3$  Monate), während es in 40 km nur ca. 12 Tage sind (Seinfeld und Pandis, 2006).

Nach einer genügend langen Zeit stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration von Ozon im Chapman-Zyklus ein. Die Zeit, die nötig ist, bis nach einer Störung der Gleichgewichtszustand von Ozon wiederhergestellt ist, ist dominiert von der exponentiellen Abnahme von  $[M]$ . Je weniger Stoßpartner zur Verfügung stehen, umso schneller wird das Gleichgewicht wieder erreicht. In der oberen Stratosphäre (oberhalb von 30 km) ist diese Zeit kurz im Vergleich zu anderen Prozessen (z.B. Transport), so dass sich Ozon lokal im photochemischen Gleichgewicht befindet. In der unteren Stratosphäre wird durch den Chapman-Zyklus kein Gleichgewicht in der Ozonkonzentration erreicht.

Die Gleichgewichtskonzentration von Ozon ist genau dann maximal, wenn das Produkt  $(j_{O_2}[O_2])^{1/2} \cdot [M]$  maximal ist. Dies ist in einer Höhe von etwa 25 km erreicht. Diese Höhe resultiert aus der Tatsache, dass die Photolyse von Sauerstoff mit der Höhe zunimmt, die Luftdichte, und damit die Konzentration von  $M$ , jedoch mit der Höhe abnimmt. Die Ozonschicht befindet sich daher zwischen 20 und 30 km.

Betrachtet man hingegen Volumenmischungsverhältnisse, dann ist das Maximum in Ozon in einer größeren Höhe erreicht ( $10 \text{ hPa} \approx 32 \text{ km}$ ). Dies ist in Abbildung 2.4 illustriert. Der Vorteil von der Verwendung von Volumenmischungsverhältnissen ist, dass die Bezugsgröße, in diesem Fall die Anzahl der Moleküle in einem Mol Luft, sich nicht ändert, während die Anzahl der Moleküle in einem Kubikzentimeter Luft stark von der Höhe und der Temperatur abhängig ist. Für die Analyse von zukünftigen Ozonänderungen werden die Mischungsverhältnisse verwendet, um den Einfluss einer kälteren, und damit geschrumpften Stratosphäre zu eliminieren.



**Abbildung 2.4:** Vertikalprofil der Ozonkonzentration (durchgezogen) und des Ozonmischungsverhältnisses (gestrichelt) in den Tropen ( $25^\circ \text{S}$ - $25^\circ \text{N}$ ) für die Referenzsimulation REF2000.

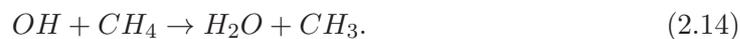
Die Ozonproduktion durch Photolyse ist maximal in der oberen tropischen Stratosphäre, da hier die Intensität der Solarstrahlung ganzjährig hoch ist. Durch die Abhängigkeit der Photolyserate vom Sonnenstand entsteht nicht nur ein Produktionsgefälle von den Tropen zu den polaren Breiten, sondern auch ein starker Jahresgang der Ozonproduktion in den mittleren und hohen Breiten mit dem Maximum im Sommer. Die Abbaurate im Chapman-Zyklus ist hingegen nur durch die Temperaturänderung von der Jahreszeit beeinflusst und ist ebenfalls maximal im Sommer. Insgesamt sind die Tropen somit ganzjährig eine Nettoproduktionsregion, während in den hohen und

polaren Breiten netto mehr Ozon abgebaut als produziert wird.

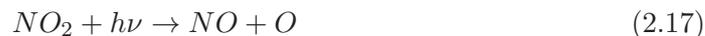
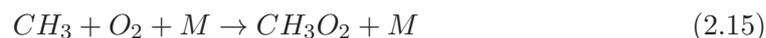
### 2.2.4 Ozonproduktion durch Methanoxidation

Im Chapman-Zyklus ist die Photolyse von Sauerstoffmolekülen die einzige Nettoozonquelle. In der mittleren und oberen Stratosphäre entspricht dies der Realität, allerdings wird in der unteren Stratosphäre und der Troposphäre, wo die Intensität der kurzweligen Solarstrahlung und damit die Photolyserate erheblich reduziert ist, ein anderer Reaktionsmechanismus für die Ozonproduktion wichtig. Dieser wird *Methanoxidation* oder *Methanphotooxidation* genannt (z.B. Johnston und Kinnison, 1998).

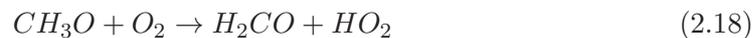
Eine mögliche Ausgangsreaktion stellt die Oxidation von Methan mit dem OH-Radikal dar (Johnston und Podolske, 1978; Johnston und Kinnison, 1998):



Danach läuft folgende Reaktionssequenz ab:



CH<sub>3</sub>O kann mit Sauerstoff der Umgebung reagieren:



Danach folgen die Reaktionen 2.17 und 2.8. Wird außerdem H<sub>2</sub>CO durch Photolyse gespalten, dann entstehen durch weitere Reaktionen aus den Photolyseprodukten zwei zusätzliche HO<sub>2</sub>-Moleküle.

Nimmt man alle Prozesse zusammen, dann kann die Methanoxidation zur Produktion von vier Ozonmolekülen führen. Die ratenlimitierenden Schritte sind hierbei die Gleichungen 2.16 und 2.19.

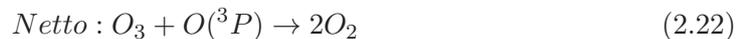
Cariolle (1983) zeigte in einer Modellstudie, dass die Reaktion NO+HO<sub>2</sub> der größte Produktionsprozess von O<sub>x</sub> unterhalb von 20 km ist. Unterhalb von 15 km stellt die Produktion durch NO+CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> den zweit größten Produktionspfad von Ozon dar.

### 2.2.5 Katalytischer Ozonabbau

Mithilfe der Chapman-Theorie war es möglich, den beobachteten Jahresgang im Ozon zu erklären. Allerdings ergaben theoretische Berechnungen basierend auf dem Gleichgewichtszustand des Chapman-Zyklus deutlich höhere Ozonkonzentrationen, als durch Beobachtungen festgestellt wurden. Bates und Nicolet postulierten 1950, dass Hydroxyl-Partikel zusätzliche katalytische Abbauprozesse hervorrufen, die Ozon effizienter zerstören und so das chemische Gleichgewicht verschieben. Später wurde entdeckt, dass auch Stickstoffmonoxid (Crutzen, 1970), Chlor- und Bromradikale (Molina und Rowland, 1974; McElroy et al., 1986) sowie Iod als Katalysatoren wirken. Iod ist jedoch aufgrund

der kurzen Lebenszeit der Quellgase durch sehr geringe stratosphärische Konzentrationen gekennzeichnet (WMO, 2010) und der Ozonabbau vergleichsweise klein, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen wird.

Das Mischungsverhältnis von Ozon ( $10^{-6}$  mol/mol) in der Stratosphäre ist um mehrere Größenordnungen höher als das der freien Radikale ( $10^{-9}$  mol/mol). Eine einfache Reaktion der Radikale mit Ozon hätte daher nur einen sehr geringen Effekt auf Ozon. Erst durch zyklisch ablaufende Reaktionen, bei denen die Radikale regeneriert werden, führen zu einem signifikanten Ozonabbau (Johnston und Podolske, 1978). Solche Spurengase, durch deren Anwesenheit der Ozonabbau beschleunigt wird und deren Mischungsverhältnis währenddessen unverändert bleibt, werden als *Katalysatoren* bezeichnet. Typische katalytische Abbau-Zyklen mit dem Katalysator X laufen wie folgt ab:



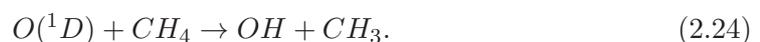
Dieser Zyklus läuft so lange ab, bis die reaktive Substanz X oder XO durch die Reaktion mit einem anderen Molekül in eine Reservoirspezies übergeführt wird und somit nicht mehr zur Verfügung steht. Wenn der katalytische Zyklus einmal initialisiert ist, können, je nach atmosphärischen Bedingungen und beteiligter Katalysatorsubstanz, bis zu  $10^5$  Ozonmoleküle abgebaut werden, bevor der Zyklus unterbrochen wird. Die als Katalysator wirkenden Substanzen sind zum Teil natürlich in der Atmosphäre vorhanden. Besonders die Chlor-, Brom- und Stickstoffkonzentrationen sind jedoch stark durch anthropogene Aktivitäten beeinflusst. In den nächsten Abschnitten wird auf die einzelnen katalytischen Abbauzyklen aufgrund von Wasserstoff-, Stickstoff-, Chlor- und Brom-Radikale sowie deren Kopplungen eingegangen.

### Wasserstoffoxid-Radikale ( $HO_x$ )

Die Stratosphäre ist gekennzeichnet durch geringe Wasserdampfmischungsverhältnisse von 3-7 ppmv (z.B. Milz et al., 2005). Wasserdampf gelangt entweder durch Transport aus der tropischen Troposphäre in die Stratosphäre (Brewer, 1949) oder wird dort chemisch aus Methan gebildet (z.B. Le Texier et al., 1988). Die angeregten, energiereichen Sauerstoffatome  $O(^1D)$  in der Stratosphäre, die durch die Reaktion 2.9 erzeugt werden, können die starken Bindungskräfte von  $H_2O$  brechen und so den Wasserdampf oxidieren, was zur Bildung des Hydroxyl-Radikals OH führt:



90 % der OH Produktion zwischen 20 und 50 km erfolgt via Reaktion 2.23. Die anderen 10 % entstehen, wenn das angeregte Sauerstoffatom mit Methan reagiert (Seinfeld und Pandis, 2006):



In der Mesosphäre (oberhalb von 60 km) findet zudem die Photolyse von  $H_2O$  zu H und OH statt.

In der chemischen Familie  $HO_x$  werden OH und  $HO_2$  zusammengefasst, da sich diese schnell ineinander umwandeln. Der Abbauzyklus sieht dann folgendermaßen aus:





Neben diesem Zyklus (im Folgenden als HO<sub>x</sub>-Zyklus 1 bezeichnet) existiert ein weiterer Zyklus, bei dem kein atomarer Sauerstoff involviert ist, sondern Ozon als Oxidant fungiert (HO<sub>x</sub>-Zyklus 2):



Aufgrund der höhenabhängigen Konzentration von atomarem Sauerstoff ist der HO<sub>x</sub>-Zyklus 1 dominant oberhalb von ca. 30 km und Zyklus 2 darunter.

OH und HO<sub>2</sub> bleiben bei diesen Reaktionsketten erhalten, während O<sub>x</sub> abgebaut wird. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass HO<sub>2</sub> nicht auf ein Ozonmolekül oder Sauerstoffatom trifft, sondern mit Stickstoffmonoxid (NO) reagiert. Dies führt dann in einen Nullzyklus, da das gebildete NO<sub>2</sub> sofort durch Photolyse in Stickstoffmonoxid und ein Sauerstoffatom aufgespalten wird:



Die Reaktion von HO<sub>2</sub> und NO beeinflusst außerdem die Gleichgewichtsrelation der HO<sub>x</sub>-Familie, da hier HO<sub>2</sub> in OH umgewandelt wird. Berücksichtigt man dies, dann ergibt sich für die Rate, mit der O<sub>x</sub> durch die HO<sub>x</sub>-Familie abgebaut wird:

$$\frac{d[O_3]}{dt} \approx \frac{d[O_x]}{dt} = -k_{OH+O_3}[OH][O_3] - k_{HO_2+O}[HO_2][O] - k_{HO_2+O_3}[HO_2][O_3] + j_{NO_2}[NO_2] \quad (2.33)$$

Da ein Gleichgewicht zwischen den HO<sub>x</sub>-Komponenten besteht, kann Gleichung 2.33 vereinfacht werden zu

$$\frac{d[O_x]}{dt} = -2k_{HO_2+O}[HO_2][O] - 2k_{HO_2+O_3}[HO_2][O_3]. \quad (2.34)$$

Daraus wird ersichtlich, dass in den katalytischen Ozonabbauzyklen die Reaktionen, in denen HO<sub>2</sub> involviert ist, ratenlimitierend sind.

Beendet werden die HO<sub>x</sub>-Zyklen durch die Reaktion von OH mit HO<sub>2</sub>, welche eine Senke von HO<sub>x</sub> darstellt:



### Stickoxid-Radikale (NO<sub>x</sub>)

Stickoxide (NO, NO<sub>2</sub>) in der Stratosphäre haben unterschiedliche natürliche und anthropogene Quellen. Die Hauptquelle stellt die Reaktion von Lachgas (N<sub>2</sub>O) mit angeregten Sauerstoffatomen dar (Ravishankara et al., 2009):

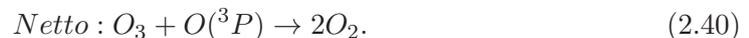
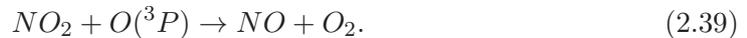


Lachgas entsteht durch Nitrifikations- und Denitrifikationsprozesse im Erdboden und ist in der Troposphäre sehr stabil. Dadurch kann es bis in die Stratosphäre gelangen, wo etwa 90 % durch Photolyse abgebaut werden:



Durch die Photolysereaktion wird kein Stickoxid gebildet. Dies geschieht erst, wenn Lachgas mit  $O(^1D)$  reagiert. Diese Reaktion hat jedoch zwei mögliche Pfade. Neben dem Pfad in Gleichung 2.36 kann bei der Reaktion von  $N_2O$  mit  $O(^1D)$  auch  $N_2$  und  $O_2$  gebildet werden. 58 % der Reaktionen zwischen  $N_2O$  und  $O(^1D)$  laufen in der Atmosphäre entsprechend Gleichung 2.36 ab. Folglich werden nur etwa 5 % der  $N_2O$ -Moleküle in  $NO_x$  umgewandelt (Jacob, 1999; Seinfeld und Pandis, 2006).

Außerdem entsteht  $NO_x$  beim Auftreten von Blitzen in der oberen Troposphäre. In der Mesosphäre und Stratosphäre sind Protonen-Ereignisse (*solar proton events*) eine wichtige Quelle für  $NO_x$  (z.B. Crutzen et al., 1975). Eine wesentliche anthropogene Quelle stellen die Emissionen aus dem Luftverkehr dar. Diese waren Ende der 1960er Jahre, als die USA plante eine Überschall-Flotte aufzubauen, der Anlass, den Effekt der Stickoxid-Emissionen in den Flugzeugabgasen auf die Ozonschicht genauer zu untersuchen. Bereits Anfang der 1970er Jahre postulierten dann Crutzen (1970) und Johnston (1971) die Existenz eines katalytischen Ozonabbaus in Anwesenheit von Stickoxiden:



Am Tag findet ein schnelles Umwandeln von  $NO$  in  $NO_2$  und zurück statt, so dass auch hier die Definition einer chemischen Familie möglich ist:  $NO_x$  ist die Kombination von  $NO$  und  $NO_2$ .

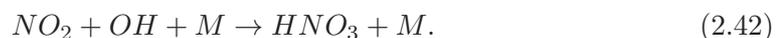
Jedoch reagiert nur ein Teil der  $NO_2$ -Moleküle in der Stratosphäre mit Sauerstoffatomen (Gl. 2.39). Der andere Teil wird entsprechend Gleichung 2.31 photolysiert. Das bedeutet, dass falls nach der Initialreaktion (Gl. 2.38) eine Photolysereaktion stattfindet, ein Nullzyklus in Bezug auf  $O_x$ -Änderungen resultiert. Aus diesem Grund ist Reaktion 2.39 ratenlimitierend für den  $NO_x$ -Zyklus 1.

Für die Rate von  $O_x$  aufgrund katalytischen Abbaus durch  $NO_x$  gilt schließlich:

$$\frac{d[O_3]}{dt} \approx \frac{d[O_x]}{dt} = -2k_{NO_2+O}[NO_2][O]. \quad (2.41)$$

Es werden demnach bei jedem Zyklus zwei  $O_x$ -Moleküle (= zwei Ozonmoleküle) abgebaut, wodurch der gleiche Effekt wie durch Reaktion 2.10 im Chapman-Zyklus erreicht wird. Vergleicht man allerdings die Raten der limitierenden Reaktionen im Chapman- und  $NO_x$ -Zyklus, dann ergibt sich, dass der Ozonabbau durch  $NO_x$  ca. fünfmal effektiver ist als der Abbau durch  $O_3+O$ .

Die Abbaurate ist abhängig von der Konzentration von  $NO_x$ . Eine Senke für  $NO_x$  entsteht durch die Oxidation von  $NO_2$  zu Salpetersäure ( $HNO_3$ ):



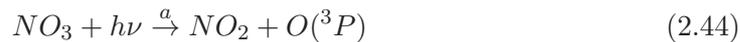
Diese Reaktion kann nur am Tag stattfinden, da in der Nacht kein  $OH$ -Radikal aus der Reaktion von Wasserdampf mit  $O(^1D)$  zur Verfügung steht. Das Auftreten der

Reaktion 2.42 bedeutet, dass eine Zunahme von OH die Effektivität des  $\text{NO}_x$ -Zyklus reduziert.

Analog zum  $\text{HO}_x$ -Zyklus 2 kann die Oxidation von  $\text{NO}_2$  auch mithilfe des schwächeren Oxidanten  $\text{O}_3$  erfolgen:

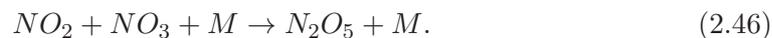


$\text{NO}_3$  wird am Tag sehr schnell photolysiert. Dabei kann es zwei Pfade geben:

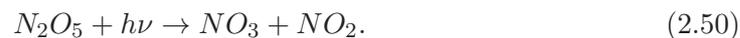
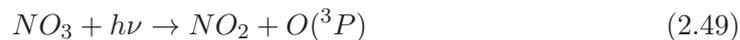


Hierbei findet die Photolyse via Pfad (a) in ca. 90 % der Fälle statt, da die Photolyserate von (a) achtmal größer ist als von (b) (Seinfeld und Pandis, 2006). Über Pfad (a) führt diese Reaktionskette jedoch in einen Nullzyklus und ist für die  $\text{O}_x$ -Rate nicht relevant. Der Anteil am Ozonabbau über Pfad (b) ist im Vergleich zum  $\text{NO}_x$ -Zyklus 1 sehr gering, so dass dieser in der Gleichung für die Abbaurate von  $\text{O}_x$  bzgl.  $\text{NO}_x$  vernachlässigt wird.

In der Nacht, wenn keine Photolyse von  $\text{NO}_3$  auftritt, entsteht durch die Verbindung mit  $\text{NO}_2$  das Reservoirgas Distickstoffpentoxid ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), dessen Lebenszeit in der Größenordnung von Stunden bis Tagen liegt:



Die Reservoirgase von  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HNO}_3$  (Lebenszeit: Wochen) und  $\text{N}_2\text{O}_5$ , können durch Photolyse oder Oxidation mit OH zurück zu  $\text{NO}_x$ -Spezies umgewandelt werden:



Ein Maß für den Gehalt an atmosphärischem Stickstoff gibt die Summe aus den Stickstoff-Radikalen ( $\text{NO}_x$ ) und den Reservoir-Gasen  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Diese chemische Familie wird gewöhnlich  $\text{NO}_y$  genannt. Eine Senke von  $\text{NO}_y$  stellt der Transport in die Troposphäre und das dortige Auswaschen von Salpetersäure dar. Anhand des Verhältnisses von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NO}_y$  kann eine Aussage über die Effizienz der Ozonabbaurate durch  $\text{NO}_x$  gemacht werden. Je mehr  $\text{NO}_y$  als Stickoxid-Radikale vorhanden sind, umso effektiver ist der katalytische Ozonabbau.

### Halogen-Radikale: Chlor und Brom

Die Halogene Chlor und Brom sind natürliche Bestandteile der Atmosphäre, jedoch wird und wurde durch anthropogene Aktivität ihr Gehalt in der Atmosphäre stark verändert. Der Grund hierfür sind die Emissionen von *halogenierten Kohlenstoffen*.

Halogenierte Kohlenstoffe ist der Überbegriff für die organischen Chlor- und Brom-quellgase, die natürlich oder anthropogen emittiert werden. Diese Moleküle bestehen zentral aus Kohlenstoffatomen, an die peripher Halogene (z.B. Fluor, Chlor, Brom, Iod) angelagert sind (Jakobi, 1988). Sind in einem Molekül sowohl Fluor- als auch

Chloratome enthalten, dann spricht man von *Fluor-Chlor-Kohlenstoffen* oder *FCKs*. Ein Beispiel hierfür ist  $\text{CFCl}_3$ , auch CFC-11 genannt. FCKs sind unlöslich und damit in der Troposphäre chemisch inert, erst in der Stratosphäre erfolgt der photochemische Abbau. Je mehr Chlor- und weniger Fluoratome in einem solchen Molekül angelagert sind, desto niedriger ist die Höhe der maximalen Photolyse und desto mehr Chlorradikale werden folglich freigesetzt (Seinfeld und Pandis, 2006). Das bedeutet, dass FCKs umso effektiver Ozon zerstören, je mehr Chlor sie enthalten. Die Lebenszeit von FCKs liegt im Bereich von mehreren Dekaden und kann im Falle von CFC-12 sogar 100 Jahre erreichen (WMO, 2010).

Kohlenstoffverbindungen, die neben Chlor und/oder Fluor auch Brom enthalten, sind die sogenannten *Halone*. Ein Beispiel hierfür ist  $\text{CBrClF}_2$ , das gewöhnlich als Halon-1211 bezeichnet wird. Die Anlagerung des Bromatoms führt dazu, dass die maximale Photolyse dieser Verbindungen bereits in der unteren Stratosphäre stattfindet, wo am meisten Ozon vorhanden und somit auch der zerstörende Effekt am größten ist. Die Lebenszeit von Halonen liegt zwischen 16 (Halon-1211) und 65 Jahren (Halon-1301) (WMO, 2010).

Die Halogene in den FCKs können teilweise durch Wasserstoffatome ersetzt sein. Solche Verbindungen werden dann *Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe* oder *FCKWs* genannt. Durch den angelagerten Wasserstoff reagieren diese Verbindungen teilweise bereits in der Troposphäre mit OH und haben daher eine deutlich geringere Lebenszeit von 1-17 Jahren (WMO, 2010). Hierzu zählt z.B.  $\text{CHClF}_2$ , das als HCFC-22 bezeichnet wird.

Kohlenstoffverbindungen, die kein Fluor beinhalten, heißen *Chlor-Kohlenstoffe* bzw. *Brom-Kohlenstoffe*. An das Kohlenstoffatom können hier entweder nur Chloratome bzw. Bromatome (z.B.  $\text{CCl}_4$ ) angelagert sein, oder eine Kombination aus Chlor-(Brom-) und Wasserstoffatomen (z.B.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ).

Der Einfluss der verschiedenen Substanzen auf die Ozonzerstörung in der Stratosphäre kann anhand des Ozonzerstörungspotential (ODP) verglichen werden. Dieses ist definiert als der integrierte globale Ozonverlust im Gleichgewichtszustand pro emittierte Masseneinheit einer bestimmten Substanz relativ zum integrierten globalen Ozonverlust pro emittierte Masseneinheit von CFC-11 (WMO, 2007). Das ODP einer Substanz hängt von verschiedenen Faktoren ab. Dazu gehört, wie viel von dieser Substanz bereits in der Troposphäre zerstört wird, in welcher Höhe in der Stratosphäre die Freisetzung der Radikale erfolgt und wie effizient die katalytischen Zyklen sind, die durch die freigegebenen Radikale initialisiert werden. In Tabelle 2.2 sind die Werte für das ODP und GWP für verschiedene Substanzen, die durch das Montrealer Protokoll kontrolliert werden, aufgelistet.

Die FCKs wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts erstmals synthetisiert (Jakobi, 1988). Erst seit den 1930er Jahren wurden die halogenierten Kohlenstoffe dann industriell als Kälte- und später auch als Treibmittel produziert. Die Halone dienen als Brandschutz und waren weitverbreitet. Seit Mitte des 20. Jahrhunderts stieg die Emission dieser chemisch sehr stabilen Verbindungen rasant an, bis im Montrealer Protokoll und dessen Folgeabkommen halogenhaltige Kohlenstoffverbindungen als Ozon zerstörende Substanzen (englisch: Ozone depleting substances; ODSs) eingestuft und deren Verwendung schrittweise verboten wurde. Als Ersatzstoffe werden nun Kohlenstoffverbindungen verwendet, die nur aus Fluor- und Wasserstoffatomen bestehen, und kein Chlor oder Brom enthalten. Problematisch hierbei ist, dass diese Substanzen zwar ein ODP von Null besitzen, dafür aber ein hohes GWP haben (WMO, 2010).

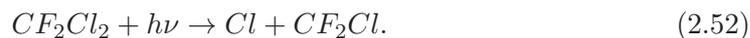
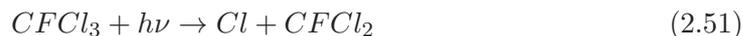
Spezies	GWP (IPCC, 2007)	ODP (WMO, 2007)
CFC-11	4750	1
CFC-12	10900	1
CFC-113	14400	1
CCl <sub>4</sub>	1400	0,73
HCFC-22	1810	0,05
Halon-1211	1890	7,1
Halon-1301	7140	16
CH <sub>3</sub> Br	5	0,51
CH <sub>3</sub> CCl	146	0,12

**Tabelle 2.2:** Erwärmungspotential (GWP) und Ozonzerstörungspotential für ausgewählte Chlor- und Bromquellgase. Die Werte für GWP sind für 100 Jahre integriert und stammen aus IPCC (2007), die für ODPs aus WMO (2007). Die Berechnung des ODP erfolgte semi-empirisch nach dem Ansatz von Solomon und Albritton (1992).

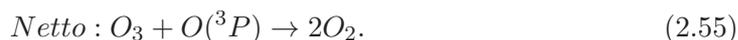
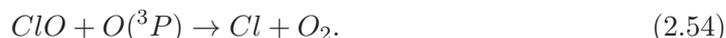
### Chlor-Radikale (ClO<sub>x</sub>)

Chlor in der Stratosphäre hat natürliche Quellen (v.a. marines Ökosystem), jedoch ist der Anteil an anthropogen verursachtem stratosphärischem Chlor im 20. Jahrhundert rapide angestiegen. Nur 16,6 % der Chlorquellgase, die im Jahr 2008 die Stratosphäre erreichten, waren natürlichen Ursprungs (WMO, 2010). Die Verwendung halogener Kohlenstoffe, wie z.B. Fluor-Chlor-Kohlenstoffe (FCKs) in Kühl- oder Treibmitteln führte seit den 1930er Jahren zur verstärkten Emission, bis im Jahre 1989 im Rahmen des Montrealer Protokolls die Emission dieser Kohlenstoffverbindungen reglementiert wurden. Der Grund hierfür war die Entdeckung von Molina und Rowland (1974), dass die in der Troposphäre chemisch inerten FCKs in der Photolyse eine stratosphärische Senke besitzen und die freigesetzten Chloratome zu einem katalytischen Ozonabbauprozess führen, der um ein Vielfaches schneller ist als der damals schon bekannte NO<sub>x</sub>-Zyklus.

Für die Photodissoziation von FCKs sind Wellenlängen zwischen 185 und 210 nm notwendig (Seinfeld und Pandis, 2006). Dieser Spektralbereich liegt im Fenster zwischen der Schumann-Runge Absorptionsregion von molekularem Sauerstoff und den Hartley-Banden von Ozon (Molina und Rowland, 1974). Daher können FCKs schon in relativ geringen Höhen gespalten werden. Die maximale Photolyse findet in den Tropen statt, wobei CFC-11 in etwa 23 km Höhe den stärksten Abbau erfährt, und CFC-12 zwischen 25 und 35 km (Seinfeld und Pandis, 2006). Für CFC-11 und CFC-12 gilt:



Zusätzlich können die FCKs durch die Reaktion mit dem angeregten Sauerstoffatom O(<sup>1</sup>D) abgebaut werden. Diese Senke ist im Vergleich zur Photolyse jedoch sekundär. Ein freigesetztes Chloratom initiiert den katalytischen Ozonabbau:



Auch in diesem Fall kann das Konzept der chemischen Familie angewendet werden: Cl und ClO werden zu der ClO<sub>x</sub>-Familie zusammengefasst.

Reagiert ClO jedoch mit NO,



dann führt dies wieder in einen Nullzyklus bzgl. O<sub>x</sub>-Abbau, da NO<sub>2</sub> durch Photolyse in NO und O(<sup>3</sup>P) (Gl. 2.31) gespalten wird (Cariolle, 1983).

Für die Ratengleichung ergibt sich demnach:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} \approx \frac{d[\text{O}_x]}{dt} = -2k_{\text{ClO}+\text{O}}[\text{ClO}][\text{O}]. \quad (2.57)$$

Die Konzentration von ClO<sub>x</sub> ist ausschlaggebend für die Effektivität des ClO<sub>x</sub>-Zyklus. In größeren Höhen reagiert Cl mit CH<sub>4</sub> zu dem Reservoirgas Chlorwasserstoff (HCl). In der unteren Stratosphäre werden Chlorradikale durch die termolekulare Reaktion ClO+NO<sub>2</sub>+M → ClONO<sub>2</sub>+M in ein Reservoirgas umgewandelt. Diese Reaktion wird mit zunehmender Höhe unwichtig, da [M] abnimmt. Aus diesen beiden konkurrierenden Prozessen ergibt sich das Maximum von [ClO] in ca. 40 km Höhe (Seinfeld und Pandis, 2006). Zudem kann sich ClO mit HO<sub>2</sub> zu HOCl verbinden, welches ein relativ kurzlebiges Reservoirgas ist und durch Photolyse wieder in Cl und OH umgewandelt wird.

Eine Zunahme von OH bewirkt, dass das Chlor verstärkt aus dem Reservoirgas HCl freigesetzt wird und so die Effektivität des ClO<sub>x</sub>-Zyklus gesteigert wird. Analog zu NO<sub>y</sub> wird für Chlor die Familie Cl<sub>y</sub> definiert, die neben ClO<sub>x</sub> auch HOCl und die langlebigen Reservoirgase HCl und ClONO<sub>2</sub> umfasst. Cl<sub>y</sub> wird auch als *anorganisches Chlor* bezeichnet und ist ein Maß für das aus den organischen Quellgasen (CCl<sub>y</sub>) freigesetzte und damit reaktive Chlor. Die Reservoirgase HCl und ClONO<sub>2</sub> stellen dabei den größten Part des reaktiven Chlors. Abbildung 2.5 illustriert die Interaktionen innerhalb der chemischen Familie Cl<sub>y</sub>.

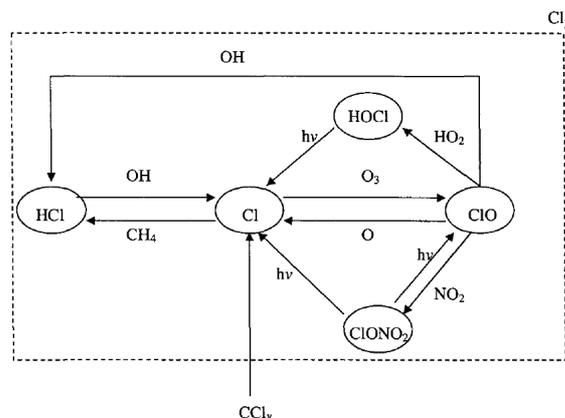


Abbildung 2.5: Schema der chemischen Familie Cl<sub>y</sub> (Seinfeld und Pandis, 2006).

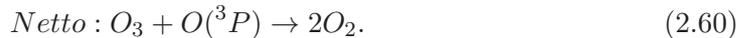
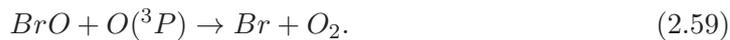
### Brom-Radikale (BrO<sub>x</sub>)

Ebenso wie Chlor hat auch das Halogen Brom natürliche und anthropogene Quellen. Allerdings stellen hier die natürlichen Emissionen über 50 % der gesamten Bromquellgase,

die in die Stratosphäre gelangen (WMO, 2010). Das wichtigste, größtenteils natürliche Quellgas für stratosphärisches Brom ist Methylbromid ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ), das v.a. in der marinen Grenzschicht emittiert wird. Eine andere natürliche Bromquelle stellen sehr kurzlebige bromhaltige Substanzen (VSLs) dar. Nach WMO (2010) zählten im Jahr 2008 27,8 % der Bromquellgase in der Stratosphäre zu den VSLs. Anthropogen verursacht sind beispielsweise die Emissionen von Halonen (z.B.  $\text{CBrF}_3$ ,  $\text{CBrClF}_2$ ), die vorwiegend als Brandschutzmittel eingesetzt wurden.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den wichtigsten Chlor- (FCKs) und Bromquellgasen (Methylbromid, VSLs) besteht in der Lebenszeit.  $\text{CH}_3\text{Br}$  hat nur eine Lebenszeit von 0,8 Jahren (WMO, 2010), da zum einen in der Troposphäre die Reaktion mit dem Radikal OH stattfindet, und zum anderen durch Photolyse bereits in geringen stratosphärischen Höhen effektiv  $\text{CH}_3\text{Br}$  abgebaut wird. Die Halone, die 34 % der Bromquellgase in der Stratosphäre ausmachen, werden dagegen langsamer und in größeren Höhen aufgespalten.

Ist durch Photolyse oder eine chemische Reaktion ein Bromatom freigesetzt worden, dann triggert es den katalytischen Abbauzyklus (z.B. McElroy und Salawitch, 1989):

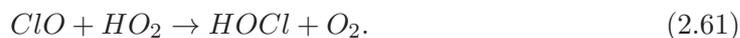


Auch für Brom wird eine chemische Familie eingeführt, die aus den Radikalen Br und BrO besteht ( $\text{BrO}_x$ ). Die Kombination aus  $\text{BrO}_x$  und den Reservoirgasen für Brom ( $\text{HOBr}$ ,  $\text{BrONO}_2$ ) ist das *anorganische* oder *reaktive Brom*  $\text{Br}_y$ .

Der Chlorgehalt in der Stratosphäre ist in etwa 170-mal höher als der von Brom (Seinfeld und Pandis, 2006). Dennoch trägt Brom wesentlich zum Ozonabbau in der unteren Stratosphäre bei. Der Grund hierfür ist, dass ein Bromatom etwa 60-mal effektiver Ozon zerstört als ein Chloratom (z.B. Newman et al., 2007). Das liegt nicht nur an der schnelleren Freisetzung von Bromatomen aus den Quellgasen, sondern auch an dem größeren Anteil an Radikalen in  $\text{Br}_y$ . Während Chloratome durch die Reaktion mit  $\text{CH}_4$  in das Reservoirgas  $\text{HCl}$  umgewandelt werden, ist die Reaktion  $\text{Br} + \text{CH}_4$  endotherm und daher extrem langsam. Das Reservoirgas  $\text{HBr}$  kann zwar durch die Reaktion mit dem weniger häufigen  $\text{HO}_2$  gebildet werden, jedoch ist die Reaktion von  $\text{HBr}$  mit OH, die zum Abbau von  $\text{HBr}$  führt, um ein Vielfaches schneller als die Reaktion von  $\text{HCl}$  mit OH. Die Lebenszeit von  $\text{HBr}$  bzgl. der Reaktion mit OH liegt daher in der Größenordnung von Tagen im Gegensatz zu einem Monat für  $\text{HCl}$ . Zusätzlich ist die Photolyserate von  $\text{BrONO}_2$  deutlich höher als die von  $\text{ClONO}_2$  (Seinfeld und Pandis, 2006).

### 2.2.6 Gekoppelte Zyklen

Es gibt in der Atmosphäre eine Reihe an katalytischen Zyklen, bei denen nicht nur eine einzige Familie beteiligt ist, sondern verschiedene miteinander wechselwirken. Ein gekoppelter Zyklus ist der  $\text{HO}_x/\text{ClO}_x$ -Zyklus. Nach den Reaktionen 2.25 und 2.53 reagieren das entstandene  $\text{ClO}$  und  $\text{HO}_2$  nicht mit einem Sauerstoffatom, sondern miteinander:



Mit der folgenden Photolyse von  $\text{HOCl}$  zu OH und Cl ergibt sich ein Nettoabbau von zwei Ozonmolekülen. Dieser gekoppelte Zyklus ist besonders in niedrigeren Höhen

wichtig, wo die Konzentration von  $O(^3P)$  gering ist. Analog gibt es auch eine Kopplung zwischen  $HO_x$  und  $BrO_x$ .

In der unteren Stratosphäre ist außerdem die Kopplung von  $ClO_x$  und  $BrO_x$  relevant. Hier gibt es zwei Reaktionsketten (McElroy et al., 1986):

**$BrO_x/ClO_x$  Zyklus 1**

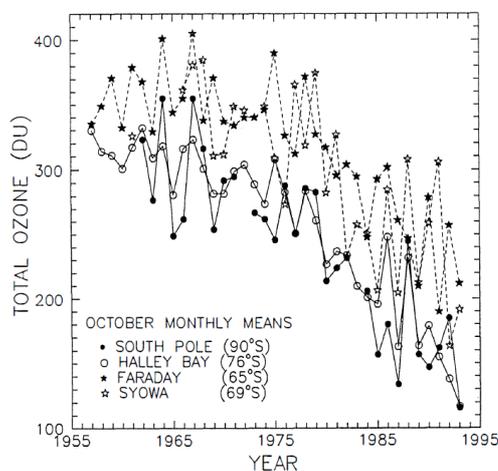


**$BrO_x/ClO_x$  Zyklus 2**



**2.2.7 Polare Ozonchemie und das Ozonloch**

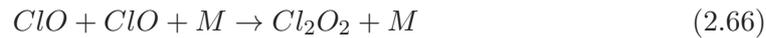
1985 veröffentlichten Farman et al. Beobachtungen der Britischen Antarktis-Stationen, die im Laufe der Jahre im Frühling einen immer stärkeren Ozonabbau über der Antarktis zeigten. Von 1975 bis 1984 hatte die Ozonsäule oberhalb der Station Halley Bay im Oktober von ca. 300 DU auf weniger als 200 DU abgenommen (Abb. 2.6). Mit der



**Abbildung 2.6:** Historische Totalozonzeitreihe für die Antarktis gemessen von Dobson-Spektrophotometern im Oktober an den Stationen Halley Bay, Syowa und Faraday und dem Südpol. Aus WMO (1995).

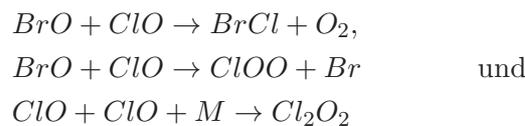
Gasphasenchemie allein konnten die beobachteten Abbauraten im südpolaren Frühling nicht erklärt werden. Solomon et al. (1986) postulierten daraufhin, dass die Existenz von polaren stratosphärischen Wolken (PSCs) in der Polarnacht einen Einfluss auf den Ozonabbau im folgenden Frühling hat. Heterogene Reaktionen an der Oberfläche der Wolkenteilchen ermöglichen die Freisetzung von Chlormolekülen aus den Reservoirgasen  $HCl$  und  $ClONO_2$ . Die Chlormoleküle werden mit Einsetzen der solaren Strahlung im Frühling photolysiert und setzen den katalytischen Ozonabbau in Gang. Einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des antarktischen Ozonabbaus leisteten u.a. Tung

et al. (1986) und Molina und Molina (1987). Tung et al. (1986) erkannten die Relevanz der Reaktion  $\text{ClO} + \text{BrO}$  (siehe Abschnitt 2.2.6), die bei ausreichend niedrigen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen ablaufen kann. Molina und Molina (1987) untersuchten die Photolyseigenschaften des  $\text{ClO}$ -Dimers ( $\text{Cl}_2\text{O}_2$ ) und konnten zeigen, dass es einen Reaktionsmechanismus gibt, bei dem die Selbstreaktion von  $\text{ClO}$  zum antarktischen Ozonabbau beitragen kann:



Unter normalen atmosphärischen Bedingungen ist die Reaktion 2.66 irrelevant, da  $\text{ClO}$  in der oberen Stratosphäre vorwiegend mit  $\text{O}$  oder  $\text{NO}$  reagiert und in der unteren Stratosphäre die Reaktion mit  $\text{NO}_2$  dominiert (Molina und Molina, 1987). Herrschen jedoch sehr niedrige  $\text{NO}_x$ - und gleichzeitig hohe  $\text{ClO}$ -Konzentrationen bei niedrigen Temperaturen vor, dann wird die Selbstreaktion von  $\text{ClO}$  bedeutender. Diese Bedingungen sind charakteristisch für die Antarktische Stratosphäre im Frühling.

Die drei Reaktionsmechanismen

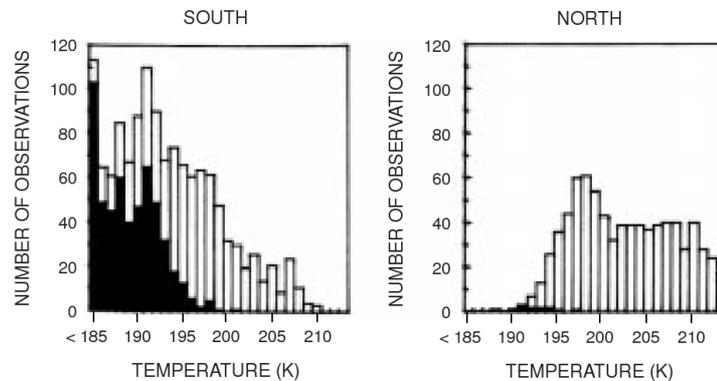


können folglich zu einem erheblichen Ozonabbau führen, wenn ausreichend hohe Konzentrationen von  $\text{ClO}$  und  $\text{BrO}$ , sowie niedrige Konzentrationen von  $\text{NO}_x$  vorherrschen. Dies kann nur eintreten, wenn, wie von Solomon et al. (1986) vorgeschlagen, heterogene Reaktionen an Partikeln von PSCs ablaufen.

### 2.2.8 Polare Stratosphärenwolken

Obwohl die Stratosphäre sehr trocken ist, gibt es Bedingungen, bei denen sich Wolken bilden können. Der Frostpunkt von Wasser bei typischen stratosphärischen  $\text{H}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnissen von 3-7 ppmv liegt zwischen 185-190 K. Derart niedrige Temperaturen werden vor allem im antarktischen Winter erreicht. Das Auftreten von PSCs wurde jedoch auch bei höheren Temperaturen beobachtet, was bedeutet, dass es noch andere Mechanismen für die Wolkenbildung geben muss. Dies zeigt auch Abbildung 2.7, in der die Anzahl der Tage während des süd- und nordhemisphärischen Winters aufgetragen ist, an denen das beobachtete Temperaturprofil die jeweilige Minimumtemperaturen erreicht (McCormick et al., 1982).

Man fand heraus, dass die Wolkenpartikel nicht nur aus reinem Eis bestehen können, sondern dass es feste Wolkenpartikel gibt, die aus Salpetersäure und Wasser zusammengesetzt sind. Die in der unteren Stratosphäre thermodynamisch stabile Form dieser Partikel ist  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Peter, 1997), das als *Nitric Acid Trihydrate* oder NAT bezeichnet wird. Des Weiteren existieren auch PSCs, die aus flüssigen Partikeln bestehen, sogenannten unterkühlten ternären Lösungen ( $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Aufgrund des Zusammenspiels von Temperatur, Wasserdampf- und Salpetersäure-Mischungsverhältnissen, treten PSCs nur in der unteren Stratosphäre zwischen 10 und 25 km auf.



**Abbildung 2.7:** Histogramm für die Anzahl an beobachteten Temperaturprofilen, in denen das jeweilige Temperaturminimum (Abszisse) erreicht wurde, im südhemisphärischen (links) und nordhemisphärischen Winter. Schattierte Ereignisse geben Wolkenbeobachtungen an. Aus Jacob (1999), nach McCormick et al. (1982).

Die Schwelltemperatur für die Bildung von NAT-Wolken hängt nicht nur vom Partialdruck von  $H_2O$  ab, sondern auch vom Partialdruck von  $HNO_3$ . Hanson und Mauersberger (1988) fanden in Laborexperimenten eine empirische Formel für die Berechnung der Schwelltemperatur von NAT-Wolken. Für einen mittleren Wasserdampfgehalt von 4,5 ppmv und einem  $HNO_3$ -Mischungsverhältnis von 6 ppbv ergibt sich in 50 hPa eine Schwelltemperatur von 194,6 K. In 30 hPa resultiert eine Schwelltemperatur von 191,8 K. Die Schwelltemperatur für Eiswolken wird berechnet nach Marti und Mauersberger (1993) und beträgt in 50 hPa 188 K (z.B. Pawson et al., 1999).

Um Modelldaten untereinander und mit Beobachtungen vergleichen zu können und das Auftreten von PSCs in der Zukunft zu untersuchen, wird basierend auf diesen Temperaturen eine potentielle PSC-Fläche berechnet werden, d.h. eine Fläche, auf der die Temperatur unterhalb der berechneten Schwelltemperatur liegt. Diese Fläche lässt keine Schlüsse über die tatsächlich im Modell aufgetretenen PSCs zu, bietet jedoch die Möglichkeit, eine Veränderung aufgrund von Temperaturänderungen zu detektieren.

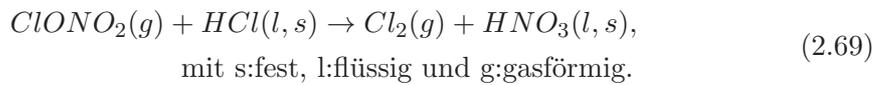
Für Modellvergleiche (oder Vergleiche mit Beobachtungen) werden häufig die Schwelltemperaturen bei  $T_{NAT}^{50hPa}=195 K$  und  $T_{NAT}^{30hPa}=192 K$  festgesetzt (z.B. Austin et al., 2003). Dabei werden jedoch nicht die individuellen atmosphärischen Randbedingungen ( $H_2O$ ,  $HNO_3$ ) in den Modellen berücksichtigt. Wird also die Fläche berechnet, auf der die Temperatur unterhalb dieses festgelegten Schwellwertes liegt, und zwischen Modellen oder einzelnen Szenarien verglichen, dann kann nur eine Aussage über die dynamischen Voraussetzungen der PSC-Bildung gemacht werden, nicht aber über die chemische. Bei deutlich geringeren  $HNO_3$ - und  $H_2O$ -Mischungsverhältnissen als in der Berechnung angenommen, werden sich PSC-Partikel erst bei Temperaturen unter der definierten Schwelltemperatur bilden.

Hinzu kommt, dass Wolkenpartikel, die ausreichend groß sind, aus der Stratosphäre ausfallen. Das bedeutet, dass sowohl der in der Salpetersäure gebundene Stickstoff als auch Wasser aus der Stratosphäre entfernt wird. Diese Vorgänge nennt man *Denitrifikation* bzw. *Dehydration*. Im Laufe des Winters nimmt das Mischungsverhältnis von  $HNO_3$  daher stetig ab, was wiederum Auswirkungen auf die Bildung von neuen PSCs hat. Außerdem kann die Schwelltemperatur für PSC-Bildung von einer Zunahme des

stratosphärischen Wasserdampfes in der Zukunft beeinflusst werden. Bei der Verwendung eines festen Schwellwerts wird diese Wechselwirkung nicht berücksichtigt.

### 2.2.9 Heterogene Ozonchemie an PSCs

Sind die oben diskutierten Bedingungen erfüllt, bilden sich in der unteren Stratosphäre PSCs. Aufgrund der sehr geringen Temperaturen kann gasförmiges HCl von den Partikeln absorbiert werden. An der Oberfläche dieser Wolkenpartikel ist die heterogene Reaktion mit gasförmigen ClONO<sub>2</sub> begünstigt, welche in der Gasphase sehr langsam abläuft (Seinfeld und Pandis, 2006):



Dabei entsteht ein gasförmiges Chlormolekül (Cl<sub>2</sub>), während die Salpetersäure im Partikel gebunden bleibt (flüssig oder fest). Neben dieser Reaktion der zwei wichtigsten Chlor-Reservoirgase, können an der Oberfläche von PSCs noch eine Reihe weiterer Reaktionen stattfinden. Hierzu zählt beispielsweise die heterogene Reaktion von gasförmigen ClONO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O oder von gasförmigen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit HCl (z.B. Kirner et al., 2011). Des Weiteren reagieren auch bromhaltige Reservoir-Substanzen an den PSC-Partikeln.

Während des Winters wird so das Chlor und Brom aus den langlebigen Reservoirgasen in Cl<sub>2</sub>, HOCl, Br<sub>2</sub>, HOBr bzw. BrCl umgewandelt. Erst wenn im Frühling die Sonne diese Luftmassen erreicht, werden die akkumulierten Chlor- und Bromverbindungen durch Photolyse aktiviert:



Die Radikale Cl und Br initiieren daraufhin die katalytischen Abbauzyklen (Gl. 2.53 bzw. 2.58). Jedoch fehlen am Anfang noch Sauerstoffatome, um die Zyklen zu kompletieren. Aus diesem Grund akkumulieren zunächst ClO und BrO in den Luftmassen. Die ClO-Konzentrationen erreichen typischerweise in der unteren Stratosphäre das 100-fache des normalen Wertes (Seinfeld und Pandis, 2006). Wenn die Konzentrationen von ClO und BrO genügend groß sind, können die katalytischen Zyklen ClO+ClO (Gl.2.66-2.68), sowie die ClO<sub>x</sub>/BrO<sub>x</sub>-Zyklen 1 und 2 (Gl.2.62-2.65) ablaufen. Der ClO+ClO-Zyklus ist für etwa 60% des Antarktischen Ozonverlusts im Frühling verantwortlich, die ClO<sub>x</sub>/BrO<sub>x</sub>-Zyklen für etwa 40% (Seinfeld und Pandis, 2006).

In der polaren Ozonchemie stellt die Selbst-Reaktion von ClO den ratenlimitierenden Schritt dar. Daher kann der Ozonabbau angenähert werden durch:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} \approx \frac{d[\text{O}_x]}{dt} \simeq -2k_{\text{ClO}+\text{ClO}+\text{M}}[\text{ClO}][\text{ClO}]. \quad (2.75)$$

Der enorme Ozonabbau, der im Antarktischen Frühling beobachtet wurde und wird, bedarf jedoch nicht nur sehr kalter Temperaturen und Sonnenlicht. Zusätzlich müssen

die Konzentrationen von  $\text{NO}_x$  sehr niedrig sein, da die Chlor- und Bromzyklen durch die Bildung der Reservoirspezies  $\text{ClONO}_2$  und  $\text{BrONO}_2$  andernfalls unterbrochen und somit an Effizienz verlieren würden. Während des polaren Winters wird  $\text{NO}_y$  in Form von  $\text{HNO}_3$  in den PSC-Partikeln abgelagert. Durch das Ausfallen von großen PSC-Partikeln, die aus Wasser und Salpetersäure bestehen, wird  $\text{NO}_y$  und zu einem geringeren Prozentsatz auch  $\text{H}_2\text{O}$  effektiv aus der Stratosphäre entfernt (z.B. Hintsä et al., 1998). Wenn sich die Stratosphäre durch die solare Einstrahlung und das Zusammenbrechen des Polarwirbels wieder erwärmt, verdampfen die PSC-Partikel und das verbliebene  $\text{HNO}_3$  wird freigesetzt. Die Bildung von Reservoirspezies ist durch die Denitrifikation wesentlich verlangsamt, so dass der katalytische Abbau länger erfolgen kann.

Die erhebliche Reduzierung der Ozonsäule im antarktischen Frühling, wie es von Farman et al. (1985) aufgezeigt wurde, wird seither *Ozonloch* genannt. Das Ozonloch ist allgemein definiert als der Bereich, in dem die darüber liegende Ozonsäule weniger als 200 DU aufweist. Dies wurde bisher nur in der Antarktis beobachtet. In der Arktis sind, wie Abbildung 2.7 gezeigt hat, zum einen die notwendigen Bedingungen für die Bildung von PSCs seltener oder gar nicht erfüllt und zum anderen befindet sich die Ozonsäule zu Beginn des Winters auf einem höheren Level.

Außerhalb der polaren Regionen spielt die heterogene Chemie auch eine wichtige Rolle. Schwefelsäure-Aerosole ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dienen hier als Katalysator. Diese sind natürlichen Ursprungs und bilden die sogenannte *Junge-Schicht* zwischen 12 und 30 km (Seinfeld und Pandis, 2006). Durch die Reaktion des Reservoirgases  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  an der Oberfläche von Aerosolen wird  $\text{N}_2\text{O}_5$ , das sich in der Nacht aus  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$  bildet, in das stabilere  $\text{HNO}_3$  umgewandelt. Auf diesem Weg wird  $\text{NO}_2$  aus der Atmosphäre entfernt. Dies führt zu einer verminderten Effektivität des  $\text{NO}_x$ -Zyklus. Gleichzeitig wird jedoch durch die wesentlich niedrigeren  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen die Sensitivität von Ozon bzgl. Halogen- und  $\text{HO}_x$ -Chemie in der unteren Stratosphäre erhöht (Seinfeld und Pandis, 2006). Große Vulkanausbrüche können diesen Effekt zeitweise verstärken. Bis das vulkanische Aerosol wieder aus der Stratosphäre entfernt ist ( $\approx 2$  Jahre), kann der  $\text{ClO}_x$ -Zyklus effektiver Ozon abbauen.

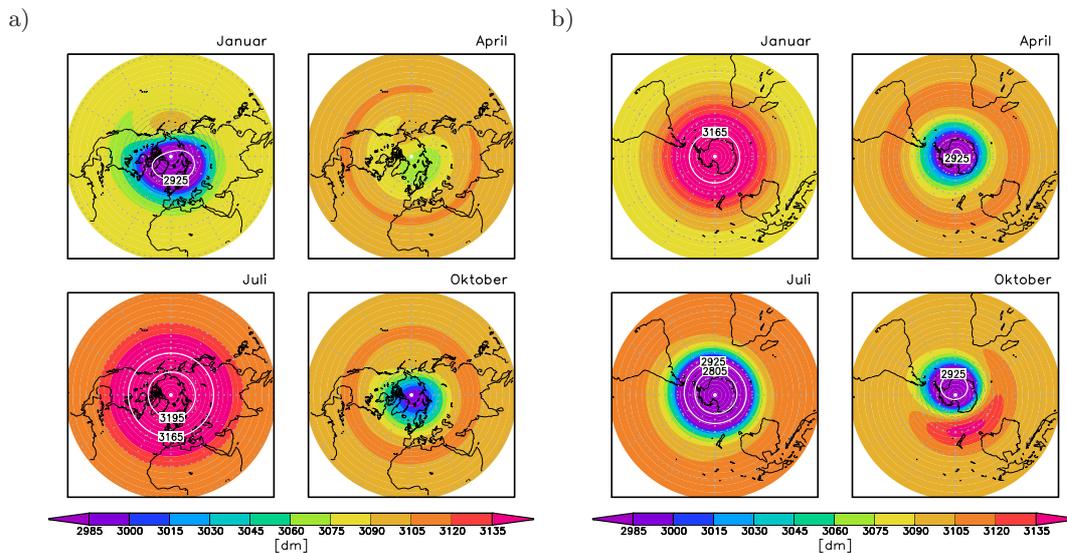
## 2.3 Die Dynamik der Stratosphäre

Während in der Troposphäre die Temperatur hauptsächlich durch konvektive Prozesse bestimmt ist, kann sich in der Stratosphäre aufgrund der stabilen Schichtung ein Strahlungsgleichgewicht zwischen absorbierter kurzwelliger und emittierter langwelliger Strahlung einstellen. Jedoch gibt es auch in der Stratosphäre dynamische Prozesse, die lokal Abweichungen von der Strahlungsgleichgewichtstemperatur hervorrufen.

Durch die Erdkrümmung variiert die ankommende Solarstrahlung und damit die Strahlungsabsorption von Ozon mit der geographischen Breite und der Jahreszeit. Es entsteht ein meridionaler Temperaturgradient zwischen den polaren Breiten und dem Äquator. Dieser ist negativ in der jeweiligen Winterhemisphäre und positiv in der Sommerhemisphäre. Der Temperaturunterschied zwischen Pol und Äquator verursacht einen horizontalen Druckgradient, mit dem eine Luftmassenströmung von den Tropen zu den Polen einhergeht. Der Gradient kann jedoch nicht direkt durch Luftmassenbewegungen ausgeglichen werden, da die Corioliskraft zu einer Ablenkung und somit zu zonalen Strömungen führt. In der jeweiligen Sommerhemisphäre herrschen in der Stratosphäre im Mittel Ostwinde vor, auf der Winterhemisphäre hingegen im Mittel Westwinde.

Starke horizontale Temperaturgradienten treten in der oberen Troposphäre zwischen den Tropen und den mittleren Breiten auf. Aus der thermischen Windbalance resultieren dort starke ostwärts gerichtete Strömungen, die aufgrund ihrer Lage *Subtropenjets* genannt werden. Oberhalb der Subtropenjets, in der unteren Stratosphäre, herrschen auf beiden Hemisphären ebenfalls Westwinde vor, die jedoch schwächer ausgeprägt sind.

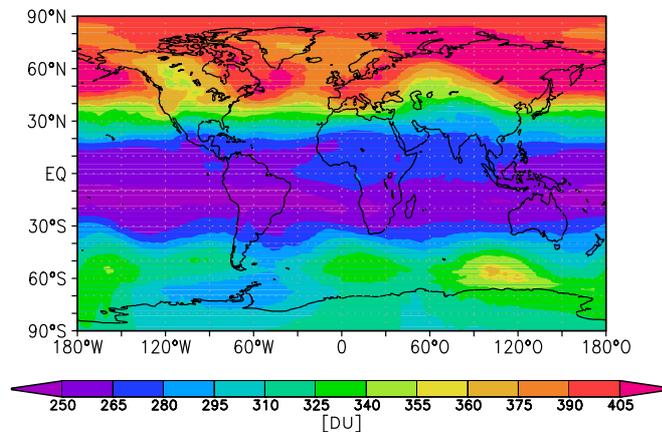
In der Polarnacht kühlt die polare Stratosphäre aufgrund des Strahlungsdefizits stark ab. Dadurch schrumpft die Atmosphärenschicht, was zu geringen Geopotentialwerten in der Polarregion führt (Abb. 2.8). Der hohe Temperaturgradient zwischen dem Pol und den mittleren Breiten resultiert in der Ausbildung starker Winde, die den Pol ostwärts umströmen - der *Polarwirbel*. Der Polarwirbel ist auf den beiden Hemisphären unterschiedlich stark ausgebildet. Während auf der Südhemisphäre im Winter im klimatologischen Mittel ein starker, polsymmetrischer Wirbel entsteht, ist der Wirbel auf der Nordhemisphäre schwächer und vom Pol verschoben. Dies ist auch in Abbildung 2.8 im langjährigen Mittel der geopotentiellen Höhe des 10 hPa Druckniveaus zu erkennen. Die Verschiebung wird von einer stark ausgeprägten Anti-Zyklone im Bereich der Aleuten (Aleuten-Hoch) hervorgerufen, die durch die arktische Land-See-Verteilung entsteht. Im Sommer erwärmt sich die polare Luftsäule, was mit hohen Geopotentialwerten und einem positiven Temperaturgradienten zwischen Äquator und Pol einhergeht.



**Abbildung 2.8:** Mittlere geopotentielle Höhe (in Dekametern) der 10 hPa Druckfläche für ausgewählte Monate in der Nord- (a) und Südhemisphäre (b) für die ERA-Interim Reanalysen. Gemittelt wurden die Jahre 1989 bis 2010.

### 2.3.1 Die mittlere Meridionalzirkulation in der Stratosphäre

Messungen der Ozonsäule über die gesamte Atmosphäre integriert (= Totalozon) zeigen relativ geringe Werte in den Tropen und Maxima in den hohen nördlichen und südlichen Breiten vor allem im Winter und Frühling (Abb. 2.9). Diese Verteilung kann durch die oben erklärte Ozonchemie mit der maximalen Ozonproduktion in den Tropen jedoch nicht erklärt werden.



**Abbildung 2.9:** Verteilung von Totalozon in Abhängigkeit von geografischer Länge und Breite für Mai 1980. Die Daten stammen aus dem assimilierten Ozondatensatz BSTCO (Details siehe Kapitel 7).

Dass es einen meridionalen Transport von Spurengasen in der Stratosphäre geben muss, postulierte als erster Brewer (1949). Aus Wasserdampfmessungen leitete er ab, dass es eine Zirkulation geben muss, in der Luftmassen in den Tropen aufsteigen und bis in die Stratosphäre gelangen. Bei dem Aufsteigen kühlen die Luftmassen adiabatisch ab, was zur Kondensation des enthaltenen Wasserdampfes führt. Die sehr trockenen Luftmassen werden dann zu den hohen Breiten transportiert, wo sie absinken und sich dabei adiabatisch erwärmen. Dobson (1956) bekräftigte diese These anhand von Ozonmessungen. Diese meridionale Zirkulation in der Stratosphäre wird nach ihren Begründern *Brewer-Dobson Zirkulation* oder kurz BDC genannt und verursacht den Transport von Ozon aus den Tropen in die hohen Breiten.

Diese Zirkulation wird durch das Brechen von westwärts wandernden synoptik-skaligen und planetaren Rossby-Wellen sowie Schwerewellen angetrieben. Während bei Schwerewellen die Schwerkraft als Rückstellkraft dient, entstehen Rossby-Wellen durch die Kugelgestalt der Erde und die Erdrotation. Somit stellt der breitenabhängige Coriolisparameter die Rückstellkraft bei Rossby-Wellen dar. Rossby-Wellen und zum größten Teil auch Schwerewellen, werden in der Troposphäre generiert. Schwerewellen entstehen in der Troposphäre bei der Überströmung von orographischen Hindernissen (orographische Schwerewellen), durch barokline Instabilität sowie durch diabatisches Heizen in den Tropen (nicht-orografische Schwerewellen).

Westwärts wandernde stationäre Wellen können unter bestimmten Umständen vertikal bis in die Stratosphäre propagieren. Dort kann es zum Brechen der Wellen kommen, wobei Wärme und Impuls an den Grundstrom abgegeben wird. Dies führt zu einer Abbremsung des Grundstroms, woraus sich unter Einwirkung der Corioliskraft eine meridionale Beschleunigung in Richtung Pole ergibt. Dort sinken die Luftmassen ab und erwärmen sich adiabatisch. Gleichzeitig müssen in der Äquatorregion aus Gründen der Massenerhaltung Luftmassen aufsteigen, womit adiabatisches Abkühlen verbunden ist. In diesen Regionen, die durch Vertikalbewegungen gekennzeichnet sind, entspricht die Temperatur demnach nicht der Strahlungsgleichgewichtstemperatur.

Die Bedingungen, unter denen westwärts wandernde Rossby-Wellen vertikal propagieren können, wurden von Charney und Drazin (1961) postuliert: quasi-stationäre Wellen,

d.h. Wellen mit einer verschwindenden Phasengeschwindigkeit ( $c_{ph}=0$ ), können nur in einem Westwindregime vertikal bis in die Stratosphäre propagieren, also nur in Bereichen, in denen für die Geschwindigkeit des Grundstroms  $u>0$  gilt. Sie dissipieren, wenn sie in einen Ostwindbereich gelangen ( $u<0$ ), oder aber die Westwindgeschwindigkeit einen gewissen Schwellwert überschreitet.

Im Gegensatz dazu können sich Schwerewellen bei Ost- und Westwinden ausbreiten. Der Impuls, der beim Brechen an den Grundstrom abgegeben wird, kann daher sowohl zu einer Abbremsung als auch zu einer Beschleunigung des Grundstroms führen. Das Vorzeichen ist dabei durch die Phasengeschwindigkeit bestimmt (Plumb, 2002).

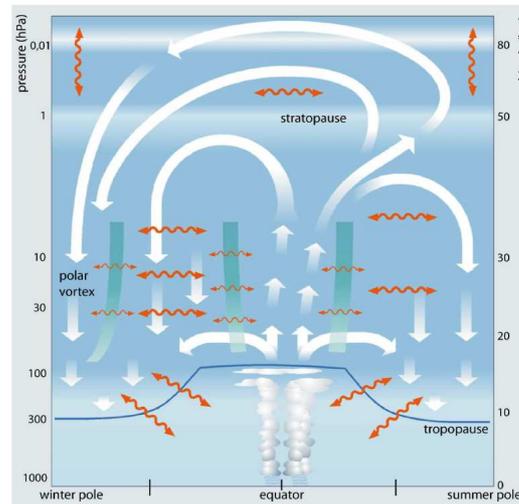
Die Höhe, in denen die Dissipation der Wellen erfolgt, hängt zum einen von dem Wellentyp und der Wellenzahl und zum anderen von den atmosphärischen Bedingungen ab. Synoptik-skalige Wellen (mit Wellenzahlen größer als 3) brechen vorwiegend in den mittleren Breiten in der unteren Stratosphäre und tragen zum Antrieb des unteren Astes der BDC bei. In der englischsprachigen Literatur wird dieser mit *shallow branch* bezeichnet. Planetare Wellen mit den Wellenzahlen 1 bis 3 können hingegen auch in größere Höhen der Stratosphäre propagieren, bevor sie brechen und mit dem Grundstrom wechselwirken. Sie tragen in der gesamten Stratosphäre zum meridionalen Massenfluss bei und treiben insbesondere den oberen Ast der stratosphärischen Meridionalzirkulation an. Dieser wird auch *deep branch* genannt (z.B. Bönisch et al., 2011 und Referenzen darin). In der mittleren und oberen Stratosphäre ist außerdem der Antrieb durch Schwerewellen wichtig.

Da in der Stratosphäre der Grundstrom zwischen Ostwind im Sommer und Westwind im Winter wechselt, ist das vertikale Propagieren planetarer Wellen auf die Winterhemisphäre konzentriert. Daraus ergibt sich eine Asymmetrie des Luftmassentransports zum Äquator mit einem stärkeren Ast in Richtung des Winterpols, weshalb gerade im Frühling in den mittleren und hohen Breiten hohe Werte der Gesamt ozonsäule gemessen werden.

Aufgrund der unterschiedlichen Land-See-Verteilung auf der Nord- und Südhemisphäre ist die Wellenaktivität in den beiden Hemisphären unterschiedlich stark ausgeprägt. In der Nordhemisphäre werden mehr Wellen generiert, die dann bis in die Stratosphäre gelangen und dort mit dem Grundstrom wechselwirken können. Aus diesem Grund ist die BDC nicht nur asymmetrisch in Bezug auf Sommer- und Winterhemisphäre, sondern auch in Bezug auf Nord- und Südhemisphäre. Die verstärkte Wellenaktivität im Nordwinter ist auch der Grund für den im Mittel schwächeren Polarwirbel. Bei starker Wellendissipation kann es im Winter zu *Stratosphärenenerwärmungen* kommen (Andrews et al., 1987). Diese sind durch einen plötzlichen Temperaturanstieg in der polaren Stratosphäre gekennzeichnet, was zu einer Umkehr des Temperaturgradienten zwischen  $60^\circ$  und  $90^\circ$  führt. Bei großen Stratosphärenenerwärmungen kommt es gleichzeitig zu einer Verschiebung oder Teilung des Polarwirbels, so dass im zonalen Mittel in  $60^\circ$  zeitweise Ostwinde vorherrschen. Diese Ereignisse treten gewöhnlich in der Nordhemisphäre auf.

Die oben beschriebene, durch Wellen angetriebene Meridionalzirkulation kann durch die *mittlere residuale Meridionalzirkulation* diagnostiziert werden. Diese ist durch den Ansatz der transformierten Eulerschen Mittel (TEM) mathematisch beschrieben (Andrews et al., 1987) und besitzt eine meridionale ( $\bar{v}^*$ ) und eine vertikale ( $\bar{w}^*$ ) Komponente. Zusätzlich zur zonal gemittelten Residualzirkulation erfolgt meridionaler Spurenstofftransport über quasi-horizontales Mischen, das im Vergleich zur Residualzirkulation auf kürzeren Zeitskalen abläuft (z. B. Plumb, 2002). Beide Prozesse zusammen machen

die BDC aus. Eine schematische Darstellung der BDC ist in Abbildung 2.10 zu sehen.



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung der Brewer-Dobson Zirkulation (Bönisch et al., 2011). Die weißen Pfeile repräsentieren die Residualzirkulation mit Aufsteigen in den Tropen und Absinken in den hohen Breiten. Rote, gewellte Pfeile symbolisieren Mischungsprozesse. Die Transportbarrieren in der Stratosphäre sind durch türkise Flächen dargestellt.

Ein Maß für den Luftmassentransport bietet die mittlere residuale Massenstromfunktion, die aus den residualen Meridional- und Vertikalgeschwindigkeiten  $\bar{v}^*$  und  $\bar{w}^*$  abgeleitet ist (siehe Andrews et al., 1987). Zudem kann die Stärke der BDC auch anhand des Aufstiegs ( $\bar{w}^*$ ) der Luftmassen in den Tropen untersucht werden. Dieses Aufsteigen wird auch *tropical upwelling* genannt. Je schneller die Aufwärtsbewegung ist, umso stärker muss auch der Wellen induzierte Antrieb und somit das Absinken in den hohen Breiten sein.

In dieser Arbeit soll der Schwerpunkt jedoch auf den Wechselwirkungen zwischen Ozon und dem Klimawandel liegen, weshalb ausschließlich Änderungen im Ozontransport untersucht werden. Änderungen in der stratosphärischen Meridionalzirkulation sind indirekt im Ozontransport enthalten. Detaillierte Analysen von Änderungen in der BDC und deren Ursachen sind auf derselben Datenbasis in Oberländer et al. (2013) zu finden.

### 2.3.2 Transport von Spurengasen

Der Transport von chemischen Substanzen in der Stratosphäre kann in zwei Komponenten unterteilt werden. Man unterscheidet den Transport entlang von isentropen Flächen (= Flächen gleicher Entropie bzw. potentiellen Temperatur) und den Transport durch isentropen Flächen hindurch. Letzterer wird durch die mittlere Residualzirkulation hervorgerufen. Der isentrope Transport steht im Zusammenhang mit schnellem Mischen durch klein-skalige Wirbel (im Englischen als *Eddies* bezeichnet), was zu geringen meridionalen Gradienten in den Spurengaskonzentrationen in den mittleren Breiten führt. Dieser Bereich wird *Surf-Zone* (z.B. McIntyre und Palmer, 1984; Polvani et al., 1995) genannt. Hervorgerufen wird das schnelle isentrope Mischen in den mittleren Breiten durch das Brechen von Rossby-Wellen (McIntyre und Palmer, 1983; Plumb, 1996). Die Surf-Zone ist begrenzt durch *Transportbarrieren* für den Eddy-Transport. In der

Winterhemisphäre ist der Rand des Polarwirbels eine solche Transportbarriere (siehe Abb. 2.10). Auf der äquatorwärts liegenden Seite ist die Surf-Zone durch die subtropische Transportbarriere begrenzt. Da eine solche auch auf der Sommerhemisphäre existiert, ist der horizontale Transport von den Tropen in die mittleren Breiten ganzjährig unterdrückt. Dieses Phänomen wird auch *tropical pipe* genannt (Plumb, 1996). Daraus resultiert ein starker Gradient in den Spurengaskonzentrationen im Bereich der subtropischen Transportbarrieren. Diese Barrieren sind jedoch nicht komplett undurchlässig und spezielle Transportprozesse ermöglichen einen Austausch in beide Richtungen (z.B. Plumb, 2002). Die Lage der Transportbarrieren und ihre Durchlässigkeit variieren mit der Jahreszeit.

Langlebige chemische Spurengase sind von beiden Komponenten beeinflusst. Dies trifft auch auf Ozon zu, dessen Lebenszeit in der unteren Stratosphäre relativ lang ist (siehe Abschnitt 2.2.3). In der oberen Stratosphäre ist durch die kurzen chemischen Lebenszeiten der Einfluss von Transportprozessen reduziert. Der Transport von Ozon wird in dieser Arbeit mithilfe des diagnostischen Tools O3ORIG (siehe Abschnitt 4.4) untersucht. Der Ozontransport, der hiermit berechnet wird, enthält beide Komponenten, den groß-skaligen Transport und die klein-skaligen Eddy-Transporte entlang von isentropen Flächen.

## Kapitel 3

# Stand der Forschung

Die Wechselwirkungen zwischen der Ozonkonzentration und dem Klima sind seit vielen Jahrzehnten von Interesse für die Klima- und Ozonforschung. In den letzten Ozonberichten der WMO (WMO, 2007 und 2011) wurde diesem Thema jeweils ein ganzes Kapitel gewidmet und der aktuelle Stand der Forschung ausführlich zusammengefasst. Hier soll daher nur ein kurzer Überblick über die wichtigsten Fakten gegeben werden.

Der Einfluss von Ozon auf die Temperatur und damit auf das Klima der Stratosphäre erfolgt über die Absorption von solarer Strahlung und die damit einhergehenden Heizraten. Dadurch ist ein direkter Zusammenhang zwischen Ozon- und Temperaturänderungen gegeben (z.B. WMO 1995).

Ein wesentlicher Einfluss des Klimas auf Ozon entsteht durch die Abhängigkeit chemischer Reaktionen von der Umgebungstemperatur (z.B. Barnett et al., 1975; Haigh und Pyle, 1982). Nimmt die Temperatur in der Stratosphäre ab, dann führt dies zu einer positiven Ozonänderung in der oberen Stratosphäre (z.B. Groves und Tuck, 1980; Haigh und Pyle, 1982; Jonsson et al., 2004). Der Grund hierfür ist, dass durch eine negative Temperaturabhängigkeit die Abbaureaktion im Chapman-Zyklus ( $O_3+O$ ) langsamer abläuft. Außerdem führt die Abkühlung zu einer Beschleunigung der termolekularen Reaktion  $O+O_2+M \rightarrow O_3+M$  (Gl. 2.8) (z.B. Jonsson et al., 2004), so dass das Verhältnis von atomarem Sauerstoff zu Ozon innerhalb der  $O_x$ -Familie reduziert wird und weniger O für die Abbaureaktion verfügbar ist.

Die Stärke der Temperaturabhängigkeit von Ozon verändert sich jedoch mit der Zunahme der stratosphärischen Halogenbelastung, wie verschiedene Studien zeigen (z.B. Haigh und Pyle, 1982; Douglass et al., 2012; Stolarski et al., 2012). So ist der Effekt einer Temperaturänderung auf Ozon am größten, wenn die Ozonkonzentrationen selbst hoch sind. Wird Ozon als Folge der ODS-Zunahme jedoch abgebaut, nimmt auch der Einfluss der Temperatur auf Ozon ab. Dies führt zu Nicht-Linearitäten in der temperaturbedingten Ozonänderung.

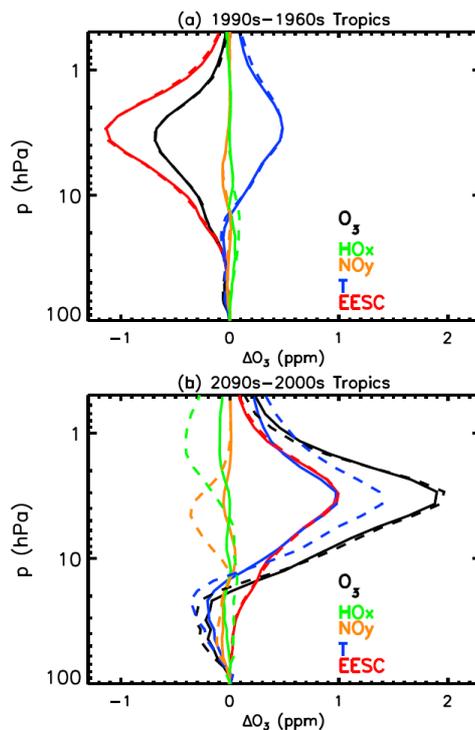
Die Kopplung zwischen der Temperaturänderung durch den Ozonverlust und der Temperaturabhängigkeit von Ozonabbaureaktionen hat ebenfalls einen nicht-linearen Effekt zur Folge. So verlangsamt eine Abkühlung durch eine ODSs bedingte Ozonabnahme auch den Ozonabbau im Chapman-Zyklus. Dadurch wird der Ozonabbau abgeschwächt und die Abkühlung somit reduziert (z.B. Shepherd und Jonsson, 2008).

In der Stratosphäre wurde in der rezenten Vergangenheit im Jahresmittel eine globale Abkühlung beobachtet (z.B. Shine et al., 2003). Mithilfe von Modellsimulationen wur-

den die Anteile von Ozonzerstörung und Treibhausgasen an dieser Temperaturänderung untersucht. Es zeigte sich, dass in der oberen Stratosphäre beide Effekte eine wichtige Rolle spielen (z.B. Shine et al., 2003; Jonsson et al., 2009). Während Shine et al. (2003) in der unteren Stratosphäre die Ozonzerstörung als bestimmenden Faktor für die Temperaturänderung identifizierten, wurde in den Studien von Shepherd und Jonsson (2008) und Jonsson et al. (2009) der Hauptbeitrag dem Treibhausgaseneffekt zugeordnet. Diese Diskrepanzen entstehen durch die unterschiedlichen Methoden, die für die Separierung der Beiträge verwendet wurden und die Berücksichtigung der Nicht-Linearität der Effekte in Shepherd und Jonsson (2008) und Jonsson et al. (2009).

Ebenso wurde untersucht, welche Prozesse die Entwicklung von Ozon in der Vergangenheit bestimmt haben. Im globalen Mittel konnten Jonsson et al. (2009) durch die Analyse von transienten Simulationen mit dem kanadischen Klima-Chemie-Modell CMAM zeigen, dass in der oberen Stratosphäre die Zunahme der ODSs den größten Einfluss zwischen 1975 und 1995 (-6%/Dekade) hatte, jedoch durch einen positiven Effekt der Treibhausgasänderung leicht reduziert wurde (etwa +1%/Dekade). In der unteren Stratosphäre wurde hingegen ein negativer Beitrag der Treibhausgasänderungen zur Ozonänderung gefunden.

Ähnliche Ergebnisse erhielten Oman et al. (2010b), die durch die multiple lineare Regression die Beiträge von Temperatur, stratosphärischer Halogenbelastung,  $\text{HO}_x$  und  $\text{NO}_y$  zur Ozonänderung zwischen den 1960er und den 1990er Jahren in transienten Simulationen mit dem Klima-Chemie-Modell GEOS CCM berechneten (Abb. 3.1).

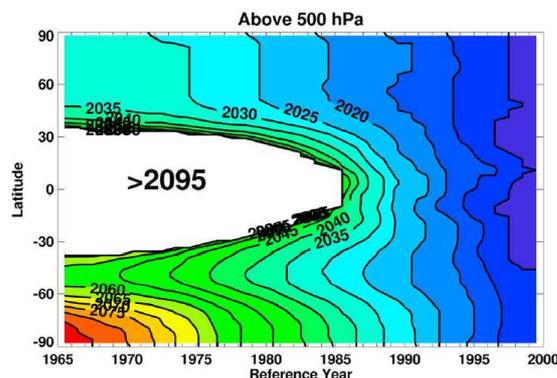


**Abbildung 3.1:** Vertikale Variation der Ozonänderungen (schwarze Kurve) und die einzelnen Beiträge von verschiedenen Mechanismen für das Jahresmittel in den Tropen. Die Änderungen sind für 1990er minus 1960er (a) und 2090er minus 2000er (b) für das A1B- (durchgezogene Kurven) und das A2- (gestrichelte Kurven) Treibhausgasszenario. Aus Oman et al. (2010b).

Für die Tropen fanden sie eine maximale Änderung von  $-1,2$  ppmv in 3 hPa aufgrund der ODS-Zunahme, während die Temperaturänderung zu einer Ozonzunahme von  $0,5$  ppmv in 3 hPa führt. Auch in dieser Studie wird ein negativer Beitrag in der unteren Stratosphäre durch die Treibhausgase gefunden. Die Ergebnisse für die mittleren Breiten sind qualitativ ähnlich.

Nach dem Inkrafttreten der Regulierungen, die im Montrealer Protokoll 1987 festgesetzt worden waren, konnte Ende der 1990er Jahre in Bodenmessungen bereits eine Abnahme der atmosphärischen Konzentrationen von CFC-11 und CFC-12 festgestellt werden (WMO, 2007, Newman et al., 2007). Die Zuordnung der Effekte von Treibhausgasen und ODSs ist von besonderem Interesse, um die Auswirkungen der Regulierung und damit den Erfolg des Montrealer Protokolls den aktuellen Ozontrends zuordnen zu können. Erste Anzeichen eines positiven Effekts auf Ozon wurden von Steinbrecht et al. (2006) berichtet. In den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre fanden sie in Beobachtungsdaten, dass sich der starke negative Trend aus den 1990er Jahren in den letzten 5 Jahren der damals verfügbaren Beobachtungszeitreihe nicht fortgesetzt hat. In den polaren Breiten traten jedoch immer noch Jahre mit extrem geringen Ozonwerten auf, so dass ein Einsetzen der Ozonerholung global noch nicht beobachtet werden konnte.

Wann Ozon wieder zu historischen Werten zurückkehren wird und welche Rolle die ansteigenden Treibhausgase dabei spielen, wurde in den letzten Jahren in zahlreichen Modellstudien untersucht (z.B. Eyring et al., 2007; Waugh et al., 2009; Oman et al., 2010a; Austin et al., 2010a,b; Eyring et al., 2010a,b). Dabei zeigte sich, dass die Zeitpunkte, an denen Ozon das Niveau von 1980 (oder 1960) erreicht, sehr stark von der geographischen Breite und der Höhe abhängen. Zudem wurden große Unterschiede in den Zeitpunkten zwischen den verschiedenen Modellen gefunden, die vor allem auf Differenzen im Verlauf des stratosphärischen Chlorgehalts zurückgeführt werden (z.B. Eyring et al., 2007). Während für die Extratropen prognostiziert wird, dass die Ozonsäulen im Laufe des 21. Jahrhunderts zu den Werten von 1980 zurückkehren, erreichen die tropischen Ozonsäulen dieses Niveau nicht bis zum Jahr 2100 (Abb. 3.2). Diese Entwicklung wird von negativen Ozonänderungen in der unteren tropischen Stratosphäre bestimmt; in der oberen Stratosphäre wird hingegen auch in den Tropen eine Rückkehr zu historischen Werten bis 2100 simuliert. Die Rückkehr von Totalozon zu historischen



**Abbildung 3.2:** Zeitpunkte, an denen das Mult-Modell-Jahresmittel der Ozonsäule (integriert oberhalb von 500 hPa) die Werte der Referenzjahre erreicht. Aus Austin et al. (2010a).

Werten in den Extratropen erfolgt dabei deutlich früher, als die Rückkehr der stratosphärischen Halogenbelastung. Diese Beschleunigung der Erholung kann auf den Einfluss der Treibhausgase zurückgeführt werden (z.B. Waugh et al., 2009). Gleichzeitig hat dies zur Folge, dass am Ende des 21. Jahrhunderts in bestimmten Breiten mehr Ozon in der Atmosphärensäule enthalten sein wird als vor 1980. Diese Entwicklung wird als *Übererholung* oder *super-recovery* bezeichnet. Auch für den zukünftigen Verlauf der tropischen Ozonsäule wird ein wesentlicher Einfluss der Treibhausgase in diesen Studien gefunden.

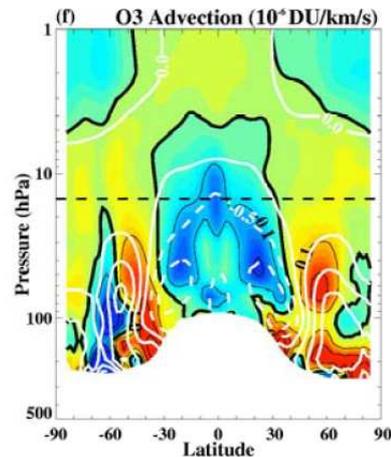
Durch die Trennung der Effekte von zunehmenden Treibhausgas- und abnehmenden ODS-Konzentrationen, wird untersucht, welche Prozesse zu den beschriebenen Veränderungen im 21. Jahrhundert führen. Die frühere Rückkehr von Ozon zu Werten von 1980 im Vergleich zu stratosphärischem Chlor wird in der oberen Stratosphäre vor allem durch den Temperatureffekt der Treibhausgase verursacht (z.B. Li et al., 2009). Zusätzlich zeigten Butchart und Scaife (2001), dass auch durch eine veränderte mittlere Residualzirkulation das Erreichen der historischen Werte im globalen Mittel beschleunigt wird. Eine Verstärkung der Brewer-Dobson Zirkulation wird in zahlreichen Modellstudien für die Zukunft als Folge der Treibhausgaszunahme prognostiziert und kann somit als ein robustes Signal angesehen werden (z.B. Butchart et al., 2006; Jiang et al., 2007; Li et al., 2009; Butchart et al., 2010). Diese Verstärkung betrifft sowohl das Aufsteigen in den Tropen als auch den Luftmassentransport in die mittleren und hohen Breiten und das dortige Absinken. Butchart und Scaife (2001) zeigten, dass durch die Zunahme der Treibhausgase und eine verstärkte stratosphärische Residualzirkulation auch der Massenaustausch zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre zunimmt. Als direkte Folge reduziert sich die Lebenszeit von CFC-11 und CFC-12, da der Eintrag in die Stratosphäre beschleunigt wird.

Die Beschleunigung der tropischen Vertikalbewegung konnte außerdem als Ursache für die Entwicklung des Ozons in der tropischen unteren Stratosphäre identifiziert werden (z.B. Waugh et al., 2009). In dieser Region ist die Ozonkonzentration bestimmt durch ein Gleichgewicht zwischen Aufstiegsrate und Produktionsrate (Avallone und Prather, 1996). Nimmt die Aufstiegs geschwindigkeit zu, so kann sich weniger Ozon in dieser Region akkumulieren. Stattdessen werden die Ozonmoleküle, die beim Durchqueren der unteren Stratosphäre in den Luftmassen gebildet werden, verstärkt aus der Region hinaus transportiert.

Einen anderen Effekt der verstärkten stratosphärischen Zirkulation zeigten Waugh et al. (2007) auf: Der Anteil von anorganischem Chlor am Gesamtchlor in einer Luftmasse hängt zum einen von der Höhe ab, in die die Luftmasse transportiert wird, und zum anderen von ihrer Verweilzeit in der Stratosphäre (= *stratosphärisches Alter*). Da Chlor aus den Quellgasen vor allem über die Photolyse freigesetzt wird und die Photolyserate mit der Höhe zunimmt, nimmt auch der Anteil von anorganischem Chlor am Gesamtchlor mit der Höhe zu. Außerdem wird durch eine längere Verweilzeit auch die Ausbeute insgesamt erhöht. Eine verstärkte Brewer-Dobson Zirkulation geht mit einer Reduzierung des mittleren stratosphärischen Alters einher (z.B. Austin und Li, 2006) und kann somit auch zu einer Abnahme der aus den Quellgasen freigesetzten Halogenmenge führen.

Zudem führt eine intensivierete Brewer-Dobson Zirkulation zu einem verstärkten Transport von Ozon aus den Tropen in die mittleren und hohen Breiten (z.B. Jiang et al., 2007; Li et al., 2009). Li et al. (2009) untersuchten zukünftige Änderungen im Ozon-

transport mithilfe von Änderungen in der mittleren Ozonadvektion und zeigten, dass in den Tropen die negative Advektion verstärkt wird und in den nördlichen Extratropen die Ozonadvektion zunimmt (Abb. 3.3).



**Abbildung 3.3:** Dekadische Differenzen zwischen den 2060er Jahren und dem Mittel von 1975-1984 in der mittleren Ozonadvektion in Simulationen mit dem Modell GEOS CCM. Aus Li et al. (2009).

Neben der dynamischen Komponente des Treibhausgaseffekts wird durch die ansteigenden Emissionen von Lachgas und Methan auch die chemische Zusammensetzung der Stratosphäre im 21. Jahrhundert verändert, was Auswirkungen auf die Ozon kontrollierenden katalytischen Abbauzyklen haben kann. So zeigten Ravishankara et al. (2009), dass das Ozonzerstörungspotential von Lachgas zunehmen wird, wenn die Halogenbelastung der Stratosphäre zurückgeht und Lachgas somit eine immer wichtigere Rolle als Ozon zerstörende Substanz im 21. Jahrhundert spielen wird.

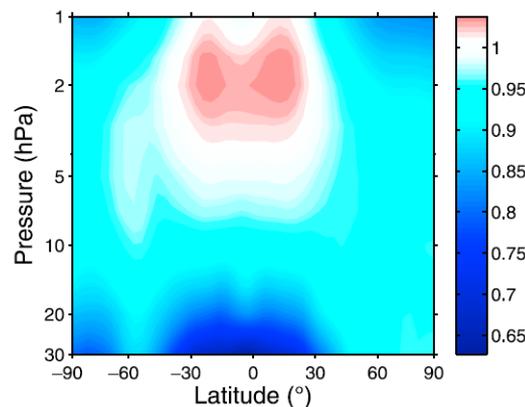
Der Einfluss von Methan und Lachgas auf die Ozonentwicklung zwischen 2000 und 2100 wurde beispielsweise von Portmann und Solomon (2007) in Simulationen mit dem zweidimensionalen NOCAR Modell untersucht. Dabei wurde in der oberen Stratosphäre in allen Breitenbereichen im Jahresmittel eine negative Ozonänderung durch die  $N_2O$ -Störung simuliert, in der unteren Stratosphäre trat in den Tropen jedoch ein positiver Effekt auf Ozon auf. Die Methanstörung führte hingegen in der oberen Stratosphäre und unteren Mesosphäre zu einer deutlichen Ozonabnahme. Unterhalb von 40 km resultiert aus der Methanzunahme eine Ozonzunahme.

Welche katalytischen Zyklen verursachen diese Änderungen im Ozonabbau? Mit dieser Frage beschäftigten sich u.a. Oman et al. (2010a,b). In Oman et al. (2010b) wurden analog zur Vergangenheitsperiode auch die Ozonänderungen zwischen den 2000er und den 2090er Jahren für das moderate A1B- und das stärkere A2-Zukunftsszenario (siehe Abb. 5.1) des IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) für Treibhausgasemissionen untersucht (Abb. 3.1). Die größten Beiträge konnten der ODS- und der Temperaturänderung zugeordnet werden, wobei in der Zukunft beide Effekte in dieselbe Richtung wirken und so insgesamt eine Ozonzunahme hervorrufen. Für das A1B-Szenario wurden relativ kleine Änderungen durch  $HO_x$  und  $NO_y$  gefunden.

Die Sensitivität von tropischem Ozon gegenüber zukünftigen Änderungen in der Halogenbelastung, der Temperatur,  $NO_y$  und  $HO_x$  wurde in Oman et al. (2010a) für

14 CCMs analysiert. In der oberen Stratosphäre wird die größte Ozonänderung pro Änderung in der Halogenbelastung gefunden, wobei eine Anti-Korrelation vorliegt. Auch bei Änderungen in der Temperatur und des  $\text{NO}_y$ -Mischungsverhältnis wird die stärkste negative Ozonänderung in der oberen Stratosphäre gefunden. In der unteren Stratosphäre sind  $\text{NO}_y$ - und Temperaturänderungen in den meisten Modellen positiv mit der Ozonänderung korreliert, während die Zunahme von Halogenen auch dort in den meisten Fällen zu einer Ozonabnahme führt. Die simulierte Temperaturabhängigkeit von Ozon stimmt unter den Modellen relativ gut überein, die Sensitivität gegenüber  $\text{NO}_y$ -Änderungen in der unteren Stratosphäre zeigt hingegen große Diskrepanzen zwischen den Modellen.

Die Effektivität des  $\text{NO}_x$ -Zyklus in der Zukunft wurde von Revell et al. (2012) detailliert untersucht. In dieser Studie konnte gezeigt werden, dass durch die Treibhausgaszunahme der Ozonabbau durch den  $\text{NO}_x$ -Zyklus weniger stark zunehmen wird als durch den Anstieg der Lachgasemissionen zu erwarten wäre. Dies wird vor allem durch die Reduzierung von atomarem Sauerstoff aufgrund des verstärkten  $\text{HO}_x$ -Zyklus verursacht, da so weniger Sauerstoffatome für den ratenlimitierenden Schritt im  $\text{NO}_x$ -Zyklus verfügbar sind. Zudem führt die zukünftige Abnahme von Chlor zu einem geringeren Anteil von  $\text{NO}_2$  innerhalb der  $\text{NO}_x$ -Familie, was ebenfalls den ratenlimitierenden Schritt betrifft.

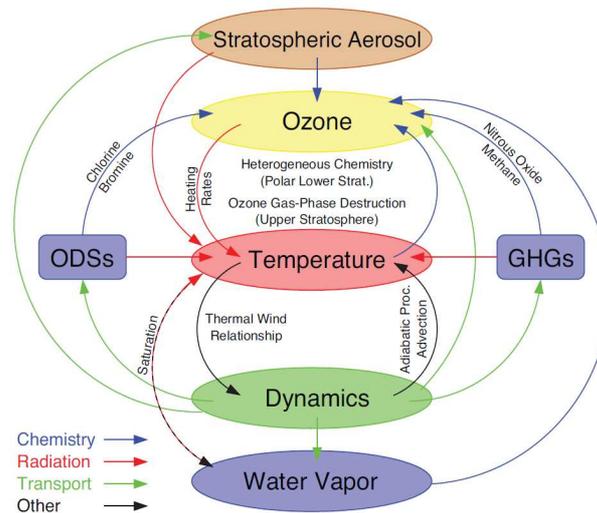


**Abbildung 3.4:** Zonal gemittelte Rate im  $\text{NO}_x$ -Zyklus 1 (in Molekülen  $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) für die 2090er Jahre normalisiert auf das Mittel der 1960er Jahre aus einer Simulation mit dem CCM NIWA-SOCOL. Aus Revell et al. (2012).

Die Aufspaltung der Treibhausgas- und ODS-Effekte für die einzelnen katalytischen Zyklen ist bisher nur aus der aktuellen Studie von Stolarski et al. (2012) bekannt. Hier wurde für zwei transiente Simulationen mit dem CCM GEOSCCM zwischen 1967 und 2055 mit und ohne Änderung der ODSs die Anteile der einzelnen katalytischen Zyklen am Gesamtabbau in der oberen Stratosphäre berechnet. Die Berechnung basiert auf dem Konzept der ratenlimitierenden Schritte nach Johnston (1975). Die Treibhausgasänderungen entsprechen in beiden Simulationen dem A1B-Szenario. Neben einem Anstieg der gesamten Abbaurate wird ein Anstieg im Abbau durch  $\text{HO}_x$  festgestellt, wenn die ODS-Konzentrationen konstant auf 1960er Niveau bleiben. Außerdem wird eine Abnahme im Chapman-Abbau in diesem Zeitraum gefunden. Nehmen hingegen die ODS-Konzentrationen bis zur Jahrtausendwende zu, wird nicht nur der Abbau durch  $\text{ClO}_x$  erhöht, sondern gleichzeitig wird der Abbau durch  $\text{HO}_x$  und  $\text{O}_x$  in diesem Zeitraum reduziert. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der relativen Be-

deutung der Zyklen am Gesamtabbau. Da der  $\text{ClO}_x$ -Zyklus eine schwächere Temperaturabhängigkeit aufweist als der  $\text{HO}_x$ - oder  $\text{O}_x$ -Zyklus, bedeutet dies, dass sich die Beziehung zwischen Temperatur und Ozon verändert, wie bereits zu Beginn diskutiert wurde. Eine Abkühlung führt bei hohen Chlorwerten somit zu einer geringeren Ozonzunahme als bei niedrigen Chlorwerten.

Eine Übersicht über die möglichen Pfade der Klima-Chemie-Wechselwirkungen mit dem Fokus auf Ozon ist in Schema 3.5 gegeben. Die Einflüsse der Chemie werden durch die blauen Pfeile, die der Strahlung durch die roten und die des Transports durch die grünen Pfeile verdeutlicht. Folgt man beispielsweise dem Pfad der ODSs, dann beeinflussen diese zunächst Ozon (blauer Pfeil), was sich über die Heizraten (roter Pfeil) auf die Temperatur auswirkt. Durch die Temperaturänderung kann über die thermische Windgleichung die Dynamik verändert werden, was wiederum einen Einfluss auf Ozon und die ODSs hat. Die Wechselwirkungen mit stratosphärischem Aerosol sind in Phasen ohne große Vulkaneruptionen von geringerer Bedeutung.



**Abbildung 3.5:** Schema der Klima-Chemie-Wechselwirkungen mit dem Fokus auf Ozon. Aus WMO (2011), Kapitel 3.



## Kapitel 4

# Das Klima-Chemie-Modell EMAC

Klima-Chemie-Modelle (CCMs) ermöglichen eine aufwändige Repräsentation des Systems Erde. In CCMs wurde die interaktive Kopplung der Dynamik und der Strahlungsprozesse aus den allgemeinen Zirkulationsmodellen (englisch: General Circulation Models; GCMs) mit den chemischen Prozessen der Atmosphäre realisiert. Sie wurden mit dem Ziel entwickelt, Veränderungen im stratosphärischen Ozon vorhersagen zu können. Klima-Chemie-Modelle zeichnen sich dadurch aus, dass Prozesse, die in der stratosphärischen Chemie eine Rolle spielen, interaktiv simuliert werden. Hierzu zählt z. B. die heterogene Ozonzerstörung an polaren stratosphärischen Wolken.

Das Klima-Chemie-Modell EMAC (**E**CHAM/**M**ESSy **A**tmospheric **C**hemistry) basiert auf dem allgemeinen Zirkulationsmodell ECHAM (Roeckner et al., 2006), das mit MESSy1, dem “**M**odular **E**arth **S**ubmodel **S**ystem” in der ersten Version (Jöckel et al., 2005) gekoppelt ist. Dieses enthält die meteorologischen und chemischen Prozesse der Atmosphäre in modularer Form (siehe Abschnitt 4.3). Als Basismodell dient ECHAM5, welches die 5. Generation des allgemeinen Zirkulationsmodells ECHAM darstellt und in Roeckner et al. (2003) detailliert beschrieben wurde. ECHAM wurde am Max-Planck Institut für Meteorologie in Hamburg (MPI-M) aus dem spektralen Wetter-Vorhersagemodell des ECMWF (Europäisches Zentrum für mittelfristige Wettervorhersage) entwickelt. Es basiert auf den meteorologischen Grundgleichungen. Zu diesen zählen die Zustandsgleichung für trockene und feuchte Luft, die Erhaltung von Masse und Impuls, der erste Hauptsatz der Thermodynamik und die hydrostatische Gleichung. Diese Gleichungen werden in horizontaler Richtung durch spektrale Transformation gelöst und in vertikaler Richtung durch finite Differenzen. Als Vertikalkoordinaten werden Hybridkoordinaten verwendet und die Zeitintegration erfolgt semi-implizit.

Die Simulation der atmosphärischen Temperaturstruktur und des Energiehaushalts des Systems Erde-Atmosphäre erfordert die Berechnung von Heiz- und Kühlraten in der Atmosphäre sowie die Energieflüsse an der Erdoberfläche und am Atmosphärenoberrand, die aus dem Strahlungstransfer der solaren kurzwelligen und terrestrischen langwelligen Strahlung resultieren (Roeckner et al., 2003). Das Standard-Strahlungsschema in EMAC entspricht dem ECHAM5-Strahlungsschema und umfasst vier spektrale Bänder im Kurzwelligen, davon eine im sichtbaren und ultra-violetten Bereich und drei

im nahen Infrarot (Roeckner et al., 2003). Die kurzwellige Strahlungsparametrisierung folgt Fouquart und Bonnel (1980). Für den Strahlungstransfer im Langwelligen wird das Schema nach Mlawer et al. (1997) verwendet. Der Aufruf der Strahlungsflussberechnung erfolgt alle 3 Zeitschritte.

Prozesse, die durch orographische Variationen mit einer horizontalen Ausdehnung kleiner als das typische Modellgitter hervorgerufen werden, können nicht aufgelöst werden und müssen parametrisiert werden. In ECHAM5 wurde die Parametrisierung von Lott und Miller (1997) und Lott (1999) implementiert. Diese berücksichtigt die Wechselwirkung von Orographie und Luftströmungen durch den Impulstransfer aufgrund von orographischen Schwerewellen sowie das Abbremsen und Blockieren von Luftmassen an subskaligen Gebirgen. Das vertikale Propagieren von Schwerewellen und deren Dissipation erfolgt in ECHAM5 nach Palmer et al. (1986) und Miller et al. (1989). Die Abgabe von Impuls an den Grundstrom durch dissipierende Schwerewellen ist nach den Ausführungen von Hines (1997a,b) parametrisiert.

Die Kopplung von ECHAM5 und MESSy zu EMAC (Jöckel et al., 2006) wurde am Max-Planck-Institut für Chemie (MPI-C) in Mainz vollzogen. Über die Schnittstelle MESSy ist das Zirkulationsmodell u.a. mit dem Chemiemodul MECCA (Sander et al., 2005) verbunden, das die atmosphärische Gasphasen-Chemie interaktiv berechnet. Für die Berechnung der Photolyseraten ist das Modul JVAL angekoppelt. Da in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf der Modellierung der stratosphärischen Chemie und deren zukünftigen Änderungen liegt, wird im Folgenden näher auf die Handhabung von Spurengasen und der chemischen Reaktionen in EMAC eingegangen.

## 4.1 Spurengase in EMAC

Spurengase (im Englischen *trace gases*) und ihre Meta-Informationen werden über das MESSy-Modul TRACER (Jöckel et al., 2008) gesteuert. In TRACER werden zudem sog. *Tracer-Familien* eingeführt. Diese sind für den Transport von chemischen Substanzen mit kurzen Lebenszeiten wichtig. In einer Tracer-Familie werden solche verwandte Substanzen zusammengefasst, die sich schnell ineinander umwandeln und sich somit in einem zwischenzeitlichen Gleichgewicht befinden. Die Familie wird dann als Ganzes transportiert, wobei die Partitionierung der Substanzen innerhalb der Familie während des Transportzeitschritts konstant bleibt. Die Einführung von Tracer-Familien ist nötig, um unrealistische Transportprozesse von kurzlebigen Substanzen zu verhindern, die aus der getrennten Berechnung von physikalisch gekoppelten Prozessen resultiert.

Werden beispielsweise durch eine veränderte Randbedingung (z.B. Sonnenaufgang) während des Modellzeitschritts zwei schnell interagierende Tracer aus dem Gleichgewicht gebracht, dann führt dies bei der nachfolgenden Advektion zu einem unrealistischen Tracer-Transport und somit zu unrealistischen Anfangsbedingungen für die Chemie im nächsten Zeitschritt. Der Grund hierfür ist, dass sich in der Realität das Gleichgewicht während des Transports wiedereingestellt hätte, dies im Modell jedoch nicht möglich ist. Es ist zu beachten, dass die Tracer-Familien, die für den Transport eingeführt werden, sich teilweise von den chemischen Familien  $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  (siehe Abschnitt 2.2.1) unterscheiden, da für den Transport auch die eher kurzlebigen Reservoirgase (wie z.B.  $\text{HOCl}$ ) in die Familie integriert werden.

Die groß-skalige Advektion von chemischen Substanzen erfolgt durch das semi-Lagrangische Schema (Lin und Rood, 1996) aus dem ECHAM5 Basismodell. Die Gasphasen-

Chemie wird in EMAC von dem Modul MECCA berechnet, während die Flüssigphasen-Chemie und die nasse Deposition in dem Modul SCAV (Tost et al., 2006) enthalten ist. Heterogene Prozesse werden durch die Module PSC (Kirner et al., 2011) und HET-CHEM berücksichtigt. Im Folgenden soll das Chemie-Modul MECCA genauer beschrieben werden.

## 4.2 Das Chemie-Modul MECCA

Das Chemie-Modell MECCA (**M**odule **E**fficiently **C**alculating the **C**hemistry of the **A**tmosphere) ist so konzipiert, dass es in jeder Art von Modell (z.B. Boxmodell, GCM) verwendet werden kann (Sander et al., 2005). Es ist für die Berechnung von troposphärischer und stratosphärischer Chemie vorgesehen, kann jedoch leicht an andere Bereiche angepasst werden. Die atmosphärischen Reaktionsmechanismen, die in MECCA standardmäßig enthalten sind, umfassen zum einen die  $O_3$ -,  $CH_4$ -,  $HO_x$ - und  $NO_x$ -Chemie, und zum Anderen die Chemie von Nicht-Methan Kohlenwasserstoffen (NMHC), Halogenen (Cl, Br, I) und Schwefel. Außerdem werden neben der Gasphasen-Chemie auch Reaktionen in der Flüssigphase und heterogene Prozesse berücksichtigt. Insgesamt enthält MECCA 116 Substanzen (Tracer) und 295 Reaktionen in der Gasphase und 91 Substanzen mit 258 Reaktionen in der Flüssigphase. Ein großer Vorteil von MECCA ist die Flexibilität. Je nach Fragestellung und Forschungsschwerpunkt kann der adäquate Satz an chemischen Reaktionen ausgewählt werden, so dass die Rechenzeit zum Teil erheblich reduziert werden kann. Zudem können die Reaktionsraten, die in MECCA verwendet werden, leicht an die neuesten Forschungserkenntnisse und Empfehlungen angepasst werden.

Hier wurden die Ratenkoeffizienten der Reaktionen nach den JPL-2006 Empfehlungen (Sander et al., 2006) vorgeschrieben. Nicht berücksichtigt wurde jedoch die in Sander et al. (2006) neu hinzugefügte Reaktion von Bromnitrat mit einem Sauerstoffatom ( $BrONO_2+O$ ).

Für die Umwandlung der ausgewählten Reaktionen in einen Satz von gekoppelten gewöhnlichen Differentialgleichungen (als FOTRAN95-Code) wird der *kinetic preprocessor* (KPP) verwendet (Sandu und Sander, 2006). Für die Lösung der Differentialgleichungen ist die freie Auswahl des geeigneten Integrations-Schemas möglich. Die numerische Schwierigkeit bei der Integration von chemischen Reaktionen ist die Kombination von langen und sehr kurzen Zeitskalen in einem einzigen Satz von Differentialgleichungen (siehe Kapitel 2.2.1). Dies folgt aus den unterschiedlichen Lebenszeiten der chemischen Substanzen. Aus diesem Grund ist die Wahl eines individuell geeigneten robusten Integrationsverfahrens wichtig.

## 4.3 Modell-Setup

An der Freien Universität Berlin (FUB) wird das EMAC-Modell seit vielen Jahren für die Untersuchung der Auswirkungen des Klimawandels auf die mittlere Atmosphäre verwendet. Es hat sich daher eine Modellkonfiguration etabliert, die die verschiedenen Interessen und Forschungsschwerpunkte mit einem vertretbaren Rechenaufwand vereint.

Für die Modellsimulationen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, stand

EMAC in der Version 1.7 zur Verfügung. Das Modell wird in einer horizontalen spektralen Auflösung von T42 verwendet, was einem quadratischen Gaußschen Gitter von  $2,8^\circ$  Länge x  $2,8^\circ$  Breite entspricht. Die Modellobergrenze liegt bei 0,01 hPa (ca. 80 km). Zwischen der Obergrenze und dem Erdboden liegen 39 Modellschichten (in Hybridkoordinaten). Mit dieser Auflösung kann die quasi-zweijährige Oszillation (QBO) der Winde in der tropischen Stratosphäre nicht intern generiert werden, sondern es entstehen permanente Ostwinde. Bei Bedarf werden aus diesem Grund die äquatorialen ( $7^\circ$  S- $7^\circ$  N) Winde in der unteren und mittleren Stratosphäre an Beobachtungen angepasst. Dies wird als *Nudging* bezeichnet. Der Modellzeitschritt beträgt 900 s, die Frequenz des Daten-Outputs ist 6-stündlich.

MESSy erlaubt die individuelle Auswahl der Module je nach Forschungsschwerpunkt. In Tabelle 4.1 sind die verwendeten Subroutinen mit einer kurzen Beschreibung aufgelistet. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Module findet sich auf der MESSy Homepage (<http://www.messy-interface.org/>, Stand März 2013).

Name	Beschreibung
CLOUD	Wolkenbedeckung und -mikrophysik mit Niederschlag
CONVECT	Konvektive Prozesse; verschiedene Schemata hier: Tiedke mit Nordeng Schließung
CVTRANS	Transport von Spurengasen durch Konvektion
DRYDEP	Trockene Deposition von Substanzen in der Gasphase und Aerosolen
H2O	Initialisierung von stratosphärischem und mesosphärischem Wasserdampf durch Satellitendaten; Methanoxidation als strat. H2O Quelle wird berücksichtigt (Tendenzen aus MECCA1)
HETCHEM	Heterogene Reaktionen an stratosphärischen und troposphärischen Aerosolen
JVAL	Online Berechnung der Photolyse-Ratenkoeffizienten
LNOX	Parametrisierung von Blitz-NO <sub>x</sub>
MECCA1	Troposphärische und stratosphärische Chemie
O3ORIG	Identifikation der Produktionsregionen von Ozon; siehe Abschnitt 4.4
OFFLEM	Einlesen von 2D und 3D Emissionen und Update der Tracer-Tendenzen
ONLEM	Berechnung von Emissionen von Substanzen (z.B. DMS) in Abhängigkeit von Modellparametern (z.B. Wind, Temperatur)
PSC	Mikrophysikalische Prozesse, die zur Bildung von PSCs führen; Denitrifikation und Dehydration in Abhängigkeit von Partikelgröße, Temperatur und Druck
QBO	Assimilation der tropischen Winde an Beobachtungen
RAD4ALL	Strahlungscode (aus ECHAM5)
FUBRAD	Submodul von RAD4ALL; hoch aufgelöste Parametrisierung für kurzwellige Erwärmungsraten; ersetzt die RAD4ALL Strahlung im UV und sichtbaren Spektralbereich von 70 hPa bis Modellobergrenze
SCAV	Nasse Deposition und Flüssigphasenchemie
SEDI	Sedimentation von Aerosolen und deren Komponenten
TNUDGE	Nudging von benutzerdefinierten Tracern ("Pseudo-Emissionen")
TROPOP	Tropopause (WMO, PV)
VHAR	Erwärmungsraten von vulkanischem Aerosol und Update der Temperaturtendenz

**Tabelle 4.1:** MESSy Subroutinen

Neben den Standard-Submodulen wird von der höher aufgelösten Strahlungsparametrisierung FUBRad (Nissen et al., 2007) Gebrauch gemacht, um die Simulation der kurzwelligen Erwärmungsraten zu verbessern. Zudem wird die neue Subroutine O3ORIG verwendet, deren Implementierung in die Version 1.7 von EMAC an der FUB im Rahmen dieser Arbeit vollzogen wurde.

Die volle Anzahl der Reaktionen und Substanzen, die in MECCA enthalten sind, wurde für diese Simulationen zugunsten der Rechenzeit reduziert. Da der Fokus auf den dynamischen und chemischen Prozessen der Stratosphäre liegt, wurde die troposphärische Chemie vereinfacht, während der Satz an stratosphärischen Reaktionen und Substanzen unverändert bleibt. In der reduzierten Form von MECCA sind 71 Spezies und 179 Reaktionen enthalten. Für die Integration der Differentialgleichungen mittels KPP wurde das Rosenbrock3 Integrationsverfahren (siehe z.B. Sandu et al., 1997) mit automatischer Zeitschritt-Kontrolle verwendet. Die Simulationen wurden in der ersten Optimierungsstufe durchgeführt, um eine weitere Verkürzung der Rechenzeit zu erreichen.

Da die hier verwendete Modellversion nicht an ein Ozoeanmodell gekoppelt ist, müssen Felder für die Meeresoberflächentemperaturen (SSTs) und die Meereiskonzentrationen (SICs) vorgeschrieben werden. Hierfür können beobachtete Datensätze herangezogen werden oder es werden modellierte Felder verwendet, die mit einem im Basismodell verwandten gekoppelten Atmosphären-Ozean Modell erzeugt wurden. Für EMAC ist dies das MPI-OM (Max-Planck-Institute Ocean Model) des Max-Planck-Instituts für Meteorologie in Hamburg (Jungclaus et al., 2006).

## 4.4 Modell-Entwicklung: O3ORIG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit A. Kerschbaumer und S. Oberländer die Subroutine O3ORIG, die von V. Grewe für eine frühere Version von EMAC entwickelt wurde (Grewe, 2006), in die Version 1.7 implementiert und an die neuen Fragestellungen angepasst (siehe <http://www.messy-interface.org/>, Stand März 2013). Mit Hilfe dieser Subroutine ist es möglich, den Transport von Ozon in der Stratosphäre detailliert zu untersuchen.

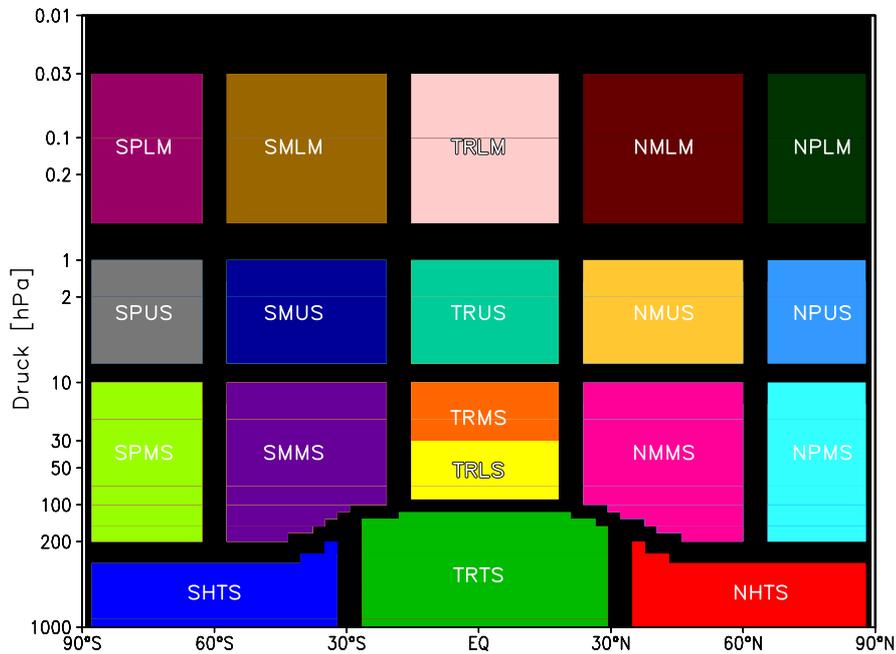
O3ORIG ist ein diagnostisches Tool, mit dem der Ursprung von Ozonmolekülen in der Modelldomäne identifiziert werden kann. Der Output enthält für jedes Ozonmolekül an jedem Gitterpunkt und zu jedem Zeitschritt die Information über die Region, in dem das Molekül produziert wurde. Über den Weg, den das Molekül zu dem momentanen Gitterpunkt zurückgelegt hat, erhält man jedoch keine Angabe.

Die Methodik und technische Vorgehensweise ist detailliert in der Studie von Garny et al. (2011b) beschrieben, in der O3ORIG mit dem Klima-Chemie-Modell E39C-A des DLR als zugrundeliegendes Modell verwendet wurde. Das E39C-A ist ein “low-top” Modell mit der Modellobergrenze bei 10 hPa. Hier soll sich nun auf die Beschreibung der zum Verständnis wichtigen Grundlagen und der Unterschiede zu Garny et al. (2011b) beschränkt werden.

Für die Verwendung von O3ORIG muss zunächst die Definition verschiedener Ozon-Ursprungsregionen in der Modell-Domäne erfolgen. Abbildung 4.1 zeigt die Aufteilung der EMAC-“Atmosphäre” in 19 verschiedene Regionen. Die Regionen sind so gewählt, dass die verschiedenen Breiten- und Atmosphärenbereiche unterschieden wer-

den können. In der unteren Atmosphäre (1000-10 hPa) sind die Boxgrenzen analog zu Garny et al. (2011b) definiert, um mit deren Ergebnissen vergleichen zu können. Allerdings weicht die horizontale Begrenzung der Boxen leicht voneinander ab, da der Gitterpunktabstand in E39C-A  $3,75^\circ \times 3,75^\circ$  beträgt, während für die Simulationen mit EMAC eine horizontale Auflösung von  $2,8^\circ \times 2,8^\circ$  gewählt wurde.

Außerdem wird in den EMAC Simulationen eine zeitlich und räumlich variable Tropopause als Grenze verwendet, indem der mittlere Jahresgang der Tropopausenhöhe für alle Breiten und Längen in jedem Simulationsjahr wiederholt wird. Auf diese Weise können nicht nur Troposphären-Stratosphären-Austauschprozesse genauer untersucht werden, sondern auch zukünftigen Änderungen in der Tropopausenhöhe Rechnung getragen werden.



**Abbildung 4.1:** Definition der 19 Ursprungsregionen von Ozon.

Die obere Atmosphäre ist in zwei Höhenbereiche mit je fünf Breitenbereichen unterteilt, so dass insgesamt 10 Boxen definiert werden. Die Grenze des unteren Höhenbereichs liegt bei 1 hPa, was in etwa der Höhe der Stratopause entspricht. Die oberen 5 Boxen repräsentieren die untere Mesosphäre. Um Probleme mit dem Modelloberrand zu vermeiden, ist die Grenze der obersten Boxen bei 0,03 hPa gesetzt.

Die Breitenbereiche aller Boxen sind zeitlich konstant. Somit können Veränderungen in den stratosphärischen Transportbarrieren in den Analysen nicht berücksichtigt werden. Die Boxgrenzen und Bezeichnungen für die 19 Boxen sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Für jede dieser 19 Regionen ( $i=1,19$ ) werden chemisch passive Ozon-Tracer  $o3_i$  definiert, d.h. diese Tracer haben keine Auswirkung auf die Chemie in MECCA. Als Initialisierung dieser Tracer wird das Ozonangfangsfeld aus MECCA verwendet. Um die gleichen Produktions- und Verlustraten, die Ozon in MECCA erfährt, auch auf die passiven Tracer anwenden zu können, werden zusätzlich die zwei diagnostischen Variablen *Prod* und *Loss* in EMAC implementiert.

Name	Beschreibung	Nr.	Ausdehnung	
			vertikal	horizontal
<b>Troposphäre (TS)</b>				
NHTS	Nordhemisphäre (NH)	1	1000 hPa - Tropopause	32,1° N -87,9° N (1-21)
TRTS	Tropen (TR)	2	1000 hPa - Tropopause	29,3° S -29,3° N (22-43)
SHTS	Südhemisphäre (SH)	3	1000 hPa - Tropopause	32,1° S -87,9° S (44-64)
<b>Mittlere/ Untere Stratosphäre (MS/LS)</b>				
NPMS	Nordpolarregion (NP)	4	Tropopause-10 hPa	62,8° N -87,9° N (1-10)
NMMS	Nördl. mittlere Breiten (NM)	5	Tropopause-10 hPa	20,9° N -60° N (11-25)
TRLS	Tropen (TR)	6	Tropopause-30 hPa	18,1° S -18,1° N (26-39)
TRMS	Tropen (TR)	7	20 hPa-10 hPa	18,1° S -18,1° N (26-39)
SMMS	Südl. mittlere Breiten (SM)	8	Tropopause-10 hPa	20,9° S -60° S (40-54)
SPMS	Südpolarregion (SP)	9	Tropopause-10 hPa	62,8° S -87,9° S (55-64)
<b>Obere Stratosphäre (US)</b>				
NPUS	Nordpolarregion (NP)	10	7 hPa-1 hPa	62,8° N -87,9° N (1-10)
NMUS	Nördl. mittlere Breiten (NM)	11	7 hPa-1 hPa	20,9° N -60° N (11-25)
TRUS	Tropen (TR)	12	7 hPa-1 hPa	18,1° S -18,1° N (26-39)
SMUS	Südl. mittlere Breiten (SM)	13	7 hPa-1 hPa	20,9° S -60° S (40-54)
SPUS	Südpolarregion (SP)	14	7 hPa-1 hPa	62,8° S -87,9° S (55-64)

**Tabelle 4.2:** Vertikale und horizontale Boxgrenzen. Bei der horizontalen Ausdehnung ist zusätzlich zu den geographischen Breiten in Klammern der y-Wert der Modellbreiten angegeben.

Name	Beschreibung	Nr.	Ausdehnung	
			vertikal	horizontal
	<b>Untere Mesosphäre (LM)</b>			
NPLM	Nordpolarregion (NP)	15	0.5 hPa- 0,03 hPa	62,8° N -87,9° N (1-10)
NMLM	Nördl. mittlere Breiten (NM)	16	0.5 hPa- 0,03 hPa	20,9° N -60° N (11-25)
TRLM	Tropen (TR)	17	0.5 hPa- 0,03 hPa	18,1° S -18,1° N (26-39)
SMLM	Südl. mittlere Breiten (SM)	18	0.5 hPa- 0,03 hPa	20,9° S -60° S (40-54)
SPLM	Südpolarregion (SP)	19	0.5 hPa- 0,03 hPa	62,8° S -87,9° S (55-64)

**Tabelle 4.3:** Fortsetzung von Tabelle 4.2.

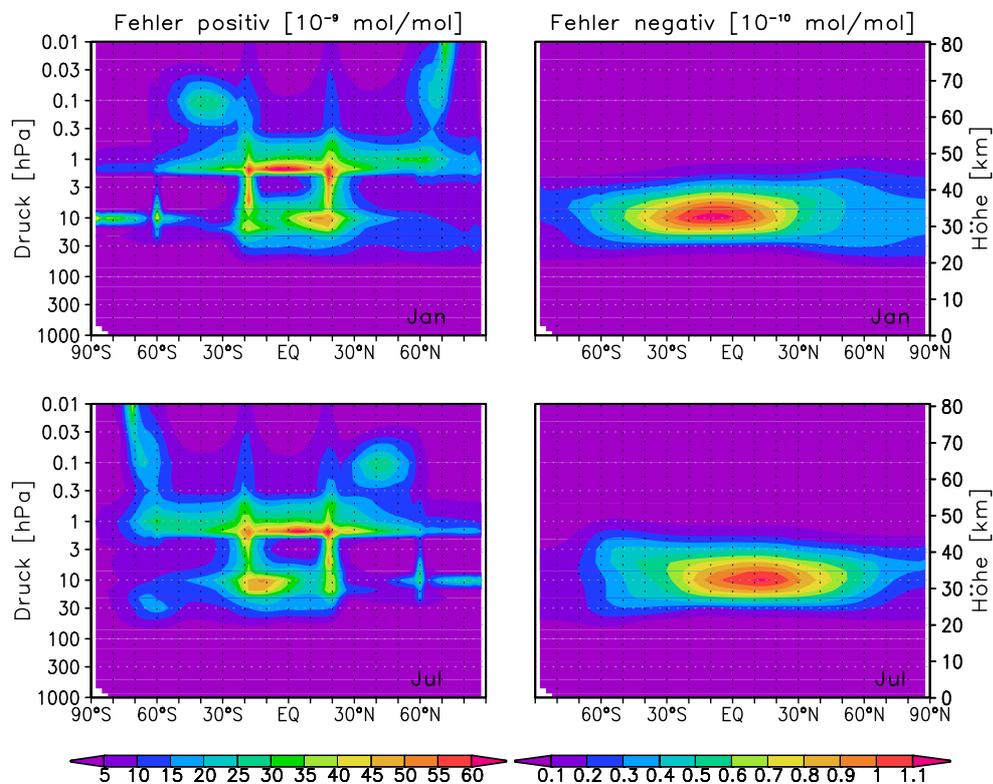
Mithilfe des Tools *ProdLoss*, das von V. Grewe geschrieben wurde (siehe [http://www.pa.op.dlr.de/~VolkerGrewe/EMAC\\_VG.htm#ProdLoss](http://www.pa.op.dlr.de/~VolkerGrewe/EMAC_VG.htm#ProdLoss), Stand März 2013), werden die Reaktionsgleichungen ausgewählt, die zur Produktion oder zum Abbau der chemischen Familie  $O_x$  beitragen. Integriert ergeben diese Reaktionen die gesamte Produktion (Prod) und den gesamten Abbau (Loss) von Ozon für jeden Zeitschritt. Diese Größen werden dann an die O3ORIG-Diagnostik übergeben. Obwohl die Variablen Prod und Loss nicht für die Berechnung von Ozon verwendet werden, entstehen durch das Einfügen dieser Größen in die Differentialgleichungen Abweichungen in der automatischen Zeitschrittsteuerung des KPP-Integrationsverfahrens. Dieser rein numerische Effekt bewirkt jedoch, dass auch die prognostischen Größen verändert werden (Persönliche Kommunikation mit P. Jöckel, 03.12.2012). Simulationen mit und ohne diagnostische Größen ergeben daher keine binär identischen Ergebnisse. Allerdings sind diese Abweichungen im Vergleich zur natürlichen Variabilität klein, so dass die Analyse von langjährigen Mitteln belastbar ist.

Während eines Zeitschritts wird die Subroutine O3ORIG zweimal aufgerufen: einmal vor dem Durchlaufen der Subroutine MECCA und einmal danach. Beim Aufruf vor MECCA werden an O3ORIG die O3ORIG-Tracer, das  $O_3$ -Feld und die Tendenz vom Zeitschritt  $t - 1$  übergeben und zwischengespeichert. Danach läuft in MECCA die Modell-Chemie ab. Beim nächsten Aufruf von O3ORIG werden die neuen Felder aus MECCA ( $O_3$ , Tendenz, Prod, Loss) übergeben. An dieser Stelle wird zunächst überprüft, ob die Summe aller O3ORIG-Tracer gleich dem Ozon-Feld  $O_3$  aus dem Zeitschritt  $t - 1$  ist:

$$\sum_{i=1}^{19} o3_i = O_3. \quad (4.1)$$

Für den Fall, dass dies nicht zutrifft, wird jeder Tracer mit dem Verhältnis aus dem MECCA-Ozonfeld und der Summe der O3ORIG-Tracer skaliert. Dies kann passieren, weil unterschiedliche Gradienten in den Ozon-Tracern zu unterschiedlicher numerischer Diffusion führen können. Dabei kann die Summe der O3ORIG-Tracer größer (= positi-

ver Fehler) oder kleiner (= negativer Fehler) als das chemische Ozonfeld sein. Die über einen Monat akkumulierten Fehler sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Es wird deutlich, dass die größten positiven Fehler an den Grenzen der tropischen Regionen auftreten. Der Grund hierfür ist, dass in diesem Bereich die maximalen Mischungsverhältnisse auftreten (siehe Abb. 7.11) und somit durch die Boxdefinitionen sehr starke Gradienten entstehen. Die Abweichungen sind jedoch zwei Größenordnungen kleiner als das gesamte Ozonfeld, sodass prozentual nur in der unteren Mesosphäre Unterschiede zwischen 1 und 5% entstehen. Der negative Fehler liegt im Bereich von  $10^{-11}$  mol/mol und ist somit fünf Größenordnungen kleiner als das Ozonmischungsverhältnis.



**Abbildung 4.2:** Positiver (links) und negativer Fehler (rechts) der Summe der O3ORIG-Tracer zum MECCA-Ozonfeld. Details sind in Grewe (2006) zu finden. Dargestellt sind die Fehler für Januar (links) und Juli (rechts).

Die O3ORIG-Felder für den aktuellen Zeitschritt werden schließlich aus den vorherigen Feldern und mit den aus MECCA bestimmten Produktions- und Abbauraten berechnet. Wird ein Ozonmolekül an einem Gitterpunkt produziert, dann wird dieses Molekül entsprechend der Region, in der sich der Gitterpunkt befindet, markiert. Der Tracer  $o_3_4$  beispielsweise wird demnach nur in der Region 4 produziert. Für die Zuordnung der Modellflächen zu den (über Drucklevel definierten) Regionen wird ein online berechneter Druck für jede Modellfläche verwendet.

Der Ozonabbau erfolgt in der gesamten Modell-Domäne entsprechend der vorherrschenden Konzentration von  $o_3_i$ . Daraus ergibt sich für die Tendenz von  $o_3_i$ , das in Box  $i$  produziert wurde und sich nun in Box  $j$  befindet, folgende Gleichung (nach Grewe,

2006):

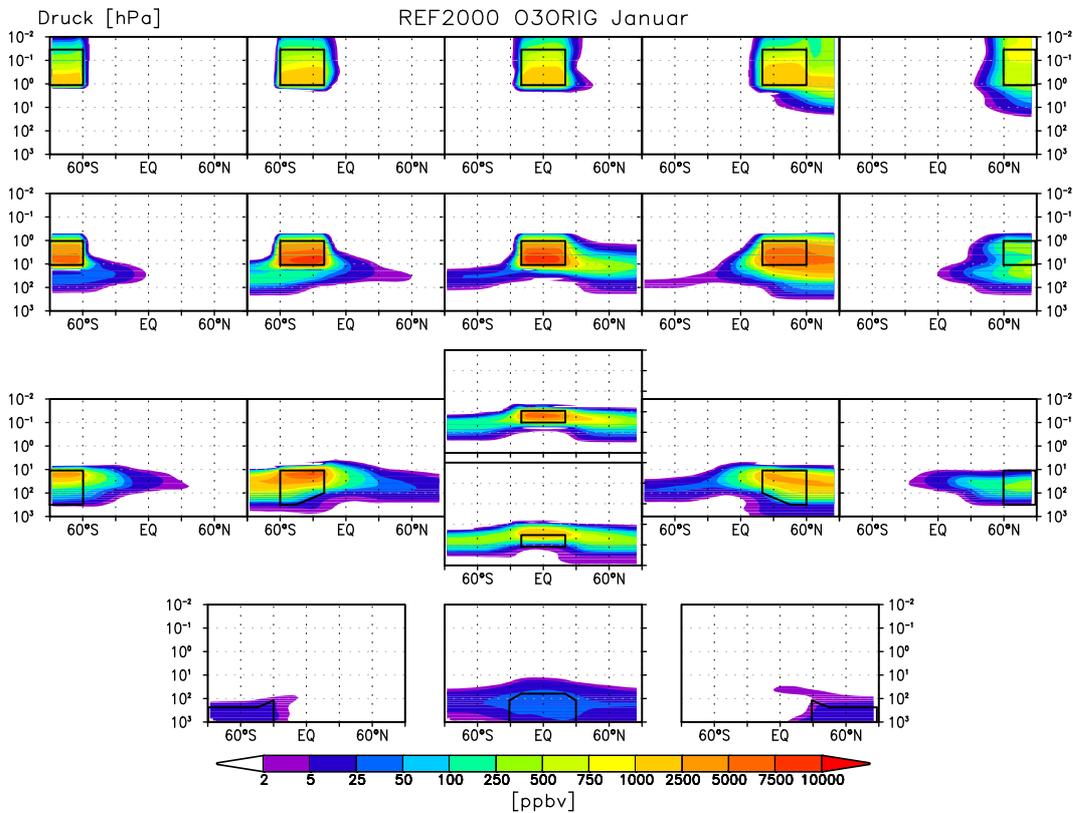
$$\frac{do_3^j}{dt} = \delta_{ij} Prod_i - Loss^j \cdot \left( \frac{o_3^j}{o_3} \right). \quad (4.2)$$

Hierbei beschreibt  $\delta_{ij}$  das Kronecker-Delta, für welches gilt:  $\delta=0$  für  $i \neq j$  und  $\delta=1$  für  $i=j$ .

Die Integration der Differentialgleichungen in O3ORIG erfolgt mittels des Euler-Backward-Verfahrens, während für den KPP im Chemie-Modul das Rosenbrock3 Integrations-Schema verwendet wird. Um diese Inkonsistenz zu beheben, werden die Größen  $Prod$  und  $Loss$  vor der Verwendung in O3ORIG neu berechnet:  $Prod_{neu} = \alpha \cdot Prod$  bzw.  $Loss_{neu} = \beta \cdot Loss$ . Hierfür werden die Faktoren  $\alpha$  und  $\beta$  über die Minimierung des Abstandes bestimmt.

Wenn die O3ORIG-Routine beendet ist, werden die O3ORIG-Tracer, wie alle anderen Tracer, an die nachfolgenden Routinen übergeben, so dass Prozesse wie Transport, Advektion, Deposition usw. stattfinden können.

Der Output von O3ORIG enthält die Volumenmischungsverhältnisse der 19 Ozon-Tracer und die Variablen  $Prod$  und  $Loss$  in dreidimensionaler räumlicher Auflösung und der Zeit. Abbildung 4.3 zeigt die Verteilung der einzelnen Tracer für Januar unter den Randbedingungen des Jahres 2000.



**Abbildung 4.3:** Vertikale und meridionale Verteilung der Mischungsverhältnisse [ppbv] von den 19 O3ORIG-Tracern im Januar für Randbedingungen des Jahres 2000. Die schwarze Box kennzeichnet die Produktionsregion des jeweiligen Tracers.

## Kapitel 5

# Modellexperimente

Eine Modellsimulation kann *transient*, oder als *Zeitscheibe* durchgeführt werden. In transienten Modellsimulationen werden zeitlich veränderliche Randbedingungen vorgegeben. Die Randbedingungen unterliegen einem Trend oder zeitlichen Schwankungen, wobei die Zeitskalen von Stunden (Tagesgang) bis zu Dekaden reichen können. Dies ist notwendig, um die beobachteten Veränderungen in der Atmosphäre über mehrere Jahrzehnte (z.B. von 1960 bis 2006) simulieren zu können. Zeitscheibenexperimente hingegen repräsentieren den Gleichgewichtszustand der Atmosphäre zu einem bestimmten Zeitpunkt, d.h. den an eine Störung vollständig angepassten Zustand der Atmosphäre. Die Randbedingungen sind über den gesamten Simulationszeitraum identisch, wobei die intra-annuale Variabilität (= Jahresgang) beibehalten wird.

Der Vorteil dieser Experimente ist die verbesserte Datengrundlage, da sich für ein Jahr nicht nur eine, sondern viele verschiedene Realisierungen ergeben. Obwohl diese Realisierungen nicht statistisch unabhängig voneinander sind, wird die statistische Belastbarkeit verbessert. Gleichzeitig ist es möglich, einzelne Parameter zu verändern und die Auswirkungen auf die Atmosphäre auf einem hohen Signifikanzniveau zu untersuchen. Simulationen mit einem gegenüber der Referenzsimulation veränderten Parameter werden *Sensitivitätsstudien* genannt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit S. Oberländer ein Satz an Zeitscheibensimulationen (siehe Abschnitt 5.3.2) erstellt, um die Auswirkungen verschiedener Klimafaktoren, wie sich ändernde Konzentrationen von Treibhausgasen oder Ozon zerstörenden Substanzen, auf das Klima zu untersuchen und zu quantifizieren. Des Weiteren standen drei transiente Simulationen für die Auswertung zur Verfügung. Um den Einfluss von kurzlebigen bromhaltigen Substanzen auf die stratosphärische Ozonschicht zu untersuchen, wurde außerdem eine transiente Simulation mit zusätzlichen Emissionen durchgeführt (siehe Kapitel 5.2).

In diesem Kapitel sollen nun die verschiedenen Modellsimulationen vorgestellt werden, die in dieser Arbeit verwendet werden. Zunächst werden die Datensätze für die unterschiedlichen Randbedingungen der Simulationen beschrieben. Diese beruhen auf den Empfehlungen der 2. Initiative zur Validierung von CCMs (CCMVal2) (Eyring et al., 2008). Im Anschluss werden die einzelnen Simulationen kurz beschrieben und charakterisiert.

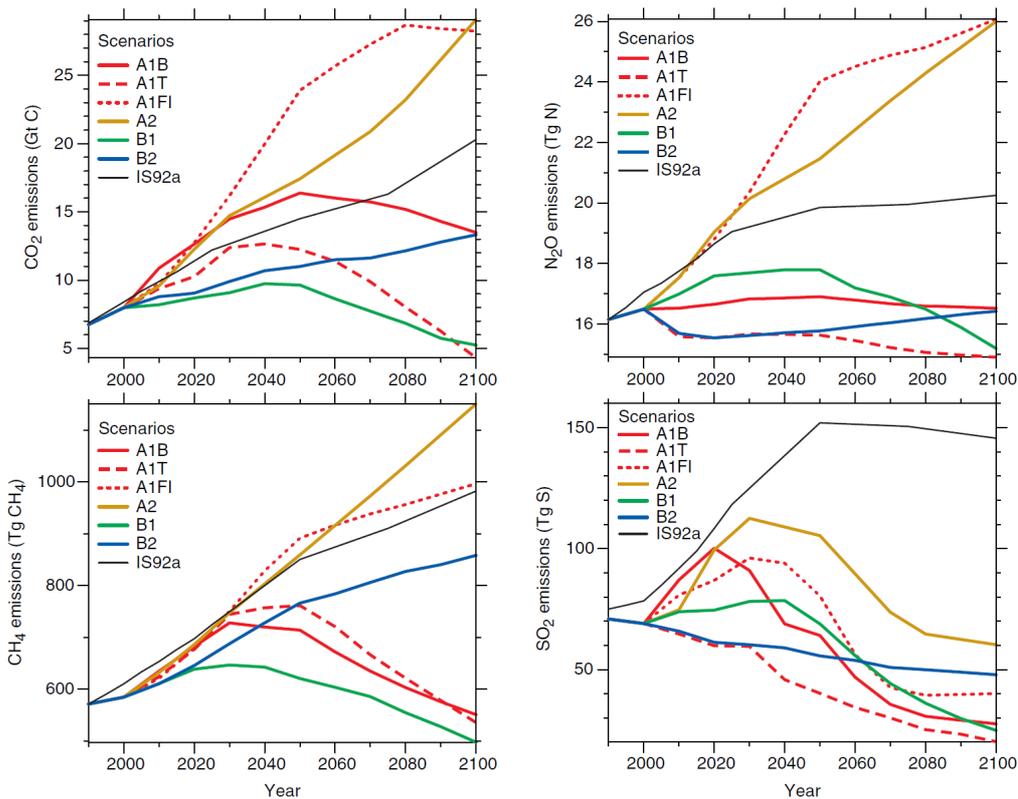
## 5.1 Randbedingungen und Datensätze

Die Datensätze, die für die verschiedenen Randbedingungen zur Verfügung stehen, werden getrennt für die Vergangenheitsperiode (1960 bis 2005) und die Zukunft (bis 2100) beschrieben. Der Grund hierfür ist, dass für die Vergangenheit Beobachtungsdatensätze vorliegen, während für die zukünftigen Randbedingungen Szenarien angenommen oder andere Vorgaben gemacht werden müssen.

### 5.1.1 Treibhausgase

- Vergangenheit:

Für die Emissionen der relativ langlebigen und daher in der Troposphäre gut durchmischten Treibhausgase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  werden zwischen 1950 und 1996 die historischen Daten des IPCC verwendet (IPCC, 2001). Der Zeitraum von 1996 bis 2006 wird von Beobachtungsdaten der NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) abgedeckt. Um einen steten Übergang zu erhalten, wurden die NOAA Daten entsprechend skaliert.



**Abbildung 5.1:** Anthropogene Emissionen der Treibhausgase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) für die SRES-Szenarien A1B, A2, B1 und B2, A1FI und A1T (siehe IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2000) und das IS92a-Szenario (entnommen aus IPCC, 2001).

- Zukunft:

Projektionen in die Zukunft benötigen die Annahme von Emissionsszenarien für

die Treibhausgase. Das A1B-Szenario des IPCC (IPCC, 2000) ist ein moderates Zukunftsszenario (siehe Abb. 5.1), welches von einer Verdoppelung der CO<sub>2</sub>-Emissionen bis zur Mitte des 21. Jahrhunderts und einer leichten Abnahme danach ausgeht. Die Methanemissionen des A1B-Szenarios erreichen das Maximum bereits zwei Jahrzehnte früher und liegen am Ende des 21. Jahrhunderts unter den Werten von 2000. Lachgasemissionen weisen im A1B-Szenario in der 1. Hälfte des 21. Jahrhunderts einen schwachen positiven Trend auf, nehmen jedoch bis 2100 wieder leicht ab.

### 5.1.2 Ozon zerstörende Substanzen

Von der großen Zahl der halogenierten Kohlenstoffe, die im Montrealer Protokoll als Ozon zerstörende Substanzen (ODSs) eingestuft wurden, ist in der hier verwendeten Modellkonfiguration (siehe Abschnitt 4.3) nur eine Auswahl der Wichtigsten enthalten (siehe Tabelle 5.1). In den Modellsimulationen beziehen sich Veränderungen in den Emissionen von ODSs daher nur auf diese Auswahl.

Gruppe	Name	Formel
FCKs	CFC-11 CFC-12* CFC-113* CFC-114* CFC-115*	CFCl <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> FCClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
FCKWs	HCFC-22* HCFC-141b* HCFC-142b*	CHClF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F CH <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>
Halone	Halon-1211 Halon-1301	CBrClF <sub>2</sub> CBrF <sub>3</sub>
Chlorkohlenstoffe	Methylchlorid Tetrachlorkohlenstoff Methylchloroform	CH <sub>3</sub> Cl CCl <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>
Bromkohlenstoffe	Methylbromid	CH <sub>3</sub> Br

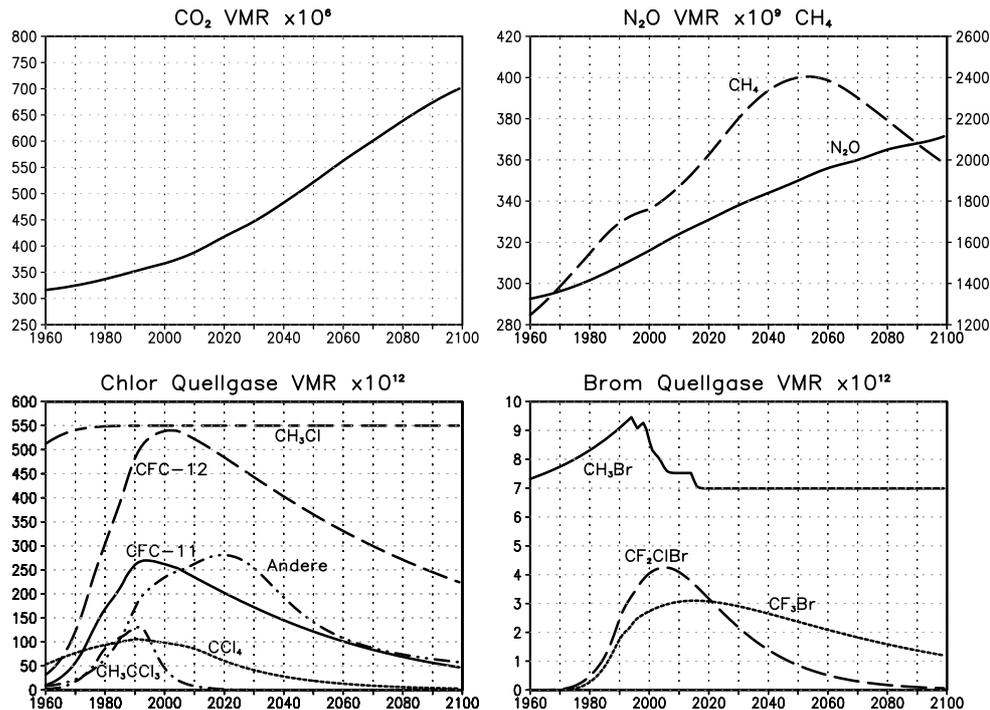
**Tabelle 5.1:** Halogenierte Kohlenstoffe in EMAC. Zur Vereinfachung werden die mit \* versehenen Tracer in einem zusammengefasst. Dieser heißt F12r und ist definiert als  $F12r = CFC-12 + 1,5CFC-113 + CFC-114 + HCFC-141b + 0,5(HCFC-22 + HCFC-142b + CFC-115)$ .

- Vergangenheit:

Die Bodenmischungsverhältnisse der FCKs, FCKWs und Halone werden der Tabelle 8-5 des WMO-Berichts 2007 (WMO, 2007) entnommen. Die Zeitreihen der Ozon zerstörenden Substanzen wurden von einem Box-Modell auf der Basis von jährlichen Emissionen berechnet und enthalten keinen Jahresgang (Details siehe WMO (2007), Kapitel 8).

- Zukunft:

Die zukünftigen Bodenmischungsverhältnisse der ODSs basieren auf dem A1-Szenario aus WMO (2007). Dieses wurde später für die Emissionen von FCKWs noch angepasst, da 2007 ein Verbot für diese synthetischen Kühl- und Treibmittel beschlossen wurde.



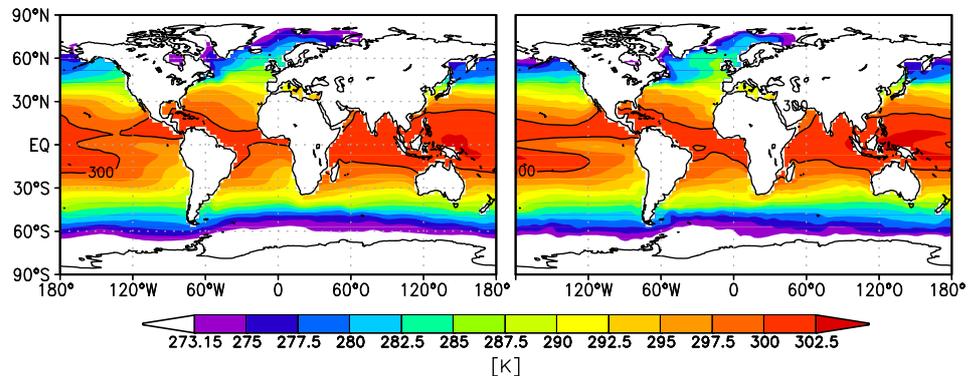
**Abbildung 5.2:** Oben: Bodenrandbedingungen von  $CO_2$  (links),  $CH_4$ ,  $N_2O$  (rechts; für  $CH_4$  gilt die rechte Ordinate) in VMR von 1960 bis 2100, die aus den Emissionen entsprechend dem A1B-Szenario (IPCC, 2000) resultieren.

Unten: Bodenrandbedingungen der chlor- und bromhaltigen Substanzen CFC-11, CFC-12, Halon-1211 ( $CBrClF_2$ ), Halon-1301 ( $CBrF_3$ ), Methylchlorid ( $CH_3Cl$ ), Tetrachlorkohlenstoff ( $CCl_4$ ), Methylchloroform ( $CH_3CCl_3$ ) und Methylbromid ( $CH_3Br$ ) in VMR von 1960 bis 2100. CFC-113, CFC-114, CFC-115 sowie HCFC-22, HCFC-141b und HCFC-142b sind als Summe, gewichtet nach Anzahl der Chloratome, in "Andere" enthalten. Nach dem WMO A1-Szenario (WMO, 2007).

### 5.1.3 Meeresoberflächentemperaturen und Meereis

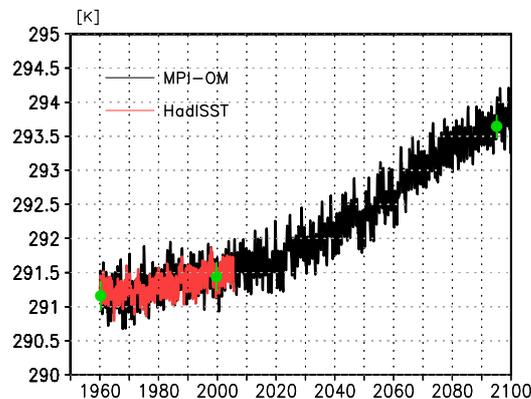
- Vergangenheit:

Die Meeresoberflächentemperaturen (SST) und die Eisbedeckung (SIC) werden nicht interaktiv berechnet, sondern als Randbedingungen vorgegeben. Beobachtungen werden dem Datensatz *HadISST1* vom Hadley Center des UK Met Office entnommen (Rayner et al., 2003). Außerdem stehen für die Vergangenheit simulierte SSTs und SICs zur Verfügung, die aus einer transienten Simulation für das A1B-Szenario mit dem gekoppelten Atmosphären-Ozean Modell MPI-OM des Max-Planck-Instituts für Meteorologie in Hamburg (Jungclaus et al., 2006) stammen. Der Vergleich der beiden Datensätze (Abb. 5.3) zeigt, dass das Modell



**Abbildung 5.3:** Vergleich der Meeresoberflächentemperaturen im Jahresmittel für das Jahr 2000 für den Beobachtungsdatensatz HadISST (links) und die modellierten Daten aus dem gekoppelten Atmosphären-Ozean Modell MPI-OM (rechts).

die beobachteten Strukturen sehr gut wiedergeben kann. Jedoch sind die Tropen im zonalen Mittel etwas wärmer, was hier u.a. auf den Bereich des westpazifischen Warmpools zurückzuführen ist. Die intra-annuale Variabilität wird in den Tropen relativ gut simuliert; in den nördlichen mittleren Breiten ist der modellierte Jahresgang schwächer und in den südlichen mittleren Breiten etwas stärker ausgeprägt als in den Beobachtungen (nicht gezeigt).



**Abbildung 5.4:** Zeitreihe der global gemittelten Meeresoberflächentemperaturen von 1960 bis 2100 für den Beobachtungsdatensatz HadISST (rot) und für die modellierten Daten aus dem gekoppelten Atmosphären-Ozean Modell MPI-OM (schwarz). Die grünen Punkte geben die 10-Jahresmittel von 1960-1965, 1995-2004 und 2090-2099 der modellierten Daten an; die Balken entsprechen der einfachen (zeitlichen) Standardabweichung ( $\pm 1\sigma$ ).

- Zukunft:

Das gekoppelte Atmosphäre-Ozean Modell MPI-OM wurde mit dem A1B-Szenario bis zum Jahr 2100 integriert, so dass für die Zukunftsprojektionen die SSTs und SICs aus dieser Simulation für den gesamten Zeitraum zur Verfügung stehen. In Abbildung 5.4 ist der Anstieg der global gemittelten Meeresoberflächentemperaturen im modellierten und im beobachteten Datensatz zu sehen.

#### 5.1.4 Hintergrund- und Vulkan-Aerosole

- **Vergangenheit:**  
Die optische Dicke von troposphärischem Aerosol wird aus dem SPARC-Beobachtungsdatensatz (SPARC, 2006) entnommen. Der Datensatz enthält ein klimatologisches Jahr, welches wiederholt wird. Für die Strahlung wird die Aerosol-Klimatologie nach Tanre et al. (1984) verwendet. Schwefel, der bei Vulkanausbrüchen in die Atmosphäre injiziert wird, wird im Modell nicht vorgeschrieben, stattdessen werden direkt Schwefelsäureaerosole ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) vorgegeben. Diese entstehen aus Schwefel und Wasserdampf. Die mit der erhöhten Aerosolbelastung der Stratosphäre einhergehenden Erwärmungsraten werden separat vorgeschrieben. Zu den stärksten Vulkanausbrüchen zwischen 1960 und 2006 zählen Mt. Agung (1963), El Chichon (1982) und Mt. Pinatubo (1991). Diese sind in den transienten Simulationen berücksichtigt.
- **Zukunft:**  
Für die Integration bis 2100 werden keine Vulkaneruptionen berücksichtigt. Die Zeitreihen für vulkanisches  $\text{SO}_2$  aus permanent aktiven Vulkanen und für das troposphärische Hintergrundaerosol werden in der Zukunft wiederholt.

#### 5.1.5 Solare Variabilität

- **Vergangenheit:**  
Es werden tägliche, spektral aufgelöste Daten der solaren Einstrahlung von 1950 bis 2006 verwendet. Diese wurden nach der Methode von Lean et al. (2005) abgeleitet und auf die für FUBRad (siehe Abschnitt 4.3) nötige spektrale Auflösung integriert.
- **Zukunft:**  
Die auf täglichen Beobachtungen basierenden solaren Zyklen 20 bis 23 (1962-2004) werden in der Zukunft wiederholt, d.h. im Minimum des Zyklus 23 wird wieder mit dem Zyklus 20 begonnen. Somit ist nicht nur die 11-jährige Variabilität, sondern auch die Schwankung zwischen den einzelnen Zyklen enthalten.

#### 5.1.6 Ozon- und Aerosolvorläufersubstanzen

- **Vergangenheit:**  
Die Vorläufersubstanzen  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  (Ethan),  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (Butan),  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (Ethanal),  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (Aceton),  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Methanol),  $\text{HCHO}$  (Formaldehyd) und  $\text{SO}_2$  stammen aus dem RETRO-Datensatz (Reanalysis of the Tropospheric chemical composition; Schultz et al., 2007), der für den Zeitraum von 2000 bis 2006 verlängert wurde.
- **Zukunft:**  
Für die Zukunft bis 2100 wird das angepasste IIASA-Szenario für die Vorläufersubstanzen verwendet (siehe Eyring et al., 2008).

## 5.2 Transiente Modellsimulationen

Im Rahmen der SPARC Initiative zur Validierung von Klima-Chemie-Modellen (CCM-Val) wurden mit EMAC drei transiente Simulationen an der Freien Universität Berlin (Konfiguration siehe Abschnitt 4.3) durchgeführt. Dabei wurden die Randbedingungen gemäß der Empfehlungen in Eyring et al. (2008) vorgeschrieben. Alle transienten Läufe enthalten sowohl natürliche als auch anthropogene externe Antriebe. Natürliche Antriebe sind der 11-jährige solare Zyklus, die quasi-zweijährige Oszillation (QBO) in der tropischen Stratosphäre, sowie der Eintrag von Aerosolen bei Vulkanausbrüchen.

Zu den anthropogenen Antrieben zählen Veränderungen der langlebigen Treibhausgase CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub>, der Ozon zerstörenden Substanzen (ODSs), sowie der Meeresoberflächentemperaturen (SSTs) und Meereiskonzentrationen (SICs). Eine Zusammenfassung der in den transienten Simulationen enthaltenen externen Antriebe ist in Tabelle 5.2 gegeben. Zusätzlich zu den von CCMVal definierten Simulationen wurde im Rah-

Lauf	Zeit- raum	GHGs	ODSs	SSTs/SICs	QBO	Solarer Zyklus	Vulkan- eruption
<b>REF1</b>	1960- 2005	Obs	Obs	Obs	genudged	Obs	Obs
<b>SCN2d</b>	1960- 2100	V: Obs Z: A1B	V: Obs Z: A1	modelliert	genudged	V: Obs Z: Obs wdh.	V: Obs Z: -
<b>NCC</b>	1960- 2100	V: 1960 Z: 1960	V: Obs Z: A1	modelliert 1955-1964 (Mittel)	genudged	V: Obs Z: Obs wdh.	V: Obs Z: -
<b>REF1 _VSLs</b>	1960- 2005	Obs	Obs + VSLs	Obs	genudged	Obs	Obs

**Tabelle 5.2:** Übersicht über die transienten Simulationen, die für die Auswertung zur Verfügung standen. V=Vergangenheit, Z=Zukunft, Obs=Beobachtungen, wdh=wiederholt. Für mehr Details siehe Text.

men dieser Arbeit ein transienter Modelllauf von 1960-2006 durchgeführt, in dem die natürlichen Emissionen von sehr kurzlebigen bromhaltigen Substanzen (VSLs) in der marinen Grenzschicht berücksichtigt werden.

Ein fehlerhaftes Einlesen der Emissionen von troposphärischen Ozonvorläufersubstanzen (u.a. CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, HCHO) führte dazu, dass diese in der Vergangenheit nicht den von CCMVal vorgeschriebenen Trend aufweisen, sondern konstant auf 1960er Niveau bleiben. In den Simulationen, die sowohl eine Vergangenheits- als auch eine Zukunftsperiode überspannen, sind die Emissionen der Ozonvorläufersubstanzen bis zum Jahr 1999 auf dem Niveau von 1960 und danach konstant auf dem Niveau von 2000. Dadurch entsteht in der troposphärischen Ozonsäule ein Sprung, der in der Nordhemisphäre am stärksten ausgeprägt ist und im Jahresmittel 4DU beträgt. Für die gesamte Ozonsäule mit 300-400 DU ist diese Änderung jedoch geringer als die intra- und die interannuale (zwischenjährliche) Variabilität.

Für den ersten Zeitschritt (Initialisierung) einer Simulation werden Startfelder vorgegeben, die jedoch nicht unbedingt mit den gewählten Bodenrandbedingungen konsistent sind. Das bedeutet, dass das Modell eine gewisse Zeit integriert werden muss, bis sich

die Modellatmosphäre in einem eingeschwungenen Zustand befindet und mögliche Gradienten, die durch die Initialisierung entstanden sind, ausgeglichen sind. Für die hier verwendeten Simulationen wird daher nach einer Einschwingphase von zwei Jahren mit der Datenauswertung begonnen.

In den zur Verfügung gestellten transienten Simulationen ist die O3ORIG-Diagnostik (siehe Abschnitt 4.4) nicht mitgelaufen, da die Implementierung in EMAC erst später im Rahmen dieser Arbeit fertiggestellt wurde.

### 5.2.1 REF1

Die CCMVal REF-B1 Simulation (im Folgenden als REF1 bezeichnet) ist ein transienter Lauf, der von 1960 bis 2005 integriert wurde. Er ist so definiert, dass er den Zeitraum umfasst, in dem die Beobachtungsdichte sehr hoch und somit die Ozonzerstörung gut dokumentiert ist. Um die Vergangenheit gut zu reproduzieren, werden alle externen Antriebe aus Beobachtungszeitreihen entnommen.

### 5.2.2 SCN2d

Die CCMVal SCN-B2d Simulation (im Folgenden als SCN2d bezeichnet) überspannt den gleichen Zeitraum in der Vergangenheit wie die REF1 Simulation und wird bis zum Ende des 21. Jahrhunderts (2100) integriert. Für die Vergangenheit gelten die gleichen Vorgaben wie für den REF1, allerdings werden anstelle von beobachteten Meeresoberflächentemperaturen modellierte verwendet (siehe Abschnitt 5.1), um Inkonsistenzen beim Übergang von Beobachtungen zu Modelldaten zu vermeiden. Die zukünftigen Emissionen der GHGs folgen dem IPCC A1B-Szenario, die der ODSs dem angepassten A1-Szenario der WMO. Der 11-jährige Sonnenfleckenzyklus wird für die Zukunft wiederholt, ebenso die Felder für das QBO-Nudging. In der Vergangenheit sind die drei stärksten Vulkaneruptionen enthalten.

### 5.2.3 NCC - Non Climate Change

Die CCMVal SCN-B2c Simulation (im Folgenden als NCC bezeichnet) wurde von 1960 bis 2100 mit der hypothetischen Annahme integriert, dass es keine Zunahme der Treibhausgasemissionen nach 1960 gibt. Dies bedeutet, dass die Emissionen konstant auf dem Level von 1960 bleiben. Folglich sollen auch die Meeresoberflächentemperaturen keinen Trend aufweisen. Aus diesem Grund wird ein mittlerer Jahresgang der Periode 1955-1964 jährlich wiederholt. Dieses Vorgehen hat den Vorteil gegenüber dem Wiederholen eines einzelnen Jahres, dass ein zufälliges Zusammentreffen mit starken oder schwachen Jahren der *El Nino Southern Oscillation* (ENSO) in den Modelldaten vermieden wird. Allerdings fehlt die interannuale Variabilität der SSTs in diesem Lauf komplett, was Auswirkungen auf die Dynamik in der Stratosphäre hat. In Abbildung 5.4 ist das globale Jahresmittel über diese Periode aus dem modellierten Datensatz (MPIOM) dargestellt (1. grüner Punkt). Alle anderen Vorgaben entsprechen denen des SCN2d.

### 5.2.4 REF1 mit VSLs

Messungen haben gezeigt, dass der Bromgehalt in der Stratosphäre von CCMs um 3-6 ppbv unterschätzt wird (Dorf et al., 2006). Der Grund hierfür könnte der Eintrag von VSLs in die Stratosphäre sein, der bisher in CCMs nicht berücksichtigt wird. Um zu untersuchen, welchen Anteil die Emissionen von VSLs am stratosphärischen Bromgehalt haben und welche Auswirkungen sich dadurch für Ozon ergeben, wurden erstmalig in einer transienten Simulation mit einem CCM die Emissionen von VSLs berücksichtigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Simulation analog zu dem REF1 durchgeführt, in der zusätzlich die Emissionen von fünf kurzlebigen bromhaltigen Substanzen (Warwick et al., 2006; Kerkweg et al., 2008) eingebaut wurden. Dazu gehören  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHClBr}_2$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  und  $\text{CH}_2\text{ClBr}$ .

Die vorgeschriebenen Emissionen der VSLs sind zeitlich konstant und enthalten weder einen Jahresgang noch einen Trend, da zur Zeit der Durchführung keine Informationen diesbezüglich bekannt waren. Für die chemischen Senken der Substanzen wurden die entsprechenden Reaktionen in MECCA hinzugefügt: Zum einen die Reaktion mit OH, die v.a. in der Troposphäre das Freiwerden von Brom bewirkt und zum anderen die Photolysereaktion, durch die VSLs in der unteren Stratosphäre abgebaut werden. Die Ratenkoeffizienten wurden den Empfehlungen von Sander et al. (2006) entnommen. Diese Simulation entstand in Zusammenarbeit mit B.-M. Sinnhuber (KIT) und C. Brühl (MPI Mainz).

## 5.3 Zeitscheibensimulationen

Alle Zeitscheibenexperimente wurden nach einer Einschwingphase von zwei Jahren mindestens 20 Jahre integriert. Um eine gute Vergleichbarkeit mit dem SCN2d zu gewährleisten, wurden die Randbedingungen aus den gleichen Eingangsfeldern für die entsprechenden Zeitpunkte entnommen.

Für die SST- und SIC-Felder wird die gleiche Vorgehensweise angewendet, wie sie für die NCC-Simulation beschrieben wurde. Es werden jeweils 10 Jahre um den Zeitpunkt herum, für den die Simulation definiert ist, gemittelt. Dieser mittlere Jahresgang wird dann über die gesamte Integrationslänge jährlich wiederholt. In allen Zeitscheiben sind modellierte SSTs/SICs vorgeschrieben (siehe Abb. 5.4, grüne Punkte).

Die Zeitscheibensimulationen enthalten keinen solaren Zyklus, stattdessen wird ein Mittel aus Minimum und Maximum des solaren Zyklus Nummer 22 (Jahre 1986 bzw. 1989) jährlich wiederholt. Die QBO wird nicht genudged, was dazu führt, dass alle Zeitscheibensimulationen Ostwinde (= Ostphase der QBO) in der tropischen Stratosphäre aufweisen. Dies kann Auswirkungen auf die Variabilität der polaren Winterstratosphäre haben (z.B. Holton und Tan, 1980). Vulkanausbrüche sind in keiner Zeitscheibensimulation enthalten und auch das vulkanische Hintergrundaerosol bleibt unverändert. Diese Angaben sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die O3ORIG-Diagnostik (siehe Abschnitt 4.4) ist nicht in allen Zeitscheibensimulationen mitgelaufen, da ein Teil der Simulationen bereits durchgeführt war, bevor die Diagnostik fertiggestellt war. Die Auswertung der O3ORIG-Diagnostik kann ab dem dritten Jahr erfolgen, wenn für den Tropopausendruck bereits Daten vorliegen. Weshalb dies trotz längerer Transportzeitskalen in der Stratosphäre sinnvoll ist, wird in Abschnitt 7.4.3 diskutiert.

Im Folgenden werden die Definitionen der Zeitscheibensimulationen näher erläutert. Ei-

Externe Antriebe	GHGs	ODSs	SSTs/SICs und ENSO	QBO	Solare Variabilität	Vulkane
	Obs & IPCC A1B	Obs & WMO A1	modelliert nein	nein (Ostphase)	nein	nein

**Tabelle 5.3:** Übersicht über die natürlichen und anthropogenen externen Antriebe, die in den Zeitscheibensimulationen enthalten sind.

ne Übersicht über die Vorgaben in allen Zeitscheibenexperimenten ist in Tabelle 5.4 zu finden. Als Referenzsimulationen gelten solche Modellläufe, deren Randbedingungen in allen Größen den jeweiligen Beobachtungen oder Zukunftsprognosen entsprechen und somit realistische bzw. mögliche Zustände der Atmosphäre widerspiegeln. Sensitivitätsstudien hingegen enthalten im Vergleich zu einer Referenzsimulation einen oder mehrere veränderte Parameter und stellen hypothetische Zustände der Atmosphäre dar.

### 5.3.1 Referenzsimulationen

#### REF2000

Diese Simulation repräsentiert den Zustand der Atmosphäre unter den Bedingungen im Jahr 2000 und stellt die Referenzsimulation für die Gegenwart dar. Die Spurengasemissionen sind, äquivalent zu den Randbedingungen im SCN2d, den Beobachtungsdatensätzen für das Jahr 2000 entnommen. Für die SSTs/SICs wurde analog zum SCN2d der modellierte Datensatz gewählt und der mittlere Jahresgang der Periode 1995-2004 vorgeschrieben. Insgesamt steht von der Referenzsimulation ein Ensemble von Simulationen mit zusammen 75 auswertbaren Jahren zur Verfügung. Nach erfolgreicher Implementierung wurde die O3ORIG-Diagnostik in 40 Simulationsjahren mitgerechnet.

#### REF1865

Die Zeitscheibe REF1865 simuliert die in Bezug auf anthropogene Emissionen relative ungestörte Atmosphäre zu Beginn der industriellen Revolution. Die Randbedingungen werden für das Jahr 1865 vorgeschrieben und entstammen im Fall der Treibhausgase dem IPCC Datensatz, während die Ozonvorläufersubstanzen und die Emissionen aus Biomasseverbrennung aus dem Datensatz von Lamarque et al. (2010) entnommen sind. Die SSTs/SICs sind ebenfalls aus einer Simulation mit dem MPI-OM, die auch die vorindustrielle Phase umfasst. Gemittelt wurde hier die Periode von 1860-1869.

#### REF1960

Diese Simulation repräsentiert den Zustand der Atmosphäre vor Entstehung des Ozonlochs im südpolaren Frühjahr. Die Emissionen entsprechen für alle Größen denen des SCN2d für das Jahr 1960. Die modellierten SSTs/SICs sind gemittelt über die Jahre 1955-1964.

**REF2095**

Die einzige Referenzsimulation für zukünftige Bedingungen ist für das Jahr 2095 definiert. Der Anstieg der Treibhausgasemissionen, wie im IPCC A1B-Szenario für das Ende des 21. Jahrhunderts prognostiziert, ist ebenso enthalten wie die Abnahme der Emissionen von halogenierten Kohlenstoffen durch die Reglementierung im Montrealer Protokoll, welche im A1-Szenario berücksichtigt wird. Die modellierten SSTs/SICs sind gemittelt über die Jahre 2090-2099.

**5.3.2 Sensitivitätsstudien**

Alle Sensitivitätsstudien entsprechen in den unveränderten Parametern dem Referenzlauf REF2000. Die Namen der Simulationen spiegeln die jeweils veränderte Größe und das Jahr wider, das der Veränderung entspricht.

**ODS-Szenario: ODS1960**

Diese Sensitivitätsstudie wurde definiert, um zu untersuchen, welchen Effekt die verstärkte Emission von halogenierten Kohlenstoffen zwischen 1960 und dem Ende des 20. Jahrhunderts auf die mittlere Atmosphäre hat. Die Zeitscheibe kann als Szenario betrachtet werden, welches sich für das Jahr 2000 ergeben hätte, wären die Emissionen von FCKs, FCKWs und Halonen auf dem Level von 1960 geblieben. Die FCKs, FCKWs und Halone besitzen nicht nur ein hohes ODP, sondern wirken auch als Treibhausgase (siehe Tab. 2.2). Im Folgenden werden mit Treibhausgasen jedoch immer die langlebigen, gut durchmischten Treibhausgase CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O bezeichnet und auch der Treibhausgaseffekt bezieht sich auf diese Substanzen.

**Treibhausgas-Szenarien: GHG2045 und GHG2095**

Mithilfe der transienten Simulation SCN2d bzw. den Referenzsimulationen REF2000 und REF2095 kann der kombinierte Effekt von zunehmenden langlebigen Treibhausgasen und gleichzeitig zurückgehenden Halogenkonzentrationen auf Ozon untersucht werden. Um diese Prozesse zu trennen und den jeweiligen Einfluss auf das stratosphärische Ozon zu quantifizieren, werden zusätzlich die Sensitivitätsstudien GHG2045 und GHG2095 definiert. In diesen werden die Emissionen der GHGs und konsistenterweise auch die vorgeschriebenen SST-Felder auf zukünftige Bedingungen gesetzt. Die Simulation GHG2045 enthält die nach dem A1B-Szenario projizierten Emissionen von CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O für das Jahr 2045 und die für 2040-2049 gemittelten SSTs/SICs. Analog ist die Simulation GHG2095 für das Jahr 2095 definiert.

**SST-Szenario: SST2095**

Diese Simulation wurde durchgeführt, um den Einfluss der veränderten Meeresoberflächentemperaturen und Meereiskonzentrationen vor allem auf die Dynamik, aber auch auf die Chemie in der Stratosphäre isoliert zu untersuchen. Physikalisch kann die Erwärmung der Meeresoberfläche nicht von dem Treibhausgaseffekt getrennt werden, da sie eine troposphärische Respon auf die emittierten Treibhausgase darstellt. Die

Simulation	GHGs	ODSs	SSTs/SICs (modelliert; Mittel)	Modelljahre	
				gesamt	O3ORIG
<b>REF2000</b>	2000	2000	1995-2004	75	40
<b>REF1865</b>	1865	1865	1860-1869	40	20
<b>REF1960</b>	1960	1960	1955-1964	40	20
<b>REF2095</b>	2095	2095	2090-2099	40	20
<b>ODS1960</b>	2000	<b>1960</b>	1995-2004	40	20
<b>GHG2045</b>	<b>2045</b>	2000	<b>2040-2049</b>	40	20
<b>GHG2095</b>	<b>2095</b>	2000	<b>2090-2099</b>	40	20
<b>SST2095</b>	2000	2000	<b>2090-2099</b>	20	20

**Tabelle 5.4:** Übersicht über die Modellparameter der Zeitscheibensimulationen. Die Zahlen geben die Jahreszahlen an, für die die Werte der entsprechenden Größen aus den Zeitreihen entnommen wurden. Details siehe Text.

Tatsache, dass in der hier verwendeten Modellkonfiguration kein interaktives Ozeanmodell angekoppelt ist und die SST/SIC-Felder vorgeschrieben werden, ermöglicht jedoch die getrennte Untersuchung des Strahlungseffektes und des dynamischen Effektes der Treibhausgasänderungen auf die stratosphärische Ozonchemie. In der SST2095 Simulation sind daher nur die SST- und SIC-Felder auf das Level von 2095 (Mittel über 2090-2099) gesetzt, während die Emissionen der GHGs und ODSs auf dem 2000er Niveau bleiben.

Für die O3ORIG-Diagnostik wurde in dieser Simulation nicht die intern berechnete Tropopause verwendet, sondern die Tropopausenhöhe der REF2000 Simulation vorgeschrieben. Somit fehlt hier die Änderung der Tropopausenhöhe.

### 5.3.3 Übersicht: Treibhausgase in den Zeitscheibenexperimenten

Tabelle 5.5 zeigt das Mischungsverhältnis der Treibhausgase CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O im globalen Mittel in der Troposphäre für die einzelnen Zeitscheibenexperimente. Es wird deutlich, dass die Zunahme von CO<sub>2</sub> in der 2. Hälfte des 21. Jahrhunderts stärker ist als in der ersten. Methan ist in der GHG2045-Simulation maximal. In der GHG2095-Studie sind die Methanwerte geringer als im GHG2045, jedoch 14% höher als in der Referenzsimulation. Bei Lachgas geht man von einer Zunahme im 21. Jahrhundert aus. Nach dem A1B-Szenario nimmt N<sub>2</sub>O von 2000 bis 2045 stärker zu als zwischen 2045 und 2095.

Simulation	CO <sub>2</sub> [ppmv]	CH <sub>4</sub> [ppmv]	N <sub>2</sub> O [ppbv]	Änderung zu REF2000 [%]		
<b>REF2000</b>	369	1,74	315	-		
<b>REF1865</b>	286	0,79	276	-22,5	-54,6	-12,4
<b>REF1960</b>	317	1,26	290	-14,1	-27,6	-7,9
<b>REF2095</b>	689	1,99	369	+86,7	+14,4	+17,1
<b>ODS1960</b>	369	1,74	315	0	0	0
<b>GHG2045</b>	502	2,34	346	+36,0	+34,5	+9,8
<b>GHG2095</b>	689	1,99	367	+86,7	+14,4	+16,5
<b>SST2095</b>	369	1,74	315	0	0	0

**Tabelle 5.5:** Übersicht über die Treibhausgase in den Zeitscheibenexperimenten. Die Werte geben die global und zeitlich gemittelten Volumenmischungsverhältnisse von CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O in 500 hPa an.



# Kapitel 6

## Methoden

In diesem Kapitel werden die Methoden beschrieben, auf denen die spätere Datenanalyse basiert. Dazu gehört die Berechnung des Ozontransports sowie der Beiträge von Transport, Produktion und Abbau an Langzeit-Ozonänderungen. Außerdem wird erläutert, wie mithilfe der StratO3Bud-Routine die Anteile von verschiedenen Abbauzyklen am Gesamtabbau bzw. von verschiedenen Produktionspfaden an der Gesamtproduktion berechnet werden und wie ein Vergleich von relativen Änderungen mit unterschiedlichen Referenzwerten möglich ist.

### 6.1 Ozontransport

Die Berechnung des Ozontransports in den Zeitscheibenexperimenten basiert auf der Methode von Garny et al. (2011b). Dabei ist der Ozontransport definiert als das Residuum aus der monatlichen Ozontendenz und der über einen Monat integrierten Nettoozonproduktion:

$$\begin{aligned} \text{Transport} &= \text{Tendenz} - (\text{Produktion} - \text{Abbau}) = \\ &= (O_3^1 - O_3^n) - \sum_{i=1}^n (\text{Prod} - \text{Loss}), \end{aligned} \quad (6.1)$$

mit  $n$ =letzter Tag des Monats.

Die monatliche Tendenz wird berechnet, indem die Differenz zwischen dem Ozonmischungsverhältnis am letzten Tag des Monats und dem ersten Tag des Monats gebildet wird. Der Ozontransport hat die Einheit  $\text{mol mol}^{-1} \text{Monat}^{-1}$ , was einer Tendenz entspricht. Die hier verwendete Größe Ozontransport gibt also die Ozonänderung über einen Monat an, die durch den Transport verursacht wird. Im Folgenden wird einfachheitshalber von Ozontransport gesprochen.

Die Berechnung des Ozontransports durch Gleichung 6.1 kann für das gesamte Ozonfeld an jedem Gitterpunkt durchgeführt werden, oder aber für jeden einzelnen O3ORIG-Tracer. Dabei ist der Produktionsterm in Gleichung 6.1 außerhalb der jeweiligen Ursprungsregion null und der Abbau wird anteilig am gesamten Ozonfeld bestimmt.

Berechnet man den Ozontransport nicht für jeden Gitterpunkt, sondern auf der Basis von Boxmitteln (Definition siehe Tabelle 4.2), dann erhält man durch das Einsetzen des gesamten Ozonfeldes in Gleichung 6.1 den Nettotransport dieser Region. Durch die

Berechnung der Transportterme für die einzelnen O3ORIG-Tracer ist es möglich, den Nettotransport in einer Region in die Anteile von Import und Export aufzuspalten.

Bei der Berechnung der Boxmittel ist eine Wichtung mit der Höhe enthalten, um die unterschiedlichen vertikalen Abstände der Drucklevel zu berücksichtigen. Zudem basieren die Boxmittel auf zonalen Tagesmitteln der Ozon-Tracer, um die große Datenmenge zu handhaben. Daher wird auch der Tropopausendruck zonal gemittelt vorgeschrieben. Dies führt in den Breitenbereichen der großen Gebirge (Antarktis und Himalaya) zu leichten Ungenauigkeiten in der Zuordnung. Da die Ozonproduktion in der Tropopausenregion jedoch gering ist, führt dies nicht zu relevanten Unterschieden in den Boxmitteln.

## 6.2 Beiträge zu Langzeit-Ozonänderungen

Die Anteile von Transport, Produktion und Abbau an den relativen Langzeit-Ozonänderungen werden durch eine in Garny et al. (2011b) beschriebene und an die vorliegende Datengrundlage angepasste Methode untersucht.

Die relativen Ozonänderungen zwischen zwei Gleichgewichtszuständen der Atmosphäre werden aufgespalten in die relativen Ozonänderungen durch den Transport (R\_T), die Produktion (R\_P) und den Abbau (R\_D). Voraussetzung für diese Berechnung ist, dass die über ein Jahr gemittelte Ozontendenz null oder sehr viel kleiner als die anderen Terme ist, was im Fall von Zeitscheibensimulationen erfüllt ist.

Des Weiteren gilt für die Abbaurrate von Ozon:

$$Loss = D \cdot O_3, \quad (6.2)$$

wobei D das Potential für den Abbau pro Sekunde darstellt (im Folgenden als *Abbaupotential* bezeichnet). Dieser Zusammenhang kann folgendermaßen veranschaulicht werden: Falls das Abbaupotential hoch ist (z.B. viele Radikale in der Luftmasse), aber gleichzeitig in der Luftmasse nur wenig Ozonmoleküle existieren, kann eine geringere Abbaurrate (= Loss) resultieren, als wenn bei einem mittleren Abbaupotential viele Ozonmoleküle vorhanden sind. Für die Berechnung wird weiterhin angenommen, dass das Zeitintegral von Loss gleich dem Produkt aus dem Zeitintegral von D und dem Zeitintegral von  $O_3$  ist.

Mit diesen Annahmen kann Gleichung 6.1 folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\frac{dO_3^i}{dt} = P_i - Loss_i + T_i = P_i - D_i \cdot O_3^i + T_i \approx 0 \quad (6.3)$$

wobei der Index i für den jeweiligen Atmosphärenzustand i steht. Mithilfe der zwei Gleichungen für die Zustände 1 und 2 können nach Garny et al. (2011b) die relativen Ozonänderungen zwischen dem Zustand 1 und dem Zustand 2 durch die Summe der einzelnen Beiträge plus einen nicht-linearen Term approximiert werden:

$$RO_3 = \frac{O_3^2 - O_3^1}{O_3^1} \approx R_T + R_P + R_D + R_D \cdot (R_T + R_P) = RO_3^*. \quad (6.4)$$

Die relative Ozonänderung durch Transport ist definiert als

$$R_T = (T_2 - T_1)/(P_1 + T_1), \quad (6.5)$$

wobei  $T_i$  und  $P_i$  (in mol/mol/Jahr) für den mittleren Transport bzw. die mittlere Produktion während des Zustands  $i$  stehen. Der Ozontransport wird hierbei entsprechend Gleichung 6.1 berechnet und über ein Jahr integriert.

Analog ist die relative Ozonänderung durch die Produktion definiert:

$$R\_P = (P_2 - P_1)/(P_1 + T_1). \quad (6.6)$$

Die Summe aus Transport und Produktion ( $P_i+T_i$ ) ist ein Maß für die Quelle von Ozon. Die relative Ozonänderung aufgrund von Änderungen im Abbau ist definiert als

$$R\_D = (D_1 - D_2)/D_2. \quad (6.7)$$

Der nicht-lineare Term in Gleichung 6.4 repräsentiert den Beitrag von Wechselwirkungen zwischen Änderungen im Abbaupotential ( $R\_D$ ) und Änderungen in der Menge von Ozon, das für den Abbau zur Verfügung steht ( $R\_T + R\_P$ ). Die Summe aus nicht-linearem Term und  $R\_D$  kann als die tatsächliche Ozonänderung durch den Abbau angesehen werden, die allerdings abhängig ist von der Änderung im vorhandenen Ozon.

Diese Analyse kann entweder für jeden Gitterpunkt, oder aber für Mittel über Atmosphärenregionen vorgenommen werden. In dieser Arbeit wird für den Vergleich mit den Ergebnissen aus der O3ORIG-Diagnostik die Berechnung der Anteile auf Basis von Boxmitteln (Definition siehe Tabelle 4.2) vorgenommen. Dafür wird erst über den Bereich der Region gemittelt und dann die Berechnungen nach den Gleichungen 6.5 bis 6.7 ausgeführt. So wird sichergestellt, dass Gleichung 6.4 immer erfüllt ist.

Die Signifikanz der Änderungen wird durch die Angabe des 95%-Konfidenzintervalls bestimmt. Hierfür werden die kombinierten Standardabweichungen  $\sigma$  der zeitlichen Mittel analog zu Garny et al. (2011b) bestimmt:

$$\sigma = \sqrt{(\sigma_1^2/N_1) + (\sigma_2^2/N_2)}, \quad (6.8)$$

mit den Standardabweichungen  $\sigma_i$  für die Atmosphärenzustände  $i$  und der Anzahl der simulierten Zeitschritte  $N_i$ .

### 6.3 Stratosphärische Ozon-Budgets

Die verschiedenen katalytischen Zyklen leisten unterschiedliche Beiträge zum Ozonabbau (siehe Kapitel 2.2.5). Um zukünftige Änderungen im Ozonabbau richtig verstehen zu können, ist eine Aufspaltung des Ozonverlustes in die Anteile der katalytischen  $HO_x$ -,  $NO_x$ -,  $ClO_x$ - und  $BrO_x$ -Zyklen sowie dem Chapman-Zyklus ( $O_x$ ) notwendig. Dies wird mithilfe der Routine *StratO3Bud* von P. Jöckel (in Fortran übersetzt von H. Garny) erreicht, die für den Zweck der hier durchgeführten Analysen angepasst wurde. In diesem Abschnitt soll die Methodik von *StratO3Bud* kurz erläutert werden.

Die Berechnung der Ozon-Budgets in *StratO3Bud* beruht auf dem Familien-Konzept (Abschnitt 2.2.1). Da der Fokus auf der Stratosphäre liegt, werden nur die in der Stratosphäre relevanten Abbau-Mechanismen für  $O_x$  berücksichtigt. Für die einzelnen katalytischen Zyklen, die im Abschnitt 2.2 erläutert wurden, werden die ratenlimitierenden Reaktionen verwendet. Diese sind in Tabelle 6.1 nochmal zusammengefasst. Zusätzlich

Produktion	Reaktionen
Photolyse	$O_2 + h\nu \rightarrow O^3P + O^3P$
HO <sub>2</sub>	$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$
Abbau-Zyklen	Reaktionen
O <sub>x</sub>	$O_3 + O^3P \rightarrow 2 O_2$ $O^1D + H_2O \rightarrow 2 OH$
NO <sub>x</sub>	$NO_2 + O^3P \rightarrow NO + O_2$
HO <sub>x</sub>	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2 O_2$ $OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$ $HO_2 + O^3P \rightarrow OH + O_2$ $OH + O^3P \rightarrow H + O_2$ $H + O_3 \rightarrow OH + O_2$
ClO <sub>x</sub>	$ClO + O^3P \rightarrow Cl + O_2$ $ClO + HO_2 \rightarrow HOCl + O_2$ $ClO + ClO + M \rightarrow Cl_2O_2 + M$
BrO <sub>x</sub>	$BrO + ClO \rightarrow Br + Cl + O_2$ $BrO + ClO \rightarrow BrCl + O_2$ $BrO + O^3P \rightarrow Br + O_2$

**Tabelle 6.1:** Liste der Raten bestimmenden Reaktionen, die in StratO3Bud verwendet werden.

wird auch die Produktion von O<sub>x</sub> in verschiedene Pfade aufgespalten: in die Photolyse von O<sub>2</sub>, die Reaktion HO<sub>2</sub>+NO und in die Reaktion von CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> mit NO (siehe Abschnitt 2.2.4).

Auf Basis der 6-stündlichen Modelldaten von den jeweiligen Spezies, der Temperatur und der Photolyserate  $j_{O_2}$  erhält man die Ozonänderungen durch einen Zyklus, indem die Raten der entsprechenden Reaktionsgleichungen berechnet, über einen Monat integriert und aufsummiert werden. Dafür werden die temperaturabhängigen Ratenkoeffizienten aus MECCA für die Gleichungen verwendet. Diese sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Für den Ozonverlust durch Brom gilt beispielsweise folgende Gleichung:

$$\left. \frac{d}{dt}[O_3] \right|_{BrO_x} = -2k_{BrO+ClO}[BrO][ClO] - 2k_{BrO+O^3P}[BrO][O^3P],$$

wobei die zwei Reaktionspfade von BrO+O<sup>3</sup>P durch einen kombinierten Ratenkoeffizienten berücksichtigt werden.

Die Ozonproduktion durch Photolyse von molekularem Sauerstoff wird wie folgt be-

rechnet:

$$\left. \frac{d}{dt}[O_3] \right|_{j_{O_2}} = 2j_{O_2}[O_2] = 2j_{O_2} \cdot 0,21 \cdot c_{air}.$$

Hierbei ist die Anzahldichte von  $O_2$  gegeben durch  $0,21 \cdot c_{air}$ , da die Atmosphäre zu ca. 21 % aus Sauerstoff besteht. Mit  $c_{air}$  wird angegeben, wie viele Teilchen sich in einem Kubikzentimeter Luft befinden. Diese Größe ist abhängig vom Druck und der Temperatur:

$$c_{air} = \frac{N_a}{10^6} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{Druck}{Temp}, \quad (6.9)$$

mit der Avogadro-Zahl  $N_a=6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  und der allgemeinen Gaskonstante  $R=8.314409 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Reaktions- koeffizient	Arrhenius Form A·exp(B/Temp)	
	A	B
$k_{NO+HO_2}$	3.5E-12	250
$k_{NO+CH_3O_2}$	2.8E-12	300
$k_{O_3+O^3P}$	8.E-12	-2060
$k_{O^1D+H_2O}$	2.2E-10	0
$k_{NO_2+O^3P}$	5.6E-12	180
$k_{HO_2+O_3}$	1.E-14	-490
$k_{OH+O_3}$	1.7E-12	-940
$k_{HO_2+O^3P}$	3.E-11	200
$k_{H+O_3}$	1.4E-10	-470
$k_{OH+O^3P}$	2.2E-11	120
$k_{ClO+O^3P}$	3.E-11	70
$k_{ClO+HO_2}$	2.7E-12	220
$k_{BrO+ClO}$	2.3E-12	260
	4.1E-13	290
$k_{BrO+O^3P}$	1.9E-11	230

**Tabelle 6.2:** Parameter A und B ( $B=-E/R$ ; siehe Abschnitt 2.2.1) für die Reaktionskoeffizienten der betrachteten Gleichungen (außer für die Reaktion  $ClO+ClO$ ) entnommen aus dem MECCA-File *gas.eqn*. Positive Werte für B (und damit negative für E) bedeuten, dass die Reaktionen endotherm sind und die Rate zunimmt, wenn die Temperatur abnimmt.

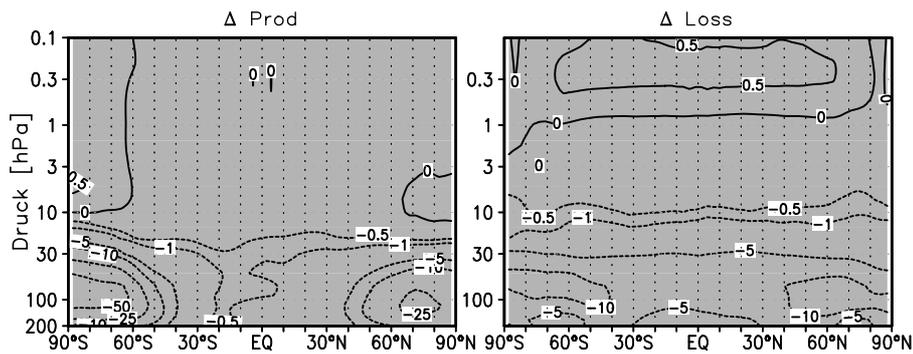
Die Raten der gesamten Ozonproduktion (Prod) und des gesamten Ozonverlusts (Loss) werden auch online im Modell berechnet, da diese für die O3ORIG-Diagnostik notwendig sind (siehe Abschnitt 4.4). Die Berechnung der Raten basiert auf der Auswahl an Reaktionen, die mithilfe des Programms ProdLoss von V. Grewe als Nettoproduktions- bzw. Nettoabbaureaktionen von  $O_x$  (nach Crutzen und Schmailzl, 1983) identifiziert werden. Die Liste der Reaktionen ist im Anhang D zu finden.

Ein Vergleich zwischen den online und den mithilfe von StratO3Bud berechneten Raten zeigt, ob durch die in StratO3Bud verwendeten Produktions- und Abbaupfade die Gesamtproduktion und der Gesamtabbau gut beschrieben werden.

In der oberen Stratosphäre stimmen die online und offline berechneten Raten sowohl in der Produktion als auch im Abbau gut überein. In der unteren Stratosphäre ergeben sich

jedoch deutliche Unterschiede vor allem in der Produktion. Dies ist in Abbildung 6.1 zu sehen. Die Abweichungen haben verschiedene Ursachen. StratO3Bud hat zwar den Vorteil, dass die chemischen Ozon-Budgets im Nachhinein aus den Modellsimulationen berechnet werden können, jedoch stehen deshalb nur 6-stündliche Daten zur Verfügung. Dies bedeutet, dass bei Substanzen mit einem starken Tagesgang die Minima und Maxima möglicherweise nicht getroffen werden. Außerdem ergeben sich in den polaren Breiten im Winter Abweichungen, da die Dauer der maximalen Sonneneinstrahlung und damit der maximalen Photolyse durch die 6-stündlichen Daten schlechter erfasst ist. Unterschiede aufgrund der zeitlichen Auflösung sind daher hauptsächlich in den polaren Breiten im Winter zu finden.

Der größte Teil der Abweichungen zwischen online und offline berechneten Produktions- und Abbauraten wird jedoch von der unterschiedlichen Anzahl der berücksichtigten Reaktionen hervorgerufen. In StratO3Bud werden nur die 17 oben aufgeführten Reaktionen für die Berechnung der Produktions- und Abbauraten verwendet, während die Berechnung online auf einem umfangreicheren Satz an Reaktionen sowohl für die Produktion, als auch für den Abbau basiert.



**Abbildung 6.1:** Prozentualer Unterschied von online und offline berechneten monatlichen Ozonproduktions- (links) und Abbauraten (rechts) im Jahresmittel. Die graue Schattierung zeigt Bereiche mit signifikanten Unterschieden auf dem 99%-Konfidenzniveau.

## 6.4 Vergleichbarkeit von relativen Änderungen in Vergangenheit und Zukunft

Die Separierung der Beiträge von Transport, Produktion und Abbau, die im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, basiert auf der Berechnung von relativen Änderungen. Der Nachteil ist, dass der Vergleich zwischen relativen Änderungen in der Vergangenheit,  $(\text{REF2000}-\text{REF1960})/\text{REF1960}$ , und relativen Änderungen in der Zukunft,  $(\text{REF2095}-\text{REF2000})/\text{REF2000}$ , nicht einfach möglich ist, da jeweils ein unterschiedliches Referenz-Niveau vorliegt. Gleiche absolute Änderungen können daher zu verschiedenen relativen Änderungen führen. Die Darstellung aller Ergebnisse relativ zur REF2000 Simulation ist jedoch aufgrund der großen Änderungen zwischen 1960 und 2000 nicht sinnvoll, da unrealistisch hohe Prozentwerte entstehen. So entspricht eine Änderung von -60 % relativ zur REF1960 Simulation einer Abnahme von 150 % relativ zur REF2000 Simulation. Um dennoch eine Vergleichsmöglichkeit zu erhalten, können

die relativen Änderungen in der Vergangenheit auf die Referenz der REF2000 Simulation umgerechnet werden.

Aus

$$a = \frac{REF2000 - REF1960}{REF1960} \quad (6.10)$$

folgt

$$REF2000 = REF1960 \cdot (1 + a), \quad (6.11)$$

womit berechnet werden kann, dass

$$\frac{REF2000 - REF1960}{REF2000} = \frac{a}{1 + a} = a^* \quad (6.12)$$

ist. Es ist folglich nur die Information über die relative Änderung zwischen 1960 und 2000 nötig.

Ist beispielsweise  $REF1960 = 100$  und  $a = -0,3$ , dann folgt für  $REF2000 = 70$ . Die Änderung zwischen REF2000 und REF1960 relativ zu REF2000 ( $= a^*$ ) beträgt nach der obigen Gleichung  $-0,43$  und ist somit größer als relativ zur REF1960 Simulation. Ist  $a$  jedoch klein, dann folgt:  $1+a \rightarrow 1$  und  $a^* \approx a$ .

Für die Umrechnung von Anteilen, wie z. B. von den fünf Zyklen  $O_x$ ,  $HO_x$ ,  $NO_x$ ,  $ClO_x$  und  $BrO_x$ , gilt:

$$a^* = \frac{a}{1 + a} = \frac{a_{Ox} + a_{HOx} + a_{NOx} + a_{ClOx} + a_{BrOx}}{1 + a} = \quad (6.13)$$

$$= \frac{a_{Ox}}{1 + a} + \frac{a_{HOx}}{1 + a} + \frac{a_{NOx}}{1 + a} + \frac{a_{ClOx}}{1 + a} + \frac{a_{BrOx}}{1 + a} \quad (6.14)$$

Die einzelnen Anteile können demnach nur unter Berücksichtigung der Gesamtänderung umgerechnet werden.



## Kapitel 7

# Die Modellatmosphäre unter heutigen Bedingungen

In diesem Kapitel soll der mittlere Zustand der Atmosphäre in der REF2000 Simulation (siehe Abschnitt 5.3.1) dargestellt werden, der in den nachfolgenden Analysen von zukünftigen Änderungen als Referenz gilt. Zudem wird durch den Vergleich mit Beobachtungen aufgezeigt, ob und wie gut das Modell die Realität wiedergeben kann. Da die Vorgaben der natürlichen Antriebe wie ENSO, solarer Zyklus und QBO in der REF2000 Simulation jedoch nicht realitätsgetreu enthalten sind (siehe Abschnitt 5.3), können Unterschiede zu den Beobachtungen sowohl durch die Modellperformance, als auch durch die fehlenden natürlichen Variabilitäten verursacht sein. Um modellspezifische Unterschiede und Unterschiede aufgrund des Setups zu trennen, werden zusätzlich Vergleiche mit der transienten REF1 Simulation angestellt, in der alle natürlichen Antriebe berücksichtigt sind (Abschnitt 5.2.1). Auf diese Weise können sowohl Informationen über die Bedeutung der natürlichen Einflussfaktoren (Vergleich REF2000 und REF1 Simulation) als auch über die Güte des Modells (Vergleich REF1 Simulation und Beobachtungen) gewonnen werden.

Es wurde zwar bereits eine REF1 Simulation mit EMAC in der Initiative zur Validierung von CCMs bewertet (z.B. CCMVal, 2010; Austin et al., 2010b), allerdings basiert diese REF1 Simulation auf einer anderen EMAC Konfiguration und kann daher nicht mit der hier verwendeten REF1 Simulation gleichgesetzt werden. Hingegen wurden die Zukunftprojektionen SCN2d und NCC mit EMAC in verschiedenen Studien (z.B. CCMVal, 2010; Austin et al., 2010b; Eyring et al., 2010a; Scaife et al., 2011; Weber et al., 2011) mit anderen CCMs verglichen.

Für den Vergleich mit Beobachtungen werden verschiedene Beobachtungs- und Reanalysedatensätze verwendet:

- **ERA-Interim:**

ERA-Interim ist ein Datensatz, der aus globalen Analysen von Beobachtungsdaten besteht und vom europäischen Zentrum für mittelfristige Wettervorhersage (ECMWF) bereitgestellt wird. ERA-Interim ist die Fortsetzung des ERA-40 Datensatzes und deckt mittlerweile den Zeitraum von 1979 bis zur Gegenwart ab (Dee et al., 2011). Die Datenbank enthält direkt messbare atmosphärische Variablen, wie z.B. horizontale Windkomponenten oder Temperatur, sowie abgeleitete Variablen, zu denen das Geopotential, die Vertikalgeschwindigkeit oder die poten-

tielle Vorticity zählen. Die assimilierten Daten haben eine horizontale Auflösung von 1,5° Länge x 1,5° Breite und 37 Drucklevel bis 0,1 hPa.

- **MIPAS:**

Dieser Datensatz enthält hochaufgelöste Profile von Spurengasen (u.a. H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, O<sub>3</sub>), die von Juni 2002 bis Januar 2010 mit dem *Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding* (MIPAS) auf dem Envisat Satellit gemessen wurden. Die Daten wurden als zonal gemittelte Monatsmittel mit einem Breitenintervall von 5° und 38 Druckleveln von 1000 bis 0,01 hPa von S. Lossow (KIT) bereitgestellt. Globale Datenlücken treten in den Jahren 2004 (April bis Dezember), 2005 (September, Oktober) und 2006 (Februar) auf. Für den Vergleich mit dem Modelloutput wurde ein Mittel aus Nacht- und Tagmessungen gebildet. Eine Beschreibung von MIPAS findet sich beispielsweise in Fischer et al. (2008).

- **TOMS/SBUV:**

Dieser Beobachtungsdatensatz kombiniert die Messungen von *Solar Backscatter Ultra Violet* (SBUV) und *Total Ozone Mapping Spectrometer* (TOMS) Instrumenten, die seit 1978 auf verschiedenen Satelliten fliegen, und wird von der NASA bereitgestellt ([http://acdb-ext.gsfc.nasa.gov/Data\\_services/merged/](http://acdb-ext.gsfc.nasa.gov/Data_services/merged/), Stand März 2013). Der hier verwendete Datensatz (Retrieval Algorithmus v8, Revision 05) beinhaltet zonal gemittelte Monatsmittel und umspannt die Periode von 1979 bis 2008. Die Auflösung der Breiten beträgt 5°. TOMS/SBUV Messungen sind während der Polarnacht nicht verfügbar. Zudem gibt es globale Datenlücken im Jahr 1995 (Juli, August) und 1996 (April, Mai). Der Datensatz ist u.a. beschrieben in Fioletov et al. (2002).

- **BSTCO** (*Bodeker Scientific Total Column Ozone*):

Der globale, tägliche Datensatz für Totalozon wird von *Bodeker Scientific* bereitgestellt und besteht aus einer Vielzahl an Satelliten basierten Messungen (<http://www.bodekerscientific.com/data/total-column-ozone>, Stand März 2013). Systematische Abweichungen zwischen den einzelnen Datensätzen werden durch den Vergleich mit Beobachtungen von bodengebundenen Dobson- und Brewer-Instrumenten behoben. Auf diese Weise wird die gute räumliche Abdeckung der Satellitendaten mit der Langzeit-Stabilität der bodengebundenen Messungen in einem homogenen Datensatz kombiniert. Mit der in Bodeker et al. (2001) beschriebenen Methode werden räumliche Datenlücken durch Interpolation aufgefüllt. Der hier verwendete Datensatz (Version 2.7) enthält tägliche Daten mit einer horizontalen Auflösung von 1,25° Länge x 1° Breite. Der Datensatz ist beschrieben in Bodeker et al. (2005).

Für einen geeigneten Vergleich mit der REF2000 Zeitscheibensimulation werden im Nachfolgenden, wenn nicht anders beschrieben, die REF1- und die Beobachtungsdaten für den Zeitraum 1995 bis 2004 gemittelt. Für die MIPAS Daten wird ein Mittel über die gesamte Periode (2002-2010) gebildet.

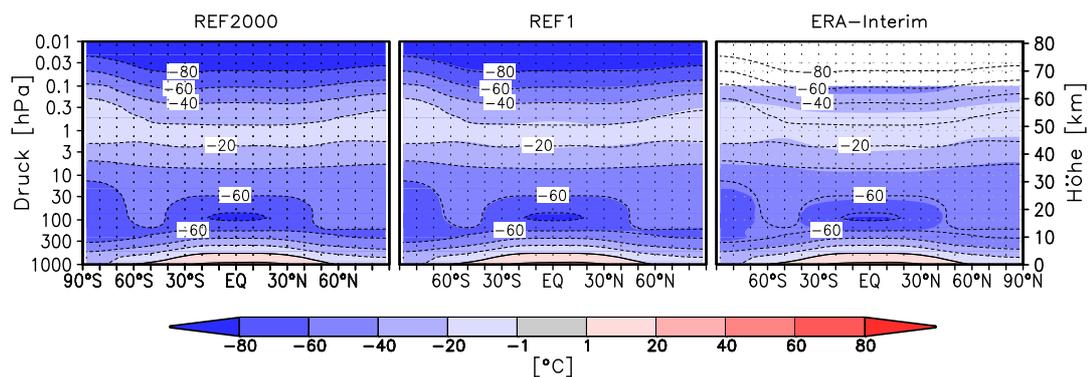
Zur Veranschaulichung wird in den Abbildungen zusätzlich zur Höhenachse in Druck auch eine Achse mit Höhen in km angegeben. Die Umrechnung der Druckflächen in Höhen basiert bei Abbildungen von Süd- zu Nordpol auf der global gemittelten Temperatur der REF2000 Simulation, die zudem entsprechend der dargestellten Zeitspanne zeitlich gemittelt wurde. Für ausgewählte Breitenmittel sowie Jahreszeiten geht in die Umrechnung auch ein entsprechendes Temperaturmittel ein. Dies bedeutet jedoch, dass

v.a. bei Höhen-Breiten-Schnitten von  $90^\circ\text{S}$  bis  $90^\circ\text{N}$  die Höhenangabe nur eine grobe Abschätzung darstellt.

Die Informationen über die statistische Belastbarkeit von Änderungen, die in diesem und den folgenden Kapiteln gegeben werden, werden durch die Anwendung des t-Tests (englisch: *Student's t-test*) erhalten. Die Methode ist beispielsweise in Wilks (2006) detailliert beschrieben und setzt voraus, dass die Datensätze durch eine Gaussverteilung um den Erwartungswert  $\mu_0$  mit der Standardabweichung  $\sigma$  charakterisiert sind. Oder aber es liegen genügend große Stichproben vor, da so nach dem zentralen Grenzwertsatz (*Central Limit Theorem*) auch viele nicht-normalverteilte Probleme in guter Annäherung als Gauss verteilt behandelt werden können (Wilks, 2006). Auf dieser Näherung basieren die Signifikanz-Tests in dieser Arbeit.

## 7.1 Temperatur

Die mittlere Temperatur in der REF2000 Simulation ist in Abbildung 7.1 (links) gezeigt. In der Troposphäre nimmt die Temperatur mit der Höhe ab und erreicht in der tropischen Tropopausenregion ein lokales Minimum von  $-80^\circ\text{C}$ . In der Stratosphäre steigt die Temperatur mit zunehmender Höhe an. Die maximalen Temperaturen werden in der Stratosphausenregion im Bereich von 50 km in der Südhemisphäre verzeichnet. Darüber ist der vertikale Temperaturgradient wieder negativ. Am Modelloberrand in ca. 80 km Höhe liegen die mittleren Temperaturen für die Bedingungen vom Jahr 2000 bei ca.  $-100^\circ\text{C}$ . Der Vergleich mit dem mittleren atmosphärischen Zustand um die Jahrtausendwende in der REF1 Simulation zeigt, dass die Zeitscheibensimulation REF2000 die mittlere Temperaturstruktur trotz fehlender natürlicher Variabilitäten sehr gut wiedergeben kann. Das Temperaturmuster in den Simulationen stimmt quali-



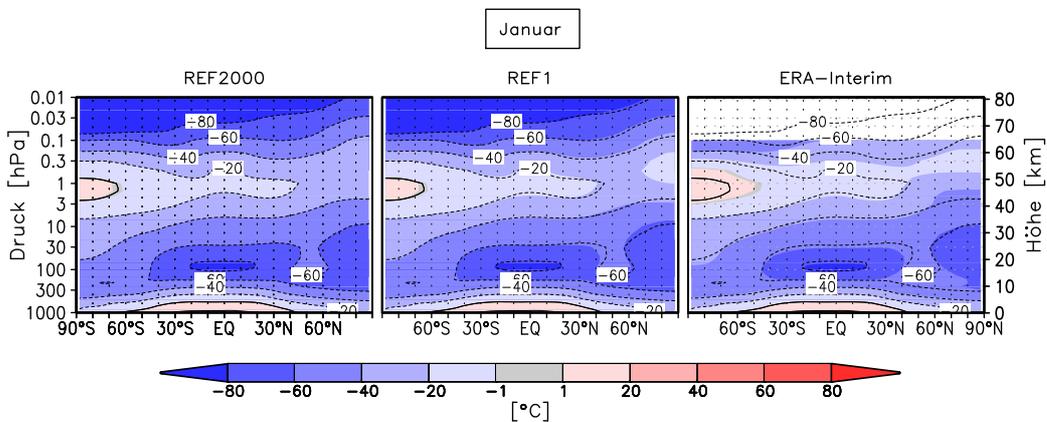
**Abbildung 7.1:** Zonal gemittelttes Jahresmittel der Temperatur  $[\text{°C}]$  für die REF2000 Simulation (links) sowie die REF1 Simulation (Mitte) und für den ERA-Interim Datensatz (rechts). Die Konturen zeigen in allen Teilabbildungen die Isolinien der REF2000 Simulation. Die ERA-Interim und REF1 Zeitreihen wurden für die Periode 1995 bis 2004 gemittelt.

tativ gut mit den Beobachtungsdaten (Abb. 7.1, rechts) überein. Jedoch zeigt sich, dass die absoluten Temperaturen in der REF2000 Simulation niedriger sind als in den Reanalysen: In der unteren und mittleren Stratosphäre weichen die Temperaturen um bis zu  $-4\text{ K}$  ab. Die größten Unterschiede mit bis zu  $-20\text{ K}$  niedrigeren Temperaturen in der REF2000 Simulation treten in der Stratosphausenregion auf. Zu tiefe stratosphärische

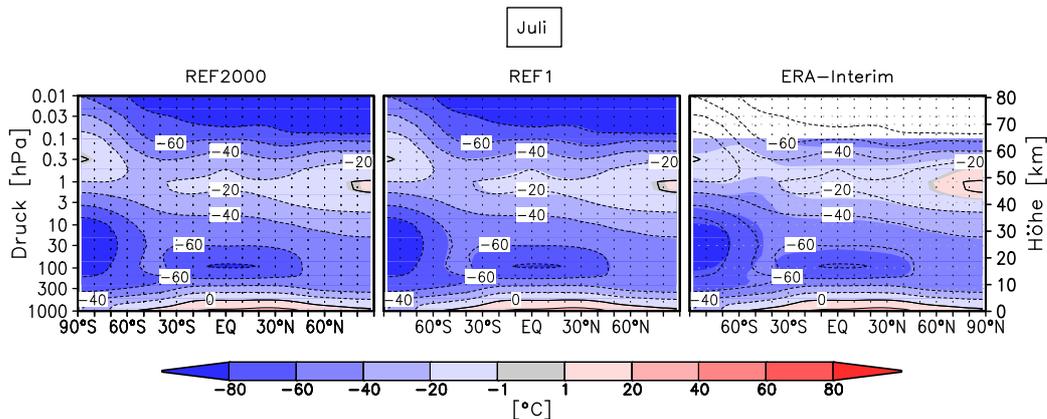
Temperaturen, ein sog. *cold bias*, werden mit vielen Klima-Chemie-Modellen simuliert, wie der Vergleich in CCMVal (2010) (Kapitel 3) gezeigt hat. Als Hauptursache hierfür wurden Defizite in den Strahlungsschemata diagnostiziert (Douglass et al., 2012). Da in den hier gezeigten Simulationen das hochaufgelöste kurzwellige Strahlungsschema FUBRad (Nissen et al., 2007) verwendet wird, hängen die Temperaturabweichungen vermutlich mit der Parametrisierung der langwelligeren Heizraten zusammen.

Der Jahresgang der Temperatur sowie Asymmetrien zwischen Nord- und Südhalbkugel werden anhand der Monate Januar und Juli (Abb. 7.2) untersucht, welche mitten in der jeweiligen Winter- bzw. Sommerjahreszeit liegen. In den polaren Breiten entsteht durch

a)



b)



**Abbildung 7.2:** Höhen-Breiten-Schnitt der zonal gemittelten Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ] für Januar (a) und Juli (b) für die REF2000 Simulation (links) sowie die REF1 Simulation (Mitte) und für den ERA-Interim Datensatz (rechts). Die Konturen zeigen in allen Teilabbildungen die Isolinien der REF2000 Simulation. ERA-Interim und die REF1-Daten wurden für den Vergleich über den Zeitraum 1995 bis 2004 gemittelt.

das Strahlungsdefizit im Winter und den Polartag im Sommer in der unteren und mittleren Stratosphäre ein starker Jahresgang. Die höchsten Temperaturen ( $>0^{\circ}\text{C}$ ) werden im Sommer in der Stratopausenregion der polaren Breiten erreicht. Im Gegensatz dazu treten in der unteren Mesosphäre die höchsten Temperaturen nicht mit der maximalen Einstrahlung, sondern im Winter auf. Dies ist dynamisch bedingt und steht im Zu-

sammenhang mit der durch Schwerewellen angetriebenen mesosphärischen Zirkulation (z. B. Garcia und Solomon, 1985).

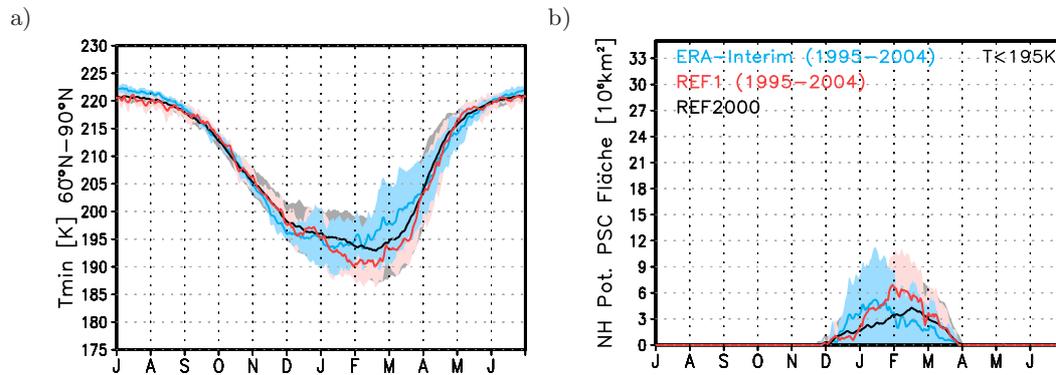
Jahreszeitliche Unterschiede in der Temperatur sind auch in der tropischen Tropopausenregion zu finden. Im Nordwinter werden tiefere Temperaturen erreicht als im Südwinter. Da die Temperaturen an der tropischen Tropopause mit dem Aufsteigen und adiabatischen Abkühlen der Luftmassen in diesem Bereich verbunden sind, deuten niedrigere Temperaturen auf ein verstärktes Aufsteigen hin (z.B. Randel et al., 2006). Dies ist konsistent mit der stärkeren Brewer-Dobson Zirkulation im Nordwinter (siehe Abschnitt 2.3.1).

Wie unterscheidet sich nun die REF2000 Simulation von der REF1 Simulation, d.h. welchen Einfluss haben die natürlichen Variabilitäten in den Sommer- und Wintermonaten?

Im Januar wird eine signifikante Abweichung der Temperaturen in der unteren nordpolaren Stratosphäre mit bis zu 6 K geringeren Werten in der REF1 Simulation gefunden. Dies deutet auf eine zu hohe Variabilität des Polarwirbels in der REF2000 Simulation hin. In Abschnitt 7.2 wird darauf noch detaillierter eingegangen. Die Stratopausenregion ist in der nordpolaren Stratosphäre hingegen in der REF2000 Simulation um bis zu 8 K kälter. Auch dies kann dynamisch bedingt sein und von einem geringeren Absinken in der durch Schwerewellen angetriebenen mesosphärischen Zirkulation verursacht sein. In der Südpolarregion treten in beiden Jahreszeiten keine signifikanten Temperaturunterschiede zwischen den Simulationen auf. Insgesamt wird deutlich, dass durch den Einfluss der natürlichen Variabilitäten die größten Temperaturunterschiede in der Nordpolarregion im Winter zu verzeichnen sind.

Der Vergleich der Temperaturen in der REF2000 Simulation mit den ERA-Interim Reanalysen ergibt, dass die wichtigsten Temperaturmuster der Winter- und Sommerstratosphäre auf beiden Hemisphären reproduziert werden. Jedoch werden im Sommer in der REF2000 Simulation die positiven Temperaturen in der Stratopausenregion in beiden Hemisphären um etwa 10 K unterschätzt. Die Temperaturen in der südpolaren Winterstratosphäre sind in der REF2000 Simulation südlich von 70°S zu niedrig: Der Unterschied liegt dabei zwischen 5 K in der unteren Stratosphäre und bis zu 9 K in 7 hPa.

Um die polare Ozonkonzentration richtig zu simulieren, ist es essentiell, dass die Temperatur in der polaren unteren Stratosphäre im Winter gut wiedergegeben wird. Die Bildung von PSCs ist sehr sensibel gegenüber der Temperatur (Abschnitt 2.2.8), so dass Abweichungen in der Temperatur auch zu deutlichen Abweichungen in der simulierten Ozonkonzentration führen können. In der nordpolaren unteren Stratosphäre (50 hPa) ist der frühe Winter (November und Dezember) in den Modellsimulationen um bis zu 4 K wärmer als in den Reanalysen, während in den Monaten Januar bis März tiefere Temperaturen erreicht werden (nicht gezeigt). Der Unterschied ist mit bis zu -7 K am deutlichsten in der REF1 Simulation. Dies spiegelt sich auch im Verlauf der Minimumtemperaturen und der potentiellen PSC-Fläche (siehe Abschnitt 2.2.8) zwischen 30°N und dem Nordpol wider (Abb. 7.3). Zudem wird deutlich, dass in den Reanalysen und den Modellsimulationen die Temperatur in der Nordpolarregion in den Wintermonaten eine hohe Variabilität aufweist, was im Zusammenhang mit der starken Wellenaktivität im nordhemisphärischen Winter steht (siehe Abschnitt 2.3.1). Die ca. 30 % kleinere Fläche mit  $T < 195$  K (Abb. 7.3b) zwischen Mitte und Ende Dezember deutet auf eine zu starke Wellenaktivität in den Simulationen im Frühwinter hin. Das



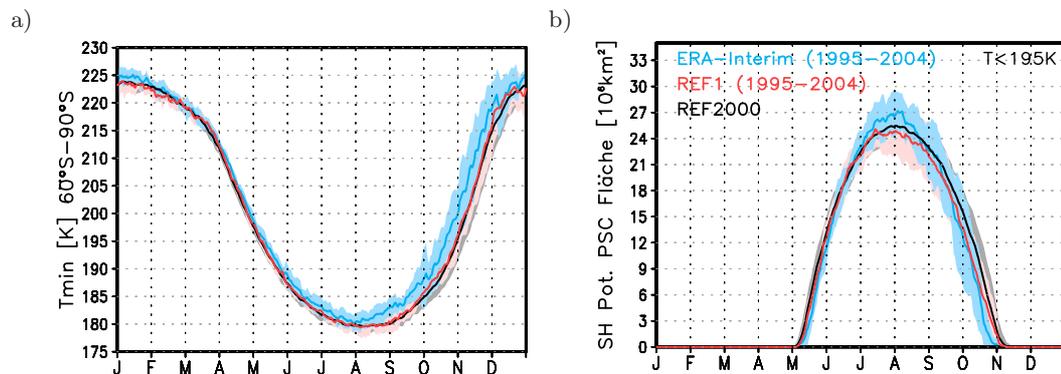
**Abbildung 7.3:** Vergleich der täglichen Minimumtemperaturen in 50 hPa zwischen  $60^{\circ}N$  und  $90^{\circ}N$  (links) sowie der Fläche zwischen  $30^{\circ}N$  und  $90^{\circ}N$  in 50 hPa, auf der die Temperatur den Schwellwert von 195 K unterschreitet (rechts) für ERA-Interim (blau) und die Modellsimulationen REF1 (rot) und REF2000 (schwarz). Für die ERA-Interim und REF1-Kurve wurden die Jahre 1995-2004 gemittelt. Schattiert ist jeweils  $\pm 1\sigma$ . Die Zeitachse ist um 6 Monate verschoben und beginnt mit Juli.

Maximum der Fläche mit 5 Millionen  $km^2$  ist im Mittel in den Reanalysen Mitte Januar zu finden, während in den Simulationen erst Anfang Februar (REF1) bzw. Ende Februar (REF2000) die maximale Fläche erreicht wird.

Die antarktische untere Stratosphäre ist im Winter deutlich kälter als die Nordpolarregion und die Schwelltemperatur von 195 K wird im Mittel während der gesamten Periode von Mitte Mai bis Oktober unterschritten. In den Modellsimulationen werden diese tiefen Temperaturen im Mittel 5 Tage früher erreicht (Abb. 7.4a). Die minimalen Temperaturen liegen in den Simulationen im Frühwinter ca. 1 K unterhalb der Reanalysen, zwischen August und Oktober nimmt diese Abweichung auf bis zu 6 K zu (Abb. 7.4a). Dennoch zeigt Abbildung 7.4b, dass in den Reanalysen die integrierte Fläche mit Temperaturen unter 195 K im Juli und August größer ist. Am Ende des Winters nehmen die Temperaturen in den Modellsimulationen langsamer zu, so dass die Periode, in der potentiell die Bildung von PSCs möglich ist, in der REF2000 Simulation im Mittel um 20 Tage und in der REF1 Simulation im Mittel um 11 Tage verlängert ist. In Abbildung 7.4b kann man außerdem am Verlauf der Kurven zwischen Juli und September erkennen, dass die Variabilität in der REF2000 Simulation im Vergleich zu den Reanalysen und der REF1 Simulation reduziert ist. Dies hängt mit den natürlichen Antrieben wie ENSO, QBO und solarem Zyklus zusammen, deren Variabilität in der REF2000 Zeitscheibensimulation nicht enthalten ist.

## 7.2 Zonalwind und Geopotential

Wie gut die zonalen Windsysteme in der Stratosphäre und Troposphäre in den Simulationen wiedergegeben werden, ist ein wichtiger Faktor für die realistische Simulation der saisonalen und geographischen Verteilung von Ozon. Der Zonalwind in der Stratosphäre wird zum einen vom horizontalen Temperatur- und somit Druckgradienten und zum anderen vom Einfluss der atmosphärischen Wellen bestimmt. Ein gutes Übereinstimmen



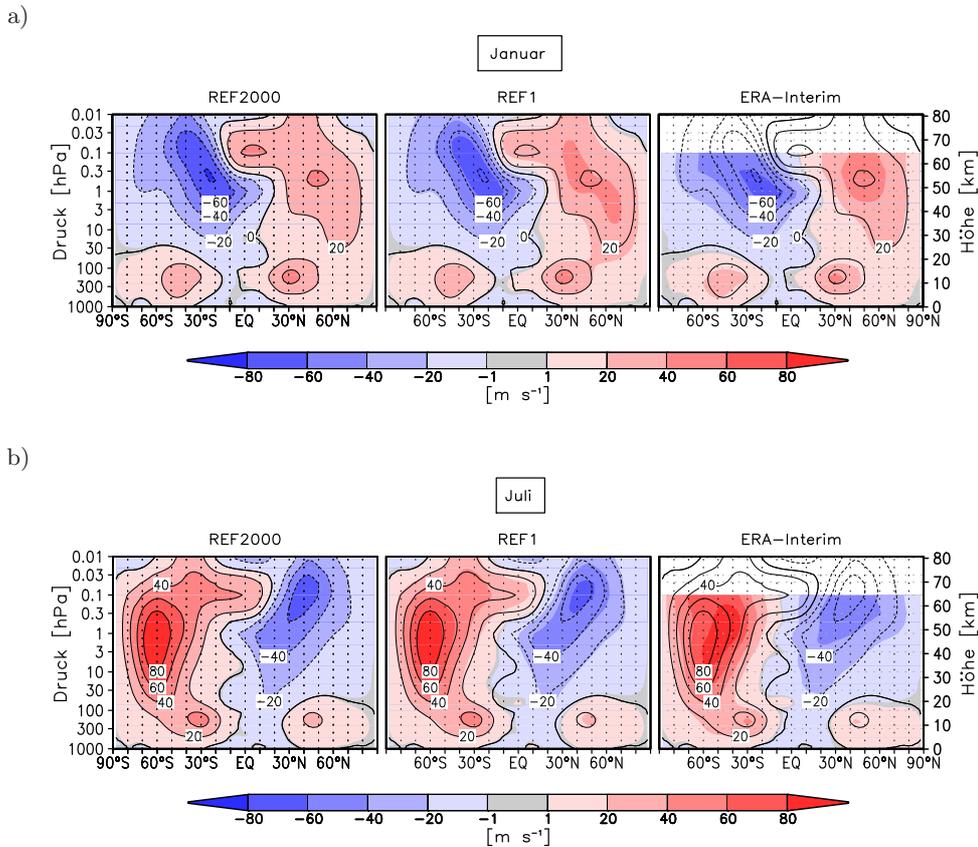
**Abbildung 7.4:** Wie Abb. 7.3 für die Südhemisphäre. Die Zeitachse beginnt mit Januar.

der Lage und Stärke der Subtropenstrahlströme und der Polarnachtstrahlströme ist daher ein Hinweis auf eine realistische horizontale Temperaturverteilung und einen realitätsnahen Wellenantrieb.

In Abbildung 7.5 ist der zonal gemittelte Zonalwind für Januar und Juli dargestellt. In den Modellsimulationen sind die zonalen Windsysteme in der Troposphäre und der Stratosphäre, sowie deren Jahresgang repräsentiert. Die simulierten Subtropenstrahlströme im Bereich der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre sind im Januar in Stärke und Position vergleichbar mit den Reanalysen, im Juli ist der simulierte Zonalwind in der REF2000 Simulation etwa  $5 \text{ ms}^{-1}$  zu stark. In der REF2000 Simulation ist das Windmaximum in der oberen Stratosphäre im Nordwinter (= Polarnachtstrahlstrom) zu schwach ausgeprägt (bis zu  $12 \text{ ms}^{-1}$ ), was einem schwächeren Polarwirbel entspricht (Abb. 7.5a). Der Bereich der hohen Windgeschwindigkeiten ist in der REF1 Simulation am unteren Rand zu weit Richtung Pol und am oberen Rand zu weit Richtung Äquator verschoben. Im Süd- und Nordsummer werden konsistent mit den Reanalysen Ostwinde simuliert, jedoch sind die Windgeschwindigkeiten im Maximum in den Modellläufen zu hoch. In 0,5 hPa liegen die Abweichungen in der Größenordnung von  $10 \text{ ms}^{-1}$ .

Die höchsten Windgeschwindigkeiten, die in der Stratosphäre auftreten, entstehen im Winter auf der Südhemisphäre. Das Windmaximum befindet sich am Rand des Polarwirbels, wo der Druckgradient am höchsten ist. Hier werden im Mittel Windgeschwindigkeiten von über  $80 \text{ ms}^{-1}$  erreicht. In Bezug auf die Stärke des antarktischen Polarwirbels im Juli liegen die beiden Simulationen im Bereich der Reanalysen. Die Position der maximalen Winde ist in den Reanalysen mit der Höhe leicht äquatorwärts geneigt; diese Struktur weisen die Modellsimulationen nicht auf. Austin et al. (2003) brachten die fehlende Neigung des Polarnachtjets mit dem “cold bias” in Verbindung: Zu tiefe polare Temperaturen, die bis in die obere Stratosphäre vorherrschen, bewirken durch die thermische Windgleichung einen zu starken Zonalwind und verhindern die äquatorwärtige Achsenneigung des Polarnachtjets.

Wie in Abbildung 7.5 ersichtlich ist, unterscheiden sich die Polarnachtstrahlströme deutlich in ihrer mittleren Ausprägung zwischen Nord- und Südhemisphäre. Dies hängt zum einen mit der Verschiebung des nordhemisphärischen Wirbels vom Pol zusammen (siehe Abb. 2.8), was im zonalen Mittel zu geringeren Windgeschwindigkeiten führt. Zum anderen ist die Wellenaktivität im Nordwinter stärker ausgeprägt, so dass es



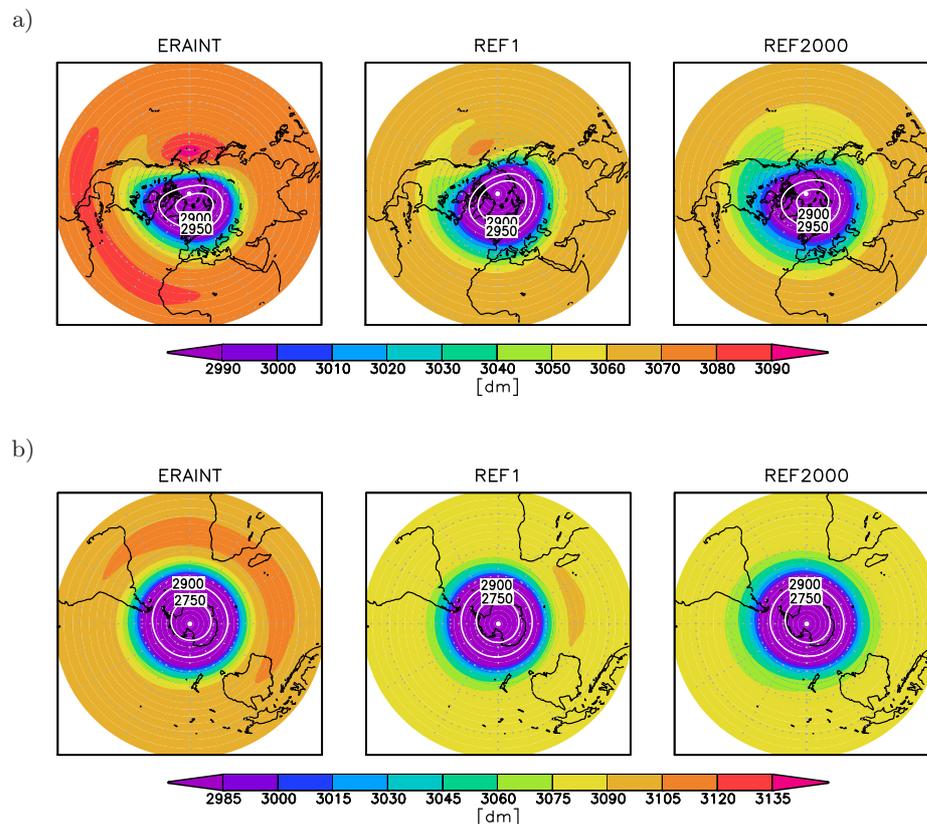
**Abbildung 7.5:** Höhen-Breiten-Schnitt des zonal gemittelten Windes [ $\text{ms}^{-1}$ ] für Januar (a) und Juli (b) für die REF2000 Simulation (links) sowie die REF1 Simulation (Mitte) und für den ERA-Interim Datensatz (rechts). Die Konturen zeigen in allen Teilabbildungen die Isolinien der REF2000 Simulation. ERA-Interim und die REF1-Daten wurden für den Vergleich über den Zeitraum 1995 bis 2004 gemittelt.

häufig zu Stratosphärenenerwärmungen kommt, die mit einer Abschwächung bis Umkehr des zonalen Windes einhergehen (siehe Abschnitt 2.3.1). Die mittlere Position, Form und Stärke des Polarwirbels in den Modellsimulationen wird mithilfe der geopotentiellen Höhe untersucht. In Abbildung 7.6a ist die mittlere geopotentielle Höhe der 10 hPa Druckfläche für die ERA-Interim Reanalysen und die Modellsimulationen für die Nordhemisphäre im Januar dargestellt.

Man kann erkennen, dass im Januar der Wirbel in den Reanalysen stärker deformiert und deutlicher vom Pol verschoben ist als in den Modellsimulationen. Dies kann durch die zu schwache Ausprägung des Aleutenhochs, die in beiden Simulationen gegeben ist, bedingt sein. In der REF1 Simulation ist der Wirbel etwas zu stark ausgeprägt, was die leicht größere Fläche mit niedrigen Geopotentialwerten in Abbildung 7.6a zeigt. Dies ist konsistent mit den höheren Windgeschwindigkeiten in der REF1 Simulation, wie sie in Abbildung 7.5a zu erkennen sind. In der Südhemisphäre stimmen die Stärke und die polysymmetrische Lage des Wirbels im Juli in der REF2000 und REF1 Simulation im langjährigen Mittel gut mit den ERA-Interim Reanalysen überein (Abb. 7.6b). Allerdings liegt die 10 hPa Druckfläche nördlich von  $50^\circ\text{S}$  der Südhemisphäre in den Modellsimulationen etwa 15 Dekameter tiefer als in den ERA-Interim Reanalysen, was

auf niedrigere Temperaturen in der Schicht unterhalb schließen lässt.

Für eine realistische Modellierung der mittleren Lage und Ausprägung des Polarwirbels in der Nordhemisphäre ist es entscheidend, dass die Häufigkeit von plötzlichen Stratosphärenenerwärmungen realitätsnah simuliert wird und somit die interannuale Variabilität in den Modellen gut wiedergegeben wird. Charlton und Polvani (2007) analysierten die Frequenz von Stratosphärenenerwärmungen in der Nordhemisphäre in verschiedenen Reanalysedatensätzen (NCEP/NCAR und ERA-40) und ihre Verteilung über den Winter (November bis März) in den Jahren 1958 bis 2002. Sie fanden im Mittel 6 Ereignisse pro Dekade, welche am häufigsten im späten Winter (Januar und Februar) auftraten. Für die REF1 Simulation ergibt sich in dem Zeitraum von 1960 bis 2005 zwar auch eine mittlere Frequenz von 6 Ereignissen pro Dekade, jedoch weicht die Verteilung über den Winter stark von den Beobachtungen ab (die Analysen wurden durchgeführt von B. Ayarzagüena). Die meisten Erwärmungen finden in der REF1 Simulation bereits



**Abbildung 7.6:** Mittlere geopotentielle Höhe (in Dekametern) der 10 hPa Druckfläche in der Nordhemisphäre für Januar (a) und in der Südhemisphäre für Juli (b) in den verschiedenen Datensätzen: ERA-Interim (links), REF1 (mitte) und REF2000 (rechts). Gemittelt wurden die Jahre 1995 bis 2004. Die äußerste dargestellte Breite ist jeweils der Äquator.

im November statt, während im Januar weniger auftreten als beobachtet. Die Untersuchung der REF2000 Simulation ergibt eine Frequenz von 8,8 Ereignissen pro Dekade (Ayarzagüena et al., 2013) mit der größten Häufung im Dezember. Die Analyse der Simulationen in Bezug auf Stratosphärenenerwärmungen in der Nordhemisphäre zeigt Probleme des EMAC Modells auf: Durch die zu hohe Anzahl von Erwärmungen sind die Temperaturen im November im Mittel höher als in den Reanalysen. Im späten

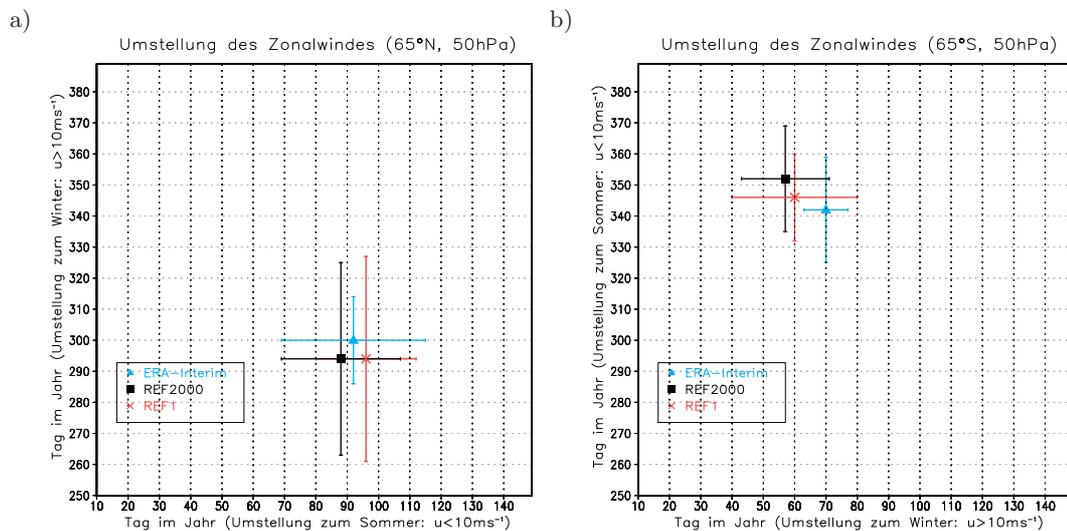
Winter werden hingegen zu tiefe Temperaturen erreicht, da der Polarwirbel im Mittel weniger gestört ist. Dies ist deutlich an dem Verlauf der Fläche mit Temperaturen unter 195 K in Abbildung 7.3b zu erkennen.

Die erhöhte mittlere Frequenz in der REF2000 Simulation steht vermutlich im Zusammenhang mit der Abwesenheit von natürlichen Antrieben, insbesondere der QBO. Eine permanente Ostphase der äquatorialen Winde verlagert die Wellenausbreitung eher polwärts, da in Ostwinden kein vertikales Ausbreiten von planetaren Wellen möglich ist. Der Polarwirbel wird dadurch stärker gestört. Der Effekt einer polwärtigen Verschiebung der Wellenausbreitungsregion während der QBO Ostphase ist als *Holton-Tan Effekt* bekannt (Holton und Tan, 1980). Zudem konnte gezeigt werden, dass es zwischen dem Auftreten von Stratosphärenerwärmungen und einer bestimmten Kombination von QBO-Phase und Sonnenaktivität eine Korrelation gibt (z.B. Labitzke und van Loon, 1988). So treten häufiger Erwärmungen auf, wenn eine QBO-Ostphase mit einer Periode niedriger Sonnenaktivität zusammen trifft, als wenn eine QBO-Westphase zur Zeit des solaren Maximums auftritt. Da in den Zeitscheibensimulationen eine mittlere solare Sonnenaktivität vorgegeben ist, wird diese Modulation unterdrückt. Gleiches gilt für den Einfluss der El-Nino Southern Oscillation (ENSO). In kalten Phasen ist der Polarwirbel eher stabil, während in warmen Phasen die Entstehung von Erwärmungen begünstigt ist (z.B. Camp und Tung, 2007). In den Zeitscheibensimulationen ist diese Variation durch ENSO-neutrale Bedingungen und die fehlende interannuale Variabilität nicht enthalten.

Die Frequenz im Auftreten von Stratosphärenerwärmungen ist für die polare Ozonchemie von besonderer Bedeutung. In Jahren, in denen der Wirbel ungestört ist, kühlen sich die Luftmassen stärker ab und die Windgeschwindigkeiten nehmen zu. Unter solchen Bedingungen können auch auf der Nordhemisphäre PSCs ausreichend lange existieren, so dass es zu einem starken Ozonabbau im Frühjahr kommt. Dies war beispielsweise im Jahr 2011 der Fall (Manney et al., 2011). Die Auswirkungen einer zu hohen Frequenz von Stratosphärenerwärmungen auf die polare Temperatur sind in Abbildung 7.3b zu erkennen. Im Dezember und Januar sind die Temperaturen im REF2000 höher als in den ERA-Interim Reanalysen, was zu einer deutlich kleineren Fläche der Temperaturen unter 195 K führt. Erst im Februar erreicht die Fläche dann ihren maximalen Wert.

Ein weiteres Charakteristikum der polaren Stratosphäre ist der Zeitpunkt der Umstellung von Winter- auf Sommerzirkulation und umgekehrt. Nach der Wiederkehr der Sonneneinstrahlung im Frühjahr erwärmen sich die Luftmassen im Polarwirbel und die Winde werden schwächer, bis sich die Sommerzirkulation einstellt. Die Umstellung auf Ostwinde findet oberhalb von 30 hPa statt, darunter bleiben den Sommer über schwache Westwinde erhalten (siehe Abb. 7.5). Bereits im März herrscht auf der Südhemisphäre im Mittel wieder eine Westströmung vor, die sich durch die Bildung des Polarwirbels intensiviert. Die Dauer der Winter- bzw. Sommerperiode ist insofern wichtig, als dass dadurch auch der Zeitraum des vertikalen Propagierens von Wellen bis in die Stratosphäre bestimmt wird. Eine verlängerte Winterphase bedeutet daher, dass mehr Wellen die Stratosphäre erreichen, dort mit dem Grundstrom wechselwirken und somit die meridionale Residualzirkulation antreiben.

Der Tag im Jahr, an dem im Mittel die Umstellung zur Sommer- bzw. Winterzirkulation stattfindet, ist in Abbildung 7.7 für die Nord- (a) und die Südpolarregion (b) gezeigt. In der Nordhemisphäre ist die Umstellung zum Winter in den Reanalysen im Mittel am Tag 300 und die Umstellung zum Sommer am Tag 92. Die Modellsimulationen zei-



**Abbildung 7.7:** Mittlerer Zeitpunkt der Umstellung des Zonalwindes in den ERA-Interim Reanalysen (1995-2004) und den Simulationen REF2000 und REF1 (1995-2004) für Nordhemisphäre (links) und die Südhemisphäre (rechts). Gezeigt ist der Tag im Jahr, an dem der Zonalwind in 65° N (65° S) und 50 hPa einen Schwellwert unter- bzw. überschreitet. Dieser beträgt  $10 \text{ ms}^{-1}$ . Der Tag wird nur dann als Umstellungszeitpunkt gewertet, wenn in den nachfolgenden 15 Tagen der Schwellwert nicht mehr über- bzw. unterschritten wird. Die Methode und Definition der Schwellwerte ist angelehnt an Langematz und Kunze (2006). Die Balken geben die Standardabweichung an und entsprechen jeweils  $\pm 1\sigma$ . Zu beachten ist, dass die Achsen für die Nord- und Südhemisphäre jeweils vertauscht sind. Tage im Jahr ab 365 stehen für Januar des nachfolgenden Jahres.

gen keine signifikanten Unterschiede zu den ERA-Interim Reanalysen und weisen einen realistischen Zeitpunkt der Windumstellung in beiden Jahreszeiten auf. Allerdings fällt auf, dass die Variabilität in den Simulationen bei der Umstellung zur Winterzirkulation deutlich größer ist als in den Reanalysen. Es ist jedoch zu beachten, dass die hier verwendete Methode sensibel gegenüber der Wahl der Schwellwerte ist. Eine quantitative Aussage ist daher nur bedingt belastbar. Für einen qualitativen Vergleich der Modellsimulationen mit den Reanalysen ist diese Methode dennoch geeignet.

Auf der Südhemisphäre findet die Umstellung zur Winterzirkulation in den Reanalysen im Mittel am Tag 70 des Jahres statt. Die Modellsimulationen zeigen beide frühere Zeitpunkte, wobei die Unterschiede im Fall der REF2000 Simulation signifikant sind. Für die Umstellung zur Sommerzirkulation wird in den ERA-Interim Reanalysen im Mittel der Tag 342 berechnet. Hier zeigen beide Simulationen Abweichungen mit der Tendenz zu einer späteren Umstellung, jedoch nicht statistisch signifikant. Betrachtet man die Standardabweichungen dann fällt auf, dass auch auf der Südhemisphäre die Variabilität bei der Umstellung zur Winterzirkulation in den Simulationen größer ist als in den ERA-Interim Reanalysen.

Die gefundenen Werte weichen leicht von den Ergebnissen aus Langematz und Kunze (2006) ab. Dies liegt an dem hier analysierten kürzeren Zeitraum (1995 bis 2004) und der zusätzlichen Auflage, dass die Schwellwertbedingung mindestens 15 Tage in Folge erfüllt sein muss.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass in der Stratosphäre der Jahresgang und die interhemisphärischen Unterschiede der Zonalwinde in den Referenzsimulationen REF1 und REF2000 ausreichend gut repräsentiert sind. Allerdings weicht in der Nordpolarregion die Variabilität des Polarwirbels in den Wintermonaten von den Beobachtungen ab, sodass es zu Unterschieden in der Temperatur und damit auch in der potentiellen PSC-Fläche kommt.

## 7.3 Spurengase

In diesem Abschnitt wird die Verteilung der wichtigsten Spurengase in den Modellsimulationen in Abhängigkeit von geographischer Breite, Höhe und Jahreszeit aufgezeigt und, soweit möglich, mit Beobachtungen bzw. Reanalysedaten verglichen.

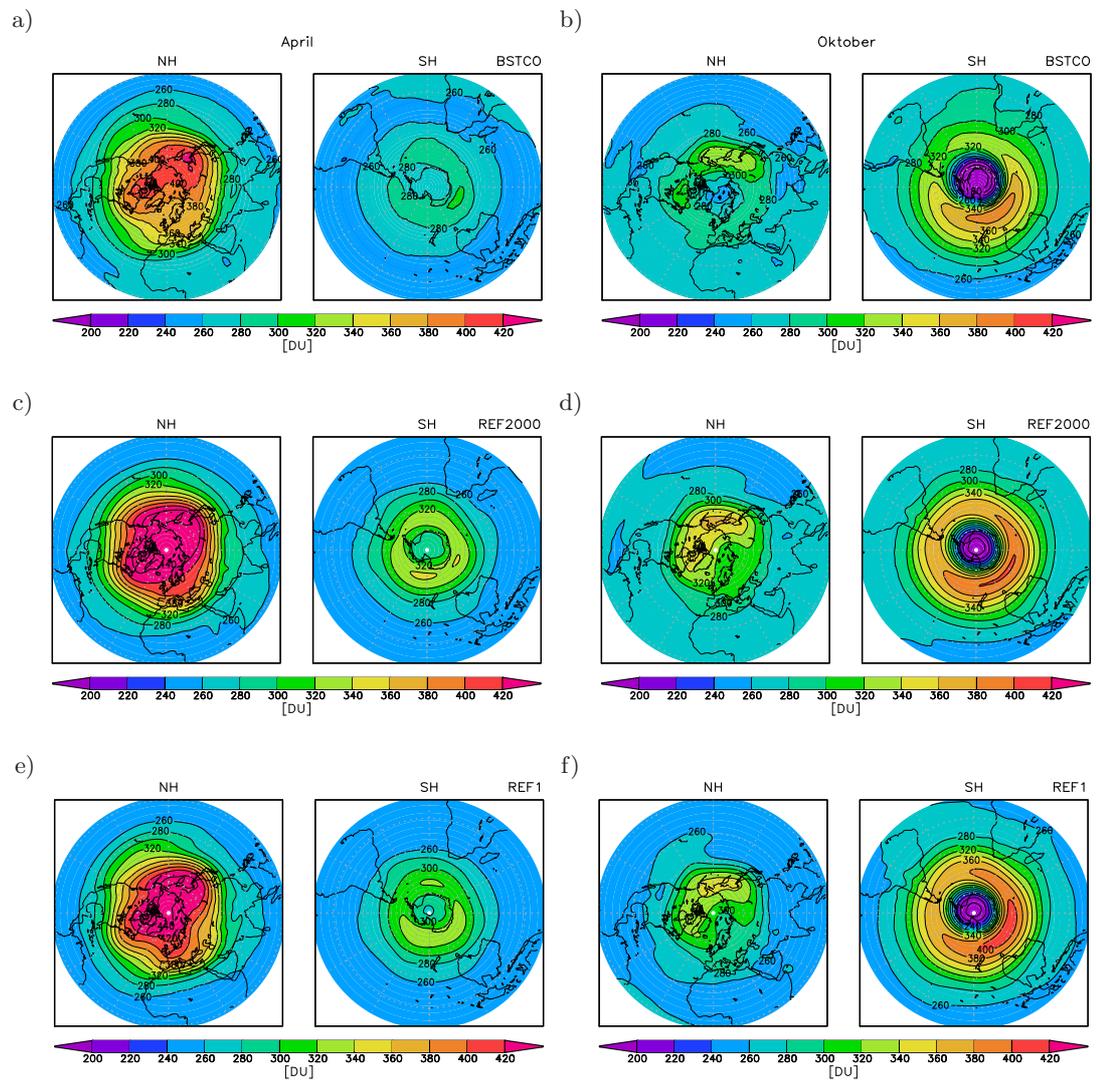
### 7.3.1 Ozon

Eine realistische Simulierung der Ozonverteilung und jahreszeitlichen wie auch interannualen Variabilität ist wichtig für die Prognose eines zukünftigen Klimas. In einem gekoppelten Klima-Chemie-Modell wird Ozon interaktiv berechnet und ist daher von vielen verschiedenen Prozessen beeinflusst. Wie gut die Ozonverteilung in der Stratosphäre in den Simulationen mit EMAC den Beobachtungen entspricht, wird im folgenden Abschnitt untersucht.

#### Totalozon

Bodengebundene Messgeräte wie Dobsonspektrophotometer liefern seit Ende der 1920er Jahre Ozonbeobachtungen als über die gesamte atmosphärische Säule integrierte Größe (z.B. Dobson et al., 1929). Diese integrierte Größe wird im Folgenden als Ozonsäule oder *Totalozon* bezeichnet. Die Messung von Totalozon gibt Aufschluss über die kurzwellige solare Strahlung, die die Erdoberfläche erreicht. Je geringer die Totalozonwerte sind, umso weniger wird von der kurzwelligen Strahlung in der Atmosphäre absorbiert und umso höher ist die Strahlungsbelastung für Lebewesen an der Erdoberfläche.

Die Verteilung von Totalozon um die Jahrtausendwende ist in Abbildung 7.8 (a und b) für den Beobachtungsdatensatz BSTCO als polarstereographische Projektion gezeigt. Ausgewählt wurden die Monate April (Nordfrühling) und Oktober (Südfrühling), da im Frühjahr ein starker Einfluss sowohl von der Chemie als auch von der Dynamik gegeben ist. In den Tropen herrschen im Mittel sowohl im April als auch im Oktober niedrige Totalozonwerte zwischen 240 und 280 DU vor. Zu den mittleren und hohen Breiten hin nimmt die Ozonsäule zu und erreicht die maximalen Werte von über 420 DU in den nördlichen hohen Breiten im April. Diese Verteilung ist auf den Ozontransport zurückzuführen, wie in Abschnitt 2.3 erläutert wurde. Auf der Südhemisphäre werden die höchsten Totalozonwerte im Oktober zwischen 70° S und 30° S im südlichen Pazifik gemessen. Hier liegen die Totalozonsäulen im Bereich von 380 bis 400 DU. In der Südpolarregion treten im Oktober Ozonsäulen mit weniger als 220 DU auf. Dieser Bereich mit sehr geringen Totalozonwerten wird als Ozonloch bezeichnet (siehe Abschnitt 2.2.7).



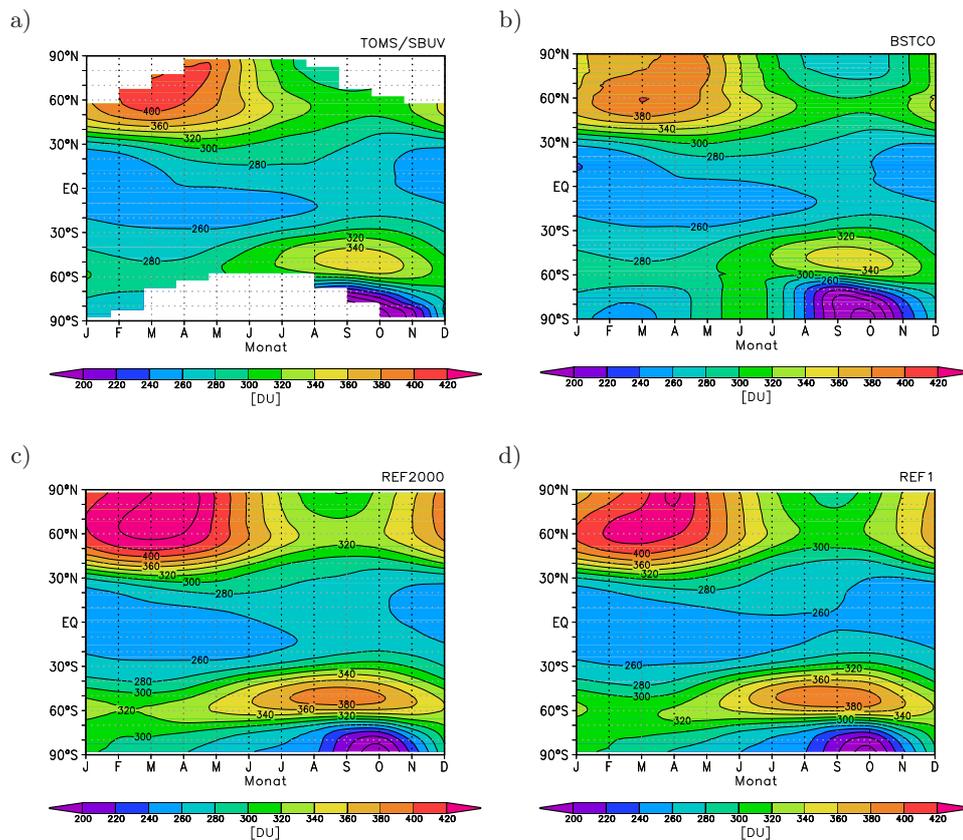
**Abbildung 7.8:** Nord- und südpolarstereographische Projektionen von Totalozon [DU] für April (links) und Oktober (rechts): a)+b) BSTCO c)+d) REF2000 und e)+f) REF1. Für den BSTCO Datensatz und die REF1 Simulation wurden die Jahre 1995 bis 2004 gemittelt.

In den Abbildungen 7.8c bis 7.8f ist die Verteilung von Totalozon dargestellt, wie sie sich in den Simulationen REF2000 und REF1 im Mittel einstellt. Der Vergleich mit den Beobachtungen zeigt, dass die Struktur mit niedrigen Werten in den Tropen und hohen Werten in den mittleren bis hohen Breiten, sowie die jahreszeitliche Variation in der REF2000 und der REF1 Simulation wiedergegeben werden. Allerdings wird deutlich, dass in den hohen und polaren Breiten beider Hemisphären die Absolutwerte eine positive Abweichung im Vergleich zu dem BSTCO Datensatz aufweisen. Diese liegt im April zwischen  $60^\circ$  N und  $90^\circ$  N in der Größenordnung von 50 DU und in der Südpolarregion zwischen 20 und 50 DU.

Unterschiede zwischen der REF2000 und der REF1 Simulation aufgrund der natürlichen Antriebe sind vor allem in den hohen Breiten zu finden. In der REF2000 Simulation sind die Totalozonsäulen zwischen  $60^\circ$  N und  $90^\circ$  N 5-30 DU höher als in dem REF1

Lauf, auf der Südhemisphäre tritt nördlich von  $60^\circ\text{S}$  eine Abweichung von 10 DU auf. Der Bereich südlich von Australien, der im Oktober in dem BSTCO Datensatz durch hohe Totalozonwerte gekennzeichnet ist, wird in der REF2000 Simulation um ca. 10 DU und in der REF1 Simulation um ca. 20 DU überschätzt.

Der Jahresgang im Totalozon wird nun anhand von zonal gemittelten Feldern genauer untersucht. In Abbildung 7.9 ist zusätzlich zu dem BSTCO Datensatz auch das TOMS/SBUV Totalozon gezeigt (Abb. 7.9a).



**Abbildung 7.9:** Jahresgang von zonal gemitteltem Totalozon [DU] : a) TOMS/SBUV b) BSTCO c) REF2000 und d) REF1. Für den TOMS/SBUV- und BSTCO Datensatz sowie für die REF1 Simulation wurden die Jahre 1995 bis 2004 gemittelt.

Der BSTCO Datensatz und die TOMS/SBUV Beobachtungen zeigen im Mittel über die Periode von 1995 bis 2004 in den Tropen eine gute Übereinstimmung. In den nördlichen und südlichen mittleren Breiten und der Nordpolarregion ist das Totalozon in TOMS/SBUV bis zu 10 DU höher als im BSTCO Datensatz, südlich von  $70^\circ\text{S}$  sind hingegen im Frühling die Totalozonsäulen im BSTCO Datensatz höher.

In beiden Datensätzen treten in den hohen nördlichen Breiten die höchsten Werte von Januar bis April mit über 380 DU auf, was mit dem Jahresgang der BDC zusammenhängt. Danach nimmt das Totalozon ab und erreicht im Spätsommer ein temporäres Minimum (260-280 DU). Ab Oktober, wenn der Ozontransport in die hohen Breiten wieder zunimmt, nehmen auch die Ozonsäulen zu. Der Jahresgang in den Tropen ist schwächer ausgeprägt, da die Einstrahlung und der aufsteigende Ast der BDC

einem schwächeren Jahresgang unterworfen sind. Die mittleren Breiten sind auf beiden Hemisphären durch niedrige Werte im Sommer und hohe Werte im Winter und Frühling gekennzeichnet. Die unterschiedlich starke Ausprägung der BDC im Nord- und Südwinter erklärt die bis zu 40 DU niedrigeren Totalozonsäulen zwischen 30° S und 60° S im Winter und Frühjahr im Vergleich zur Nordhemisphäre.

Der Jahresgang in der Südpolarregion unterscheidet sich deutlich von den nördlichen polaren Breiten, da die Entstehung und Auflösung des Ozonlochs den saisonalen Verlauf prägt. Nachdem sich im Mai/Juni der Polarwirbel ausgebildet hat, nimmt das Totalozon südlich von 60° ab. Im Mittel ist bereits ab Mitte August in großen Bereichen der Polarkappe weniger als 220 DU vorhanden. Hierfür ist die heterogene Ozonchemie an PSCs und die dadurch effektivere Ozonzerstörung durch Chlor und Brom verantwortlich (siehe Abschnitt 2.2.7ff). Ab Oktober nimmt Totalozon wieder zu.

Die positiven Abweichungen der Ozonsäulen in den hohen Breiten, die zwischen den Modellsimulationen und dem BSTCO Datensatz für April und Oktober festgestellt wurden, finden sich in den zonal gemittelten Feldern wieder und sind auch im Hinblick auf den TOMS/SBUV Datensatz gültig (Abb. 7.9). Zwischen 30° S und 30° N wird die Totalozonsäule im Nordwinter um bis zu 10 DU in der REF2000 Simulation überschätzt. Im restlichen Jahr sind die Werte in den Tropen 1-5 DU geringer als in TOMS/SBUV bzw. BSTCO, was jedoch im Bereich der zwischenjährlichen Variabilität liegt. Im Jahresgang des südpolaren Totalozons treten im Vergleich zu BSTCO markante Unterschiede auf. Während sich in den Modellsimulationen die Bereiche mit niedrigem Totalozon vom Pol zu den mittleren Breiten hin von Winteranfang bis zum Frühjahr ausbreiten, setzt in den BSTCO Daten die Abnahme relativ breitenparallel und abrupt im Mai ein. Insgesamt ist aus Abbildung 7.9 jedoch ersichtlich, dass die intra-annuale Variabilität im Totalozon realistisch simuliert wird.

Die Abwesenheit der externen natürlichen Antriebe in der REF2000 Simulation im Vergleich zum REF1 Lauf führt im Südwinter zu kleinen, aber signifikanten Unterschieden der tropischen Ozonsäulen (+2-5 DU). Abbildung 7.9 zeigt außerdem, dass die höheren Ozonsäulen, die für April in den nördlichen Breiten in der REF2000 Simulation gefunden wurden, ganzjährig vorherrschen. Diese Unterschiede sind statistisch signifikant und hängen möglicherweise mit einem stärkeren Transport in die hohen Breiten im Winter in zusammen, sodass ganzjährig ein höheres Totalozon-Niveau vorliegt.

Die größten Unterschiede zwischen Modellsimulationen und Beobachtungen wurden für die Südpolarregion gefunden. Um die Tiefe und Ausdehnung des Ozonlochs in den Simulationen und die Abweichungen zum BSTCO Datensatz quantifizieren zu können, werden im Folgenden drei Ozonlochdiagnostiken verwendet: die Ozonlochfläche, das Ozonmassendefizit (nach Austin et al., 2010b) und das Totalozonminimum für den Frühling. Die Ozonlochfläche ist definiert als die integrierte Fläche zwischen 30° S und 90° S für die gilt: Totalozon < 220 DU. Hierbei ist es unerheblich, wie weit der Schwellwert unterschritten wird. Dies wird im Ozonmassendefizit berücksichtigt. Hier wird zwischen 30° S und 90° S die Masse berechnet, die im Vergleich zur Masse einer Ozonäule von 220 DU fehlt. Das Minimum des Totalozons wird bestimmt für tägliche, zonal aufgelöste Daten von 1. September bis 30. November jeden Jahres zwischen 60° S und 90° S. Da die Berechnungen auf täglichen, zonal aufgelösten Daten basieren, können die Ozonlochdiagnostiken nur auf den BSTCO Datensatz angewendet werden.

In Tabelle 7.1 sind die jährlichen maximalen Werte für die Ozonlochfläche und das Ozonmassendefizit gemittelt über die Periode 1995 bis 2004 für den BSTCO Daten-

satz aufgezeigt. Der Vergleich mit den Modellsimulationen macht deutlich, dass das Ozonloch in seiner flächenmäßigen Ausdehnung in den Modellläufen stark unterschätzt wird (REF1:-48%; REF2000: -45%). Die noch extremeren Unterschiede im maximalen Ozonmassendefizit bedeuten, dass nicht nur der Bereich mit niedrigen Totalozonwerten zu klein ist, sondern auch die Ozonsäulen an sich in diesem Bereich zu hoch sind. In die gleiche Richtung deuten auch die zu hohen minimalen Totalozonwerte.

	<b>BSTCO</b>	<b>REF1</b>	<b>REF2000</b>
Max. Ozonlochfläche [ $10^6\text{km}^2$ ]	26,03 ( $\pm 2,37$ )	13,60 ( $\pm 2,37$ )	14,45 ( $\pm 2,60$ )
Max. Ozonmassendefizit [Mt]	33,49 ( $\pm 7,33$ )	9,87 ( $\pm 3,01$ )	12,10 ( $\pm 4,28$ )
Minimum Totalozon [DU]	107,0 ( $\pm 13,7$ )	146,0 ( $\pm 12,1$ )	137,5 ( $\pm 16,2$ )

**Tabelle 7.1:** Mittlere maximale Ozonlochfläche und mittleres maximales Ozonmassendefizit sowie deren Standardabweichungen (in Klammern) zwischen  $30^\circ\text{S}$  und  $90^\circ\text{S}$  in den BSTCO Daten, der REF1 und der REF2000 Simulation im Winter und Frühling. Das mittlere Totalozonminimum wurde bestimmt für den Bereich  $180^\circ\text{O}$ - $180^\circ\text{W}$  und  $60^\circ\text{S}$ - $90^\circ\text{S}$  zwischen 1. September und 30. November jeden Jahres. Für die BSTCO Daten und den REF1 Lauf wurden die Jahre 1995 bis 2004 gemittelt.

Was sind die Ursachen für diese Unterschätzung des Ozonabbaus im Modell?

Austin et al. (2010b) nannten hierfür vor allem drei Gründe: eine generelle positive Abweichung des Totalozons, zu hohe Temperaturen und/oder ein verstärktes Mischen am Wirbelrand als Folge eines zu schwachen Wirbels. Obwohl in den hohen und polaren Breiten in den Simulationen mit EMAC zu hohe Totalozonwerte auftreten, wurde in Abbildung 7.9 jedoch deutlich, dass in den Monaten Juni und Juli das Totalozon südlich von  $70^\circ\text{S}$  in den Simulationen im Mittel geringer ist als im BSTCO Datensatz. Die Unterschiede entstehen demnach erst, wenn ab Juli in den Beobachtungsdaten nahezu gleichzeitig in allen Breiten zwischen  $65^\circ\text{S}$  und  $90^\circ\text{S}$  ein starker Ozonabbau einsetzt. Dies ist in Tabelle 7.2 anhand der monatlichen Tendenzen von Totalozon verdeutlicht. Die mittleren Änderungen pro Monat stimmen im Juli relativ gut zwischen den Beobachtungen und den Simulationen überein, erst im August, wenn Teile der Polarregion bereits wieder von Solarstrahlung erreicht werden, tritt ein enormer Unterschied in der Ozonänderung über den Monat auf. Im September ist die Ozonabnahme in den Simulationen deutlich stärker als im August, aber dennoch wird nur etwa 50% des Ozonverlustes reproduziert.

Dies deutet darauf hin, dass die Wirbeldynamik und der chemische Ozonabbau eine entscheidende Rolle spielen. Zu hohe Temperaturen führen zu einer reduzierten PSC-Bildung und damit zu einer reduzierten Chloraktivierung. In den Simulationen wurde für die südpolare untere Stratosphäre im Vergleich zu den ERA-Interm Reanalysen zwar eine geringere pot. PSC-Fläche im Maximum gefunden (Abb. 7.4), jedoch ist der Unterschied nicht signifikant. Berücksichtigt man in den Simulationen allerdings die tatsächlich vorhandenen  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnisse für die Berechnung von  $T_{\text{NAT}}$  (siehe Abschnitt 2.2.8), dann wird nur für den Monat Mai eine Schwelltemperatur von 195 K berechnet, im restlichen Winter liegen die Temperaturen für die

PSC-Bildung deutlich darunter. Dies hat zur Folge, dass die entsprechende potentielle PSC-Fläche im Maximum in der REF2000 Simulation nur noch 21 Mio. km<sup>2</sup> beträgt. Für die ERA-Interim Reanalysen ist keine Berechnung mit dem variablen Schwellwert möglich, da die Daten nicht zur Verfügung stehen.

Die Unterschätzung der PSC-Bildung ist folglich ein Grund für die Unterschätzung des Ozonverlustes in den Simulationen. Aber auch ein zu geringer Chlor- und Bromgehalt kann zu dem reduzierten Abbau beitragen (z.B. Austin et al., 2010b). Zudem hat die Stärke und Ausdehnung des Polarwirbels einen Einfluss auf die simulierte Ozonänderung. In der Studie von Austin et al. (2010b) wurde u.a. für die SCN2d Simulation mit EMAC ein zu nah am Pol positionierter Polarwirbelrand im Vergleich zu Beobachtungen festgestellt.

Totalozonänderung DU/Monat	BSTCO	REF1	REF2000
Juli	-11,0 (± 5,5)	-9,5 (± 8,7)	-8,5 (± 5,3)
August	-56,5 (± 12,6)	-10,7 (± 10,3)	-14,5 (± 6,1)
September	-59,2 (± 17,7)	-28,3 (± 8,6)	-32,7 (± 9,1)

**Tabelle 7.2:** Änderung der Monatsmittel im Totalozon [DU] gemittelt über 70°S-90°S für die Monate Juli bis September für den Beobachtungsdatensatz BSTCO sowie die Modellsimulationen REF1 und REF2000. Die BSTCO und REF1 Zeitreihen wurden von 1995 bis 2004 gemittelt.

Die Tiefe des Ozonlochs in der antarktischen unteren Stratosphäre oder die Stärke des Ozonabbaus im arktischen Frühjahr variieren von Jahr zu Jahr und sind vor allem von den dynamischen Bedingungen jedes Winters abhängig. Um Signale im Ozon einem externen Antrieb wie dem Klimawandel zuordnen zu können, ist es daher entscheidend, dass die natürliche interannuale Variabilität von Ozon in den Simulationen enthalten ist.

Die Variabilität von Jahr zu Jahr ist in den Beobachtungsdatensätzen am größten in den hohen und polaren Breiten jeweils im Winter und Frühling. In den Tropen ergibt sich hingegen nur eine leichte zwischenjährliche Variabilität. Diese Struktur ist auch in den beiden Modellsimulationen REF2000 und REF1 enthalten (nicht gezeigt).

Betrachtet man jedoch die absoluten Werte der Standardabweichungen gemittelt über die Nord- und Südpolarregion in den Monaten der stärksten Variabilität (Tab. 7.3), dann zeigt sich ein eher heterogenes Bild: Auf der Nordhemisphäre ist die Variabilität in den Modellsimulationen sowohl im Winter als auch im Frühjahr etwas geringer als in den Beobachtungsdatensätzen. Auf der Südhemisphäre liegt die Variabilität der REF2000 Simulationen für JJA im Bereich von BSTCO, allerdings wird im Frühjahr eine schwächere interannuale Schwankung verzeichnet. Dies ist auf den zu geringen Ozonabbau zurückzuführen.

Für die Tropen ist die Variabilität im Jahresmittel gezeigt. Wie erwartet, ist die Schwan-

Interannuale Variabilität → Datensatz ↓	60° N-90° N		25° S-25° N	60° S-90° S		60° S-60° N
	DJF	MAM	Jahresmittel	JJA	SON	Jahresmittel
<b>TOMS/SBUV</b>	-	19,72	4,10	-	28,37	4,66
<b>BSTCO</b>	18,13	19,14	3,46	10,17	26,47	3,93
<b>REF1</b>	13,54	13,97	2,98	6,53	16,93	3,34
<b>REF2000</b>	14,94	13,70	0,75	10,29	17,67	1,57

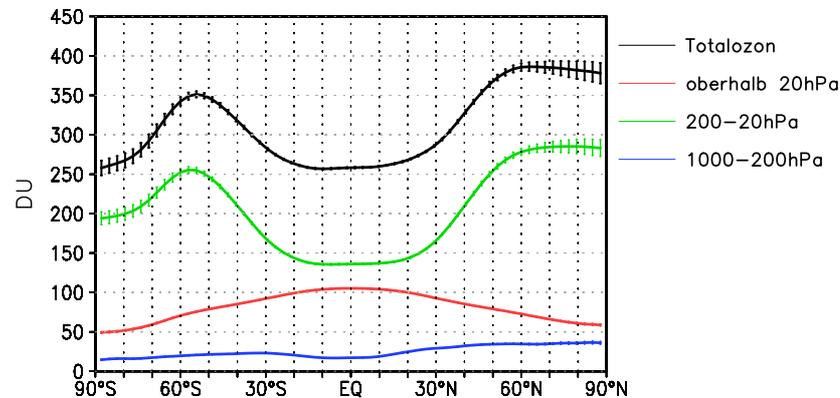
**Tabelle 7.3:** Interannuale Variabilität von Totalozon in den verschiedenen Datensätzen gemittelt für die Nordpolarregion (60° N-90° N), die Tropen (25° S-25° N), die Südpolarregion (60° S-90° S) und das Mittel von 60° S-60° N. Aufgeführt sind die Standardabweichungen für den jeweiligen Winter und Frühling in den Polarregionen bzw. für das Jahresmittel in den Tropen und dem globalen Mittel. Die Einheit ist DU.

kung von Jahr zu Jahr hier deutlich geringer als in den polaren Breiten. Während die REF1 Simulation gut mit den Beobachtungsdatensätzen übereinstimmt, ist die Variabilität des Totalozons in der REF2000 Zeitscheibensimulation stark reduziert. Eine mögliche Erklärung hierfür ist das Fehlen der quasi-zweijährigen Wind- und Temperaturoszillation in der tropischen unteren Stratosphäre, durch die eine Oszillation der Ozonmischungsverhältnisse hervorgerufen wird (z.B. Randel und Wu, 1996). Zudem ist in der Zeitscheibensimulation kein 11-jähriger solarer Zyklus enthalten, so dass keine damit verbundenen Schwankungen in der Ozonproduktion von Jahr zu Jahr auftreten. Im jährlichen und extrapolaren Mittel (ohne polare Breiten aufgrund von Datenlücken) schwankt die Totalozonsäule zwischen den einzelnen Jahren durchschnittlich um 4 (BSTCO) - 5 (TOMS/SBUV) DU. Die REF1 Simulation liegt etwas unter diesem Bereich. Die zu geringe Variabilität in der REF2000 Simulation ist durch die Abweichungen in den Tropen zu erklären.

Abschließend kann man zusammenfassen, dass die geographische Verteilung, sowie die intra- und interannuale Variabilität im Totalozon in den Modellsimulationen dieselben Muster aufweist wie die Beobachtungsdatensätze. Allerdings werden in den hohen Breiten in beiden Hemisphären die Absolutwerte deutlich überschätzt. Diese positive Abweichung kann einerseits mit einem zu starken Ozontransport und andererseits mit den zu tiefen globalen Mitteltemperaturen (Douglass et al., 2012) zusammenhängen, da vor allem der Abbau im Chapman-Zyklus stark temperaturabhängig ist.

Für die Analyse von Änderungen im Totalozon ist es oft hilfreich, nicht die gesamte Säule zu betrachten, sondern die Säulen über einen bestimmten Höhenbereich zu berechnen. Solche Säulen werden als *Partialsäulen* bezeichnet. Die Berechnung der Partialsäulen ermöglicht die Identifikation der Höhenbereiche, in denen die Änderungen entstehen. Außerdem lässt es Rückschlüsse zu, welche Atmosphärenbereiche durch eine Änderung der darüberliegenden Ozonsäule beeinflusst werden. Dies ist besonders für den Aspekt der Ozonproduktion durch Photolyse relevant. Partialsäulen können aus den Beobachtungsdatensätzen nicht berechnet werden. Daher werden hier nur Ergebnisse für die REF2000 Simulation gezeigt.

Zusätzlich zum zonal gemittelten Jahresmittel des Totalozons (schwarz) zeigt Abbildung 7.10 die Beiträge zur gesamten Ozonsäule aus den verschiedenen Atmosphären-

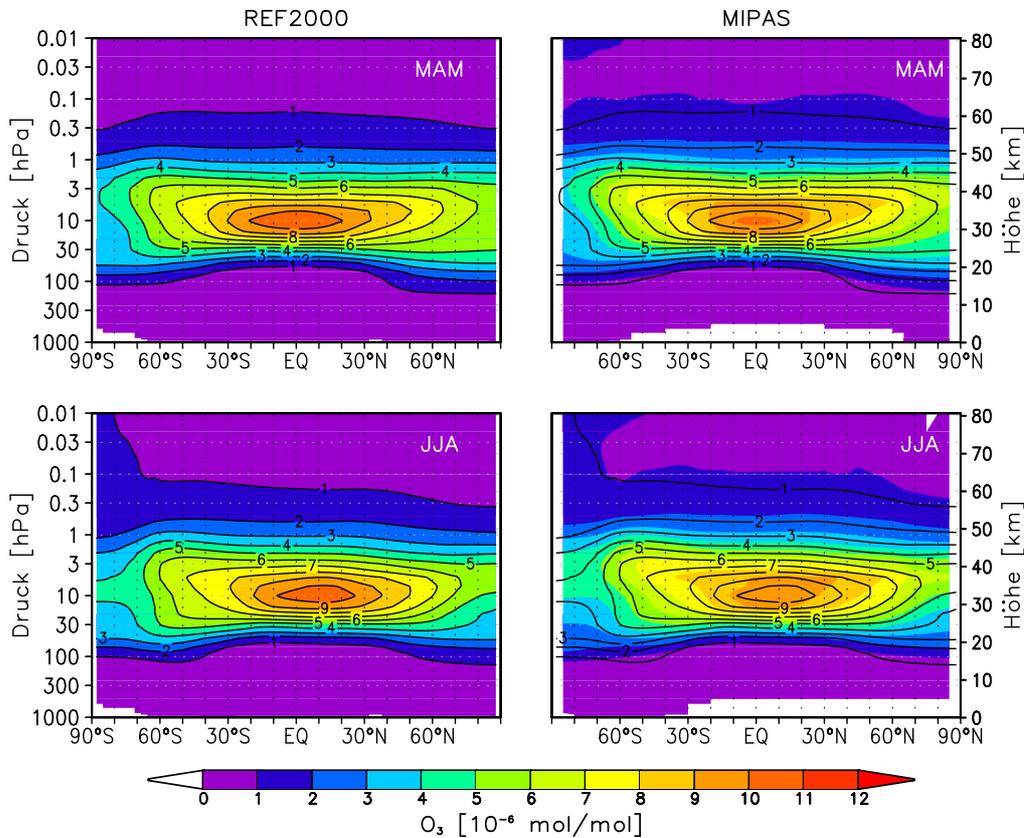


**Abbildung 7.10:** Zonal gemittelttes Jahresmittel des Totalozons [DU] für die REF2000 Simulation (schwarz) sowie die Partialsäulen für die Troposphäre (blau), die untere Stratosphäre (grün) und die mittlere Stratosphäre bis untere Mesosphäre (rot). Die Balken entsprechen  $\pm 1\sigma$  und geben die interannuale Variabilität an.

bereichen. Die troposphärische Ozonsäule (blau; integriert von 1000 bis 200 hPa) ist am größten in der Nordhemisphäre mit Werten von ca. 40 DU. Der prozentuale Beitrag zur Gesamtsäule liegt zwischen 6 (Südpolarregion) und 10% (Subtropen der Nordhemisphäre). Die untere Stratosphäre (grün; integriert von 200 bis 20 hPa) stellt den größten Anteil an der Gesamtsäule und bestimmt die breitenabhängige Struktur. Der Anteil an der Gesamtsäule beträgt rund 53% in den Tropen und bis zu 75% in den hohen Breiten. Die Variabilität im Totalozon in den hohen nördlichen und südlichen Breiten wird durch die zwischenjährlichen Schwankungen in der unteren Stratosphäre hervorgerufen. Im Gegensatz dazu ist die Variabilität in der Ozonsäule oberhalb von 20 hPa (rot) sehr gering. Zudem zeigt die Partialsäule ein umgekehrtes Bild in der Breitenabhängigkeit: Die Partialsäule ist maximal in den Tropen und nimmt zu den Polen hin gleichmäßig ab. Der Beitrag zur Gesamtsäule liegt in den Tropen bei etwa 41% und in hohen Breiten bei ca. 16%. Daran ist mitunter zu erkennen, dass dieser Höhenbereich hauptsächlich von der breitenabhängigen solaren Einstrahlung und damit von chemischen Prozessen bestimmt ist. Eine detaillierte Betrachtung der Höhenabhängigkeit von Ozon ist im nächsten Abschnitt zu finden.

### Vertikal aufgelöstes Ozon

Vertikal aufgelöstes Ozon kann in Konzentrationen [ $\text{Moleküle cm}^{-3}$ ] oder in Volumenmischungsverhältnissen [ $\text{mol mol}^{-1}$ ] angegeben. Die Verwendung von Mischungsverhältnissen ist vorteilhaft um Ozonwerte in verschiedenen Druckniveaus ohne den Einfluss der Druck- und Dichteabnahme mit der Höhe vergleichen zu können. In Abbildung 7.11 (links) ist Ozon als Volumenmischungsverhältnis in den Frühjahrs- (MAM) und den Sommermonaten (JJA) für die REF2000 Simulation dargestellt. Die Verteilung ist gekennzeichnet durch ein ausgeprägtes Maximum von 10 ppmv in den Tropen in 10 hPa.

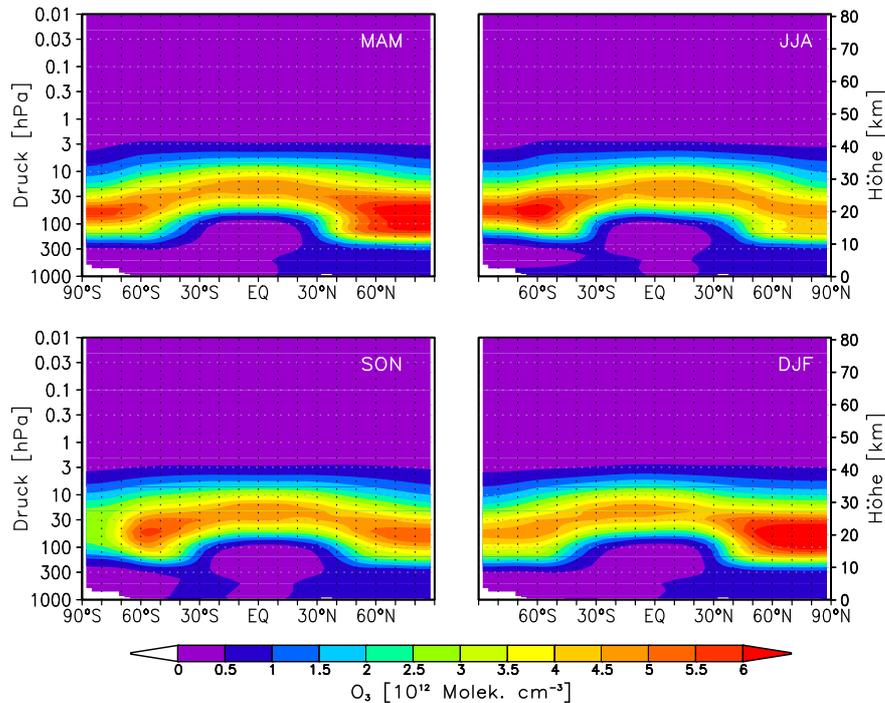


**Abbildung 7.11:** Höhen-Breiten-Schnitt des zonal gemittelten Ozonmischungsverhältnisses für den Nordfrühling (MAM) und den Nordsummer (JJA) in der REF2000 Simulation (links) und den MIPAS Daten (rechts). Die Konturen zeigen jeweils die Isolinien der REF2000 Simulation. Die Mittel basieren in beiden Datensätzen auf Tagesmitteln. Der MIPAS Datensatz wurde von 2002 bis 2010 gemittelt.

In den Übergangsjahreszeiten ist der Bereich mit hohen Werten in die jeweilige Frühjahreshemisphäre ausgedehnt. Der Vergleich mit der Ozonverteilung aus MIPAS (Abb. 7.11, rechts) zeigt eine gute Übereinstimmung in Höhe und Ausdehnung des Ozonmaximums in den Tropen. Allerdings werden die Absolutwerte im tropischen Maximum und der oberen Stratosphäre in der REF2000 Simulation überschätzt. Gemittelt über  $25^{\circ}\text{S}$ - $25^{\circ}\text{N}$  ist das Ozonmischungsverhältnis in 10 hPa um 0,8 ppmv höher, was etwa 8 % entspricht. In der tropischen oberen Stratosphäre liegen die Mischungsverhältnisse in der REF2000 Simulation etwa 10 % unter den MIPAS Beobachtungen. Dasselbe Muster mit höheren REF2000 Werten in der unteren Stratosphäre (+0,6 ppmv in 30 hPa) und geringeren Werten in der oberen Stratosphäre (-1 ppmv in 3 hPa) wird auch für die Nordpolarregion festgestellt. Die höheren Ozonmischungsverhältnisse in den Tropen können mit den zu geringen Temperaturen in den Modellsimulationen zusammenhängen. Vergleichbare Ergebnisse werden für die REF1 Simulation gefunden.

Betrachtet man die Verteilung von Ozon in Konzentrationen (Abb. 7.12), dann ist kein tropisches Maximum mehr erkennbar. Stattdessen liegen die Bereiche mit hohen Ozonkonzentrationen in der unteren Stratosphäre der hohen Breiten. Die maximalen Konzentrationen treten in der jeweiligen Winterhemisphäre auf. Während im Mischungs-

verhältnis nur kleine Änderungen zwischen den Jahreszeiten zu sehen sind, weist die Ozonkonzentration einen starken, von der stratosphärischen Meridionalzirkulation geprägten Jahrgang auf.



**Abbildung 7.12:** Jahreszeitlicher Verlauf der zonal gemittelten Ozonkonzentration in der REF2000 Simulation.

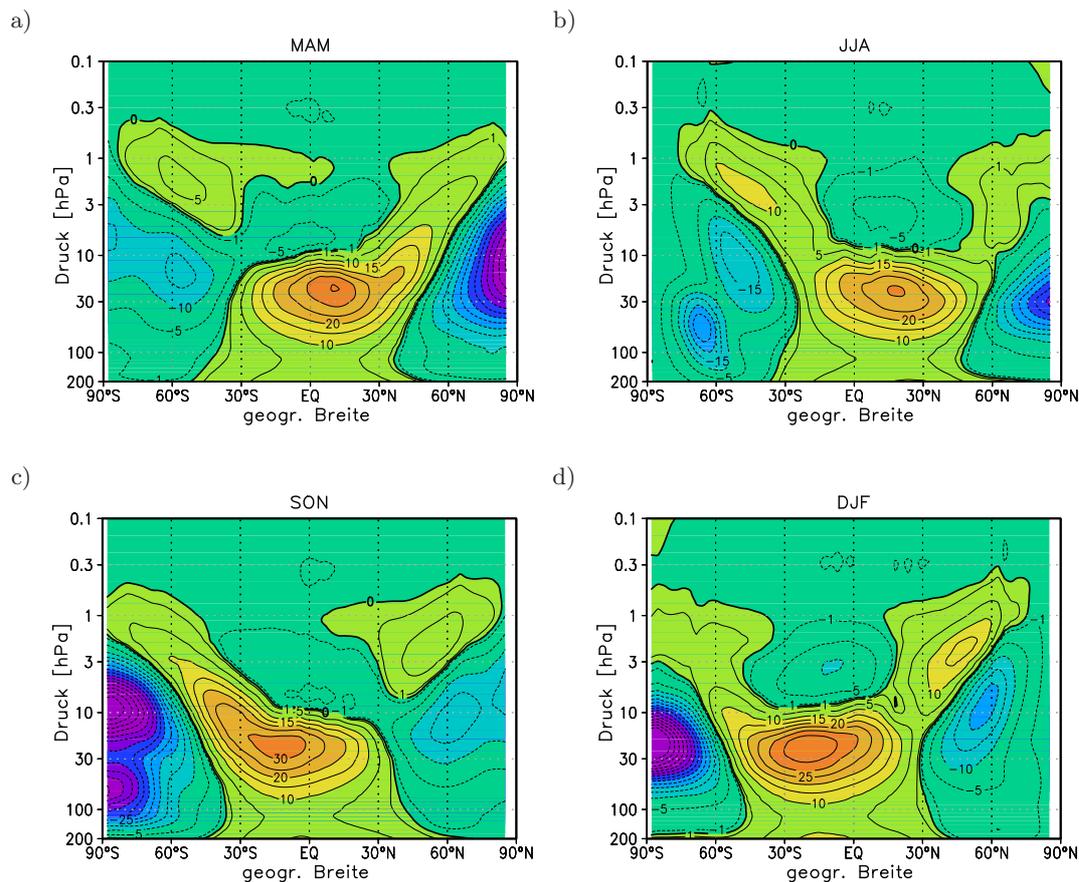
Für die Berechnung der stratosphärischen Chemie sind Ozonkonzentrationen notwendig, da es auf die Anzahl der Moleküle in einem Luftvolumen ankommt. Die Nettoproduktion, d.h. Produktion minus Abbau, wird daher in Ozonkonzentrationen dargestellt und nicht, wie die EMAC-Standardausgabe für Spurengase, in Mischungsverhältnissen.

### Nettoproduktion von Ozon

Mithilfe des Programms StratO3Bud (siehe Abschnitt 6.3) können die Terme Produktion und Abbau von Ozon in den Modellsimulationen offline berechnet werden. Da die Reaktionen in StratO3Bud mit dem Fokus auf stratosphärischer Ozonchemie ausgewählt wurden, werden die Ergebnisse für EMAC ab 200 hPa gezeigt. Die Eingangsfelder für StratO3Bud stehen nur aus den Zeitscheibensimulationen zur Verfügung, weshalb für die REF1 Simulation die nachfolgenden Analysen nicht durchgeführt werden können. Die Nettoproduktion für die einzelnen Jahreszeiten ist in Abbildung 7.13 dargestellt. Die Hauptproduktionsregion von Ozon liegt in allen Jahreszeiten in der tropischen unteren Stratosphäre. Die maximale Nettoproduktion variiert mit den Jahreszeiten und ist maximal im Südsommer (Abb. 7.13d).

In allen Jahreszeiten sind die hohen Breiten bis 3 hPa gekennzeichnet durch einen Nettoozonabbau. Dieser ist am stärksten in den Frühjahrsmonaten beider Hemisphären. Während im Sommer in den polaren Breiten oberhalb von 3 hPa netto Ozon produziert

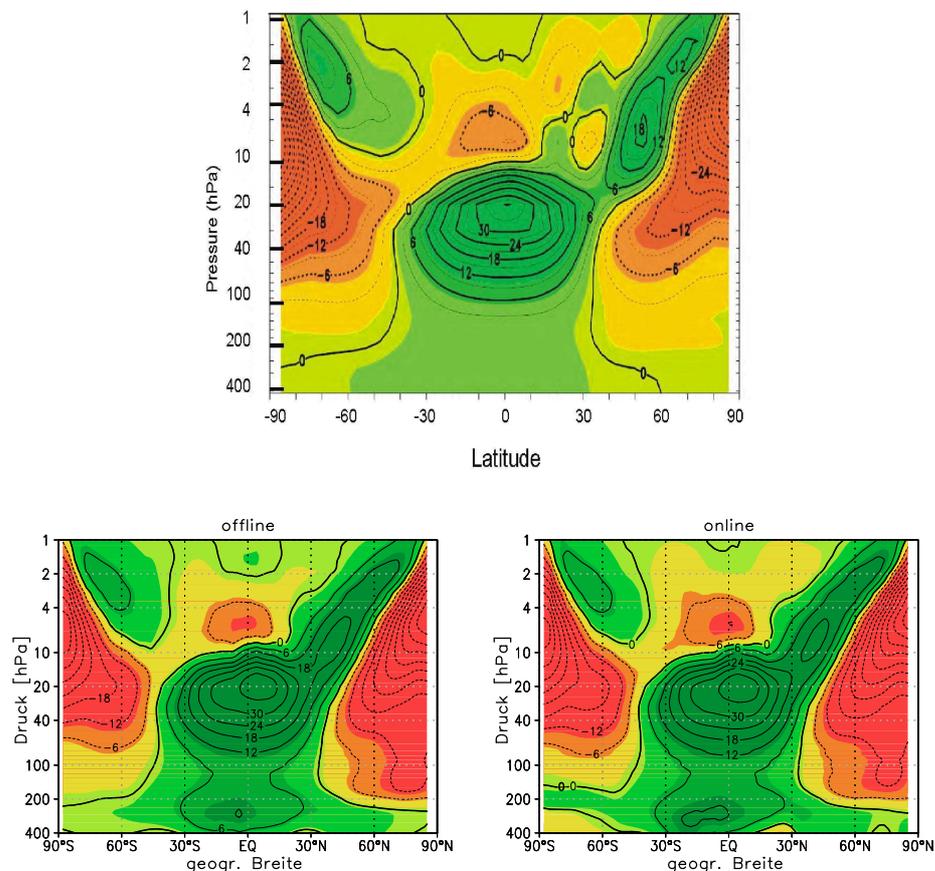
wird, herrscht im Wintermittel durch die fehlende Sonneneinstrahlung in der gesamten Stratosphäre eine negative Nettoproduktion vor. Deutlich zu sehen ist im Winter in den südlichen hohen Breiten unterhalb von 30 hPa die Ausbildung eines zweiten Minimums, welches die Entstehung des Ozonlochs widerspiegelt.



**Abbildung 7.13:** Höhen-Breiten-Schnitt der zonal gemittelten Nettoozonproduktion in der REF2000 Simulation für die Jahreszeitenmittel in Konzentrationen [ $10^9$  Moleküle pro  $\text{cm}^3$  pro Tag]. Der Isolinienabstand beträgt 5 Einheiten.

Für die Validierung dieser Ergebnisse wird mit der Nettoozonproduktion verglichen, die mit dem CMAM Modell für März simuliert wurde (Abb. 7.14; McConnell und Jin, 2008). Die Struktur der Nettoproduktions- bzw. Nettoabbaubereiche in der mittleren und oberen Stratosphäre stimmt gut der REF2000 Simulation überein. In der unteren Stratosphäre in der Nordpolarregion sind die Werte in der REF2000 Simulation jedoch sowohl in der online als auch in der offline berechneten Nettoproduktion etwa  $10 \cdot 10^9$  Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{Tag}^{-1}$  höher. In den Tropen liegt die maximale Nettoproduktion im CMAM Modell im Bereich von  $30\text{-}36 \cdot 10^9$  Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{Tag}^{-1}$ , in der REF2000 Simulation werden etwa  $1\text{-}6 \cdot 10^9$  Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{Tag}^{-1}$  mehr produziert. Während in der oberen Stratosphäre in der Nordpolarregion die Absolutwerte gut übereinstimmen, erreichen die Nettoproduktionsraten in der oberen südpolaren Stratosphäre in CMAM bis zu 12% höhere Nettoabbauraten als in den online berechneten Größen in der REF2000 Simulation. Die online und offline integrierten Nettoozonproduktionsraten unterschei-

den sich vor allem in der unteren Stratosphäre in den südpolaren Breiten. Hier ist durch das Berechnen mit StratO3Bud der Bereich mit positiven Nettoproduktionsraten leicht nach unten verschoben. Diese Unterschiede zwischen den Berechnungen wurden in Abschnitt 6.3 besprochen. Interessanterweise zeigen die Ergebnisse für CMAM in diesem Bereich die gleiche Struktur wie die offline berechneten Größen, in der Studie von McConnell und Jin (2008) wurde die zugrunde liegende Methode jedoch nicht erläutert.



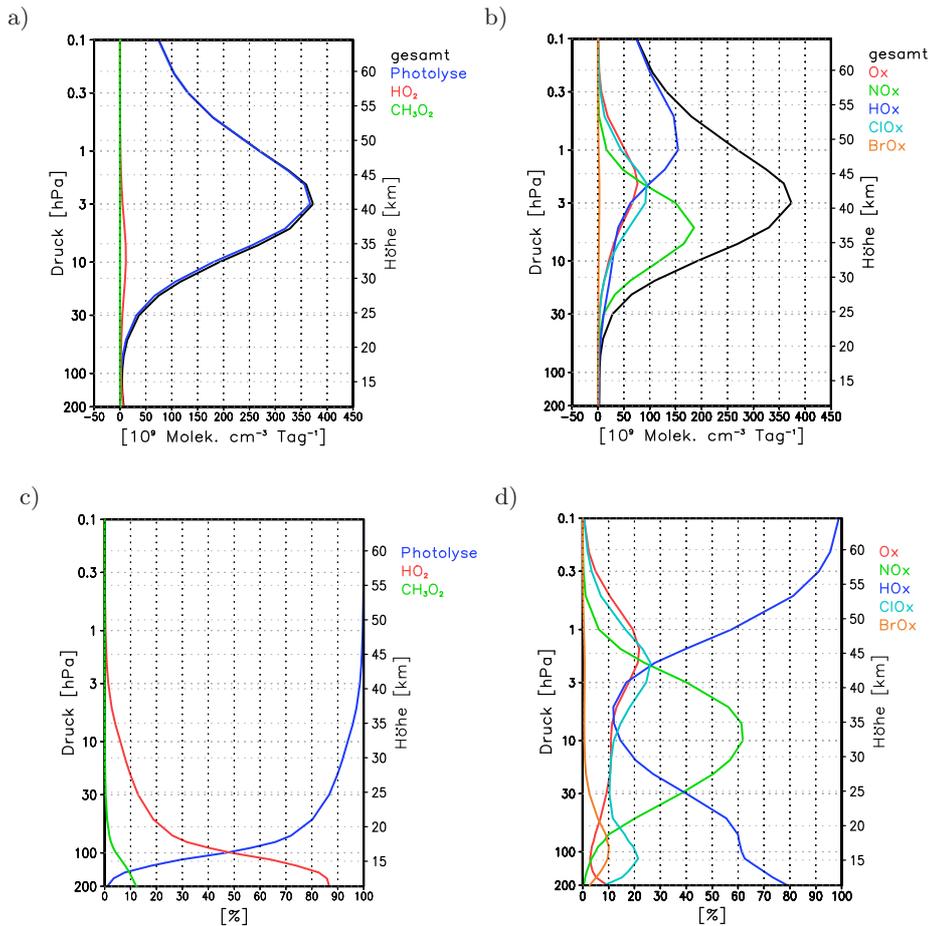
**Abbildung 7.14:** Oben: Nettoozonproduktion im März simuliert mit dem CMAM Modell (McConnell und Jin, 2008). Die Einheit ist  $10^9$  Moleküle pro  $\text{cm}^3$  pro Tag. Unten: Nettoozonproduktion in der REF2000 Simulation im März für die (offline) Berechnung mit StratO3Bud (links) und die (online) Berechnung auf der Basis von ProdLoss (rechts). Für Details siehe Abschnitt 6.3.

Nachdem gezeigt wurde, dass StratO3Bud vernünftige Ergebnisse für die Nettoproduktion von Ozon liefert, soll im nächsten Schritt untersucht werden, welche Reaktionsmechanismen zur Produktion und zum Abbau in welchen Höhenbereichen beitragen.

### Anteile an Ozonabbau und Ozonproduktion

Die Produktion von Ozon wird gemäß Tabelle 6.1 in drei Anteile aufgespalten: die Produktion durch Photolyse von  $\text{O}_2$ , die Produktion durch die Reaktion  $\text{HO}_2 + \text{NO}$  und die Produktion durch die Reaktion  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}$ . Die Gesamtproduktion und die

Produktion der einzelnen Pfade ist in Abbildung 7.15a für das globale Jahresmittel gezeigt. Die maximale Produktion findet in ca. 40 km in der oberen Stratosphäre statt, wo auch die Produktion durch die  $O_2$ -Photolyse maximal ist. Die Produktion durch die Reaktion  $HO_2 + NO$  weist in ca. 10 hPa die größten Werte auf.

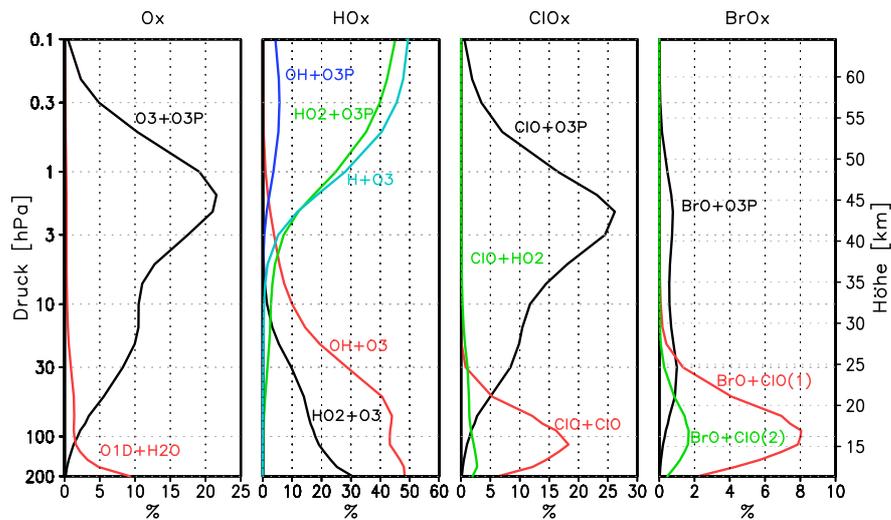


**Abbildung 7.15:** Oben: Global und jährlich gemittelte Gesamtproduktion (a) und Gesamtabbau (b) von Ozon in der REF2000 Simulation [ $10^9$  Moleküle pro  $cm^3$  pro Tag] sowie die Aufspaltung in die verschiedenen Produktionspfade (Photolyse,  $CH_3O_2$  und  $HO_2$ ) und Abbauzyklen ( $O_x$ ,  $NO_x$ ,  $HO_x$ ,  $ClO_x$  und  $BrO_x$ ). Unten: Prozentualer Beitrag der verschiedenen Produktionspfade (c) und Abbauzyklen (d) zu der global und jährlich gemittelten Ozonproduktion bzw. -abbau in der REF2000 Simulation [%].

Der relative Beitrag von Photolyse und den Produktionsreaktionen zu der Gesamtproduktion ist in Abbildung 7.15c dargestellt. Oberhalb von 40 km erfolgt die Ozonproduktion ausschließlich durch Photolyse. Darunter nimmt mit zunehmender Dichte der Anteil von der Produktion durch die  $HO_2+NO$  Reaktion zu. Die Produktion durch die Reaktion von  $CH_3O_2$  und  $NO$  ist nur in der unteren Stratosphäre (unterhalb von 30 hPa) relevant. Allerdings ist der Anteil an der gesamten Produktion von Ozon im Vergleich zu den anderen beiden Produktionspfaden gering.

In Abbildung 7.15b ist der Gesamtabbau und der Abbau durch die fünf verschiedenen Abbauzyklen  $O_x$ ,  $HO_x$ ,  $NO_x$ ,  $ClO_x$  und  $BrO_x$  aus Tabelle 6.1 dargestellt. Das Maxi-

mum des Gesamtabbaus befindet sich ebenfalls in der oberen Stratosphäre. Der Abbau durch  $\text{HO}_x$  ist absolut betrachtet am größten im Stratopausenbereich. Die Maxima des Chapman-Abbaus ( $\text{O}_x$ ) und des Abbaus durch den  $\text{ClO}_x$ -Zyklus liegen etwas oberhalb des Maximums des Gesamtabbaus und weisen geringere absolute Werte auf als der Abbau durch den  $\text{HO}_x$ -Zyklus. Der größten absolute Abbau wird durch den  $\text{NO}_x$ -Zyklus zwischen 35 und 40 km Höhe verursacht. In der unteren Stratosphäre ist der absolute Abbau vergleichsweise gering. Daher ist es hilfreich, den prozentualen Beitrag der einzelnen Abbauzyklen zum Gesamtabbau (Abb. 7.15d) zu betrachten.



**Abbildung 7.16:** Global und jährlich gemittelter Anteil (in %) der einzelnen ratenlimitierenden Reaktionen aus Tabelle 6.1 am gesamten Abbau in der REF2000 Simulation. Dargestellt sind die Reaktionen, die die  $\text{O}_x$ -,  $\text{HO}_x$ -,  $\text{ClO}_x$ - und  $\text{BrO}_x$ -Abbauzyklen bestimmen. Die Summe der einzelnen Reaktionen ergibt jeweils den gesamten Anteil des jeweiligen katalytischen Abbauzyklus am Ozonabbau entsprechend Abb. 7.15d. Für  $\text{BrO}_x$  gilt:  $\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Br} + \text{Cl} + \text{O}_2$  (1);  $\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{BrCl} + \text{O}_2$  (2).

Der Abbau durch den  $\text{HO}_x$ -Zyklus ist nicht nur oberhalb von 2 hPa, sondern auch unterhalb von 30 hPa dominierend. In der mittleren und oberen Stratosphäre wird der Abbau zum größten Teil (bis zu 60%) vom  $\text{NO}_x$ -Zyklus bestimmt. Der Abbau im Chapman-Abbauzyklus trägt am meisten (20%) in der oberen Stratosphäre zwischen 3 und 1 hPa zum Ozonabbau bei. Der Anteil des Ozonabbaus, der auf  $\text{ClO}_x$  zurückzuführen ist, zeigt neben dem Maximum in der oberen Stratosphäre mit 26 % in 2 hPa ein zweites lokales Maximum in der unteren Stratosphäre mit 20 % in 100 hPa. Zwischen 10 und 50 hPa liegt der Beitrag durch den  $\text{ClO}_x$ -Zyklus bei 10 %. Bei der Betrachtung der absoluten Werte ist der Abbau durch den  $\text{BrO}_x$ -Zyklus in der gesamten Stratosphäre vergleichsweise gering. Der prozentuale Beitrag zeigt jedoch, dass der Abbau durch  $\text{BrO}_x$  in der unteren Stratosphäre wichtig ist für das Ozonbudget. Im globalen Jahresmittel trägt dieser in 100 hPa ca. 10 % zum Ozonabbau bei.

Während für den  $\text{NO}_x$ -Zyklus in StratO3Bud nur eine Reaktion ( $\text{NO}_2 + \text{O}(\text{P}3)$ ) enthalten ist, wird der Abbau durch die  $\text{O}_x$ -,  $\text{HO}_x$ -,  $\text{ClO}_x$ - und  $\text{BrO}_x$ -Zyklen durch mehrere Reaktionen bestimmt. Abbildung 7.16 zeigt ebenfalls für das globale Jahresmittel die Anteile der einzelnen Reaktionen am gesamten Ozonabbau in der REF2000 Simulation.

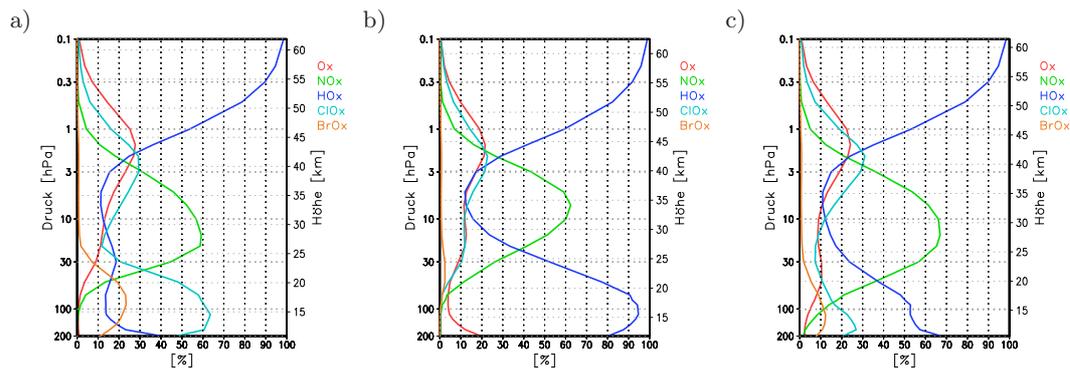
Es wird deutlich, dass generell die Reaktionen mit dem Sauerstoffatom in der oberen Stratosphäre dominieren und die Reaktionen mit  $O_3$  in der unteren Stratosphäre wichtig sind, wie bereits in Abschnitt 2.2.5 für die unterschiedlichen  $HO_x$ -Zyklen angesprochen wurde. Die Bildung des ClO-Dimers durch die Reaktion  $ClO+ClO$  ist vor allem in der unteren polaren Winterstratosphäre relevant, außerhalb der Polarregionen trägt diese Reaktion nicht zum Ozonabbau bei (nicht gezeigt).

Ob die relative Bedeutung der einzelnen Abbauzyklen, die für die REF2000 Simulation berechnet wurde, realistisch ist, wird durch einen Vergleich mit aus Satellitendaten berechneten Abbauraten untersucht, die in Kapitel 1 des IPCC/TEAP Berichts (2005) gezeigt werden. Die relativen Anteile am Gesamtabbau basieren dort auf HALOE Satellitenmessungen für  $23^\circ S$  und Januar. Die Chlormenge in der Stratosphäre entspricht den Bedingungen von 1994.

Es zeigt sich, dass trotz der leicht abweichenden Randbedingungen die Beiträge der Abbauzyklen zum Gesamtabbau dieselbe vertikale Struktur aufweisen wie die modellierten Daten:

- die Dominanz des  $HO_x$ -Zyklus in der oberen und unteren Stratosphäre,
- das Maximum des Beitrags durch  $NO_x$ -Zyklus etwas oberhalb von 10 hPa,
- die Maxima der Anteile von  $ClO_x$  und  $O_x$  in der oberen Stratosphäre.

Im globalen Jahresmittel sind folglich der  $HO_x$ - und der  $NO_x$ -Zyklus die dominierenden Abbaumechanismen in der Stratosphäre. Dies gilt jedoch nicht für alle Breiten und Jahreszeiten, wie Abbildung 7.17 verdeutlicht.

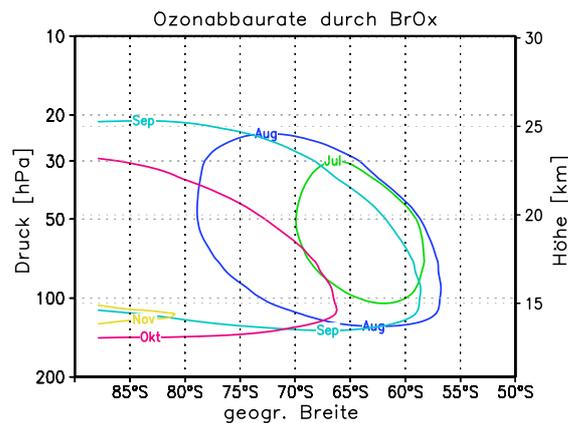


**Abbildung 7.17:** Wie Abb. 7.15d, aber für die südlichen polaren Breiten ( $60^\circ S-90^\circ S$ ) gemittelt über die Frühjahrsmonate (SON) (a), für die Tropen ( $25^\circ S-25^\circ N$ ) gemittelt über das ganze Jahr (b) und für die nördlichen polaren Breiten ( $60^\circ N-90^\circ N$ ) gemittelt über die Frühjahrsmonate (MAM) (c).

In der unteren südpolaren Stratosphäre wird der Ozonabbau im Frühjahr durch den  $ClO_x$ - und den  $BrO_x$ -Zyklus bestimmt. In der Nordpolarregion ist der Anteil von  $ClO_x$ - und  $BrO_x$  im Vergleich zum globalen Jahresmittel zwar auch erhöht, jedoch ist der Abbau im  $HO_x$ -Zyklus weiterhin dominierend. Bedeutender als im globalen Mittel ist der  $HO_x$ -Zyklus für den Ozonabbau hingegen in den Tropen. Außerdem wird deutlich,

dass in der Nordpolarregion der  $\text{NO}_x$ -Zyklus im Frühjahr auch in geringeren Höhen noch einen relevanten Anteil am Gesamtabbau hat.

Der starke Ozonabbau in der antarktischen unteren Stratosphäre, der zur Ausbildung des Ozonlochs führt, setzt erst ein, wenn die zurückkehrende Solarstrahlung die Spaltung der Chlor- und Brommoleküle bewirkt (siehe Abschnitt 2.2.7). Dass im Juli und August in Tabelle 7.2 schon eine Abnahme im Totalozon gefunden wird, liegt an der Mittelung über den Breitenbereich von  $60^\circ\text{S}$  bis  $90^\circ\text{S}$ . Am Polarkreis in  $66,6^\circ\text{S}$  dauert die Polarnacht nur einen Tag (21.6.), so dass die Bereiche nördlich davon immer von der Solarstrahlung erreicht werden. Ende August herrscht die Polarnacht nur noch südlich von  $80^\circ\text{S}$  vor und im größten Teil der Südpolregion können die Chlor- und Brommoleküle bereits gespalten werden. In Abbildung 7.18 ist anhand des Ozonabbaus durch Brom gezeigt, wie sich von Juli bis September der Ozonabbau Richtung Süden ausbreitet. Auch der Höhenbereich wird größer, mit der maximalen vertikalen Erstreckung im September. Im Oktober ist der Abbau nördlich von  $65^\circ\text{S}$  bereits unter den hier gewählten Schwellwert von  $5 \cdot 10^9$  Moleküle pro  $\text{cm}^3$  pro Tag in der gesamten unteren Stratosphäre zurückgegangen. Im Dezember treten keine Abbauraten über  $5 \cdot 10^9$  Moleküle pro  $\text{cm}^3$  pro Tag mehr auf.



**Abbildung 7.18:** Veränderung der Ozonabbaurate durch  $\text{BrO}_x$  mit dem Jahresgang für den Breitenbereich  $50^\circ\text{S}$  bis  $90^\circ\text{S}$ . Dargestellt ist die Kontur mit  $5 \cdot 10^9$  Moleküle pro  $\text{cm}^3$  pro Tag, was in etwa einer Verfünffachung des Abbaus im Monat Mai entspricht.

### 7.3.2 Treibhausgase

In diesem Abschnitt wird die vertikale und globale Verteilung der wichtigsten Treibhausgase betrachtet. Dazu zählen die in der Troposphäre gut durchmischten Treibhausgase Kohlenstoffdioxid, Methan und Lachgas sowie der heterogen verteilte Wasserdampf.

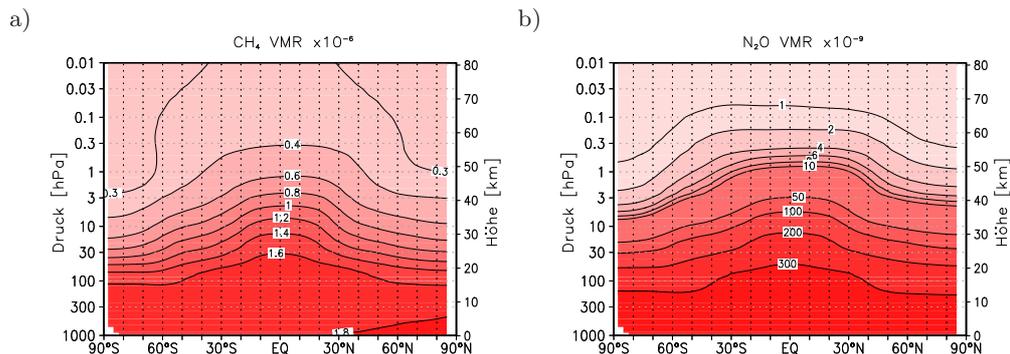
#### Gut durchmischte Treibhausgase

Während  $\text{CO}_2$  auch in der Stratosphäre gut durchmischt ist und sich die Werte im Mittel um weniger als 1 % von den troposphärischen Werten unterscheiden, weisen Methan und Lachgas einen negativen vertikalen Gradienten in der Stratosphäre auf (Abb.

7.19). Der Grund hierfür ist, dass diese Substanzen in der Stratosphäre eine Senke besitzen. Lachgas wird, wie in Abschnitt 2.2.5 erläutert, sowohl durch Photolyse als auch durch die Reaktion mit dem angeregten Sauerstoffatom abgebaut und zum Teil in  $\text{NO}_x$  umgewandelt.  $\text{N}_2\text{O}$  ist folglich nicht nur ein wichtiges Treibhausgas, sondern hat auch eine große Bedeutung für die  $\text{NO}_x$ -Chemie in der Stratosphäre. Die Lachgasverteilung in der REF1 Simulation unterscheidet sich nicht signifikant von der in der REF2000 Simulation.

Methan wird in der Stratosphäre entweder durch die Reaktion mit  $\text{O}(^1\text{D})$  oder durch die Reaktion mit OH zerstört. Beide Reaktionen führen letztlich zur Produktion von  $\text{HO}_x$ , weshalb Methan, ebenso wie Lachgas, nicht nur Einfluss auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre, sondern auch auf die Ozonchemie hat (z.B. Brasseur und Solomon, 2005).

Der Vergleich mit dem mittleren Methanmischungsverhältnis, das mit MIPAS von 2002 bis 2010 gemessen wurde (nicht gezeigt), ergibt, dass die vertikale Abnahme in der Modellsimulation realistisch wiedergegeben ist, jedoch die Absolutwerte vor allem in der unteren Mesosphäre um etwa 0,1 ppmv zu hoch sind. Die REF1 Simulation zeigt dieselbe Methanverteilung in der Stratosphäre wie die REF2000 Simulation (nicht gezeigt).



**Abbildung 7.19:** Zonal gemitteltes Jahresmittel der  $\text{CH}_4$ - (a) und  $\text{N}_2\text{O}$ - (b) Mischungsverhältnisse in der REF2000 Simulation.

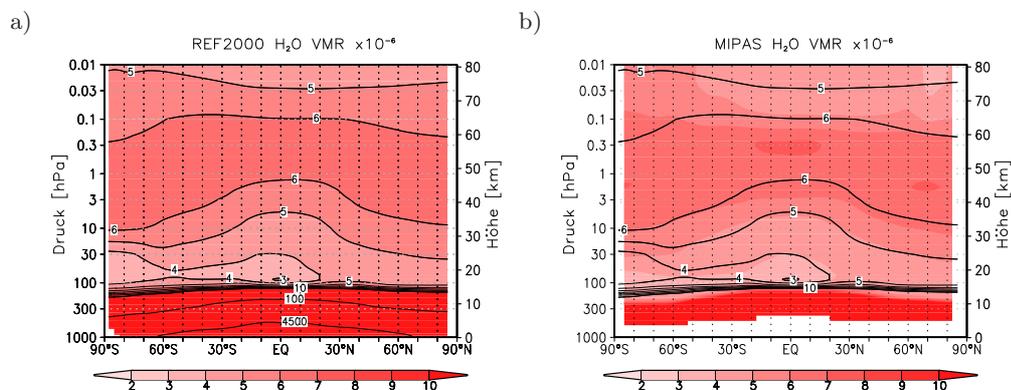
Methan und Lachgas haben in der Stratosphäre hauptsächlich eine Quelle: den Eintrag aus der Troposphäre in der tropischen Tropopausenregion. Da die chemische Lebensdauer von Methan und Lachgas in der Stratosphäre größer ist als die Transportzeitskalen, wird die globale und vertikale Verteilung durch Transportprozesse beeinflusst (z.B. Plumb, 2002). Zwischen den Tropen und den polaren Breiten ist ein starker negativer Gradient zu erkennen, der mit der Höhe zunimmt. Die Wölbung der Isolinien in den Tropen entsteht durch das Aufsteigen der  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  reichen Luftmassen, während die niedrigen Werte in den polaren Breiten durch die Absinkbewegung von Luftmassen verursacht werden, in denen  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  bereits abgebaut wurde.

Die subtropischen Transportbarrieren sind an den horizontalen Gradienten zwischen den Tropen und den mittleren Breiten zu erkennen; durch die Mittelung über ein Jahr sind die Gradienten jedoch abgeschwächt. Der Vergleich von einzelnen Monaten ergibt, dass die Gradienten, die durch die Transportbarrieren verursacht werden, relativ gut mit den MIPAS Beobachtungen übereinstimmen. Allerdings treten zu schwache Gradienten innerhalb des Polarwirbels in der südpolaren unteren Stratosphäre im Frühjahr

auf, was auch in Eyring et al. (2006) für viele CCMs festgestellt wurde.

### Wasserdampf

Wasserdampf ( $H_2O$ ) ist das wichtigste natürliche Treibhausgas in der Atmosphäre und zusammen mit Methan die Hauptquelle für stratosphärisches  $HO_x$ . Nahezu der gesamte atmosphärische Wasserdampf befindet sich in der Troposphäre (Abb. 7.20). Der Eintrag von Wasserdampf in die Stratosphäre geschieht hauptsächlich über hochreichende Konvektion in den Tropen. Dabei ist die Temperatur der Tropopausenschicht entscheidend für den Wasserdampfgehalt der Luftmassen, die bis in die Stratosphäre gelangen. Da in der Tropopausenregion sehr niedrige Temperaturen vorherrschen (siehe Abb. 7.1), dehydrieren die Luftmassen beim Durchqueren der Tropopausenregion und der Wasserdampf verbleibt somit in der Troposphäre. In der REF2000 Simulation sind die geringsten Wasserdampfmischungsverhältnisse von 3 ppmv in der untersten tropischen Stratosphäre zu finden (Abb. 7.20a). Außerdem treten in der Südpolarregion geringe Mischungsverhältnisse von weniger als 4 ppmv auf. Mit der Höhe nimmt das Wasserdampfmischungsverhältnis bis zur oberen Stratosphäre zu, wo die Mischungsverhältnisse im Mittel zwischen 6 und 6,5 ppmv liegen. Dies wird durch die Reaktion von Methan mit OH verursacht, bei der  $H_2O$  gebildet wird. In der unteren Mesosphäre nimmt der Wasserdampfgehalt mit zunehmender Höhe wieder ab, da hier die Photolyse von Wasserdampf eine Senke darstellt.



**Abbildung 7.20:** Zonal gemittelteltes Jahresmittel der Wasserdampfmischungsverhältnisse [ppmv] in der REF2000 Simulation (a) und den MIPAS Beobachtungen (b). Die Konturen zeigen in beiden Teilabbildungen die Isolinien der REF2000 Simulation.

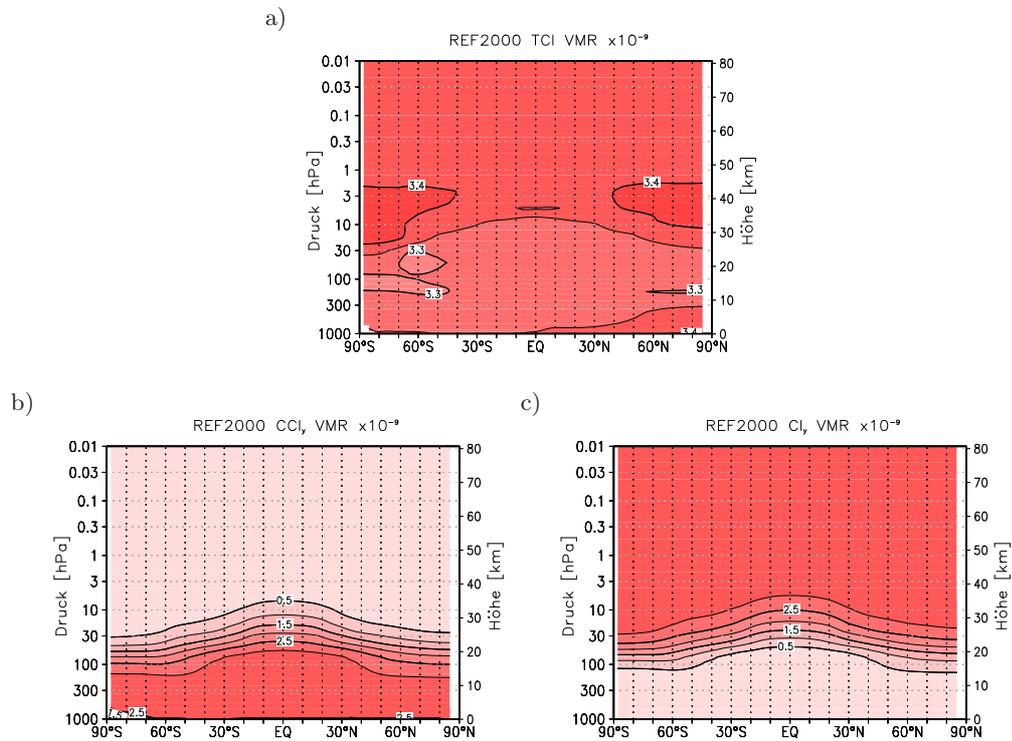
Der Vergleich mit MIPAS zeigt deutliche Diskrepanzen auf: In den mittleren und hohen Breiten der unteren Stratosphäre ist in der REF2000 Simulation das Wasserdampfmischungsverhältnis zu hoch (5-15 ppmv in 200 hPa) und der typische zu den Polen hin abfallende Verlauf ist nur andeutungsweise enthalten. In der mittleren und oberen Stratosphäre wird die Verteilung relativ gut simuliert, jedoch weisen die mesosphärischen Mischungsverhältnisse in der REF2000 Simulation kein lokales Minimum am Modelloberland auf, wie es in den MIPAS Beobachtungen deutlich wird. In der tropischen unteren Stratosphäre werden im Jahresmittel bis zu 10 % geringere  $H_2O$ -Mischungsverhältnisse simuliert, was im Zusammenhang mit der kälteren Tropopausenregion steht. In der antarktischen unteren Stratosphäre, insbesondere in den Druckleveln 50 und 30 hPa,

ist das Wasserdampf-mischungsverhältnis nicht nur im Jahresmittel in der REF2000 Simulation geringer (0,5-1,4 ppmv) als beobachtet, sondern auch während des gesamten südhemisphärischen Winters von Juni bis August. Dies bedeutet, dass die Bedingungen für die Bildung von PSCs (siehe Abschnitt 2.2.8) in der REF2000 Simulation deutlich ungünstiger sind. Dieselben Ergebnisse zeigt auch die REF1 Simulation, weshalb die Unterschiede nicht auf den Einfluss der natürlichen externen Antriebe zurückzuführen sind.

Der Eintrag von Wasserdampf in die Stratosphäre weist jahreszeitliche Schwankungen auf, die mit der Temperatur der Tropopausenregion zusammenhängen. Im Nordwinter und -frühling ist die Luft in der unteren Stratosphäre im Mittel trockener, im Südwinter und -frühling ist sie feuchter als im Jahresmittel. Die positiven und negativen Anomalien sind sehr persistent und breiten sich mit der Zeit in größere Höhen aus. Dieses Phänomen des Tropopausentemperatursignals im Wasserdampf wird als *Tape-Recorder* bezeichnet (Mote et al., 1996). In der REF2000 Simulation ist der Tape-Recorder verglichen mit den MIPAS Beobachtungen sehr stark ausgeprägt (nicht gezeigt). Zusätzlich zu höheren Anomalien ist die vertikale Ausbreitung des Signals schneller. Diese Unterschiede sind auch in der REF1 Simulation zu finden, allerdings mit einer noch stärkeren Amplitude des Jahresgangs in den Anomalien (nicht gezeigt). Sowohl die stärkere Amplitude als auch die schnellere vertikale Ausbreitung der Wasserdampf-anomalien sind ein Hinweis für Abweichungen im tropischen Aufsteigen in den Modellsimulationen. Dies wird in Abschnitt 7.4.2 genauer untersucht.

### 7.3.3 Chlor und Brom

Der stratosphärische Gehalt der Halogene Chlor und Brom ist eine wichtige Größe für die Reproduktion des Ozontrends in der Vergangenheit und für die Ozonprojektion in die Zukunft. In einem Klima-Chemie-Modell wie EMAC werden die stratosphärischen Mischungsverhältnisse von chlor- und bromhaltigen Substanzen über die Bodenkonzentrationen der Quellgase gesteuert. In der Simulation für das Jahr 2000 befinden sich im Mittel in der gesamten Atmosphärensäule  $7,1 \cdot 10^{16}$  Chloratome pro Quadratmeter und  $3,3 \cdot 10^{14}$  Bromatome pro Quadratmeter. Es ist demnach über 200 mal mehr Chlor in der Atmosphäre als Brom. Dass dieser Faktor etwas höher ist als der in Abschnitt 2.2.5 genannte Wert von 170 liegt an der Vernachlässigung der Emission von sehr kurzlebigen bromhaltigen Substanzen (VSLs) in der REF2000 Simulation. Dorf et al. (2006) zeigten, dass die Berücksichtigung von VSLs notwendig ist, um die beobachteten Brommischungsverhältnisse in der unteren Stratosphäre erklären zu können. Die Emission von  $\text{CH}_3\text{Br}$  und den Halonen allein führt zu einer Unterschätzung von stratosphärischem Gesamtbrom zwischen 3 und 7 pptv (WMO, 2011, Update von Dorf et al., 2006). Mit den zusätzlichen Emissionen von VSLs in der marinen Grenzschicht, die in der transienten Simulation REF1\_VSLs (Details siehe Abschnitt 5.2.4) berücksichtigt wurden, beträgt der mittlere Faktor zwischen Chlor- und Bromatomen um die Jahrtausendwende in der Atmosphärensäule etwas mehr als 160 und das stratosphärische Gesamtbrom nimmt in den Tropen um ca. 6 pptv zu. Für die Änderungen in Brom in den Zeitscheibensimulationen und den damit verbundenen Änderungen im Ozonabbau muss daher beachtet werden, dass der gesamte Effekt von Brom auf Ozon unterschätzt wird. Die Auswirkungen des erhöhten stratosphärischen Bromgehalts auf die Ozonentwicklung in der REF1\_VSLs Simulation wird in Kapitel 8 näher untersucht.

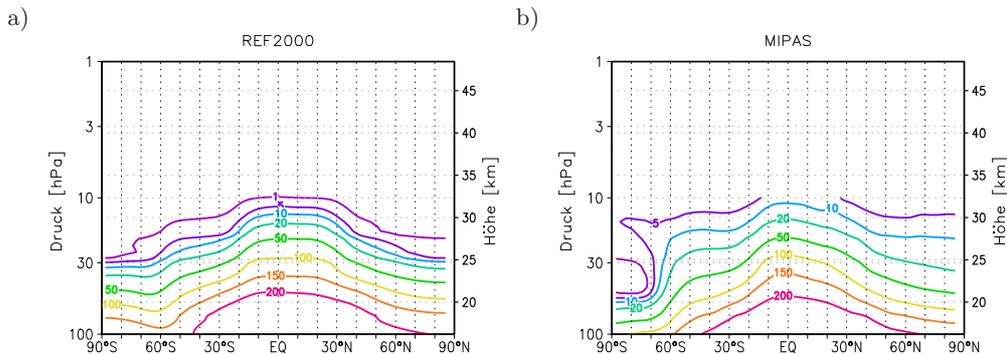


**Abbildung 7.21:** Höhen-Breiten-Schnitt der zonal gemittelten Jahresmittel im Mischungsverhältnis [ppbv] von Totalchlor (a), organischem Chlor (b) und anorganischem Chlor (c). Die Definition der Größen ist entsprechend Tabelle 2.1. Es gilt:  $TCl = CCl_y + Cl_y$ .

Neben der Gesamtmenge ist für den Ozonabbau auch entscheidend, in welcher Form die Chlor- und Bromatome vorkommen, also ob sie in einem (organischen) Quellgas gebunden sind oder sich in anorganischen reaktiven Verbindungen befinden. Abbildung 7.21 zeigt das mittlere Mischungsverhältnis der mit der Anzahl der Chloratome gewichteten Summe aus allen chlorhaltigen Substanzen (TCl), aus allen organischen Quellgasen ( $CCl_y$ ) sowie aus allen anorganischen Produktgasen ( $Cl_y$ ). Die Definition der Größen ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Totalchlor ist in der Atmosphäre relativ gut durchmischt, was an den schwachen horizontalen und vertikalen Gradienten in Abbildung 7.21a zu erkennen ist. In der Troposphäre ist Totalchlor durch die organischen Quellgase bestimmt. Durch Transport gelangen diese vor allem in den Tropen bis in die Stratosphäre, wo die Photolyse und die Reaktion mit angeregten Sauerstoffatomen zum (irreversiblen) Abbau der organischen Verbindungen führen. Die untere Stratosphäre ist daher gekennzeichnet durch einen negativen vertikalen Gradienten: Zwischen 20 und 35 km wird in den Tropen das Mischungsverhältnis der Quellgase auf ein Sechstel reduziert (Abb. 7.21b). Aus den Produkten der Spaltung entstehen Chlorverbindungen, die kein Kohlenstoff mehr enthalten. Folglich nimmt das Mischungsverhältnis des anorganischen Chlors in der unteren Stratosphäre zu (Abb. 7.21c).

Ein wichtiges Quellgas von stratosphärischem Chlor ist CFC-11. Der Vergleich des CFC-11-Mischungsverhältnisses mit MIPAS Beobachtungen ist in Abbildung 7.22 für September gezeigt. Wie  $CH_4$  und  $N_2O$  besitzt auch CFC-11 keine Quelle in der Stratosphäre und die globale Verteilung wird durch Transportprozesse hervorgerufen. Eine



**Abbildung 7.22:** Höhen-Breiten-Schnitt des CFC-11-Mischungsverhältnisses [pptv] gemittelt für September für die REF2000 Simulation (a) und MIPAS Beobachtungen (b).

leichte Signatur der Transportbarrieren in den Subtropen und am Polarwirbelrand sowie die Surf-Zone in den mittleren Breiten sind in der REF2000 Simulation zu erkennen, jedoch unterscheidet sich die Verteilung von CFC-11 deutlich von der beobachteten. In der REF2000 Simulation verlaufen die Isolinien in den Subtropen annähernd symmetrisch zum Äquator, während MIPAS einen stärkeren Gradienten auf der Südhemisphäre aufweist. Die größten Abweichungen treten jedoch im Bereich des Polarwirbels auf. Dies könnte durch eine zu schwache Transportbarriere in der REF2000 Simulation und zu starkes Mischen durch den Polarwirbelrand verursacht sein. Zwischen 60° S und dem Südpol wird in der unteren Stratosphäre sogar ein positiver Gradient simuliert.

Die in Abschnitt 7.3.1 aufgestellte These, dass zu starkes Einmischen von ozonreicher Luft die Ozonabnahme im antarktischen Frühling in den Simulationen reduziert, wird folglich bestärkt.

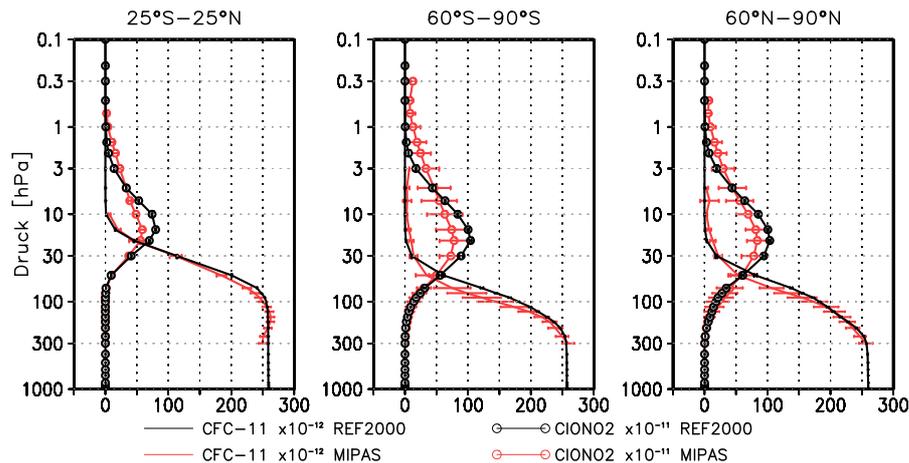
Abgesehen von diesen Differenzen wird der vertikale Verlauf von CFC-11 im Jahresmittel jedoch gut wiedergegeben, wie Abbildung 7.23 zeigt. Die gute Übereinstimmung in den Tropen verdeutlicht, dass der Abbau durch Photolyse und die Reaktion mit  $O(^1D)$  realistisch simuliert wird.

Da nur bestimmte Substanzen mit MIPAS beobachtet werden können, kann hier kein Vergleich von den Mischungsverhältnissen des gesamten anorganischen Chlors gezeigt werden. In der Studie von Eyring et al. (2006) werden für 80° S und 50 hPa im Oktober  $Cl_y$ -Werte für das Jahr 1992 und 2005 gezeigt, die aus HCl-Satellitenmessungen abgeleitet sind. In diesem Zeitraum lag  $Cl_y$  zwischen etwa 3 und  $3,3 \pm 0,3$  ppbv. In der REF2000 Simulation wird für den entsprechenden Gitterpunkt ein Wert von  $2,27 \pm 0,11$  ppbv simuliert, was auf eine Unterschätzung des anorganischen Chlors hinweist.

Im globalen Mittel macht HCl den größten Teil des anorganischen Chlors aus. Die Verteilung von HCl in der REF2000 Simulation wird mit der HALOE-Klimatologie für HCl aus Lamarque et al. (2008) (Abb. 4) für den Bereich zwischen 200 und 10 hPa verglichen. In den polaren Breiten wird im Frühjahr in der unteren Stratosphäre eine Unterschätzung der HCl-Mischungsverhältnisse in der REF2000 Simulation gefunden, während in den Tropen eine recht gute Übereinstimmung vorliegt. Die Unterschätzung von  $Cl_y$  in den polaren Breiten wird folglich durch zu geringen HCl-Werte verursacht.

Von MIPAS gemessen wird das  $Cl_y$ -Reservoirgas Chlornitrat ( $ClONO_2$ ), welches ebenfalls in Abbildung 7.23 enthalten ist. Der vertikale Verlauf mit den maximalen Mi-

schungsverhältnissen in der mittleren Stratosphäre ist auch in der Simulation repräsentiert, jedoch werden die Absolutwerte im Maximum über- und in der oberen Stratosphäre unterschätzt. Die zu hohen Chlornitratwerte in der mittleren Stratosphäre könnten nicht nur Auswirkungen auf den Ozonabbau durch  $\text{ClO}_x$  haben, sondern auch den Abbau durch  $\text{NO}_x$ , der in dieser Höhe am effektivsten ist, reduzieren.



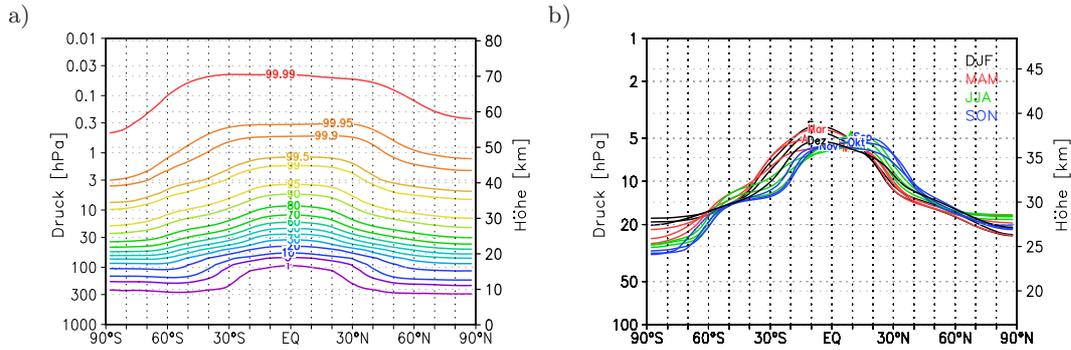
**Abbildung 7.23:** Jahresmittel der CFC-11- und  $\text{ClONO}_2$ -Mischungsverhältnisse (in  $10^{-12}$  bzw.  $10^{-11}$  mol/mol) gemittelt über die Tropen (links), die Süd- (Mitte) und die Nordpolarregion (rechts) für die REF2000 Simulation (schwarz) und MIPAS (rot). CFC-11 wird durch die glatten, durchgezogenen Kurven und  $\text{ClONO}_2$  durch die durchgezogenen Kurven mit Kreisen dargestellt. Die Balken geben den Bereich der einfachen Standardabweichung ( $\pm 1\sigma$ ) an.

Im Gegensatz zu Totalchlor, ist die horizontale Verteilung von Totalbrom in der Troposphäre deutlich heterogener und wird bestimmt durch die Quelle in der Nordhemisphäre (nicht gezeigt). Die Verteilung von den Bromquellgasen ( $\text{CBr}_y$ ) und -produktgasen ( $\text{Br}_y$ ) zeigt die gleichen Strukturen wie Chlor mit dem Unterschied, dass der vertikale Gradient in der unteren Stratosphäre stärker ist. So nimmt das Mischungsverhältnis der Quellgase zwischen 20 und 30 km auf ein Zwölftel ab. Dies verdeutlicht die schnellere Umwandlung der Bromquellgase (v.a.  $\text{CH}_3\text{Br}$ ) und die Freisetzung der Bromatome in der unteren Stratosphäre, die in Abschnitt 5.2.4 als Grund für die effektivere Ozonzerstörung durch ein Bromatom im Vergleich zu einem Chloratom angeführt wurde.

Der Anteil von anorganischem Chlor am Gesamtchlor (und anorganischem Brom am Gesamtbrom) in einer Luftmasse kann im Zusammenhang mit dem *stratosphärischen Alter* der Luftmasse gesehen werden. Je höher der prozentuale Anteil der anorganischen Verbindungen am Gesamten ist, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Luftmasse ein hohes stratosphärisches Alter besitzt. Mit stratosphärischem Alter ist die Zeit gemeint, die eine Luftmasse seit ihrem Eintritt in die Stratosphäre (über den tropischen Tropopausenbereich) bis zum Erreichen ihrer momentanen Position in der Stratosphäre verweilt. Die Umwandlung der organischen Quellgase ist abhängig von der Höhe, die die Luftmasse erreicht, sowie von der Verweilzeit in der tropischen Stratosphäre (Waugh et al., 2007), wodurch eine Verbindung mit dem mittleren Alter entsteht.

In Abbildung 7.24 ist für die REF2000 Simulation das Verhältnis von  $\text{Cl}_y$  zu TCl im Jahresmittel und für die verschiedenen Monate gezeigt. Der prozentuale Anteil von  $\text{Cl}_y$

an TCl nimmt entsprechend Abbildung 7.21c mit der Höhe zu. Bis 40 km ist der Anteil von aktiven chlorhaligen Verbindungen am Gesamtchlor von ca. 10 % an der Tropopause auf 95 % angestiegen. Von den Tropen zu den Polen hin nimmt die Höhe des gleichen prozentualen Anteils ab.



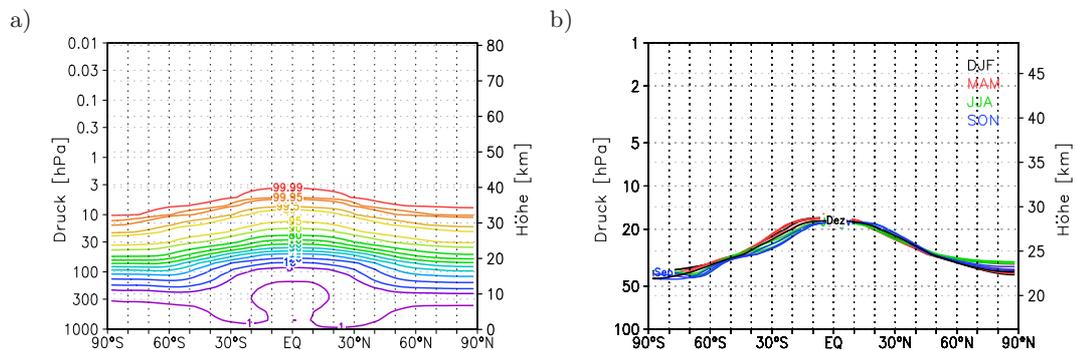
**Abbildung 7.24:** a) Verhältnis von  $Cl_y$  zum Gesamtchlor [%] im Jahresmittel in der REF2000 Simulation. b) Höhe der 90% Kontur für die einzelnen Monate, farblich sortiert nach den Jahreszeiten. Man beachte die unterschiedlichen Höhenbereiche in den Teilabbildungen.

Der Jahresgang von  $Cl_y/TCl$  (Abb. 7.24, rechts) wird anhand der Höhe der 90 %-Isolinie untersucht und ist vor allem durch den Jahresgang des Transports bestimmt. Je höher die Kontur in den Tropen liegt, desto kürzer war die Transit-Zeit der Luftmasse durch die untere tropische Stratosphäre und desto weniger Zeit stand für die Umwandlung der Quellgase in anorganisches Chlor zur Verfügung.

Im Nordwinter und -frühling liegen die Konturen am höchsten und das Maximum ist leicht in die Südhemisphäre verschoben. Dies ist konsistent mit der stärkeren BDC und dem damit verbundenen schnelleren Aufsteigen im Nordwinter. Die Verschiebung Richtung Sommerhemisphäre ist ebenfalls charakteristisch für den aufsteigenden Ast der BDC (siehe Abb. 2.10).

Am Verlauf der Konturen sind auf beiden Hemisphären sehr gut die subtropischen Transportbarrieren sowie die Surf-Zone zu erkennen. Die Position der subtropischen Transportbarrieren variiert ebenfalls mit der Jahreszeit: Die Bereiche mit den stärksten Gradienten sind in Richtung der jeweiligen Sommerhemisphäre verschoben. Die deutlichsten Höhenunterschiede der 90 %-Kontur im Laufe des Jahres sind in den südpolaren Breiten zu finden. Im Sommer liegt die Kontur am höchsten, was für einen Luftmassentransport über den unteren Ast der Brewer-Dobson Zirkulation in die untere Stratosphäre spricht. Diese Luftmassen wurden nicht sehr hoch transportiert und sind daher durch ein geringes  $Cl_y/TCl$  Verhältnis gekennzeichnet.

Im Winter und Frühjahr hingegen erreichen Luftmassen die untere antarktische Stratosphäre, die über den oberen Ast der Brewer-Dobson Zirkulation in große Höhen transportiert wurden und über dem Pol absinken. Diese haben ein relativ hohes Alter und weisen ein hohes  $Cl_y/TCl$  Verhältnis auf. Im Gegensatz dazu sind die Luftmassen in der arktischen unteren Stratosphäre im Winter eher durch geringe  $Cl_y$  Anteile am TCl geprägt. Dies kann durch verstärktes horizontales Einmischen von Luft mit niedrigen  $Cl_y$  Anteilen erklärt werden, da die Transportbarriere des nordpolaren Wirbels durchlässiger ist. Die arktischen Luftmassen in der unteren Stratosphäre weisen im Winter ein geringeres mittleres stratosphärisches Alter auf als die antarktischen



**Abbildung 7.25:** Wie 7.24 für das Verhältnis  $Br_y/TBr$ .

Luftmassen im Südwinter, was konsistent ist mit den Ergebnissen für  $Cl_y/TCl$ .

Da das organische Brom bereits unterhalb von 40 km weniger als 0,1 % des Gesamtbrom ausmacht (Abb. 7.25a), liegt die 90 % Kontur deutlich tiefer als die für Chlor (Abb. 7.25). Jahreszeitliche Veränderungen in Verbindung mit der BDC sind nur sehr schwach ausgeprägt, was vor allem an der kurzen Lebenszeit von  $CH_3Br$  liegt.

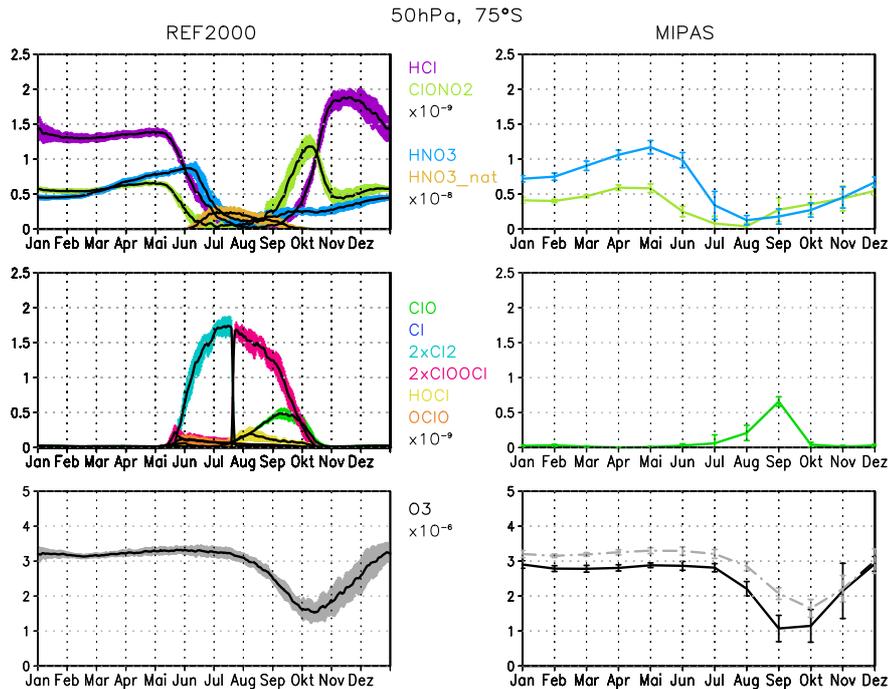
Der Ozonabbau in den polaren Breiten im Frühjahr hängt davon ab, wie viel des vorhandenen anorganischen Chlors und Broms im Laufe des Winters aktiviert wird. Der zeitliche Ablauf der verschiedenen Prozesse während des Winters, wie er sich nach dem heutigen Stand der Forschung ereignet, wurde in Abschnitt 2.2 erläutert. Um zu untersuchen, ob diese Prozesse in der REF2000 Simulation realistisch ablaufen, wird der Jahresgang der Chlorreservoirgase und -radikale in der unteren antarktischen Stratosphäre ( $75^\circ S$ , 50 hPa) betrachtet und mit MIPAS Beobachtungen verglichen (Abb. 7.26).

Im oberen Teil der Abbildung ist der saisonale Verlauf der Reservoirgase  $HCl$ ,  $ClONO_2$  und  $HNO_3$  sowie  $HNO_3$  in Form von NAT-Partikeln ( $HNO_3_{nat}$ ) zu sehen. Die Abnahme von  $HCl$  und  $ClONO_2$  beginnt im Mai, wenn die ersten PSCs auftreten und die Reaktion 2.69 ablaufen kann. Im Laufe des Winters werden  $HCl$  und  $ClONO_2$  durch diese Reaktion fast vollständig aus der Atmosphäre entfernt. Das Mischungsverhältnis von Salpetersäure nimmt bis Anfang Juni zu und sinkt danach abrupt ab. Gleichzeitig nimmt während des Abfalls von  $HNO_3$  das Mischungsverhältnis von NAT-Partikeln zu, was bedeutet, dass gasförmige Salpetersäure in NAT-Partikeln gebunden wird. Am Ende des Winters, wenn sich die NAT-Partikel wieder auflösen, steigt  $ClONO_2$  an. Nach dem Maximum im Oktober führen Mischungsprozesse zu einer Abnahme von  $ClONO_2$ . Die Zunahme von  $HCl$  und das Erreichen des Maximums erfolgt etwa einen Monat später.

Gleichzeitig mit dem Abbau der Reservoirgase nimmt das Mischungsverhältnis der Chlorkradikale zu (Abb. 7.26, Mitte).  $Cl_2$  wird in der Luftmasse solange akkumuliert, bis die kurzweilige Solarstrahlung die Luftmasse nach der Polarnacht wieder erreicht und das Chlormolekül aufspaltet. Aus den frei gesetzten Chloratomen bildet sich  $ClO$  und  $ClOCl$ , die zum katalytischen Ozonabbau führen.

Der Vergleich mit den MIPAS Beobachtungen zeigt einige Unterschiede auf. Zu Beginn des Winters sind die  $HNO_3$ -Mischungsverhältnisse in der REF2000 Simulation etwa 10 pptv geringer, der Verlauf über den Winter ist jedoch gut wiedergegeben. Zudem wird

deutlich, dass das simulierte Maximum in  $\text{ClONO}_2$  am Ende des Winters nicht in den Beobachtungen wiederzufinden ist. Dies könnte durch eine zu schwache Denitrifikation im Laufe des Winters entstehen. Der Jahresgang von  $\text{ClO}$  in der REF2000 Simulation entspricht hingegen den MIPAS Beobachtungen, allerdings werden die Absolutwerte im Maximum (September) um etwa 30 % unterschätzt.



**Abbildung 7.26:** Links: Jahresgang der Volumenmischungsverhältnisse von den Chlorreservoirgasen (oben), den Chlorradikalen (Mitte) und Ozon (unten) in der REF2000 Simulation auf der Basis von täglichen Daten am Gitterpunkt 75°S und 50 hPa.

Rechts: Jahresgang von  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  (oben),  $\text{ClO}$  (Mitte) und  $\text{O}_3$  (unten) in MIPAS auf der Basis von monatlichen 24-Stunden Mitteln am Gitterpunkt 75°S und 50 hPa. Das Monatsmittel wird jeweils am 1. des Monats aufgetragen. Zur Veranschaulichung ist zusätzlich das Monatsmittel von  $\text{O}_3$  für die REF2000 Simulation gezeigt (grau, gestrichelt).

Die Akkumulation von  $\text{Cl}_2$ , die in Abbildung 7.26 zwischen Mai und Juli deutlich wird, ist jedoch unrealistisch stark und  $\text{Cl}_2$  wird im Polarwirbel deutlich überschätzt (Persönliche Kommunikation mit B.-M. Sinnhuber, 06.06.2012). Der Grund hierfür ist die Definition der Tracer-Familien für den Transport. Um die Erhaltung der Masse zu gewährleisten, werden in EMAC, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, die kurzlebigen Chlorspezies in einer Transport-Familie zusammengefasst. Das bedeutet, dass während des Transports eine konstante Partitionierung der Substanzen in der Familie vorgeschrieben wird. Probleme entstehen dann, wenn sich innerhalb eines Transportzeitschritts die Partitionierung stark ändern würde. Dies ist z.B. der Fall, wenn eine Luftmasse aus dem dunklen Bereich des Polarwirbels kurzzeitig von solarer Strahlung erreicht wird. Durch die solare Strahlung wird  $\text{Cl}_2$  sofort photolytisiert und es bilden sich  $\text{ClO}$  und der  $\text{ClO}$ -Dimer. Wenn diese Luftmasse dann wieder aus dem illuminierten Bereich in den dunklen transportiert wird, ist die Luftmasse weiterhin von hohen  $\text{ClO}$ - und  $\text{ClOOCl}$ -Werten gekennzeichnet, da sich  $\text{Cl}_2$  nicht zurückbildet. In EMAC

wird jedoch am Ende des Transportzeitschritts wieder die Anfangspartitionierung vorgeschrieben, so dass die Luftmasse die Charakteristik einer Luftmasse aufweist, die nie von Strahlung erreicht wurde. Dieses Problem wurde in von Clarmann et al. (2012) im Zusammenhang mit HOCl diskutiert.

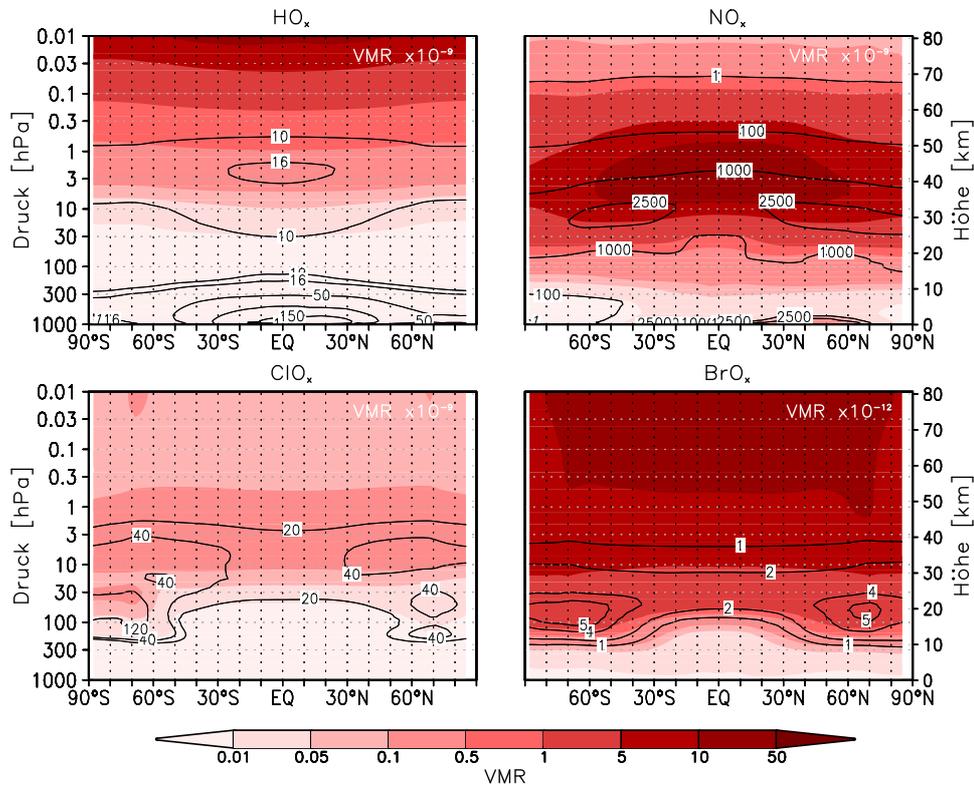
Der zeitliche Verlauf des Ozonmischungsverhältnisses (Abb. 7.26, unten) zeigt, dass der Ozonabbau erst einsetzt, wenn  $\text{Cl}_2$  in die Chlorradikale umgewandelt ist. Im Vergleich zu MIPAS ist in dieser Höhe und Breite eine positive Abweichung zu Beginn des Winters zu finden. Zudem ist die Ozonabnahme in der REF2000 Simulation ab August geringer als in den Beobachtungen, was konsistent mit den Ergebnissen für Totalozon in Tabelle 7.2 ist. Diese Verzögerung könnte mit dem Problem der Transport-Familien zusammenhängen. Die starke Bindung von Chlorradikalen in  $\text{ClONO}_2$  von September bis Oktober kann ebenfalls zu einem schwächeren simulierten Ozonabbau in diesen Monaten beitragen.

### 7.3.4 Radikale

In Abschnitt 2.2.1 wurde das Prinzip der chemischen Familien erläutert und die Definition für die  $\text{HO}_x$ -,  $\text{NO}_x$ -,  $\text{ClO}_x$ - und  $\text{BrO}_x$ -Familien gegeben. Der Abbau von Ozon in der Atmosphäre wird durch katalytische Zyklen, in die die Bestandteile dieser Familien involviert sind, verstärkt. Neben den temperaturabhängigen Reaktionskoeffizienten wird die Höhenabhängigkeit der verschiedenen Ozonabbauzyklen, die in Abschnitt 7.3.1 beschrieben wurden, durch die Verteilung der beteiligten Substanzen bestimmt. Hierbei ist die Betrachtung der Felder in Konzentrationen sinnvoll. Soll jedoch die Veränderung der Substanzen durch zunehmende Emissionen untersucht werden, dann ist die Darstellung in Volumenmischungsverhältnissen besser geeignet, da Einflüsse von Dichteänderungen aufgrund von Temperaturänderungen nicht berücksichtigt werden. Die Mischungsverhältnisse oder Konzentrationen der Radikale werden immer als 24-Stunden Mittel dargestellt. Dadurch wird zwar der Tagesgang der kurzlebigen Spezies nicht berücksichtigt, aber da kein Vergleich mit Beobachtungen am Tage vorgenommen wird, entsteht kein Informationsverlust. Der Jahresgang im Mischungsverhältnis der Radikale ist, wie der Tagesgang, vor allem durch den Zyklus der Solarstrahlung geprägt. Außerdem kann der jahreszeitenabhängige Transport der Vorläufersubstanzen (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ) eine Rolle spielen. Im Folgenden werden jedoch nur Mittel über das gesamte Jahr dargestellt, da hier besonders die unterschiedliche vertikale Verteilung der verschiedenen chemischen Familien verdeutlicht werden soll.

Die Verteilung der vier chemischen Familien  $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  in Abhängigkeit von Breite und Höhe ist in Abbildung 7.27 dargestellt. Das  $\text{HO}_x$ -Mischungsverhältnis ( $\text{OH}+\text{HO}_2$ ) ist durch relativ schwache meridionale Gradienten und einer kontinuierlichen Zunahme mit der Höhe gekennzeichnet. Berücksichtigt man die Abnahme der Dichte mit der Höhe, so ergibt sich, dass die die Anzahl der  $\text{HO}_x$ -Moleküle pro Volumeneinheit (=Konzentration) in der unteren Mesosphäre die gleiche Größenordnung hat wie die Anzahl der  $\text{HO}_x$ -Moleküle in der unteren Stratosphäre. Dies erklärt die hohen Beiträge des  $\text{HO}_x$ -Zyklus zum Gesamtabbau in der unteren und oberen Stratosphäre. Die höchsten Konzentrationen von  $\text{HO}_x$  befinden sich in der Troposphäre; in der Stratosphäre treten die höchsten Konzentrationen zwischen 10 und 2 hPa auf.

Im Gegensatz dazu weist die Verteilung von  $\text{NO}_x$  im Mischungsverhältnis ein Maximum in der mittleren und oberen Stratosphäre auf. Durch die Wichtung mit der Dichte verschiebt sich das Maximum etwas nach unten und in die mittleren Breiten beider



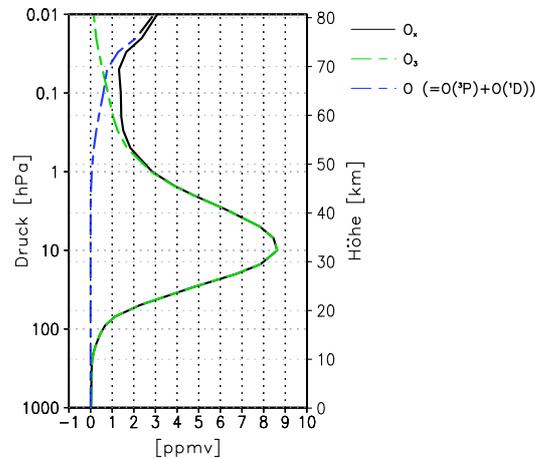
**Abbildung 7.27:** Höhen-Breiten-Schnitt der zonal gemittelten Jahresmittel von  $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$ . Farbkodiert ist das Mischungsverhältnis in ppbv für  $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{ClO}_x$  und in pptv für  $\text{BrO}_x$ . Die Konturen zeigen die Konzentration in  $10^9$  Moleküle pro  $\text{cm}^3$ . Die Definition der Familien ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Hemisphären.

Die Mischungsverhältnisse von  $\text{ClO}_x$  sind am höchsten in der oberen Stratosphäre mit lokalen Maxima im Bereich von  $60^\circ\text{N}$  und  $60^\circ\text{S}$ . In der unteren antarktischen Stratosphäre sind im Vergleich zur Nordpolarregion erhöhte Mischungsverhältnisse zu erkennen. Die Konzentrationen in der unteren südpolaren Stratosphäre sind aufgrund der größeren Dichte deutlich höher als die Konzentrationen in der oberen Stratosphäre, wo sich das Maximum der Mischungsverhältnisse befindet.

Das Mischungsverhältnis von  $\text{BrO}_x$  ist um drei Größenordnungen kleiner als das Mischungsverhältnis von  $\text{NO}_x$ . Die höchsten Werte befinden sich in der oberen Stratosphäre und unteren Mesosphäre, was hauptsächlich durch das Mischungsverhältnis von Br hervorgerufen wird. Die maximale Anzahl von  $\text{BrO}_x$ -Molekülen pro Volumeneinheit ist hingegen in der unteren Stratosphäre in den hohen Breiten zu finden.

Die Verteilung von  $\text{O}_x$  ist in der Stratosphäre aufgrund der kurzen Lebenszeiten der Sauerstoffatome (siehe Abschnitt 2.2.3) bestimmt durch Ozon und daher analog zu Abbildung 7.11 bzw. 7.12. In der Mesosphäre wird der Beitrag von O zu  $\text{O}_x$  größer, was in Abbildung 7.28 deutlich wird. Da dort die Dichte und somit die Konzentration von  $\text{O}_2$  gering ist, ist die Reaktion  $\text{O}_2 + \text{O}$  (Gl. 2.8), bei der O in  $\text{O}_3$  umgewandelt wird, langsamer.



**Abbildung 7.28:** Anteil von Ozon und atomarem Sauerstoff an  $O_x$ . Dargestellt ist das global gemittelte Jahresmittel der Mischungsverhältnisse [ppmv].

## 7.4 Transportprozesse in der Stratosphäre

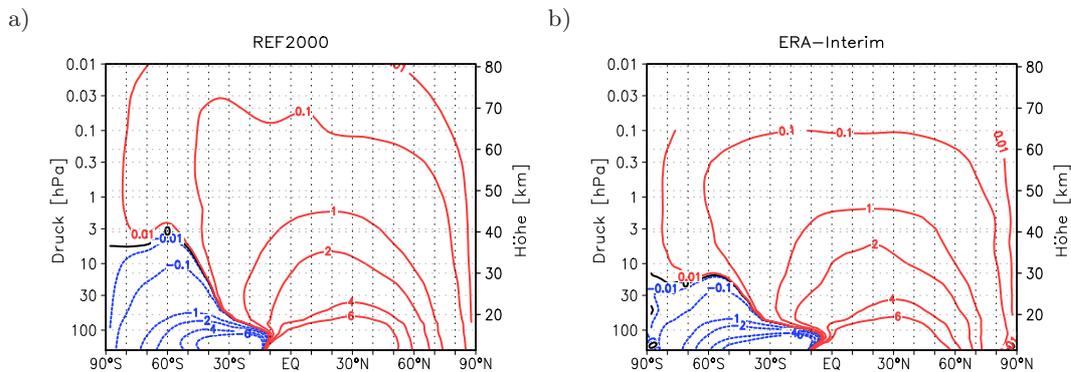
Die Ozonverteilung in der Stratosphäre ist zum einen bestimmt durch die lokale Chemie und zum anderen durch Transportprozesse. Welche Prozesse die Verteilung und den Jahresgang von Ozon dominieren ist stark abhängig von der Höhe und der geographischen Breite. In Abschnitt 7.3.1 wurde die Nettoproduktion in der REF2000 Simulation im saisonalen Verlauf diskutiert. Obwohl die Nettoozonproduktion in den hohen Breiten ganzjährig negativ ist (Abb. 7.13), zeigt die Ozonkonzentration dort eine Zunahme in den Winter- und Frühlingsmonaten (Abb. 7.12). Dies steht im Zusammenhang mit dem Ozontransport durch die Brewer-Dobson Zirkulation. In diesem Unterkapitel wird nun genauer auf den Transport in EMAC und insbesondere in der REF2000 Simulation eingegangen.

### 7.4.1 Massentransport

Die aus den TEM-Gleichungen abgeleitete mittlere residuale Massenstromfunktion ist ein Maß für den meridionalen Massentransport in der Stratosphäre (siehe Andrews et al., 1987) und bietet eine hervorragende Veranschaulichung der BDC. Der Massentransport verläuft parallel zu den Stromlinien und ist auf der Nordhemisphäre in Uhrzeigersinn (positives Vorzeichen) und auf der Südhemisphäre gegen den Uhrzeigersinn (negatives Vorzeichen) gerichtet.

In Abbildung 7.29a ist die Stromfunktion für den Nordwinter in der REF2000 Simulation dargestellt. Der Massentransport ist gekennzeichnet durch Aufsteigen in den Tropen und Transport in Richtung Pole, wo die Luftmassen absinken. Das Zirkulationmuster ist asymmetrisch zum Äquator, mit stärkerem Transport in die Winterhemisphäre und einer Verschiebung der Aufstiegsregion in die Sommerhemisphäre. In der Stratosphäre sind zwei Zirkulationsäste Teil der BDC: der ‐obere Ast‐, der bis in die obere Stratosphäre reicht und die Luftmassen bis in die polaren Breiten transportiert, und der ‐untere Ast‐, der die Luftmassen innerhalb der unteren Stratosphäre in die mittleren Breiten transportiert. In der unteren Mesosphäre reicht der Massentransport vom

Sommer- bis zum Winterpol; hier wird jedoch nur noch ein Hundertstel der Masse transportiert, die in der oberen Stratosphäre Richtung Pol bewegt wird. Der Vergleich der REF2000 Simulation mit ERA-Interim Daten zeigt, dass die Struktur der residualen Meridionalzirkulation in der REF2000 Simulation gut wiedergegeben wird. Jedoch ergeben sich Unterschiede in der Ausprägung der Sommerzirkulation in der Südhemisphäre: In der REF2000 Simulation ist die polare Stratosphäre bis oberhalb von 5 hPa durch Absinken der Luftmassen gekennzeichnet, während in den ERA-Interim Reanalysen im Mittel bereits oberhalb von 20 hPa eine Aufwärtsbewegung entsteht. Die Sommerzirkulation ist demnach in der REF2000 Simulation stärker ausgeprägt, was auf einen stärkeren Wellenantrieb schließen lässt. Da die entsprechende Periode der REF1 Simulation die gleichen Ergebnisse zeigt wie die REF2000 Simulation, sind diese Unterschiede nicht auf die Randbedingungen, sondern auf das Modell selbst zurückzuführen. Ein zu starker Transport von Ozon im Sommer in die hohen südlichen Breiten würde zu den gefundenen positiven Abweichungen der Totalozonsäulen zwischen den Simulationen und den Beobachtungsdatensätzen passen und könnte eine mögliche Erklärung hierfür sein. In der Nordhemisphäre im Winter stimmt die Stromfunktion in der REF2000 Simulation hingegen gut mit der Stromfunktion in den ERA-Interim Daten überein. In der unteren Mesosphäre ist der Massentransport in der Modellsimulation etwas stärker, allerdings wird hier insgesamt nur noch sehr wenig Masse transportiert.

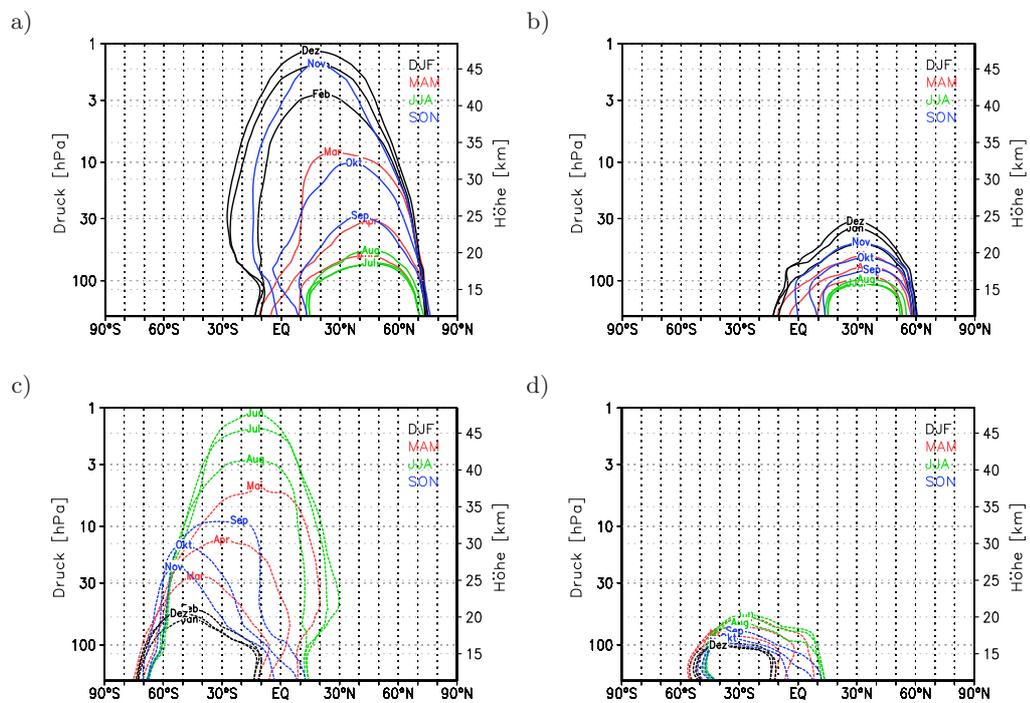


**Abbildung 7.29:** Mittlere residuale Massenstromfunktion in der REF2000 Simulation (a) und den ERA-Interim Reanalysen (b) im Nordwinter (DJF). Die Einheit der Stromfunktion ist  $10^9 \text{ kg s}^{-1}$ . Positive Werte bedeuten einen Transport im Uhrzeigersinn, negative gegen den Uhrzeigersinn.

Der Jahresgang des Massentransports wird für den oberen und den unteren Ast der Brewer-Dobson Zirkulation auf beiden Hemisphären untersucht (Abb. 7.30). Repräsentativ für den oberen Ast ist die Kontur mit  $+1$  bzw.  $-1 \cdot 10^9 \text{ kg s}^{-1}$  dargestellt und für den unteren Ast die Kontur mit  $+4$  bzw.  $-4 \cdot 10^9 \text{ kg s}^{-1}$ . In der REF2000 Simulation ist die größte vertikale Ausdehnung des Massentransports mit mindestens  $1 \cdot 10^9 \text{ kg s}^{-1}$  auf der Nordhemisphäre im Dezember und auf der Südhemisphäre im Juni zu finden. Im Lauf des Jahres nimmt die maximale Höhe, in die die Luftmassen transportiert werden ab, bis im Juni und Juli auf der Nordhemisphäre bzw. im Januar und Dezember auf der Südhemisphäre nur unterhalb von 20 km mehr als  $1 \cdot 10^9 \text{ kg s}^{-1}$  von den Tropen in die nördlichen bzw. südlichen hohen Breiten transportiert wird. Der Massentransport in der oberen Stratosphäre entlang des oberen Astes der BDC ist folglich nur im Winter

stark ausgeprägt. Auffällig ist der Monat November, der in der Nordhemisphäre einen ähnlich starken Massentransport aufweist wie der Januar. Auf der Südhemisphäre ist der Massentransport im Mai hingegen deutlich schwächer ausgeprägt als im Juli und August.

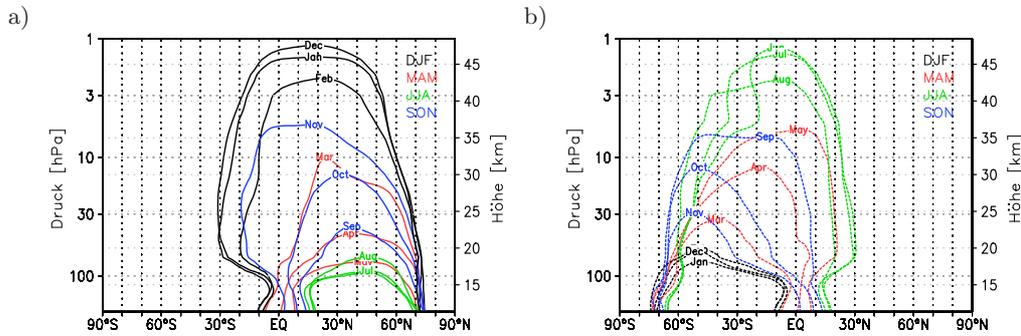
Der untere Ast der Brewer-Dobson Zirkulation, in Abbildung 7.30b und 7.30d anhand der  $+4$  bzw.  $-4 \cdot 10^9 \text{ kg s}^{-1}$  Kontur verdeutlicht, zeigt qualitativ den gleichen Jahresgang wie der obere Ast mit dem größten Bereich mit mindestens  $(\pm)4 \cdot 10^9 \text{ kg s}^{-1}$  Massentransport im Winter und dem kleinsten Bereich im Sommer. Deutlich wird hierbei der Unterschied zwischen Nord- und Südhemisphäre. Der meridionale Massentransport in der unteren Stratosphäre ist im Nordwinter stärker ausgeprägt als im Südwinter und ist bis in eine Höhe von 25 km stärker als der hier gewählte Schwellwert von  $4 \cdot 10^9 \text{ kg s}^{-1}$ .



**Abbildung 7.30:** Jahresgang der mittleren residualen Massenstromfunktion in der Nordhemisphäre (a+b) und der Südhemisphäre (c+d) für die REF2000 Simulation. Dargestellt sind die Konturen mit  $+1$  (a) und  $+4$  (b) bzw.  $-1$  (c) und  $-4$  (d), jeweils in der Einheit  $10^9 \text{ kg s}^{-1}$ .

Die ERA-Interim Reanalysen zeigen qualitativ die gleiche Struktur für den unteren Ast der Brewer-Dobson Zirkulation (nicht abgebildet). Der Jahresgang des Massentransports entlang des oberen Astes bestätigt jedoch, dass in der REF2000 Simulation der Massentransport in die Nordhemisphäre im November zu stark ist (Abb. 7.31a). Dies trifft auch auf die REF1 Simulation zu, jedoch ist die Abweichung zu den Beobachtungen geringer. Auch auf der Südhemisphäre ist der Massentransport im November etwas stärker in der REF2000 Simulation als in den Reanalysen. Dies deutet auf eine global zu starke Wellenaktivität im November in den Modellsimulationen hin und ist konsistent mit den Ergebnissen für die Stratosphärenenerwärmungen. Außerdem kann festgestellt werden, dass der Massentransport in die jeweilige Sommerhemisphäre in der

REF2000 Simulation stärker ist als in ERA-Interim.



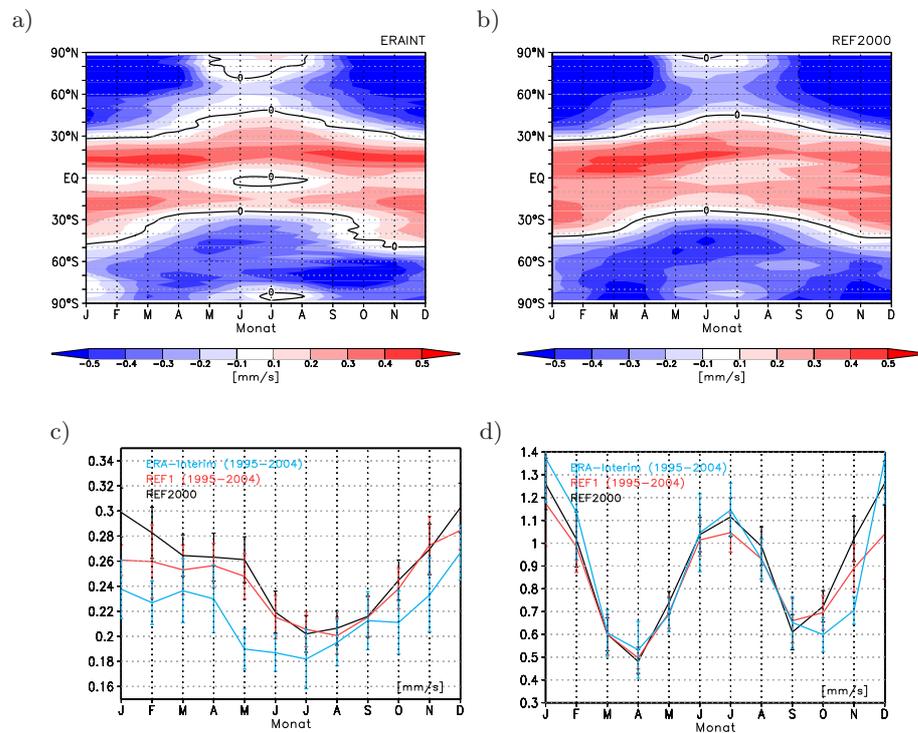
**Abbildung 7.31:** Jahresgang der mittleren residualen Massenstromfunktion in der Nord- (a) und der Südhemisphäre (b) für die ERA-Interim Reanalysen. Dargestellt sind die Konturen mit +1 (a) bzw. -1 (b), jeweils in der Einheit  $10^9 \text{ kg s}^{-1}$ .

#### 7.4.2 Residuale Vertikalbewegungen

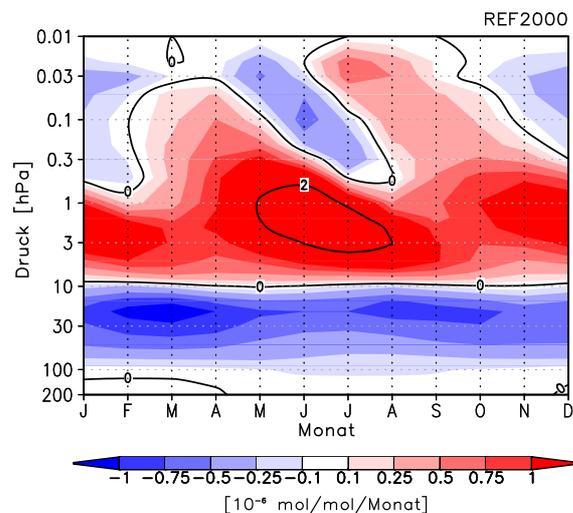
Anhand der mittleren residualen Vertikalgeschwindigkeit  $\bar{w}^*$ , der Vertikalkomponente der Residualzirkulation, werden die auf- und abwärts gerichteten Luftmassenbewegungen in der untersten Stratosphäre global betrachtet (Abb. 7.32). Allgemein kann unterteilt werden in Aufsteigen in den Tropen und Subtropen und Absinken nördlich bzw. südlich von  $40^\circ$ . Der Bereich, in dem die Luftmassen aufsteigen, folgt dem Sonnenstand und ist jeweils in Richtung Sommerhemisphäre verschoben. Diese Struktur ist auch in den Modellsimulationen gut wiedergegeben. Die Aufwärtsbewegung ist, gemittelt über den gesamten Bereich mit positivem  $\bar{w}^*$ , im Südwinter am langsamsten und im Nordwinter am schnellsten (Abb. 7.32c). Es zeigt sich, dass in der REF2000 Simulation abgesehen vom Südfrühling ganzjährig im Vergleich zu ERA-Interim zu hohe Vertikalgeschwindigkeiten auftreten. Durch den Einfluss der natürlichen externen Antriebe ist  $\bar{w}^*$  in der REF1 Simulation im Nordwinter etwas reduziert, aber dennoch größer als in ERA-Interim. Dies bestätigt die früheren Ergebnisse, dass die zu kalte tropische Tropopause in den Modellsimulationen (siehe Abschnitt 7.1) von einer zu hohen residualen Vertikalgeschwindigkeit verursacht wird. Die residuale Vertikalgeschwindigkeit in der oberen Stratosphäre ist gemittelt über den Bereich mit positivem  $\bar{w}^*$  durch eine halbjährliche Schwankung mit den Maxima in den Winter- und Sommermonaten geprägt (Abb. 7.32d). Dieser Jahresgang ist auch in den Modellsimulationen enthalten. Unterschiede zwischen den Modellsimulationen und den ERA-Interim Reanalysen treten vor allem zwischen Oktober und Januar auf.

Was das Aufsteigen der Luftmassen in den Tropen für den Ozontransport bedeutet, kann mit einer einfachen Abschätzung untersucht werden. In Abbildung 7.33 ist der vertikale Ozontransport durch das Produkt aus residualer Vertikalgeschwindigkeit und dem vertikalen Gradienten des Ozonmischungsverhältnis dargestellt. Dies entspricht der vertikalen Komponente der mittleren Ozonadvektion (Li et al., 2009):

$$\text{Mittlere Ozonadvektion} = -(\bar{w}^* \frac{\partial O_3}{\partial z} + \bar{v}^* \frac{\partial O_3}{\partial y}). \quad (7.1)$$



**Abbildung 7.32:** Jahresgang der mittleren residualen Vertikalgeschwindigkeit  $\bar{w}^*$  in 70 hPa für die ERA-Interim Reanalysen (a) und die REF2000 Simulation (b). Die ERA-Interim Zeitreihe wurde über die Jahre 1995 bis 2004 gemittelt. Die Abbildungen c) und d) zeigen in 70 bzw. 3 hPa den mittleren Jahresgang der residualen Vertikalgeschwindigkeit  $\bar{w}^*$  [mm/s] gemittelt über den Bereich, in dem  $\bar{w}^*$  positiv ist. Dargestellt sind die Kurven für den ERA-Interim Datensatz, die REF1 und REF2000 Simulation. Die Balken geben die Standardabweichung an ( $\pm 1\sigma$ ).



**Abbildung 7.33:** Mittlerer Jahresgang des vertikalen Ozontransports gemittelt über den Bereich 18°S-18°N in der REF2000 Simulation in  $10^{-6}$  mol mol<sup>-1</sup> Monat<sup>-1</sup>. Der Transport ist berechnet als Produkt aus  $\bar{w}^*$  auf der Druckfläche  $p$  und dem mit -1 multiplizierten vertikalen Gradient des Ozonmischungsverhältnis zwischen den Druckflächen  $p+1$  und  $p-1$ .

Da  $\bar{w}^*$  zwischen 200 und 1 hPa positiv ist, ist in diesem Höhenbereich das Vorzeichen des Transports von dem Ozongradienten bestimmt. Unterhalb von 10 hPa ist die mittlere vertikale Ozonadvektion negativ, da Luftmassen mit geringen Mischungsverhältnissen in Höhenbereiche mit höheren Mischungsverhältnissen transportiert werden. Die größten negativen Werte werden im Februar und März in etwa 20 hPa erreicht. Neben dem vertikalen Ozongradienten spielt auch die Änderung der Vertikalgeschwindigkeit mit der Höhe eine Rolle für die Stärke des Ozontransports. Ab 70 hPa nimmt der Betrag von  $\bar{w}^*$  mit der Höhe ab. Im Bereich zwischen 50 und 30 hPa erfolgt die Umkehr des Gradienten und die Geschwindigkeit nimmt in der mittleren und oberen Stratosphäre wieder zu. Zwischen 10 und 1 hPa ist die Ozonadvektion positiv mit den höchsten Werten im Juni und Juli. Dieses Maximum und der Jahresgang wird hauptsächlich durch die Zunahme von  $\bar{w}^*$  mit der Höhe bestimmt.

Diese vereinfachte Untersuchung des Vertikaltransports wird im folgenden Abschnitt durch die Anwendung der O3ORIG-Diagnostik auf horizontale Transportwege und alle Breitenbereiche ausgedehnt.

### 7.4.3 Ozontransport mit der O3ORIG-Diagnostik

Nachdem der meridionale Massentransport und die Vertikalbewegungen aufgrund der mittleren Residualzirkulation in der Stratosphäre allgemein beschrieben und die jahreszeitlichen Unterschiede dargelegt wurden, wird in diesem Abschnitt detaillierter auf den Transport von Ozon eingegangen. Der Transport von Ozon ist nicht identisch mit dem Transport von Masse, da die Menge des transportierten Ozons von der Menge des zu einem bestimmten Zeitpunkt vorhandenen Ozons abhängt. Somit ist für den Transport von Ozon eine Kombination aus Massentransport und Chemie entscheidend. Der Jahresgang des Ozontransports resultiert folglich aus einer Überlagerung des Jahresgangs der Nettoozonproduktion und der Residualzirkulation. Zudem sind im Ozontransport beide Komponenten der BDC enthalten, die mittlere Residualzirkulation und die Mischungsprozesse.

Der Ozontransport wird in diesem Abschnitt mithilfe der O3ORIG-Diagnostik (siehe Abschnitt 4.4) in den Zeitscheibensimulationen untersucht. Diese Diagnostik gibt Informationen über die Partitionierung des Ozonfeldes in einer Region. Somit kann der Einfluss des Jahresgangs der BDC anhand der Anteile von nicht lokal produziertem Ozon in jeder Region untersucht werden. Eine Überprüfung und Einschätzung der Ergebnisse wird durch den Vergleich mit dem Klima-Chemie-Modell E39C-A des DLR gegeben.

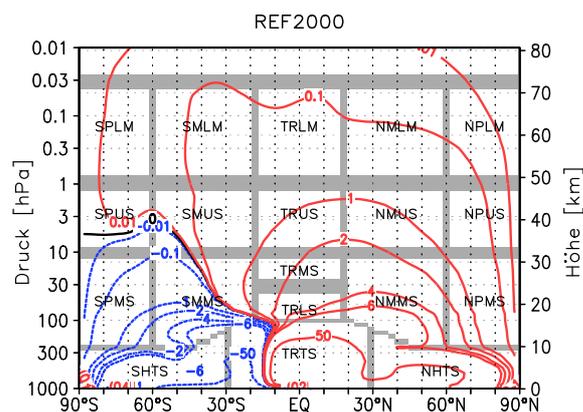
Wie bereits erwähnt, ist die Verteilung der O3ORIG-Tracer jedoch nicht nur vom Jahresgang der BDC abhängig, sondern jeder Tracer erfährt außerhalb seiner Produktionsregion auch Abbau. In der oberen Stratosphäre sind die chemischen Lebenszeiten relativ gering, so dass innerhalb einer Luftmasse die Ozonmoleküle abgebaut und sofort wieder produziert werden. Dies hat zur Folge, dass die Moleküle, die z.B. in den Tropen produziert wurden, abgebaut werden und an ihrer Stelle Ozonmoleküle entstehen, die die Markierung einer anderen Region tragen. Somit ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, dass in einer Luftmasse, die von den Tropen durch die obere Stratosphäre in die hohen Breiten transportiert wurde, tatsächlich Ozonmoleküle enthalten sind, die in den Tropen produziert wurden. In der unteren Stratosphäre sind die chemischen Lebenszeiten deutlich länger, sodass die Ozonmoleküle hier im Winter von den Tropen

bis in die hohen Breiten transportiert werden können, ohne zerstört zu werden. Im Sommer nimmt in den Extratropen die kurzwellige Solarstrahlung zu und somit auch die Photolyserate von  $O_2$  und  $O_3$ . Solche Ozonmoleküle, die im Laufe des Winters aus einer anderen Region herantransportiert wurden, werden genauso abgebaut, wie die lokal produzierten Moleküle. Alle Moleküle, die neu entstehen, tragen jedoch die Markierung der aktuellen Region und zählen somit zu dem lokal produzierten Ozon. Dies bedeutet, dass die Partitionierung von Ozon in den Extratropen in jedem Jahr im Sommer zurückgesetzt wird und es keine "Erinnerung" an die Stärke des Transports im vorigen Winter geben kann. Ebenso werden in Luftmassen, die sich in der mittleren polaren Stratosphäre befinden und somit ein hohes mittleres Alter aufweisen, spätestens im Sommer alle nicht-lokal produzierten Ozonmoleküle irreversibel abgebaut.

Obwohl nun der Transport von Luftmassen vom Eintritt in die Stratosphäre in den Tropen bis zum Erreichen der polaren Stratosphäre in der Größenordnung von fünf bis sieben Jahren liegen kann, ist in der Zeitreihe der O3ORIG-Tracer aus den oben genannten Gründen bereits ab dem dritten Jahr kein Trend mehr gegeben und die Auswertung dieser Daten somit sinnvoll.

### Ozontransport in der REF2000 Simulation

In Kapitel 4.4 wurde die Definition der 19 verschiedenen Ozonursprungsregionen erläutert. Um die Aufteilung der Modell-Domäne im Zusammenhang mit dem Massentransport zu sehen, wurden in Abbildung 7.34 zu der residualen Stromfunktion im Nordwinter die Boxgrenzen in grau hinzugefügt. Dies ist hilfreich für das Verständnis der Abbildungen 7.35a bis 7.35l.



**Abbildung 7.34:** Wie Abb. 7.29a mit den für O3ORIG definierten Regionen in grau.

Zunächst wird anhand von Abbildung 7.35 der Jahresgang des Ozonmischungsverhältnisses für die einzelnen Regionen beschrieben und erläutert, aus welchen Anteilen sich das jeweilige Ozonfeld zusammensetzt. Dabei wird folgende Terminologie verwendet:  $o3_{TRUS}$  steht für den O3ORIG-Tracer, dessen Produktionsregion die Region TRUS ist.

#### Tropen:

Im Bereich der tropischen mittleren Stratosphäre (TRMS, Abb. 7.35i) ist das Ozonmischungsverhältnis in der Stratosphäre am höchsten. Der Jahresgang ist dominiert vom

Sonnenzenithwinkel, weshalb zwei Maxima zur Zeit der Äquinoktien auftreten. Etwa 50 % des Ozons in dieser Region wurde lokal produziert. Ein Viertel stammt aus der direkt angrenzenden tropischen oberen Stratosphäre und ca. 9 % aus der tropischen unteren Stratosphäre. Auf welchem Weg die Moleküle in die Region gelangt sind, kann jedoch nicht nachvollzogen werden.

Bei dem Eintrag von unten ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass die Moleküle direkt über das tropische Aufsteigen in die höheren Schichten transportiert wurden. Das Aufsteigen der Luftmassen in den Tropen erschwert jedoch auch den direkten Transport aus der oberen Stratosphäre nach unten. Die hohen Anteile von Ozon aus der oberen tropischen Stratosphäre entstehen vermutlich durch kleinskalige Mischungseffekte am Boxrand. Ein Hinweis dafür ist, dass nur in den zwei obersten Druckleveln der TRMS Region hohe Mischungsverhältnisse von  $o3_{TRUS}$  auftreten. Das Mischen ist möglicherweise die Folge der extrem starken Gradienten, die durch die Definition der Boxen in den O3ORIG-Tracern entstehen. Laut Definition ist bei der Initialisierung in 10 hPa die Konzentration von  $o3_{TRUS}$  Null, während  $o3_{TRUS}$  in 7 hPa Konzentrationen von mehr als 3,5-Molekülen  $cm^3$  aufweist. Dies führt zu einem starken Austausch und zu hohen Werten von  $o3_{TRUS}$  in dem obersten Bereich der TRMS Region und ist auch an dem positiven Fehler in Abbildung 4.2 zu erkennen. Durch die Skalierung, die am Ende jedes Zeitschritts durchgeführt wird, wird zwar die Abweichung in der Gesamtsumme korrigiert, aber nicht die Partitionierung.

Bei der Initialisierung ist dieser Fehler an allen Boxgrenzen je nach Höhe der Ozonkonzentrationen mehr oder weniger stark gegeben. Während sich außerhalb der Tropen die Konzentrationen in den benachbarten Boxen im Laufe der Simulation durch Transportprozesse erhöhen und somit den Gradienten reduzieren, bleibt dieser in der tropischen Stratosphäre aufgrund der positiven Vertikalgeschwindigkeit bestehen.

Ein weiterer, redundanter Effekt könnte von der Umrechnung der Modellflächen auf Druckflächen entstehen. In O3ORIG wird für die Höhenabfrage ein online berechneter Druck für jede Modellschicht verwendet, die O3ORIG-Tracer werden jedoch weiterhin auf Hybrid-Leveln berechnet. Ob bei der Interpolation der Modell- auf Druckflächen beim Post-Prozessieren tatsächlich Verschiebungen entstehen, ist jedoch schwer zu überprüfen. Zusätzlich zu den numerischen Gründen könnte auch ein kleiner Anteil durch eine Rezirkulation über die mittleren Breiten bzw. die Verschiebung der Aufstiegsregion mit dem Jahresgang entstehen.

In der tropischen mittleren Stratosphäre sind zudem auch Moleküle zu finden, die in den mittleren Breiten produziert wurden. Dabei ist das Mischungsverhältnis von Ozon aus den südlichen mittleren Breiten im Nordwinter und aus den nördlichen mittleren Breiten im Südwinter am höchsten. Dies wird durch die Verschiebung der Aufstiegsregion in die jeweilige Sommerhemisphäre (Abb. 7.30) verursacht. Im Vergleich zu den Mischungsverhältnissen des lokal oder in anderen tropischen Regionen produzierten Ozons ist der Anteil jedoch sehr gering.

In der unteren tropischen Stratosphäre (TRLS, Abb. 7.35j) dominiert ebenfalls der Anteil des lokal produzierten Ozons. Allerdings trägt hier das horizontal eingemischte Ozon über 20 % zu dem Gesamtzonenfeld bei. Auch hier ist ein relativ hoher Anteil von Ozon zu finden, das in der Region oberhalb produziert wurde. Eine physikalische Interpretation ist aus den oben genannten Gründen schwierig.

Die obere Stratosphäre (TRUS, Abb. 7.35d) ist durch zwei Maxima im Jahresgang des Ozonmischungsverhältnis gekennzeichnet, die in den Solstitium-Monaten auftre-

ten, wenn die lokale Produktion am größten ist. Über 80 % des Ozons in dieser Region wurde lokal produziert. Der Rest stammt aus der tropischen unteren Mesosphäre und den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre.

Ein relevanter Anteil von Ozon, das in der tropischen mittleren Stratosphäre produziert wurde, ist nicht erkennbar. Dies widerspricht erst einmal der oben angeführten Erklärung, dass aufgrund von starken Gradienten Diffusion entsteht, da die Konzentration von  $\text{o3}_{TRMS}$  in etwa den gleichen Gradienten, allerdings mit umgekehrten Vorzeichen aufweisen müsste. Eine mögliche Erklärung ist der Unterschied in Produktion und Abbau in den einzelnen Schichten. In 10 hPa ist die Produktion und auch der Abbau der  $\text{O}_x$ -Moleküle etwa 50 % geringer als in 7 hPa. Das heißt, dass deutlich mehr Moleküle mit TRUS markiert werden als mit TRMS. Gelangen dann  $\text{o3}_{TRUS}$  Moleküle auf die 10 hPa Fläche dann erfahren sie den Abbau, der dort vorherrscht. Umgekehrt erfahren die  $\text{o3}_{TRMS}$  Moleküle in 7 hPa den deutlich stärkeren Abbau in dieser Schicht.

#### **Mittlere Breiten:**

Der jahreszeitliche Verlauf des Ozonmischungsverhältnisses in den mittleren nördlichen und südlichen Breiten der unteren Stratosphäre (NMMS und SMMS, Abb. 7.35k und 7.35h) ist gekennzeichnet durch ein Maximum im jeweiligen Sommer, das durch das Maximum im lokal produzierten Ozon (pink bzw. violett) hervorgerufen wird. Im Sommer sind über 60 % des vorhandenen Ozons in dieser Region produziert worden. Zum Winter hin nehmen die Mischungsverhältnisse von Ozonmolekülen zu, die in einer anderen Region produziert und dann in die mittleren Breiten der unteren Stratosphäre transportiert wurde. Die Hauptanteile stammen aus den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre (ocker) und den Tropen (gelb, orange, blaugrün). Im Winter wurden weniger als 40 % des Ozons lokal produziert. Der Jahresgang von Ozon in den mittleren Breiten der unteren Stratosphäre ist demnach von dem lokal produzierten Ozon dominiert, aber wird durch transportiertes Ozon modifiziert.

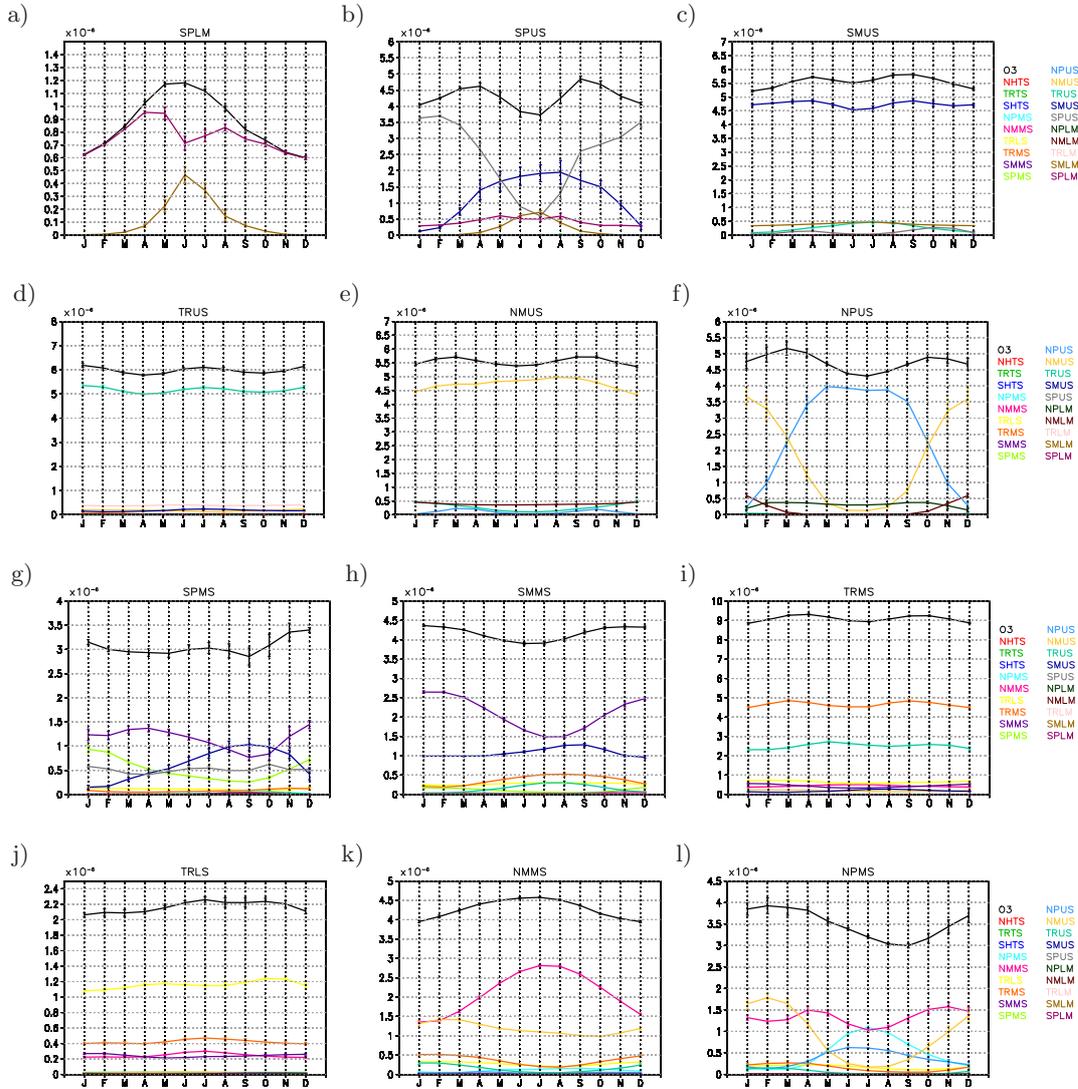
In der oberen Stratosphäre (NMUS und SMUS, Abb. 7.35e und 7.35c) weist der Jahresgang zwei Maxima auf. Diese entstehen auf der Nordhemisphäre durch die Überlagerung des lokal produzierten Ozons und des aus den Tropen und der Polarregion transportierten Ozons. Auf der Südhemisphäre sind auch im lokal produzierten Ozon zwei lokale Maxima im April und September zu erkennen.

Die untere Mesosphäre (nicht gezeigt) ist durch kurze Lebenszeiten von  $\text{O}_x$  und damit hauptsächlich von der lokalen Chemie gekennzeichnet. Dennoch ist im Winter ein Beitrag von ca. 5% aus den benachbarten Regionen zu finden, was auf die globale Zirkulation von Sommer- zu Winterpol hindeutet. Dass im Sommer der Beitrag gering ist, ist auf den starken Abbau durch kurzweilige Strahlung zurückzuführen.

#### **Polare Breiten:**

Die nordpolare mittlere Stratosphäre (NPMS, Abb. 7.35l) weist die höchsten Ozonmischungsverhältnisse im Februar auf, wenn der Anteil der lokal produzierten Ozonmoleküle am geringsten ist. Der größte Beitrag mit etwa 40 % stammt aus den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre und wurde somit über den oberen Ast der BDC transportiert. Auch in den Tropen der oberen Stratosphäre produziert Ozon ist im Winter und Frühjahr in der polaren unteren Stratosphäre zu finden, jedoch in deutlich geringeren Mischungsverhältnissen aufgrund der längeren Transportzeiten. Ein großer Anteil des polaren Ozons wurde in den mittleren Breiten in der unteren Stratosphäre produziert. Der Jahresgang des Mischungsverhältnisses dieser Ozonmoleküle zeigt zwei Maxima: im April und November. Ozon, das in der polaren oberen Stratosphäre produziert wur-

de, ist hauptsächlich im Sommer und Herbst in der unteren polaren Stratosphäre zu finden.



**Abbildung 7.35:** Höhen- und breitengewichtete Boxmittel ausgewählter Regionen in Volumenmischungsverhältnissen (ppmv). In schwarz ist jeweils das gesamte Ozonfeld in der Region dargestellt; die Anteile aus den verschiedenen Regionen sind farbig entsprechend der Kodierung in Abb. 4.1. Die Balken geben die Standardabweichung mit  $\pm 1\sigma$  an. Die genaue Definition der Regionen ist in Tabelle 4.2 zu finden. Die Bezeichnungen der Regionen setzt sich aus einem Akronym für den Breiten- und einem Akronym für den Höhenbereich zusammen.

NH/SH: Nord- (Süd-)Hemisphäre; NM/SM: nördliche (südliche) mittlere Breiten; NP/SP: nördliche (südliche) polare Breiten; Tr: Tropen.

TS: Troposphäre; MS: mittlere Stratosphäre; LS: untere Stratosphäre; US: obere Stratosphäre; LM: untere Mesosphäre.

Auf der Südhemisphäre ist das Bild durch den starken Ozonabbau im Frühjahr modifiziert (SPMS, Abb. 7.35g). Ein Frühjahrsmaximum im Ozonmischungsverhältnis analog zur Nordhemisphäre kann sich durch den Ozonabbau im September und Oktober nicht

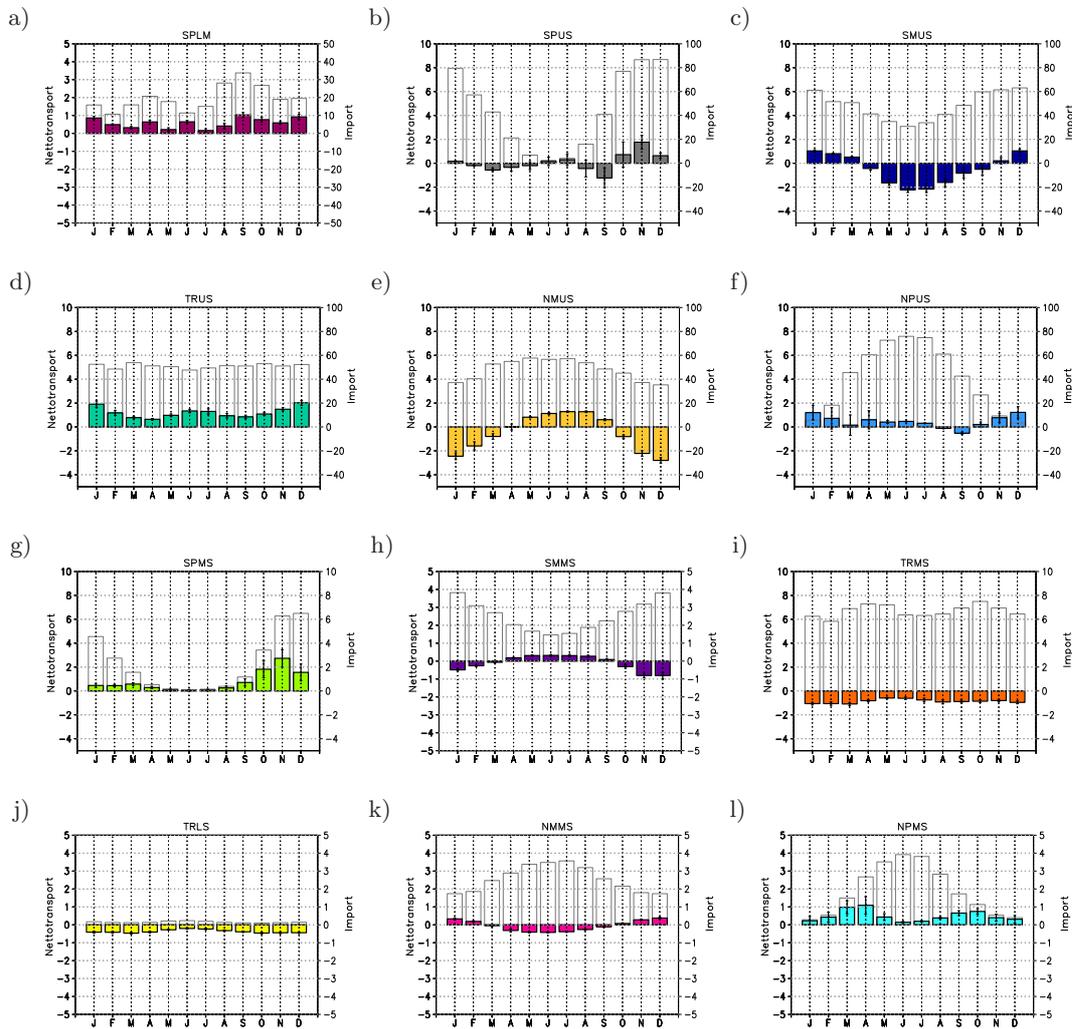
ausbilden. Der Jahresgang in den Anteilen des Ozons aus den verschiedenen Produktionsregionen weist ebenfalls Unterschiede zur NPMS Region auf. So tritt das Maximum im Ozon aus den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre einen Monat später auf als in der Nordpolarregion. Zudem ist das Frühjahrsmaximum in dem aus den mittleren Breiten der unteren Stratosphäre transportierten Ozon nicht ausgeprägt. Im Jahresgang von Ozon aus den mittleren und tropischen Breiten der oberen Stratosphäre ist eine geringere Amplitude als in der NPMS Region zu erkennen. Dies könnte mit der schwächeren BDC im Südwinter zusammenhängen und/oder durch den erhöhten Ozonabbau in dieser Region verursacht sein. Ein weiterer Unterschied zur Nordhemisphäre ist in dem Beitrag von Ozon aus der oberen polaren Stratosphäre zu finden: Im Winter ist deutlich mehr Ozon aus der darüberliegenden Region vorhanden, was auf ein stärkeres Absinken hindeutet.

Der Jahresgang von Ozon in der oberen Stratosphäre (NPUS und SPUS, Abb. 7.35f und 7.35b) ist, wie in den mittleren Breiten, durch zwei Maxima in den Übergangsjahreszeiten geprägt. Im Sommer herrscht hauptsächlich lokal produziertes Ozon vor. Im Winter hingegen wird das Mischungsverhältnis von solchen Ozonmolekülen bestimmt, die in den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre produziert und durch die Meridionalzirkulation in die hohen Breiten transportiert wurden. Zudem tragen Ozonmoleküle aus der unteren Mesosphäre zum gesamten Ozonfeld bei.

In der unteren Mesosphäre (SPLM und NPLM, Abb. 7.35a, NPLM nicht gezeigt) ist der Jahresgang von  $O_x$  in beiden Hemisphären einzig durch die lokal produzierten und die aus den mittleren Breiten im Winter transportierten Moleküle bestimmt.

Die Analyse der Ozonmischungsverhältnisse und die Aufspaltung in die Beiträge aus verschiedenen Produktionsregionen lassen zwar gewisse Schlüsse über den Ozontransport zu, jedoch wird die Interpretation vereinfacht, wenn der Ozontransport direkt berechnet wird. Dies wird mit der in Abschnitt 6.1 beschriebenen Methode durchgeführt. Durch die Verwendung der O3ORIG-Diagnostik kann der Nettotransport von Ozon in zwei Anteile aufgeteilt werden, die im Folgenden mit *Import* und *Export* bezeichnet werden. Der *Import* ist hierbei der Nettotransport aller O3ORIG-Tracer, die außerhalb der betrachteten Region produziert wurden. Mit *Export* ist der Nettotransport des lokal produzierten Ozons gemeint. Der Export der transportierten O3ORIG-Tracer aus einer Region hinaus kann nicht separat betrachtet werden und ist daher im (Netto-) Import enthalten.

In Abbildung 7.36 ist für die gleichen Regionen wie in Abbildung 7.35 der Nettoozontransport, d.h. Import minus Export, sowie der Import gezeigt. Insgesamt können drei Hauptgruppen unterschieden werden: Regionen mit Nettoexport, Regionen mit Nettoimport und Regionen mit einem mit der Jahreszeit wechselnden Vorzeichen des Nettotransports. Die Angabe des Transports in Änderung des Ozonmischungsverhältnis pro Monat bewirkt, dass auch in der oberen Stratosphäre und unteren Mesosphäre relativ hohe Werte auftreten. In diesen Höhenbereichen befindet sich jedoch nur noch ein Bruchteil der Masse, so dass der Ozonmassentransport in diesen Regionen deutlich geringer ist als in der unteren und mittleren Stratosphäre.



**Abbildung 7.36:** Höhen- und breitengewichtete Boxmittel ausgewählter Regionen für den Nettotransport und den Import in die jeweilige Region in  $10^{-6} \text{ mol mol}^{-1} \text{ Monat}^{-1}$ . Der Nettotransport ist farblich kodiert entsprechend Abb. 4.1 und an der linken Ordinate angetragen; die Skala des Imports (grau) ist an der rechten Ordinate zu finden.

### Nettoexport:

Eine ganzjährig negative Transportbilanz weisen die tropischen Regionen in der unteren und mittleren Stratosphäre auf. Von Mai bis Juni ist der Nettoexport am geringsten, was mit einem etwas stärkeren Import und einem leicht reduzierten Export zusammenhängt. Diese Resultate stimmen qualitativ gut mit der Abschätzung in Abbildung 7.33 überein. Die zusätzliche Berücksichtigung des horizontalen Transports zeigt in diesem Höhen- und Breitenbereich keinen erkennbaren Effekt.

### Nettoimport:

Positiv ist die Transportbilanz ganzjährig in den polaren Breiten in der mittleren Stratosphäre (Abb. 7.35l und 7.35g) und oberen Mesosphäre (Abb. 7.35a) sowie der tropischen oberen Stratosphäre (Abb. 7.35d). Dies sind genau solche Regionen, die sich auch durch eine ganzjährige negative Nettoproduktion auszeichnen (siehe Abb. 7.13). Der Jahresgang des Nettotransports in der tropischen oberen Stratosphäre ist konsistent mit

dem Jahresgang aus Abbildung 7.33, mit dem einzigen Unterschied, dass die höchsten Nettoimportwerte im Nordwinter auftreten. Dies wird durch die Berücksichtigung der horizontalen Advektion verursacht.

In der polaren mittleren Stratosphäre ist der Nettoimport in den Frühjahrs- und Herbstmonaten am stärksten. Das Maximum tritt jeweils im Frühling der Hemisphären auf, was mit der zunehmenden Ozonproduktion in den mittleren Breiten bei einer immer noch relativ starken BDC zusammenhängt.

#### **Nettoimport/Nettoexport:**

Die mittleren Breiten in der mittleren Stratosphäre weisen einen Nettoimport im Winter und einen Nettoexport im Sommer auf (Abb. 7.35h und 7.35k). Im Winter übertrifft der Import aus den Tropen und den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre den Export des lokal produzierten Ozons. Im Sommer nimmt zwar der Import insgesamt zu, aber gleichzeitig steigt auch die lokale Produktion und somit das exportierte Ozon an. Im Jahresmittel resultiert ein geringer Nettoexport.

In der oberen Stratosphäre ist der Jahresgang genau umgekehrt (Abb. 7.35e und 7.35c): Hier herrscht Nettoimport im Sommer und Nettoexport im Winter vor. Dies tritt ein, weil der Import im Winter deutlich geringer ist als im Sommer, obwohl der Transport aus den Tropen in die mittleren Breiten im Winter am stärksten ist. Den größeren Einfluss auf die Transportbilanz hat der Transport aus der unteren Mesosphäre. Dieser ist aufgrund der höheren Produktionsraten im Sommer am größten. Der Nettoexport im Winter kann auch im Zusammenhang mit dem stärkeren meridionalen Transport von den Tropen in die hohen Breiten im Vergleich zum Sommer gesehen werden: Die mittleren Breiten stellen dabei eine Art "Durchgangsregion" dar.

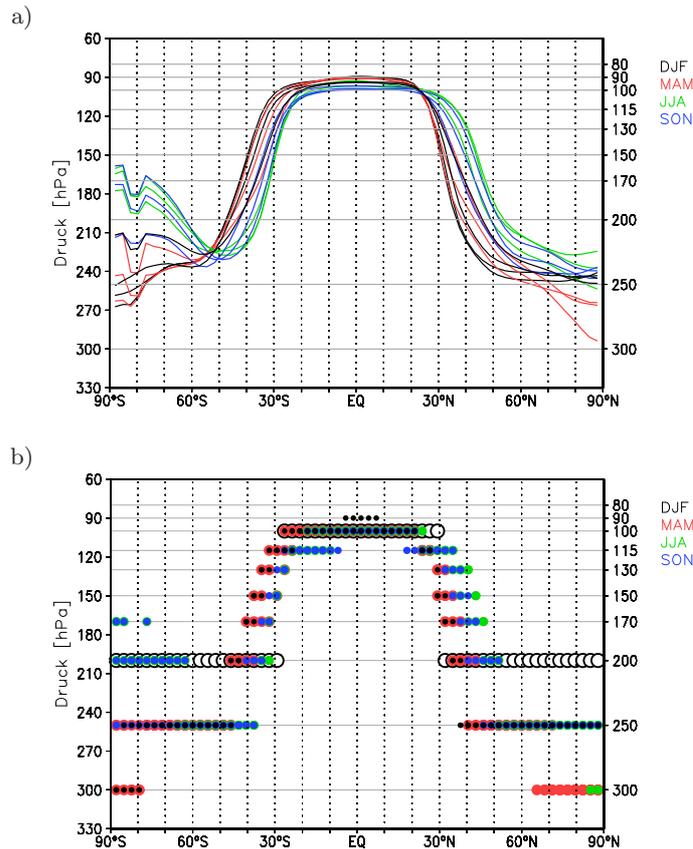
Nicht alle Regionen können durch diese drei Gruppen klassifiziert werden. Die Nordpolarregion in der oberen Stratosphäre (Abb. 7.35f) weist in allen Monaten bis auf den September eine positive (oder ausgeglichene) Transportbilanz auf. Diese ist im Winter am höchsten, was durch den Transport aus den mittleren Breiten aufgrund der BDC bedingt ist. Da der Eintrag im September jedoch noch relativ schwach ist, resultiert ein Nettoexport für diesen Monat.

Einen deutlich anderen Jahresgang zeigt hingegen die Südpolarregion in der oberen Stratosphäre (Abb. 7.35b). Im Winter ist kein signifikanter Nettoimport zu verzeichnen, allerdings zeichnet sich auch hier der September durch eine negative Transportbilanz aus. Im November und Dezember wird hingegen signifikant mehr in diese Region transportiert als aus sie hinaus. Die höheren positiven Werte im Frühjahr und Frühsommer im Vergleich zum Herbst und Frühwinter werden durch einen stärkeren Transport aus den mittleren Breiten in die Polarregion verursacht. In Abbildung 7.34 kann man erkennen, dass dieser Transport von dem aufsteigenden Ast der Brewer-Dobson Zirkulation hervorgerufen wird. Der negative Nettotransport im September hängt hier mit einem verstärkten Export zusammen, der möglicherweise mit dem starken Ozonverlust in der unteren Stratosphäre einhergeht.

#### **Vergleich mit dem CCM E39C-A**

Die Daten der E39C-A Simulationen aus Garny et al. (2011b) wurden von H. Garny zur Verfügung gestellt, um einen Vergleich zwischen einem hochreichenden Modell (EMAC) und einem "low-top" Modell (Obergrenze in der mittleren Stratosphäre) in Bezug auf den Transport von Ozon anzustellen. Im folgenden Abschnitt wird die REF2000 Simulation mit einer E39C-A Zeitscheibensimulation für das Jahr 2000 (TS2000) in der

Auflösung T30L39 verglichen. Die Simulation TS2000 wurde über 20 Jahre integriert. Die horizontale Ausdehnung der Regionen wurde, soweit mit der Auflösung vereinbar, in beiden Simulationen analog definiert (siehe Abschnitt 4.4). Die vertikale Erstreckung unterscheidet sich in mehreren Punkten: Zum einen ist in der TS2000 Simulation

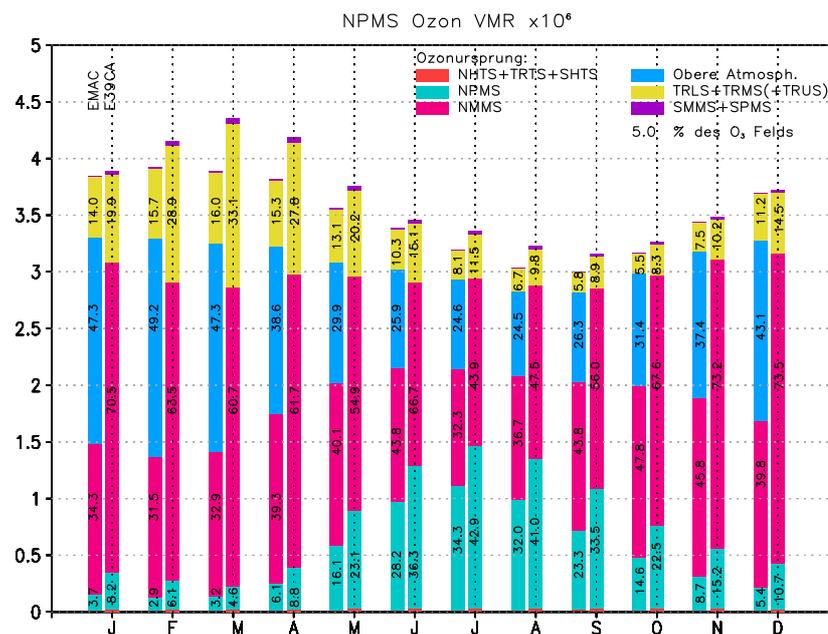


**Abbildung 7.37:** a) Jahresgang des zonal gemittelten Tropopausendrucks in hPa für die Randbedingungen des Jahres 2000 (REF2000 Simulation). Die Tropopause wurde nach der WMO Definition (siehe Abschnitt 2.1) bestimmt. Die Monate sind farblich entsprechend der Jahreszeit kodiert: Dezember, Januar und Februar = schwarz; März, April und Mai = rot, usw. Die grauen Linien mit Beschriftung an der rechten Ordinate geben die Modell-Drucklevel an. b) Wie a) aber diskrete Werte für den Tropopausendruck entsprechend der Modell-Drucklevel. Die schwarzen offenen Kreise geben die Boxgrenzen aus Garny et al. (2011b) an.

die Boxgrenze zwischen Troposphäre und unterer Stratosphäre konstant, während in EMAC eine zeitlich und geographisch variable Tropopause als Boxgrenze vorgeschrieben wird. Zum anderen ist die vertikale Auflösung in E39C-A besonders in der unteren Stratosphäre höher, so dass mehr Modellflächen von einer Box umfasst werden. Auch die Boxgrenze in 10 hPa in EMAC unterscheidet sich von der in E39C-A. Während in EMAC die Grenze genau in 10 hPa positioniert ist, ist in E39C-A nur das oberste auswertbare Level in 10 hPa, insgesamt reicht die Box jedoch bis 5 hPa. Somit werden Prozesse, die in EMAC bereits der oberen Stratosphäre zugeordnet werden, in E39C-A noch in den unteren Boxen berücksichtigt.

In EMAC wird für die O3ORIG-Diagnostik der mittlere Jahresgang des Tropopausendrucks als untere Begrenzung der Regionen in der mittleren Stratosphäre verwendet. In

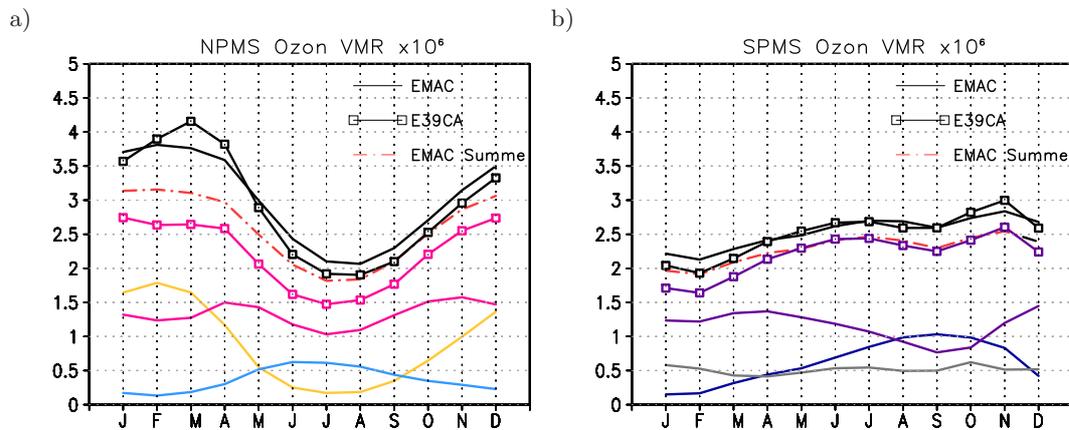
Abbildung 7.37a ist der mittlere zonal gemittelte Tropopausendruck für die REF2000 Simulation im Jahresverlauf dargestellt. In den Tropen ist die jahreszeitliche Schwankung mit etwa 10 hPa zwischen Minimum und Maximum des Tropopausendrucks relativ gering. In den Extratropen ist der Jahresgang insgesamt deutlich stärker ausgeprägt; die maximalen Amplituden des Jahresganges treten in den Subtropen und polaren Breiten auf und liegen im Bereich von 90 bis 100 hPa. Aufgrund der geringen vertikalen Auflösung der Tropopausenregion in der hier verwendeten Modellkonfiguration können jedoch nicht alle Tropopausenschwankungen in O3ORIG berücksichtigt werden. Die diskreten Werte der Tropopausenhöhen, die in O3ORIG verwendet werden, sind in Abbildung 7.37b dargestellt. Es wird ersichtlich, dass in bestimmten Breiten (z.B. 60°N) die Schwankung der Tropopause im ganzen Jahr im Bereich von zwei Modellleveln liegt, so dass in diesen Breiten für O3ORIG eine konstante Tropopausenhöhe angenommen wird. Dennoch zeigt der Vergleich mit den in Garny et al. (2011b) definierten Boxgrenzen von 100 hPa in den Tropen und 200 hPa in den Extratropen (schwarze offene Kreise), dass besonders in den Subtropen und den hohen Breiten deutliche Unterschiede in der Höhe der Boxgrenzen auftreten. Dies kann beim Vergleich von Mitteln über einzelne Regionen in der unteren Stratosphäre zu Abweichungen mit einem höheren troposphärischen Ozonanteil in E39C-A führen.



**Abbildung 7.38:** Vergleich des Jahresgangs im Ozonmischungsverhältnis [ppmv] für die nordpolare mittlere Stratosphäre in der REF2000 Simulation mit EMAC (jeweils linke Säulen) und der TS2000 Simulation mit E39C-A (jeweils rechte Säulen). Farblich kodiert sind die Anteile aus den verschiedenen Produktionsregionen, wobei die Regionen oberhalb von 10 hPa in EMAC in “obere Atmosphäre” zusammengefasst sind. Die tropische obere Stratosphäre wird allerdings zu dem Bereich “Tropen” gezählt. Die Zahlen in den Säulen geben den prozentualen Anteil der jeweiligen Ozonursprungsregion am gesamten Ozonfeld an.

In Abbildung 7.38 ist als Beispiel der Vergleich zwischen den Ozonmischungsverhältnissen und den Anteilen aus verschiedenen Produktionsregionen in den nördlichen polaren Breiten der mittleren Stratosphäre (NPMS) dargestellt. Zunächst fällt auf, dass das

Ozonmischungsverhältnis in EMAC gemittelt über die Region besonders im Frühjahr von Februar bis Mai niedriger ist. Außerdem ist in E39C-A der Anteil des lokal produzierten Ozons (türkis) ganzjährig höher. Auch das Ozon, das aus den mittleren Breiten der mittleren Stratosphäre (pink) in die Polarregion transportiert wird, weist in E39C-A deutlich höhere Mischungsverhältnisse auf und ist annähernd so hoch wie die Summe des Ozons aus den mittleren Breiten und der oberen Stratosphäre (blau) in EMAC. Der Anteil des Ozons, der in den Tropen produziert wurde, ist ebenfalls in der Simulation mit E39C-A höher.



**Abbildung 7.39:** Jahresgang im Mischungsverhältnis des transportierten Ozons in den nördlichen (a) und südlichen (b) polaren Breiten der mittleren Stratosphäre für EMAC (durchgezogen) und E39C-A (durchgezogen mit offenen Quadraten). Das transportierte Ozon (schwarz) ist das gesamte Ozonfeld minus das lokal produzierte Ozon. Die farbigen Kurven sind kodiert entsprechend Abb. 4.1 und repräsentieren das Mischungsverhältnis von Ozon aus den mittleren Breiten (pink: NMMS, lila: SMMS) sowie aus den polaren (hellblau: NPUS, grau: SPUS) und mittleren Breiten (ocker: NMUS, dunkelblau: SMUS) der oberen Stratosphäre. Gestrichelt ist für EMAC die Summe aus NMMS, NMUS und NPUS bzw. SMMS, SMUS und SPUS.

Die Differenz im Mischungsverhältnis im Frühjahr wird hauptsächlich durch die Verschiebung der Tropopause und damit der unteren Boxgrenze in EMAC verursacht. Dies ist deutlich in Abbildung 7.37b zu erkennen. Durch die niedrigere Tropopause gehen in das Boxmittel mehr Schichten mit geringem Ozonmischungsverhältnis ein. Auch der höhere Anteil des lokal produzierten Ozons ist durch die Verwendung der Tropopause als Grenze zu begründen. Da die Ozonproduktion in der unteren Stratosphäre mit der Höhe zunimmt, werden in EMAC mehr Schichten im Boxmittel berücksichtigt, auf denen die Produktion von Ozon gering ist.

Der Unterschied zwischen dem Ozon, das aus den mittleren Breiten in die Region transportiert wird, wird anhand Abbildung 7.39 genauer diskutiert. Hier ist das Mischungsverhältnis von den Ozonmolekülen dargestellt, die außerhalb der betrachteten Region produziert und daher in diese Box transportiert wurden. Der Jahresgang des transportierten Ozons stimmt in beiden Region in den Simulationen gut überein, abgesehen von dem Effekt der Tropausenverschiebung im Frühjahr. Im Jahresgang des Ozons aus den mittleren Breiten (pink bzw. lila) tritt jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen den Modellen auf: Während im Sommer relativ geringe Abweichungen gefun-

den werden, nehmen diese zum Winter hin zu. Dabei treten bis zu 1,5 ppmv höhere Werte in E39C-A auf.

Betrachtet man für den Vergleich allerdings die Summe von Ozon aus der mittleren und oberen Stratosphäre für EMAC (rot gestrichelt), dann wird deutlich, dass in der Südpolarregion die Anteile aus den mittleren Breiten in beiden Modellen sehr gut übereinstimmen (Abb. 7.39b). In den nördlichen polaren Breiten hingegen ist diese Summe in EMAC größer als das Ozonmischungsverhältnis aus NMMS in E39C-A. Der Grund hierfür ist der in den einleitenden Sätzen zu diesem Kapitel angesprochene Effekt des Transports durch die obere Stratosphäre: Auf dem Weg von den Tropen in die hohen Breiten wird in EMAC in der oberen Stratosphäre ein Teil der tropischen Ozonmoleküle aufgrund der kürzeren Lebenszeiten abgebaut und als Ozon der mittleren Breiten neu produziert. Dadurch ist die Summe von Ozon aus den mittleren Breiten der mittleren und oberen Stratosphäre in EMAC größer als der Beitrag aus den mittleren Breiten in E39C-A. In E39C-A ist konsistent mit dieser Erklärung der Anteil von tropischem Ozon deutlich höher (siehe Abb. 7.38). Für die Südpolarregion ist dieser Effekt nicht so entscheidend, da die BDC im Südwinter weniger stark ausgeprägt und ein geringerer Anteil über den oberen Ast bis in die polare untere Stratosphäre gelangt.

Eine letzte vergleichende Analyse stellt der über die Regionen und über ein Jahr integrierte Ozonmassenfluss dar. In Tabelle 7.4 sind für beide Modelle die Werte für die Randbedingungen des Jahres 2000 aufgelistet. Qualitativ wird eine gute Übereinstimmung festgestellt: Der Ozonmassenfluss über ein Jahr ist nur in den polaren Breiten positiv; der stärkste negative Ozonmassenfluss ist in den Tropen zu finden. Betrachtet man jedoch die Absolutwerte der Ozonmassenflüsse, ergeben sich deutliche Unterschiede. Der Ozonmassenfluss in den Tropen ist in EMAC etwa doppelt so stark und auch in den polaren Breiten übertrifft der Ozonmassenfluss in EMAC den Ozonmassenfluss in E39C-A um ein Vielfaches. In den nördlichen mittleren Breiten werden hingegen geringere Werte in EMAC berechnet.

Region	Ozonmassenfluss	
	EMAC	E39C-A
NPMS	+21,5	+5
NMMS	-11,6	-21
TRLS	-60,8	-27
TRMS	-56,7	-28
SMMS	-14,8	-14
SPMS	+32,0	+6
NPUS	+6,1	-
NMUS	-5,3	-
TRUS	+27,8	-
SMUS	-6,8	-
SPUS	+5,9	-

**Tabelle 7.4:** Nettoozonmassenfluss [ $10^{10}$ kg/Jahr] integriert über die Regionen in EMAC und die entsprechenden Regionen in E39C-A. Die Werte für E39C-A wurden der Abbildung 9 aus Garny et al. (2011b) entnommen.

Diese Ergebnisse deuten auf einen insgesamt stärkeren Massentransport in EMAC hin. Dabei sind die höheren negativen Werte in den Tropen konsistent mit höheren positiven Werten in den polaren Breiten. Der geringere Ozonmassenfluss in den nördlichen mittleren Breiten entspricht den vorangegangenen Ergebnissen, wonach in EMAC ein starker Transport über den oberen Ast der BDC existiert und somit der Transport in der mittleren Stratosphäre im Vergleich zu E39C-A schwächer ist.

Die Differenzen in den Absolutwerten können aber zum Teil auch von der unterschiedlichen Anzahl der Modellevel und den variablen Boxgrenzen und Boxvolumina in EMAC herrühren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Strukturen des Ozontransports in beiden Modellen gut übereinstimmen, sofern man berücksichtigt, dass in E39C-A der Ozontransport über den oberen Ast der Brewer-Dobson Zirkulation in dem Transport durch die mittlere Stratosphäre enthalten ist. Mit EMAC ist eine separate Untersuchung der Transportwege in der mittleren und oberen Stratosphäre möglich.

## 7.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Modellatmosphäre in Simulationen mit EMAC unter heutigen Bedingungen ausführlich untersucht und mit Beobachtungen verglichen. Die wichtigsten Ergebnisse sollen noch einmal kurz zusammenfasst werden.

Insgesamt ist in der REF2000 Simulation der Zustand der Atmosphäre um die Jahrtausendwende gut repräsentiert. Die fehlenden Einflüsse der natürlichen Variabilitäten wie Sonnenzyklus, QBO und ENSO führen vor allem in der Nordpolarregion im Winter zu Unterschieden in der simulierten potentiellen PSC-Fläche, da eine etwas zu hohe Frequenz von Stratosphärenerwärmungen einen im Mittel gestörten Polarwirbel verursachen. Abweichungen in der residualen Vertikalgeschwindigkeit in den Tropen zwischen den Simulationen und den ERA-Interim Reanalysen sind vor allem im Nordwinter in der REF1 Simulation reduziert. Außerdem weist das tropische Totalozon in der REF2000 Simulation eine zu geringe interannuale Variabilität auf.

Unterschiede zu den Beobachtungen, die sowohl in der transienten REF1 Simulation als auch in der REF2000 Zeitscheibensimulation auftreten, können nicht durch das Setup der Simulationen erklärt werden, sondern sind auf Defizite im Modell selbst zurückzuführen:

- Eine im globalen Jahresmittel gegenüber den ERA-Interim Reanalysen kältere Stratosphäre tritt in beiden Simulationen auf. Dabei liegt die global gemittelte Temperatur zwischen 100 und 1 hPa in der REF2000 Simulation 2,7 K und in der REF1 Simulation 1,7 K unter der Temperatur in den ERA-Interim Reanalysen. Diese Temperaturabweichung hat direkt Auswirkungen auf Ozon, da kältere Mitteltemperaturen mit einem höheren Ozonmischungsverhältnis einhergehen.
- Die größten Diskrepanzen im Totalozon zwischen den Simulationen und den Beobachtungen entstehen in den hohen und polaren Breiten. Dort wird ganzjährig eine positive Abweichungen zu den Beobachtungsdatensätzen von bis zu 50 DU im nordpolaren Frühjahr in der REF2000 Simulation gefunden.
- Das  $\text{Cl}_y$ -Mischungsverhältnis wird in der Südpolarregion unterschätzt. Gleichzeitig sind die Luftmassen im Polarwirbel durch zu hohe CFC-11-Werte gekenn-

zeichnet, was auf ein zu starkes Einmischen von Luft am Wirbelrand hindeutet.

- Die Reproduktion des antarktischen Ozonverlusts weist ebenfalls in beiden Simulationen Defizite auf. Dies kann aus unterschiedlichen Gründen verursacht werden: Erhöhte Ozonmischungsverhältnisse in der unteren Stratosphäre zu Beginn des Winters, ein zu spätes Einsetzen der  $\text{Cl}_2$ -Spaltung durch die Definition von Transportfamilien, eine verstärkte Bildung von Chlornitrat im Frühjahr oder Unterschiede in der tatsächlichen PSC-Bildung durch Abweichungen in der Temperatur, dem Wasserdampf- oder Salpetersäuremischungsverhältnis (hier nicht untersucht) sowie zu starkes Einmischen von ozonreicher Luft am Wirbelrand.
- Außerdem wurden Unterschiede im stratosphärischen Wasserdampf zwischen den Simulationen und den Beobachtungen gefunden. Der Jahresgang des Eintrags von Wasserdampf in die tropische Stratosphäre weist eine zu starke Amplitude auf, was im Zusammenhang mit der Tropopausentemperatur und der Vertikalbewegung steht. In der polaren unteren Stratosphäre ist im Jahresmittel zu viel (ca. 20 % in 200 hPa), zwischen 50 und 30 hPa hingegen zwischen 8 und 20 % zu wenig Wasserdampf vorhanden.
- Das Auftreten von Stratosphärenerwärmungen ist in beiden Simulationen im November zu stark und auch die Stromfunktion ist durch einen zu starken Massentransport im November in die Nordhemisphäre gekennzeichnet. Die residuale Vertikalbewegung in den Tropen ist in der unteren Stratosphäre stärker als in den ERA-Interim Reanalysen. Die größten Unterschiede treten dabei im Nordwinter auf. Diese Differenzen könnten durch eine unterschiedlich starke Wellenaktivität und -ausbreitung im Modell hervorgerufen werden.

Für die Analyse der vergangenen und zukünftigen Änderungen in den folgenden Kapiteln müssen diese konfigurations- und modellspezifischen Unterschiede bedacht werden. Die Analysen in diesem Kapitel haben jedoch auch gezeigt, dass die wichtigsten atmosphärischen Prozesse ausreichend gut wiedergegeben werden und das EMAC Modellsystem somit für die Studie von Änderungen in Ozon und Klima geeignet ist.



## Kapitel 8

# Veränderungen zwischen 1960 und 2100 in transienten Modellsimulationen

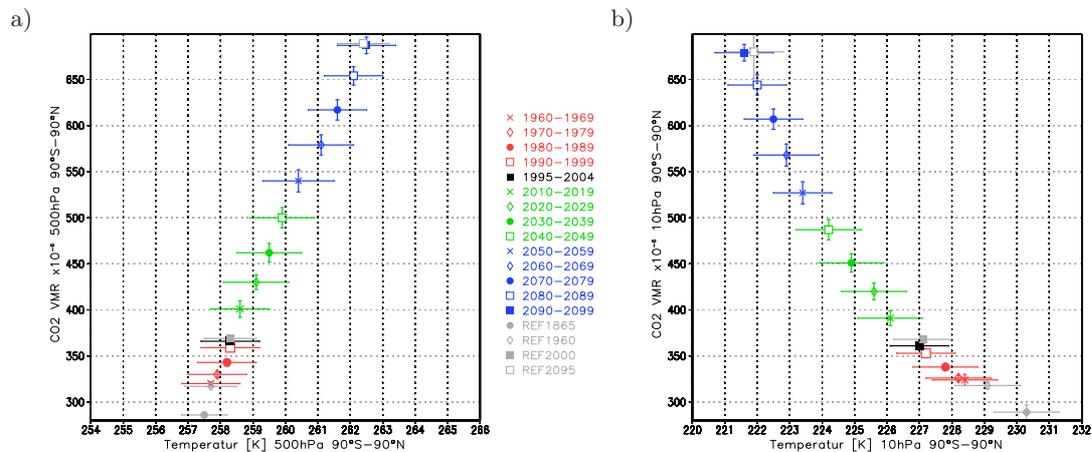
In diesem Kapitel werden anhand der transienten Modellsimulation SCN2d die Veränderungen in der Stratosphäre beschrieben, die für die rezente Vergangenheit (1960-2000) reproduziert und für die Zukunft (2000-2100) unter dem A1B-Szenario prognostiziert werden. Zusätzlich werden die Änderungen aufgezeigt, die auf die Zunahme der Treibhausgasemissionen zurückzuführen sind. Dazu wird die NCC Simulation herangezogen. Des Weiteren wird der Einfluss von sehr kurzlebigen bromhaltigen Substanzen auf stratosphärisches Ozon untersucht, indem die REF1 Simulation mit der REF1\_VSLS Simulation verglichen wird. Die Referenz-Zeitscheibensimulationen REF1865, REF1960, REF2000 und REF2095 werden in die Zeitreihen eingefügt, um diese in den Kontext der Langzeitänderungen zu stellen. In diesem Kapitel liegt der Schwerpunkt auf der Identifizierung der Veränderungen. Die Ursachen und Mechanismen werden dann in den Kapiteln 9 und 10 anhand der Zeitscheibensimulationen detailliert untersucht.

### 8.1 Temperatur

In zahlreichen Modellstudien mit GCMs und CCMs wurden die zukünftigen globalen Temperaturtrends in der Troposphäre und Stratosphäre untersucht (z.B. WMO, 2011; IPCC, 2007; CCMVal Report 2010; Eyring et al., 2007; Butchart et al., 2010). Alle Modelle zeigen für das IPCC A1B-Treibhausgasszenario im globalen Mittel eine Erwärmung der Troposphäre und eine Abkühlung der Stratosphäre bis 2100. Die Temperaturänderung in der Stratosphäre ist ein wichtiger Einflussfaktor für die zukünftige Ozonentwicklung, da einige wesentliche Reaktionsraten eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen (z.B. Jonsson et al., 2004; Douglass et al., 2012).

Trägt man die dekadisch gemittelte Temperatur von 1960 bis 2100 in der SCN2d Simulation gegen das Mischungsverhältnis von CO<sub>2</sub> auf (Abb. 8.1), dann ist in der Troposphäre ein annähernd linearer Temperaturanstieg zu erkennen. Bei einer CO<sub>2</sub>-Zunahme von 218 % steigt die Temperatur in 500 hPa um etwa 5 K an. In der Stratosphäre (50 hPa) ist eine umgekehrte Relation zwischen Treibhausgasen und Tem-

peratur sichtbar, wie in Abschnitt 2.2.2 für den stratosphärischen Treibhausgaseneffekt erläutert wurde. Hier resultiert in der unteren Stratosphäre eine Abkühlung von etwa 6,5 K bei einer 2,18-fachen  $\text{CO}_2$ -Menge. Allerdings wird deutlich, dass kein linearer Zusammenhang zwischen Temperaturänderung und  $\text{CO}_2$ -Zunahme mehr gegeben ist. Mit zunehmendem  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnis wird die Abkühlung pro  $\text{CO}_2$ -Änderung in der Stratosphäre geringer. Dies steht in Verbindung mit den veränderten Heizraten als Folge der Ozonänderung, die in der Vergangenheit einen negativen und in der Zukunft einen positiven Effekt auf die Temperaturänderung haben.



**Abbildung 8.1:** Zusammenhang zwischen der global und dekadisch gemittelten Änderung der  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisse [ppmv] und der Änderung der Temperatur [K] in der Troposphäre (500 hPa) (a) und der Stratosphäre (10 hPa) (b) für die SCN2d Simulation (farbig). Die Balken geben die Standardabweichung des dekadischen Mittels an. Zusätzlich sind die Jahresmittel der Referenz-Zeitscheibenexperimente für die Jahre 1865, 1960, 2000 und 2095 in grau dargestellt.

## 8.2 Chlor und Brom

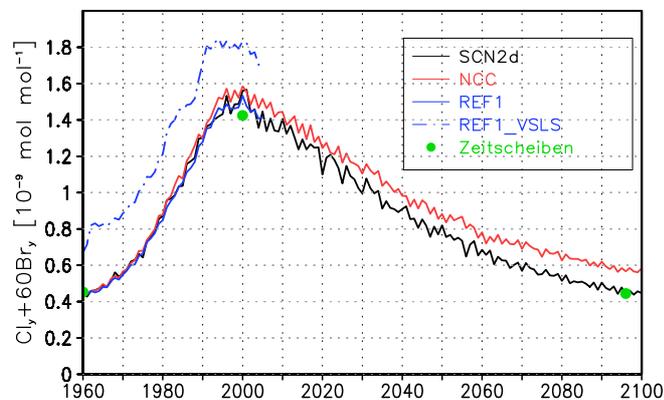
Das Mischungsverhältnis der halogenhaltigen Substanzen in der Stratosphäre ist ein wesentlicher Einflussfaktor für die Entwicklung der Ozonmischungsverhältnisse. Als Maß für die effektive Halogenbelastung wird hier die Summe des anorganischen Chlors und Broms verwendet, wobei das anorganische Brom mit einem Faktor gewichtet wird, der die höhere Effektivität von Brom im Ozonabbau berücksichtigt:  $\text{Cl}_y + \alpha \cdot \text{Br}_y$ . Diese Größe wird auch als *Effective Stratospheric Chlorine* oder kurz *ESC* bezeichnet (z.B. Kapitel 8 in WMO, 2007). Der Faktor  $\alpha$  ist abhängig von der Höhe und der Breite, da sich das Verhältnis zwischen dem Abbau durch den  $\text{BrO}_x$ -Zyklus und dem Abbau durch den  $\text{ClO}_x$ -Zyklus ändert. Für eine einfache Abschätzung von ESC wird diese Abhängigkeit jedoch vernachlässigt und ein globaler Wert von 60 für die untere Stratosphäre angenommen (Kapitel 8 in WMO, 2007).

Der zeitliche Verlauf der Halogenbelastung in 50 hPa ist in Abbildung 8.2 für die SCN2d und die NCC Simulation dargestellt. Es wird deutlich, dass die zeitliche Entwicklung den vorgeschriebenen Bodenrandbedingungen der Chlor- und Bromquellgase folgt (Abb. 5.2). Ab 1960 nimmt die Halogenmenge in der Stratosphäre in beiden Simulationen kontinuierlich zu, bis um die Jahrtausendwende das Maximum erreicht ist.

Zwischen 1960 und 1980 beträgt die Zunahme etwa 0,5 ppbv, zwischen 1980 und 2000 etwa 0,6 ppbv. 45 % der gesamten Halogenzunahme zwischen 1960 und 2000 erfolgten demnach vor 1980. Die prognostizierte Abnahme in der Zukunft ist deutlich langsamer als der Anstieg zwischen 1960 und 2000, so dass in der SCN2d Simulation die Werte von 1980 erst am Anfang der 2040er Jahren erreicht werden. In der NCC Simulation nimmt die stratosphärische Halogenmenge noch langsamer ab und das Niveau von 1980 wird ca. 10 Jahre später erreicht.

Die REF2000 Simulation liegt etwas unterhalb der Kurven von den SCN2d und NCC Simulationen. Dies liegt daran, dass als Bodenrandbedingungen die Werte des Jahres 2000 verwendet werden und kein Zeitversatz einkalkuliert wurde. Die Halogenbelastung in der Stratosphäre in der REF2000 Simulation entspricht also dem Jahr 2000+ $\Delta T$  in der SCN2d Simulation, wobei  $\Delta T$  die mittlere Zeit ist, die vergeht, bis sich Änderungen am Boden bis in die untere Stratosphäre durchgesetzt haben (etwa 2 Jahre).

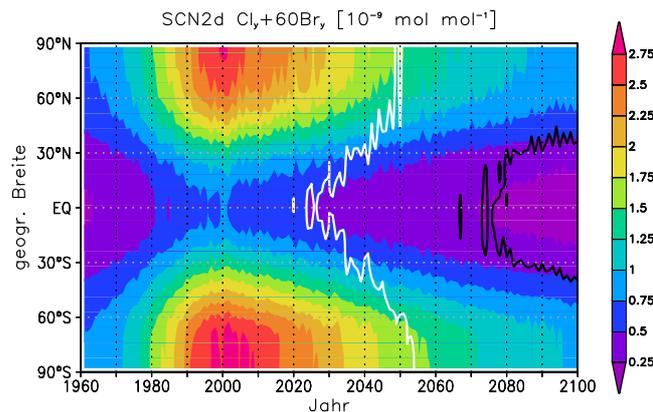
Die REF1 Simulation entspricht der Vergangenheitsperiode der SCN2d Simulation recht gut, was aufgrund der Randbedingungen auch zu erwarten ist. Berücksichtigt man jedoch den Eintrag von VSLs in der tropischen Stratosphäre, dann nimmt das äquivalente Chlor im globalen Mittel in der unteren Stratosphäre um mindestens 20 % zu. Hierbei ist jedoch noch nicht einkalkuliert, dass mit der Zunahme von Brom auch  $\alpha$  zunimmt (z.B. Sinnhuber et al., 2009). Wie stark sich  $\alpha$  durch die VSLs-Zunahme erhöht, kann hier jedoch nicht quantifiziert werden. In der oberen Stratosphäre sind die Auswirkungen der VSLs-Emissionen gering, da diese Substanzen bereits größtenteils in der unteren Stratosphäre abgebaut werden (siehe Abschnitt 2.2.5).



**Abbildung 8.2:** Entwicklung der global und jährlich gemittelten Halogenbelastung der Stratosphäre in 50 hPa für die Simulationen SCN2d, NCC, REF1 und REF1\_VSLs sowie die Zeitscheibenexperimente für die Jahre 1960, 2000 und 2095. Als Approximation der Halogenbelastung wird die Summe aus  $Cl_y$  und dem mit der Ozonzerstörungs-Effektivität  $\alpha$  gewichteten  $Br_y$  gebildet. Für  $\alpha$  wird der Wert 60 nach den Empfehlungen von WMO (2007) für die untere Stratosphäre verwendet.

Die Verteilung von ESC in der SCN2d Simulation in Abhängigkeit von der Breite ist in Abbildung 8.3 zu sehen. Die höchsten Mischungsverhältnisse treten in den polaren Breiten auf, wobei in 50 hPa in der Nordpolarregion geringere Maximalwerte zu verzeichnen sind als in der Südpolarregion. Die zeitliche Entwicklung weist ebenfalls eine Abhängigkeit von der geographischen Breite auf: In den Tropen wird das Halogenniveau von 1980 (weiße Kontur) früher erreicht als in den mittleren und hohen Breiten.

In der Stratosphäre nimmt  $Cl_y$  (Abb. 7.21c) und damit auch ESC mit der Höhe zu und erreicht die höchsten Werte oberhalb von 10 hPa zur Jahrtausendwende (nicht gezeigt). Die Rückkehr zu den Werten des Jahres 1980 erfolgt in der unteren Stratosphäre etwa eine Dekade früher als in der oberen. Hierfür ist das hohe stratosphärische Alter und die langen Transportzeitskalen in der oberen Stratosphäre verantwortlich, da die Entfernung von Chlor aus der Stratosphäre durch den Eintrag in die Troposphäre und das dortige Auswaschen erfolgt.



**Abbildung 8.3:** Entwicklung der Halogenbelastung (siehe Abb. 8.2) in Abhängigkeit von der geographischen Breite in 50 hPa. Die weiße Kontur gibt an, wann die Werte von 1980 wieder erreicht werden und die schwarze, wann das Mischungsverhältnis auf das Niveau von 1960 zurückgeht. Es wurde jedoch keine Glättung der Zeitreihe vor der Berechnung der mittleren Werte von 1960 und 1980 vorgenommen, da die Kurven nur als Anhaltspunkt dienen sollen.

Die simulierte Abnahme von stratosphärischem Chlor und Brom im 21. Jahrhundert ist von Modell zu Modell sehr unterschiedlich. Eyring et al. (2010a) fanden für Simulationen von 17 verschiedenen Klima-Chemie-Modellen (u.a. die hier verwendete SCN2d Simulation) mit identischen Vorgaben für die Bodenrandbedingungen der GHGs und ODSs zwischen 1960 und 2100, dass die Rückkehr im global gemittelten ESC in 50 hPa zu den Werten von 1980 im Mittel  $\pm 5$  Jahre um das Jahr 2047 erfolgt. Für die SCN2d Simulation mit EMAC bedeutet dies, dass sie sich eher im unteren Bereich der Multi-Modell-Variationsbreite befindet. Eine mögliche Ursache hierfür ist eine stärkere Änderung der BDC, worauf im Kapitel 10 noch detaillierter eingegangen wird. Welche Konsequenzen der schnellere Rückgang von Chlor und Brom für die Entwicklung von Ozon im Vergleich zu den anderen CCMs hat, wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

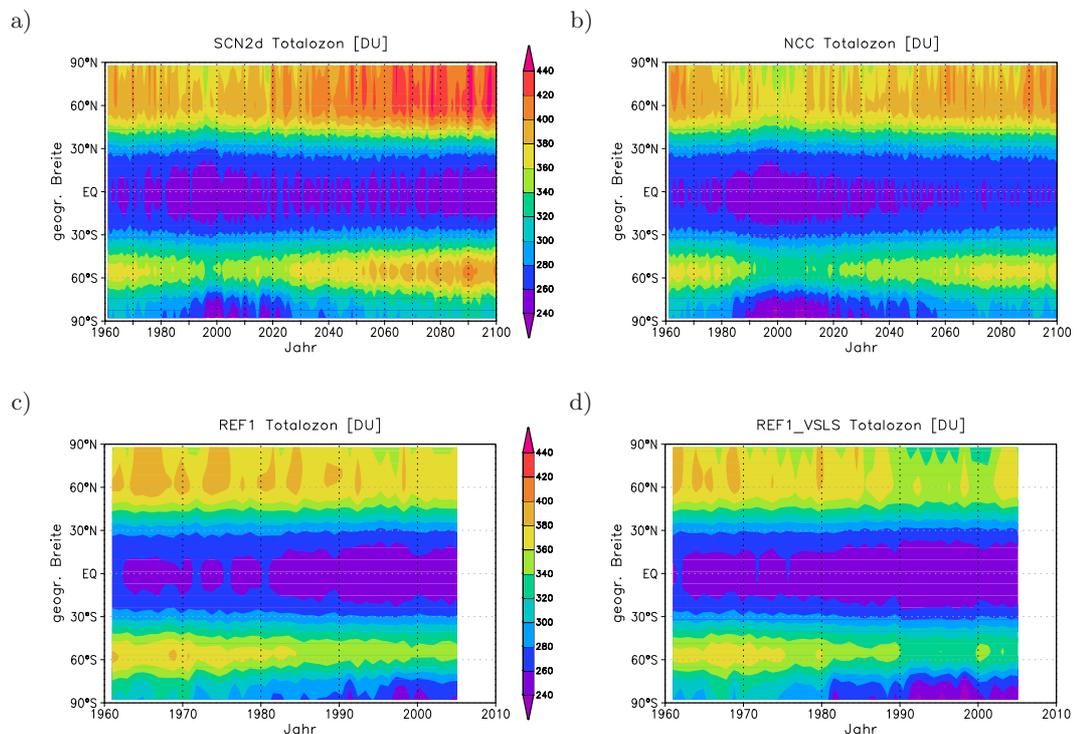
### 8.3 Totalozon

Die Verteilung und zeitliche Entwicklung des vertikal integrierten Ozons variiert stark mit der geographischen Breite (Abb. 8.4). In der Vergangenheit von 1960 bis etwa zum Jahr 2000 nimmt Totalozon global ab, wobei die stärksten Änderungen in der Südpolarregion auftreten. Während in den mittleren und hohen Breiten für die Zukunftsperiode in der SCN2d Simulation eine deutliche Zunahme prognostiziert wird, ist in den Tropen kein Anstieg der Ozonsäule festzustellen.

Der Vergleich der SCN2d und NCC Simulationen verdeutlicht den Einfluss der zu-

nehmenden Treibhausgasen und der ansteigenden Meeresoberflächentemperaturen auf die gesamte atmosphärische Ozonsäule. In der Vergangenheit wird im Fall der konstanten GHG-Mischungsverhältnisse (NCC) in den mittleren und hohen Breiten eine stärkere Abnahme simuliert, was mit einem kompensierenden Effekt eines verstärkten Ozontransports in der SCN2d Simulation aufgrund der intensivierten BDC (z.B. Weber et al., 2011) zusammenhängen könnte.

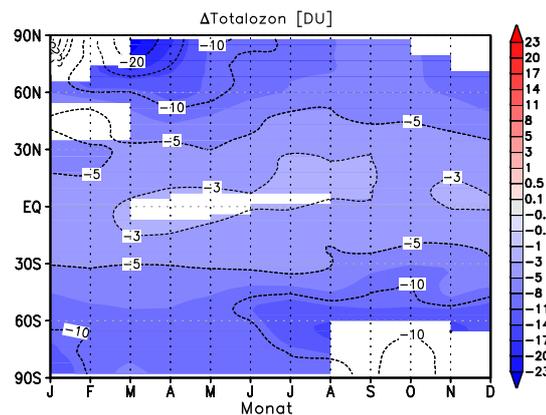
Das Totalozon in der Zukunftsperiode ist in der NCC Simulation nur durch den Rückgang der stratosphärischen Halogenverbindungen bestimmt. Die Zunahme in den mittleren und hohen Breiten ist deutlich langsamer als in der SCN2d Simulation, und in den Tropen wird im Gegensatz zur SCN2d Simulation eine Zunahme prognostiziert. Der Vergleich der Simulationen macht deutlich, dass in der zweiten Hälfte des 21. Jahrhunderts die Entwicklung des Totalozons wesentlich durch die Zunahme der Treibhausgase beeinflusst sein wird, was z. B. auch in der Studie von Oman et al. (2010a) gezeigt wird.



**Abbildung 8.4:** Zeitreihe des zonal gemittelten Jahresmittels von Totalozon [DU] für die SCN2d (a) und die NCC Simulation (b) von 1960 bis 2100 und die REF1 (c) und REF1\_VSLS Simulation (d) von 1960 bis 2005.

Die Abbildungen 8.4c und 8.4d zeigen die Ozonentwicklung zwischen 1960 und 2005 in der REF1 und REF1\_VSLS Simulation und verdeutlichen den Einfluss des erhöhten Bromgehalts. In allen Breiten ist die Ozonsäule in der REF1\_VSLS Simulation geringer als in der REF1 Simulation. Da die Simulationen nicht genudged, sondern frei-laufend gerechnet wurden, entwickeln sich die Simulationen aufgrund der natürlichen Variabilität unterschiedlich. Daher ist ein direkter Vergleich von einzelnen Jahren nicht sinnvoll. Gemittelt über den gesamten Zeitraum ergeben sich geringere Totalozonsäulen in der REF1\_VSLS Simulation von 3 DU in den Tropen und bis zu 20 DU in der Nordpolar-

region im Frühjahr (Abb. 8.5). In der Südpolarregion wird im Frühjahr kein signifikanter Einfluss festgestellt. Mögliche Gründe hierfür sind, dass das zusätzliche stratosphärische Brom durch die VSLs einen größeren Einfluss auf den schwachen Ozonabbau in der Nordhemisphäre hat als auf den ohnehin starken Ozonabbau in der Südhemisphäre. Außerdem wurde ein starker Einfluss der VSLs auf Totalozon in der Nordpolarregion im Zusammenhang mit den im Modell berücksichtigten Effekten der Vulkanausbrüche gefunden. Eine detaillierte Untersuchung dieser Effekte ist geplant.



**Abbildung 8.5:** Jahresgang der Änderung im Totalozon [DU] zwischen der REF1\_VSLs und der REF1 Simulation gemittelt über die gesamte Simulationsperiode (1960-2005). Signifikante Unterschiede auf dem 95%-Konfidenzintervall sind farbig.

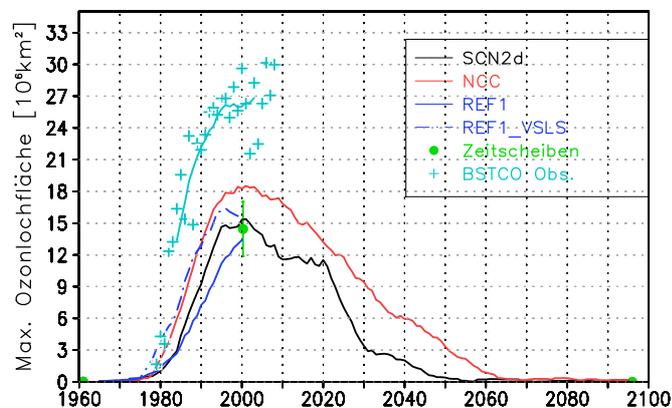
Zwischen 1990 und 2005 treten in der Südpolarregion deutliche Unterschiede zwischen der REF1\_VSLs und der REF1 Simulation auf (Abb. 8.4). Welchen Einfluss das zusätzliche Brom in der Stratosphäre auf die Ausbildung des Ozonlochs in der Modellsimulation hat, wird anhand der maximalen Ozonlochfläche integriert zwischen 30°S und 90°S in jedem Jahr veranschaulicht (Abb. 8.6). Es wird deutlich, dass die Ozonlochfläche im Vergleich zu den Beobachtungen in der REF1 Simulation erheblich unterschätzt wird. Die Berücksichtigung der VSLs bewirkt eine Zunahme der Ozonlochfläche bereits vor 1980. Nichtsdestotrotz ist die Fläche mit Totalozonsäulen unter 220 DU in der REF1\_VSLs Simulation zu gering.

Betrachtet man nun die Ozonlochfläche in der SCN2d Simulation, dann wird ersichtlich, dass diese im Vergleich zur REF1 Simulation höhere Werte aufweist. Der einzige Unterschied zwischen diesen Simulationen in der Vergangenheitsperiode besteht in den vorgeschriebenen SST-Feldern. Die Verwendung der modellierten SSTs in der SCN2d Simulation im Gegensatz zu beobachteten in der REF1 Simulation verbessert folglich die Simulation des antarktischen Ozonabbaus. Dies deutet auf eine verringerte troposphärische Wellenanregung aufgrund der modellierten SSTs hin, was einen stabileren Wirbel mit tieferen Temperaturen, verbesserten Bedingungen für die Bildung von PSCs und einen stärkeren katalytischen Ozonabbau im antarktischen Frühling verursachen kann.

Die Ozonlochfläche im Jahr 2000 ist in der NCC Simulation etwa 20 % größer als in der SCN2d Simulation, und der Zeitpunkt des Verschwindens des Ozonlochs tritt etwa 10 Jahre später ein. Der stärkere Ozonabbau in der NCC Simulation hängt ebenfalls mit einem stabileren Polarwirbel zusammen. Dies wird durch die Art und Weise verursacht,

wie die SSTs in der NCC Simulation vorgeschrieben werden. Durch die Wiederholung des gemittelten Jahresgangs auf dem Niveau der 1960er Jahre (siehe Abschnitt 5.2.3) fehlt in dieser Simulation die interannuale Variabilität der SSTs sowie der positive Trend (siehe Abb. 5.4). Da die SSTs die troposphärische Wellenanregung beeinflussen (z.B. Oberländer et al., 2013), ist die welleninduzierte Störung des Polarwirbels in der NCC Simulation gegenüber der SCN2d Simulation vor allem in den letzten Dekaden des 20. Jahrhunderts reduziert.

Die Defizite von EMAC bei der Reproduktion des antarktischen Ozonabbaus werden durch den Vergleich mit den BSTCO Daten deutlich. Der Anstieg der maximalen Ozonlochfläche Ende der 1970er Jahre ist in der SCN2d Simulation zu schwach, so dass im Maximum nur etwa 50 % der beobachteten Fläche erreicht werden.



**Abbildung 8.6:** Maximale Ozonlochfläche [ $10^6 \text{ km}^2$ ], die zwischen  $30^\circ \text{S}$  und  $90^\circ \text{S}$  an einem Tag im jeweiligen Jahr aufgetreten ist. Dargestellt ist das gleitende Mittel über 11 Jahre für die transienten Simulationen SCN2d, NCC, REF1 und REF1\_VSLS sowie für den BSTCO-Datensatz. Zusätzlich sind für BSTCO die absoluten Jahresmaxima eingetragen. Die Referenzzeitscheiben für die Jahre 1960, 2000 und 2095 sind durch grüne Punkte aufgetragen. Die Balken geben die Standardabweichung ( $\pm 1\sigma$ ) an. Für die Zeitscheibensimulationen REF1960 und REF2095 sind die Balken kleiner als der Punkt selbst und deshalb nicht sichtbar.

Für die zukünftige Entwicklung von Ozon ist von besonderem Interesse, wann die Ozonsäule wieder die Werte erreicht, die vor der verstärkten Emission von halogenierten Kohlenstoffen vorherrschte. Analog zu der Studie von Austin et al. (2010a) sind in Abbildung 8.7 für die SCN2d und NCC Simulationen die Zeitpunkte in der Zukunft dargestellt, in der die Ozonsäulen das Niveau des jeweiligen Referenzjahres (vor dem Jahr 2000) wieder erreichen. Diese Zeitpunkte werden *Return-Dates* genannt. Hierbei werden die Partialsäulen in der unteren Stratosphäre (200-20hPa), der oberen Stratosphäre (oberhalb von 20 hPa) und der gesamten Stratosphäre (oberhalb von 200 hPa) betrachtet.

Die stratosphärische Ozonsäule in der SCN2d Simulation ist gekennzeichnet durch eine frühe Rückkehr zu den Werten vor 1970 in den nördlichen hohen Breiten (2020-2025) und eine 20 Jahre spätere Rückkehr in den südlichen hohen Breiten. In den Tropen werden die Werte vor 1980 bis zum Ende der Simulation nicht erreicht. Die Ergebnisse für die Partialsäulen in der unteren und oberen Stratosphäre zeigen, dass Prozesse in der unteren Stratosphäre für die Ozonentwicklung in den Tropen verantwortlich sind. In der oberen Stratosphäre werden in den Tropen bereits zwischen 2025 und 2030 die

Werte von 1970 erreicht.

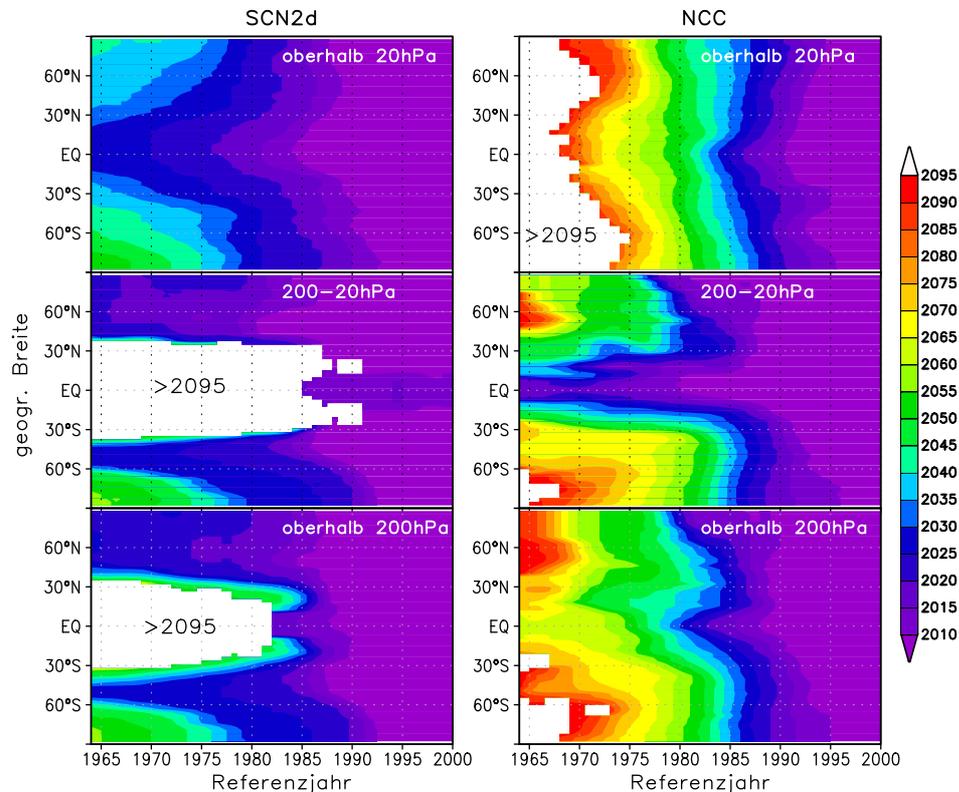
In der Studie von Austin et al. (2010a) wurden im Rahmen von CCMVal verschiedene CCMs in Bezug auf die Return-Dates untersucht (siehe Abb. 3.2). Im Vergleich zum Mittel aus allen teilnehmenden Modellen dieser Studie werden in der SCN2d Simulation mit EMAC in der tropischen oberen Stratosphäre die Werte vor 1970 ca. 10 Jahre früher erreicht. Eine Variationsbreite aller Modelle wird in dieser Studie nur für einzelne Breitenmittel und Jahreszeiten der Totalozonsäule angegeben, sodass eine Einordnung der SCN2d Ergebnisse nur relativ zum Multi-Modell-Mittel (MMM) erfolgen kann. In den hohen Breiten beträgt der Unterschied etwa 5 Jahre. Noch deutlichere Diskrepanzen treten in der unteren Stratosphäre auf: Im MMM erreicht die Ozonsäule in den Tropen keine Werte vor dem Jahr 2000, und auch die antarktische Ozonsäule kehrt bis 2100 nicht zu Werten vor 1970 zurück.

Betrachtet man die gesamte stratosphärische Ozonsäule (oberhalb von 200 hPa), dann ergeben sich Differenzen von 10 Jahren in der Nordpolarregion und bis zu 50 Jahren in der Südpolarregion. Diese können teilweise jedoch auch durch die Betrachtung von unterschiedlichen Höhenbereichen verursacht sein. Die Berechnung der Return-Dates für die atmosphärische Ozonsäule analog zu Austin et al. (2010a) kann aufgrund des Sprungs in der troposphärischen Ozonsäule (siehe Abschnitt 5.2) nicht durchgeführt werden.

Die früheren Rückkehr-Zeitpunkte in EMAC hängen in der Südpolarregion mit dem zu geringen Ozonabbau zusammen (siehe Abschnitt 7.3.1 und Abb. 8.6). Global spielt zudem der etwas schnellere Rückgang von ESC in der Stratosphäre eine Rolle. Außerdem könnte zur schnelleren Ozonerholung eine stärkere Änderung des Ozontransports im Vergleich zu anderen CCMs beitragen. Dies könnte mit der großen Bandbreite der zukünftigen Änderungen in der Residualzirkulation einhergehen, die Butchart et al. (2010) anhand des tropischen Massenflusses für verschiedene Modelle gezeigt haben.

Betrachtet man nun die Return-Dates, die sich für die NCC Simulation ergeben, dann erkennt man markante Unterschiede im Vergleich zur SCN2d Simulation. In der oberen Stratosphäre werden global die Werte vor 1968 nicht bis zum Ende des 21. Jahrhunderts erreicht. Hingegen sind in der unteren Stratosphäre die tropischen Ozonsäulen bis 2100 zu den Werten vor 1970 zurückgekehrt. Die Zunahme in der Südpolarregion ist in der unteren Stratosphäre ebenfalls langsamer als in der SCN2d Simulation, so dass die Werte vor 1965 nicht erreicht werden. Insgesamt zeigt sich für die stratosphärische Säule in einem unveränderten Klima, dass die Ozonsäulen in den Tropen bis zur Mitte des 21. Jahrhunderts wieder zu dem Niveau der 1960er Jahre zurückkehren und die Ozonsäulen in den hohen nördlichen Breiten in der letzten Dekade des 21. Jahrhunderts Werte vor 1970 erreichen. In der südpolaren Stratosphäre bleiben die Ozonsäulen bis zum Ende der Simulation geringer als in den 1960er Jahren.

Die Ergebnisse stimmen qualitativ gut mit der Studie von Waugh et al. (2009) überein. Der Effekt der Treibhausgaszunahme auf die Entwicklung von Ozon im 21. Jahrhundert wurde in dieser Studie mit dem Klima-Chemie-Modell GEOS CCM untersucht. In den Tropen wurde aufgrund der Treibhausgaszunahme keine Erholung der Totalozonwerte zum 1960er Niveau gefunden, während in den nördlichen mittleren Breiten die Ozonerholung durch die Treibhausgase deutlich früher eintritt als durch den Rückgang der ODSs allein zu erwarten ist. In der Südpolarregion wurde hingegen kein relevanter Einfluss der Treibhausgase auf die Ozonerholung festgestellt, sodass der Verlauf durch die Änderung der ODSs bestimmt wird.



**Abbildung 8.7:** Zeitpunkte nach dem Jahr 2000, an denen die Partialozonsäulen wieder die Werte der Referenzjahre erreicht haben. Die Berechnung für die Return-Dates erfolgt auf der Basis von geglätteten Kurven. Die Glättung wurde durch fünfmaliges Anwenden eines 1-2-1 Filters auf das 11-jährige gleitende Mittel der Kurve erreicht.

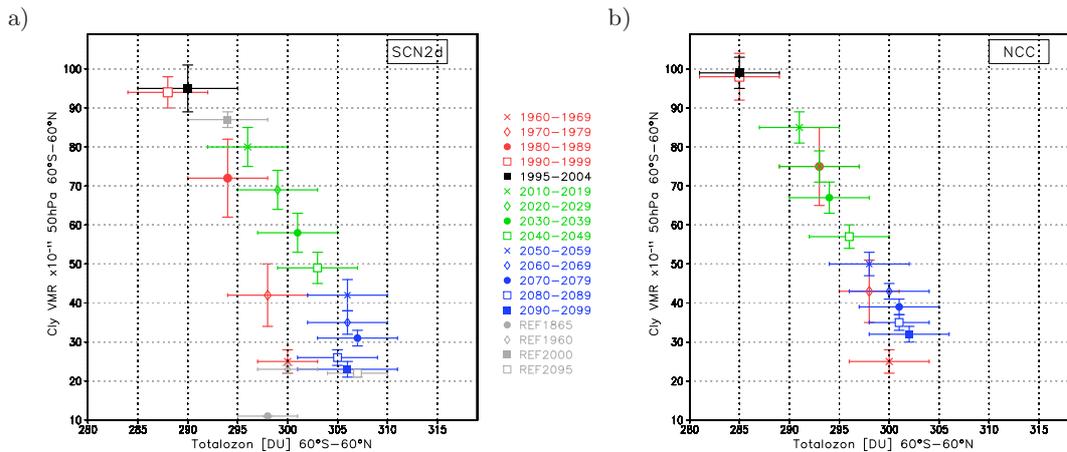
Die vergangene und zukünftige Entwicklung der Totalozonsäule wird von der Halogenbelastung und der ansteigenden Treibhausgaskonzentration bestimmt. Abbildung 8.8 fasst den Einfluss der stratosphärischen Chlormenge auf die Totalozonsäule für die verschiedenen Perioden in der Vergangenheit (rot) sowie die nahe (grün) und ferne Zukunft (blau) zusammen.

Von den 1960er Jahren bis zu den 1990er Jahren nimmt die Totalozonsäule im extrapolaren Jahresmittel um 12 DU bei einer  $Cl_y$ -Zunahme von 680 pptv (= 272 %) ab. Nach der Jahrtausendwende werden die  $Cl_y$ -Mischungsverhältnisse wieder kleiner und Totalozon nimmt zu. Die Totalozonänderung zwischen den 2000er und den 2090er Jahren ist mit 18 DU bei einer  $Cl_y$ -Änderung von -710 pptv größer als die Totalozonänderung in der Vergangenheit bei +680 pptv  $Cl_y$ -Änderung. Entsprechend den Bodenrandbedingungen der Chlor- und Bromquellgase geht die  $Cl_y$ -Abnahme in der Zukunftsperiode langsamer vonstatten als die Zunahme in der Vergangenheitsperiode. Mehr als 80 % der Totalozonzunahme im 21. Jahrhundert erfolgen in der SCN2d Simulation bereits in den ersten 5 Dekaden. Danach nimmt die Chlorbelastung der Stratosphäre zwar weiterhin ab, aber die Totalozonsäule nur geringfügig zu.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit dem zeitlichen Verlauf des Totalozons aufgetragen gegen das  $Cl_y$ -Mischungsverhältnis in der NCC Simulation, dann wird deutlich, dass die Verschiebung der Punkte zu hohen Ozonwerten nach dem Jahr 2000 auf den Einfluss des

Klimawandels im 21. Jahrhundert zurückzuführen ist. Die Ursachen und Mechanismen hierfür werden in Kapitel 10 anhand der Zeitscheibensimulationen detailliert untersucht. Wie in Abbildung 8.2 wird auch hier deutlich, dass das  $\text{Cl}_y$ -Mischungsverhältnis in der letzten Dekade des 21. Jahrhunderts etwa  $100 \text{ pptv}$  ( $= 10 \cdot 10^{-11}$ ) höher ist als in der letzten Periode der SCN2d Simulation und  $\text{Cl}_y$  somit bis 2100 nicht das Niveau der 1960er Jahre erreicht.

Diese Ergebnisse stimmen qualitativ gut mit den Multi-Modell-Analysen von Eyring et al. (2010a) überein. Anstelle der  $\text{Cl}_y$ -Mischungsverhältnisse wurde hier das Totalozon gegenüber ESC in 50 hPa aufgetragen, jedoch entspricht der Verlauf der Simulationen mit und ohne Treibhausgaszunahme den Kurven für die Simulationen mit EMAC. Am Ende des 21. Jahrhunderts nimmt im Multi-Modell-Mittel der Unterschied zu den Werten von 1960 allerdings zu, während in der hier gezeigten SCN2d Simulation die Totalozonwerte näher am Mittel für die 1960er Jahre liegen. Ab dem Zeitpunkt, an dem  $\text{Cl}_y$  wieder auf das Niveau der 1960er Jahre abgenommen hat (2080er Jahre), ist in EMAC keine Ozonzunahme mehr zu verzeichnen. Da dieser Zeitpunkt in dem MMM etwas später erreicht wird, kann die Ozonzunahme in den letzten Dekaden des 21. Jahrhunderts damit zusammenhängen.



**Abbildung 8.8:** Zusammenhang zwischen der Chlorbelastung der Stratosphäre und der Totalozonsäule für die dekadischen Mittel von 60°S-60°N für die SCN2d (a) und die NCC Simulation (b). Repräsentativ für die Chlorbelastung der Stratosphäre wird das Volumenmischungsverhältnis von  $\text{Cl}_y$  [10 pptv] in 50 hPa verwendet. Die Balken geben hier die Standardabweichung des dekadischen Mittels an. Zusätzlich sind die Jahresmittel der Referenz-Zeitscheibenexperimente für die Jahre 1865, 1960, 2000 und 2095 in grau dargestellt.

In diesem Kapitel wurde der zeitliche Verlauf von Temperatur, Halogenen und Totalozon für die transienten Simulationen zwischen 1960 und 2100 betrachtet. Die Temperatur in der Stratosphäre nimmt in der gesamten Periode ab, wobei die Änderung pro  $\text{CO}_2$ -Änderung in der zweiten Hälfte des 21. Jahrhunderts geringer wird. Zudem wurde ein beschleunigter Rückgang von stratosphärischem Chlor und Brom im Zusammenhang mit dem Klimawandel gefunden. Auch für die Return-Dates der Ozonpartikelsäulen wurde eine Modifikation durch den Klimawandel aufgezeigt. Die Ursachen und Mechanismen dieser Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln anhand der Zeitscheibensimulationen auf einer statistisch verbesserten Grundlage detailliert untersucht.

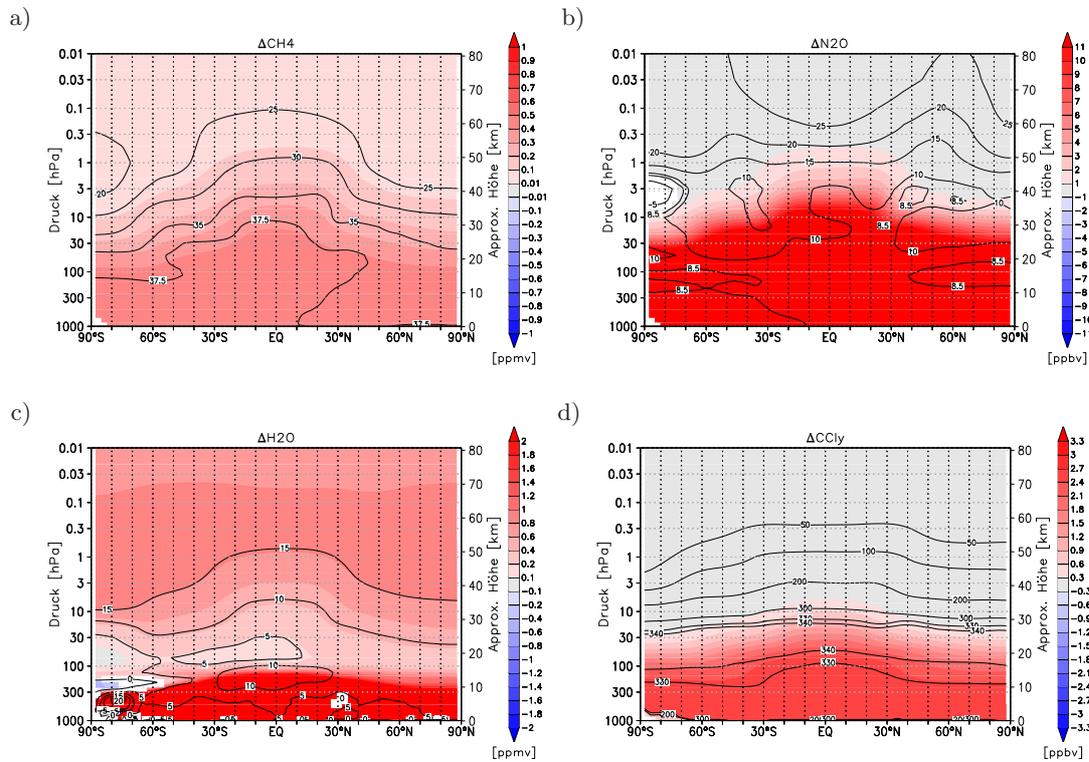
## Kapitel 9

# Ozon-Klima-Wechselwirkungen in der rezenten Vergangenheit

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Ozon- und Temperaturänderungen in transienten Simulationen zwischen 1960 und 2100 untersucht wurden, soll nun die Vergangenheitsperiode (1960 bis 2000) auf der Basis der Zeitscheibenexperimente REF1960, REF2000 und ODS1960 näher betrachtet werden. Diese Experimente ermöglichen die Aufspaltung der Anteile von Treibhausgas- und ODS-Änderungen und schaffen somit die Voraussetzung für eine detaillierte Analyse der Ursachen und beteiligten Prozesse auf einer verbesserten statistischen Grundlage. Die Änderungen zwischen 1865 und 1960 werden an ausgewählten Stellen ebenfalls als Zusatzinformation gezeigt. Hier ist jedoch keine Aufspaltung in die Anteile möglich, weshalb der Schwerpunkt auf der Auswertung der Periode zwischen 1960 und 2000 liegt.

In Kapitel 8 wurde bereits angedeutet, dass die Ozonänderung in der Vergangenheit hauptsächlich durch die veränderte Emission von halogenierten Kohlenstoffen und die damit verbundene erhöhte Halogenbelastung der Stratosphäre hervorgerufen wird. In der Periode von 1960 bis zum Maximum der stratosphärischen Halogenkonzentrationen um die Jahrtausendwende spielt daher der Einfluss von Ozon auf das Klima eine wichtige Rolle. Jedoch ist auch die Zunahme der Treibhausgaskonzentrationen in der Atmosphäre in dieser Periode stärker als die Zunahme, die von Beginn der Industrialisierung bis zu den 1960er Jahren beobachtet wurde: Während das troposphärische CO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis zwischen der REF1865 und der REF1960 Simulation um etwa 30 ppmv (= 3,2 ppmv/Dekade) anstieg, lag die Zunahme zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation bei 13 ppmv/Dekade (siehe Abb. 8.1).

Außer für CO<sub>2</sub> werden in der REF2000 Simulation auch für die Treibhausgase Methan und Lachgas erhöhte Emissionen vorgeschrieben. Welche Veränderungen gegenüber der REF1960 Simulation aus den modifizierten Randbedingungen für das CH<sub>4</sub>- und N<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnis in den verschiedenen Atmosphärenbereichen resultieren, ist in Abhängigkeit von der Breite für das Jahresmittel in Abbildung 9.1a und 9.1b gezeigt. In der Troposphäre nimmt Methan zwischen 35 und 39 % zu, in der Stratosphäre wird der prozentuale Anstieg mit zunehmender Höhe geringer. Die troposphärischen Mischungsverhältnisse von Lachgas nehmen um 8,5-9 % zu; die relativen N<sub>2</sub>O-Änderungen betragen in der Stratosphäre etwa 10 %, und sind maximal in der unteren Mesosphäre.



**Abbildung 9.1:** Änderungen im zonal gemittelten Jahresmittel der Mischungsverhältnisse von Methan (a), Lachgas (b), Wasserdampf (c) und organischem Chlor (d) zwischen 1960 und 2000. Signifikante Änderungen auf dem 95%-Konfidenzlevel sind farbig. Die schwarzen Konturen geben die Änderungen in % an.

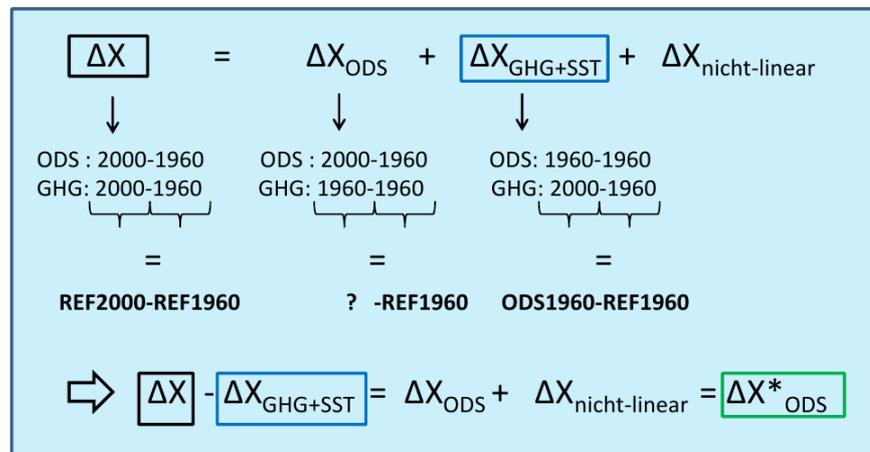
Als Folge der ansteigenden Emissionen von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  verändert sich auch der (interaktiv berechnete) Wasserdampfgehalt in der Stratosphäre (Abb. 9.1c). In der unteren Stratosphäre nimmt das  $\text{H}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnis in den Tropen bis zu 5 % und in den nördlichen Breiten um 5-10 % zu. In der südpolaren untersten Stratosphäre/oberen Troposphäre tritt in einem kleinen Bereich sogar eine signifikante Abnahme im Jahresmittel auf. Dies steht möglicherweise im Zusammenhang mit einer verstärkten Dehydratation während der Polarnacht (siehe Abschnitt 2.2.9) und dem Absinken dieser trockenen Luftmassen bis zum Sommer in Höhen von 200 bis 300 hPa. Die starken positiven Änderungen von bis zu 20 % in den darunter liegenden Atmosphärenschichten können dann als Folge des Ausfallens von PSC-Partikeln erklärt werden. Global nimmt der Wasserdampfgehalt in der Stratosphäre mit der Höhe stärker zu, so dass die größten Änderungen in der unteren Mesosphäre erreicht werden. Dies deutet auf eine verstärkte Bildung aus Methan hin.

Das Mischungsverhältnis der Chlorquellgase wird durch die ansteigenden Emissionen von FCKs und FCKWs in der gesamten Stratosphäre erhöht (siehe Abb. 9.1d). Die stärkste Zunahme von 340 % tritt in der unteren Stratosphäre auf.

In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, wie sich das Klima und die stratosphärische Ozonchemie mit der Zunahme der ODSs zwischen 1960 und 2000 verändert hat und ob der Anstieg der Treibhausgaskonzentrationen einen Einfluss auf die Ozonentwicklung in dieser Periode hat.

## 9.1 Ozon- und Temperaturänderungen zwischen 1960 und 2000

Um den Einfluss der ansteigenden Konzentrationen von Ozon zerstörenden Substanzen und von Treibhausgasen auf Ozon und die Temperatur zu separieren, werden die Zeitscheibensimulationen REF1960, REF2000 sowie die Sensitivitätsstudie ODS1960 (Setup siehe Abschnitt 5.3.2) herangezogen. In Tabelle 9.1 und Schema 9.2 ist zusammengefasst, wie die Trennung dieser externen Antriebe vorgenommen wird. Hierbei muss beachtet werden, dass die Änderungen, die auf die ansteigenden Treibhausgase zurückgeführt werden, auch die Änderungen beinhalten, die durch veränderte Emissionen der troposphärischen Ozonvorläufersubstanzen verursacht werden. Zudem wird die Separierung der Anteile unter der Annahme durchgeführt, dass ein linearer Zusammenhang gegeben ist. Dies trifft jedoch nicht auf alle Prozesse zu. Nicht-lineare Wechselwirkungen zwischen dem Klimawandel und der Ozonchemie, die in Kapitel 3 angesprochen wurden, können durch diesen Ansatz nicht identifiziert werden. Konkret bedeutet dies: Da der Einfluss der ODSs aus der Differenz des gesamten Effekts und des GHG+SST-Effekts berechnet wird, werden nicht-lineare Wechselwirkungen zwischen dem Klimawandel und der Ozonzerstörung dem Einfluss der ODSs zugeschrieben. Dies wird im Schema 9.2 verdeutlicht. Im Folgenden wird als ODS-Effekt die Summe aus linearen und nicht-linearen Änderungen bezeichnet.



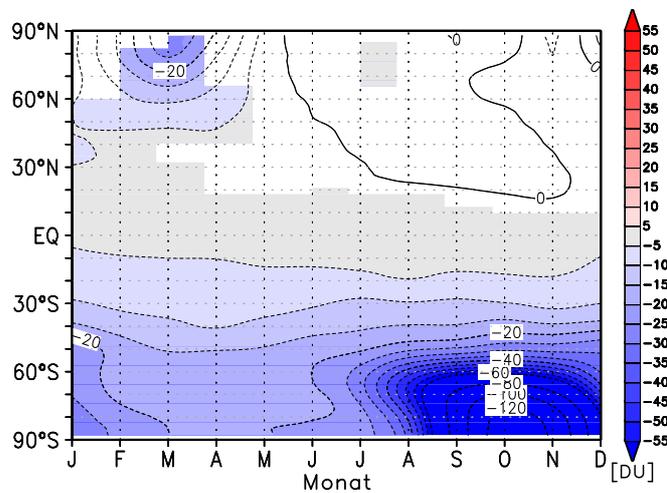
**Abbildung 9.2:** Schema zur Aufspaltung von Änderungen in der Größe X mithilfe der Simulationen REF2000, REF1960 und ODS1960 in die Anteile von ODSs und Treibhausgasen. GHG: 2000-1960 bedeutet, dass sich der GHG-Effekt aus den Änderungen zwischen dem Jahr 2000 und dem Jahr 1960 ergibt. Die Randbedingungen von GHG und ODS für das Jahr 2000 sind in der REF2000 Simulation enthalten.

Die zeitliche Entwicklung des Totalozons in den transienten Simulationen (Kapitel 8) ist durch eine kontinuierliche Abnahme von 1960 bis 2000 im Jahresmittel gekennzeichnet. Wie stark dieser Rückgang in den verschiedenen Breitenbereichen und Jahreszeiten ist, wird nun mithilfe der Referenzsimulationen für die Jahre 1960 und 2000 untersucht (Abb. 9.3). Die größten Änderungen des Totalozons von bis zu 120 DU treten im Oktober in der Südpolarregion auf. Dies spiegelt die Entstehung des Ozonlochs in den letzten Dekaden des 20. Jahrhunderts wider. Während in der REF2000 Simulation eine

Externer Antrieb	Berechnung
gesamt	REF2000 - REF1960
GHG+SST	ODS1960 - REF1960
ODS	REF2000 - ODS1960

**Tabelle 9.1:** Trennung der Einflüsse von Änderungen in der Konzentration Ozon zerstörender Substanzen (ODS) und von Änderungen in der Konzentration von Treibhausgasen (GHG+SST) durch den Vergleich der Simulationen REF2000, REF1960 und ODS1960.

Ozonlochfläche von bis zu 14 Millionen km<sup>2</sup> entsteht (Abb. 8.6), sind die Ozonsäulen in der REF1960 Simulation im Mittel nie niedriger als 220 DU und die Fläche somit null. Im Frühling tritt auch in der Nordpolarregion eine signifikante Reduktion des Totalozons auf, wobei die Änderungen (bis zu 25 DU) im Vergleich zu den südlichen Breiten jedoch gering sind. Im Sommer sind keine signifikanten Änderungen zu verzeichnen, wohingegen auf der Südhemisphäre in allen Monaten eine Abnahme von 20-25 DU festgestellt werden kann. Am Äquator und in den südlichen Tropen ist in der REF2000 Simulation die Totalozonsäule ganzjährig um etwa 5-10 DU kleiner als in der REF1960 Simulation.



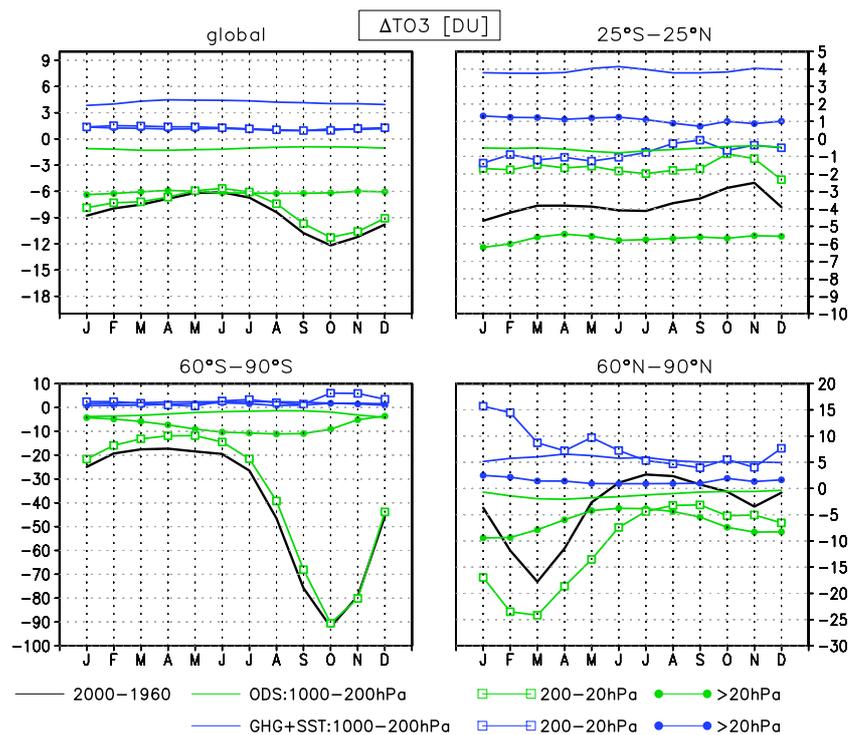
**Abbildung 9.3:** Jahresgang der Totalozonänderungen zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation in Abhängigkeit von der Breite. Signifikante Änderungen auf dem 95%-Konfidenzlevel sind farbig.

Die Ursachen für diese Änderungen werden analysiert, indem die Einflüsse der ansteigenden ODSs und GHGs getrennt werden und außerdem die Totalozonsäule in die Partialsäulen (siehe Abschnitt 7.3.1) für die Troposphäre sowie die untere und obere Stratosphäre zerlegt wird (Abb. 9.4). Der ODS- und GHG+SST-Effekt wird gemäß Tabelle 9.1 berechnet.

Wie erwartet wird im globalen Mittel und in der Südpolarregion die Abnahme des Totalozons größtenteils durch die ODS bedingte Ozonzerstörung in der unteren Stratosphäre verursacht. In der oberen Stratosphärensäule ist der ODS-Effekt ebenfalls nega-

tiv, mit Werten um 6 DU in allen Breitenbereichen. Die Frage ist nun, welche Rolle die zunehmenden Treibhausgase spielen. Im globalen Mittel werden in allen Partialsäulen positive Ozonänderungen durch den GHG+SST-Effekt verursacht, sodass die ODS bedingte Ozonabnahme teilweise kompensiert wird. Während der GHG+SST-Effekt in der Südpolarregion eher untergeordnet ist, wird in der Nordpolarregion ein deutlicher Einfluss auf die Totalozonänderungen festgestellt. Im Winter und Frühjahr tritt in der unteren Stratosphäre eine Zunahme von 10-15 DU auf, die den Effekt der ODS bedingten Ozonerstörung abschwächt. Im Sommer gleicht die Ozonzunahme durch die Treibhausgase den ODS-Effekt sogar aus. Dies erklärt die nicht signifikanten und sogar leicht positiven Totalozonänderungen, die in Abbildung 9.3 gefunden wurden.

Die Aufspaltung zeigt außerdem, dass durch den GHG+SST-Effekt in den Extratropen in allen Partialsäulen eine Ozonzunahme verursacht wird. In den Tropen ist die Änderung der Partialsäule in der unteren Stratosphäre hingegen negativ. Dies kann mit der treibhausgasbedingten Erwärmung der Troposphäre zusammenhängen, wodurch sich das 200 hPa-Niveau nach oben verschiebt und die Säule zwischen 200 und 20 hPa schrumpft. Oder möglicherweise auch ein Anzeichen von verstärktem Aufsteigen sein.

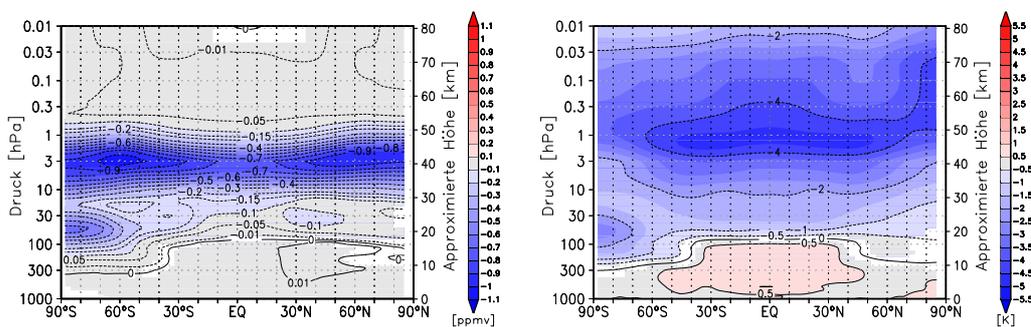


**Abbildung 9.4:** Jahresgang der Totalozonänderungen (schwarz) zwischen 1960 und 2000 für verschiedene Breitenmittel und die Änderungen, die durch ODSs (grün) und durch GHG+SST (blau) verursacht werden. Hierbei gilt: Ozonänderung durch ODS = REF2000 - ODS1960 und Ozonänderung durch GHG+SST = ODS1960 - REF1960. Zusätzlich sind die Änderungen für die Partialozonsäulen in der Troposphäre (Linie) sowie der unteren (Linie mit offenen Quadraten) und oberen Stratosphäre (Linie mit gefüllten Kreisen) gezeigt.

Insgesamt bestätigt Abbildung 9.4, dass die Entwicklung zwischen 1960 und 2000 hauptsächlich durch die ODS bedingte Ozonerstörung in der unteren Stratosphäre bestimmt ist. Dennoch modifiziert der Klimawandel die Stärke des Ozonverlustes in

den verschiedenen Breitenbereichen teils erheblich. Ein Ziel dieses Kapitels ist nun, die hierfür verantwortlichen Prozesse zu identifizieren. Zu diesem Zweck ist es hilfreich, die Änderungen von Ozon und der Temperatur höhenaufgelöst zu untersuchen.

Für einen Überblick über die Unterschiede zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation in Abhängigkeit von Höhe und geographischer Breite sind in Abbildung 9.5 die Langzeit-Änderungen des Ozonmischungsverhältnisses und der Temperatur dargestellt. Die größten Änderungen des Ozonmischungsverhältnisses treten in der oberen

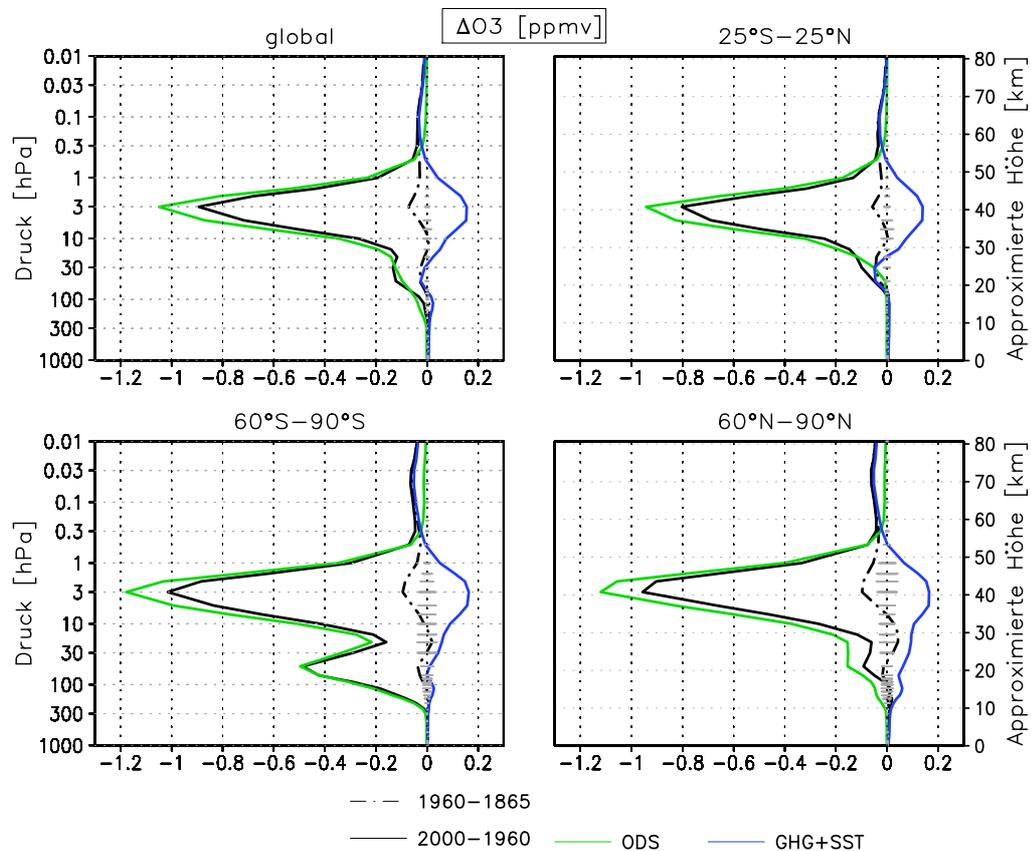


**Abbildung 9.5:** Zonal und zeitlich (Jahr) gemittelte Änderungen im Mischungsverhältnis (ppmv) von Ozon zwischen 1960 und 2000 (links) und in der Temperatur [K] (rechts). Signifikante Änderungen auf dem 95%-Konfidenzlevel sind farbig.

Stratosphäre in den hohen Breiten auf. In der antarktischen unteren Stratosphäre ist der Ozonverlust in 50 hPa maximal. Die Temperatur sinkt global in der gesamten Stratosphäre mit Maximalwerten von -4,5 K zwischen 1960 und 2000 (= -1,1 K/Dekade) in der Stratopausenregion und in der unteren nordpolaren Mesosphäre (Abb. 9.5, rechts). Die Änderungen, die zu dieser Ozon- und Temperaturentwicklung führen, werden auch hier wieder als ODS oder GHG+SST induziert klassifiziert und sind in Abbildung 9.6 dargestellt.

Der starke Abbau in der oberen Stratosphäre ist in allen Breitenbereichen auf den Anstieg der ODS zurückzuführen (Abb. 9.6). Die ODS bedingte Ozonänderung ist hierbei das Resultat aus der Ozonabnahme durch den erhöhten Abbau und einer simultan auftretenden Ozonzunahme, die durch die Abkühlung als Folge der reduzierten Ozonheizraten entsteht.

Der Abbau durch die ODS wird in der oberen Stratosphäre um bis zu 15% durch die Auswirkungen der Treibhausgase reduziert. In der unteren Stratosphäre ist der Effekt der ansteigenden GHGs auf Ozon zwar absolut geringer, aber der Anteil an den Ozonänderungen ist größer. In den Tropen wird in dem Höhenbereich zwischen 50 und 30 hPa sogar eine Ozonabnahme durch die Treibhausgase festgestellt. Dies deutet daraufhin, dass die Ozonabnahme, die in der tropischen Partialsäule der unteren Stratosphäre für den GHG+SST-Effekt festgestellt wurde, nicht nur durch die Veränderung der Säulengröße hervorgerufen wird. Außerdem wird gezeigt, dass der GHG+SST-Effekt auch in der unteren nordpolaren Stratosphäre einen signifikanten Einfluss auf Ozon im Jahresmittel hat und der ODS-Effekt dadurch teilweise kompensiert wird.



**Abbildung 9.6:** Jährlich gemittelte Ozonänderungen [ppmv] zwischen 1865 und 1960 (grau), zwischen 1960 und 2000 (schwarz) sowie die Anteile durch Ozon zerstörende Substanzen (ODS, grün) und Treibhausgase (GHG+SST, blau) für das globale Mittel, für die Tropen und die nördliche und südliche Polarregion. Änderungen, die größer als der grau gestreifte Bereiche sind, sind auf dem 95 % Konfidenzniveau statistisch signifikant.

Die Ozonzerstörung in der antarktischen unteren Stratosphäre ist hingegen kaum von Prozessen im Zusammenhang mit ansteigenden GHGs beeinflusst. Im Frühjahrsmittel (SON) beträgt die Ozonabnahme in 50 hPa 1 ppmv und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die Änderungen in der oberen Stratosphäre (nicht gezeigt). In der Nordpolarregion ist im Frühjahr (MAM) gegenüber dem Jahresmittel nur eine leicht verstärkte Ozonabnahme auf -0,2 ppmv durch die ODS-Zunahme festzustellen. Die Ozonänderungen im Jahresmittel sind also vor allem in der Südpolarregion durch die Änderungen im Frühjahr geprägt.

Interessant ist die Ozonänderung, die sich aus der Differenz der REF1960 und der REF1865 Simulationen ergibt. Bereits in dieser Periode ist eine kleine, aber signifikante Abnahme des Ozons in der oberen Stratosphäre und der unteren antarktischen Stratosphäre zu verzeichnen. Ebenso finden sich die negativen Änderungen in der tropischen unteren Stratosphäre wieder. Während in den Zeitscheibensimulationen die Mischungsverhältnisse von  $CO_2$  in der Troposphäre zwischen 1960 und 2000 (+16 %) und zwischen 1865 und 1960 (+11 %) (siehe Tab. 5.5) etwa gleich verändert sind, ist der Anstieg in  $Cl_y$  nach 1960 deutlich stärker als vorher, wie in Abbildung 8.8a zu sehen ist. Zwischen 1865 und 1960 wurde  $Cl_y$  verdoppelt, von 1960 bis 2000 hingegen

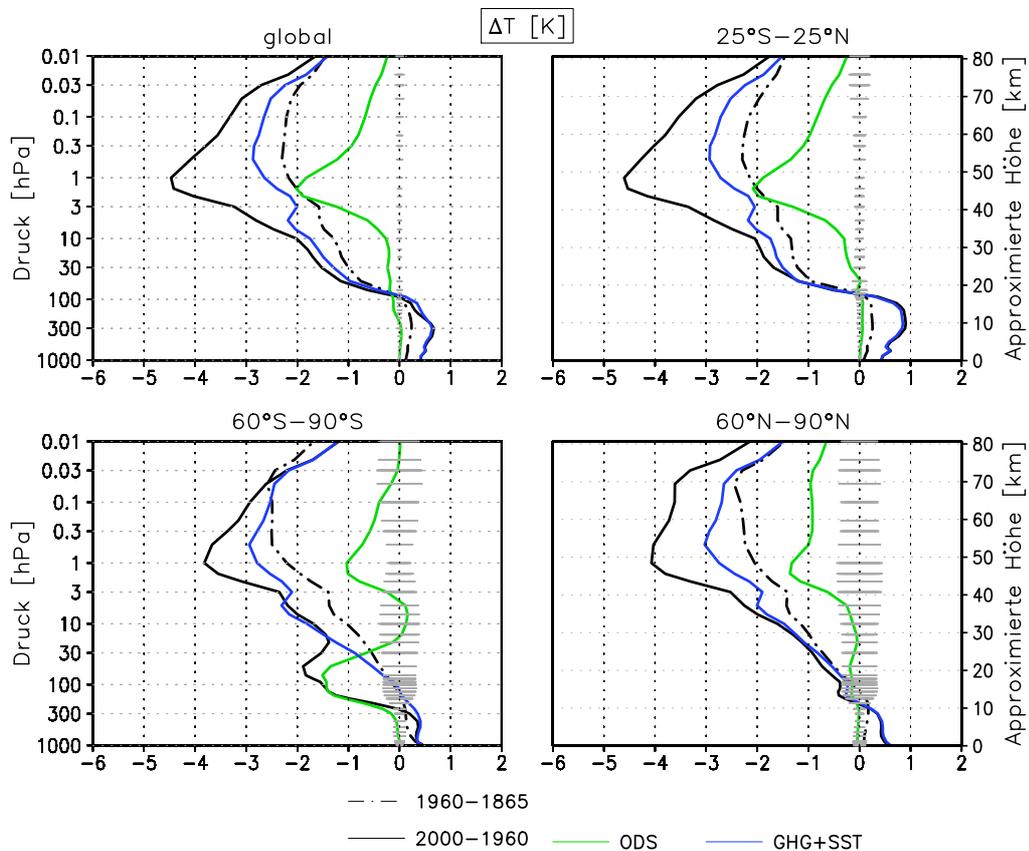
verdreifacht. Dies legt nahe, dass die Ozonänderungen durch die Treibhausgase vor 1960 vergleichbar mit den Änderungen zwischen REF1960 und REF2000 sind, aber ein deutlich geringerer Beitrag durch die ODSs gegeben ist. Die geringen Ozonänderungen könnten daher aus einer Balance zwischen ODS- und GHG+SST-Effekt entstehen. Eine genauere Analyse der Beiträge ist hier jedoch nicht möglich.

Die Separierung der Beiträge von ODSs und GHGs zur global gemittelten Ozonänderung in den Simulationen mit EMAC entspricht qualitativ den Ergebnissen, die in der Studie von Jonsson et al. (2009) für einen ähnlichen Zeitraum gezeigt wurden. Während in der oberen Stratosphäre der negative ODS-Effekt durch den Treibhausgaseffekt reduziert wird, verstärkt die Zunahme der Treibhausgase in der unteren Stratosphäre den negativen Trend leicht. Die prozentualen Änderungen, die dem ODS-Effekt zugeordnet werden, sind in der Studie von Jonsson et al. jedoch mit 5,6%/Dekade in 3 hPa höher als in den hier gezeigten Simulationen (3,7%/Dekade). Die Unterschätzung des ODS-Effektes im Vergleich zu Jonsson et al. hängt vermutlich mit den etwas unterschiedlichen Zeiträumen zusammen, die betrachtet werden. Während hier die Änderung zwischen 1960 und 2000 die Grundlage für die Berechnung ist, sind in Jonsson et al. die Änderungen über die Periode 1975 bis 1995 gezeigt. Da zwischen 1960 und 1975 eine relativ geringe ODS-Konzentration vorlag, ist der Einfluss der ODSs im gesamten Zeitraum geringer als für den Zeitraum 1975-1995.

Neben der Ozonkonzentration weist auch die Temperatur einen anthropogenen Fingerabdruck auf. Temperaturänderungen werden vor allem durch Strahlungsprozesse bestimmt. Der Effekt der Treibhausgase auf die Temperatur resultiert aus dem Zusammenspiel von drei Komponenten: die erhöhte langwellige Ausstrahlung der Treibhausgase, die erhöhte kurzwellige Heizrate und die erhöhte langwellige Ausstrahlung durch die temperaturbedingte (netto) Ozonzunahme. Der Effekt der ODSs setzt sich hingegen aus einer erhöhten langwelligen Ausstrahlung der als Treibhausgase wirkenden FCKs und FCKWs (siehe Abschnitt 2.2) (direkter ODS-Effekt) und der reduzierten kurzwelligen Heizrate durch die Ozonabnahme (indirekter ODS-Effekt) zusammen.

Die stärkste Abkühlung zwischen 1960 und 2000 tritt im Jahresmittel in der oberen Stratosphäre auf (Abb. 9.7). Im globalen Mittel nimmt die Temperatur in 1 hPa um etwas mehr als 1 K/Dekade ab. Die Separierung der Beiträge von Treibhausgasen und ODSs ergibt, dass zwischen 3 und 1 hPa beide Effekte etwa gleich bedeutend sind. Die Abkühlung durch die Treibhausgaszunahme nimmt von der Tropopause bis zur Stratopause mit der Höhe zu. Der Grund hierfür ist die Abhängigkeit der langwelligen Ausstrahlung von der vorherrschenden Temperatur: Da die Temperatur in der Stratosphäre mit der Höhe zunimmt, nimmt die langwellige Abstrahlung durch die Treibhausgase und somit auch die resultierende Abkühlung zu (z.B. WMO, 2007, Kapitel 5).

Der Effekt der ODSs ist im Jahresmittel ebenfalls in der oberen Stratosphäre maximal. Es fällt jedoch auf, dass die maximalen Änderungen etwas oberhalb der maximalen Ozonänderung durch die ODSs auftreten (Abb. 9.6). Da die FCKs und FCKWs bereits in der unteren und mittleren Stratosphäre zu über 90% abgebaut werden (siehe Abb. 7.24), hängt dies vermutlich mit dem Maximum der Strahlungsabsorption von Ozon in etwa 1 hPa (= Hartley-Bande) zusammen. Somit haben die geringeren Ozonänderungen oberhalb des Maximums einen größeren Effekt auf die Temperatur. In der unteren Stratosphäre tritt mit -1,5 K (= -0,375 K/Dekade) im Jahresmittel die stärkste Abkühlung in der Südpolarregion auf. Dies ist auf die Ozonabnahme durch die ODSs im Frühjahr zurückzuführen. Gemittelt über die Frühjahrsmonate (SON) wird



**Abbildung 9.7:** Wie Abbildung 9.6 für die Temperaturänderungen [K].

in 50 hPa eine Abkühlung von 4,5 K durch die ODS-Zunahme simuliert (nicht gezeigt). Im globalen Jahresmittel und in den Tropen dominiert jedoch der Treibhausgaseffekt die Temperaturänderung.

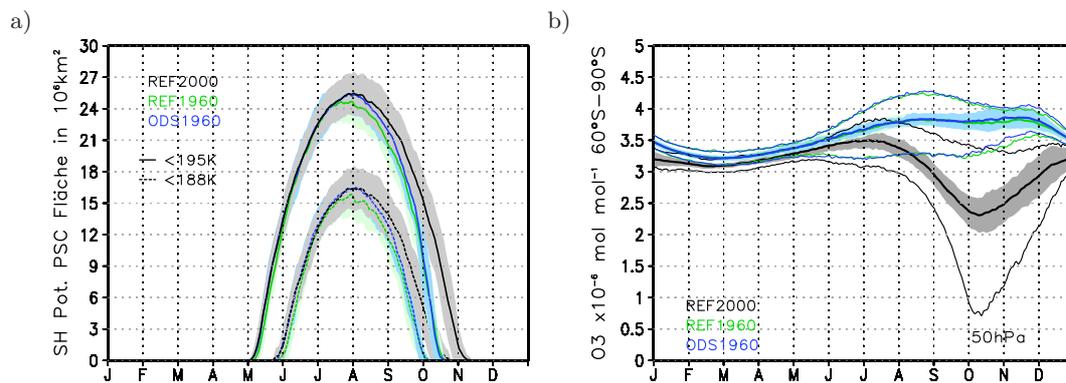
Neben den Strahlungsprozessen durch Ozon und die Treibhausgase kann auch eine veränderte Zirkulation Temperaturänderungen in den verschiedenen Breitenbereichen hervorrufen (z.B. Shepherd und Jonsson, 2008). Ein verstärktes Aufsteigen in den Tropen kann so zu einer zusätzlichen Abkühlung führen, während in den hohen Breiten ein verstärktes Absinken der Abkühlung entgegen wirken kann. Diese dynamischen Effekte können in den Simulationen nicht von den strahlungsinduzierten Änderungen getrennt werden.

Die maximale Abkühlung in der oberen Stratosphäre wird mithilfe der Zeitscheibensimulationen etwa zur Hälfte dem ODSs-Effekt zugeordnet. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen von Shine et al. (2003). Jonsson et al. (2009) finden in der oberen Stratosphäre einen stärkeren Effekt der ODSs als der Treibhausgase auf die Temperatur. Während der Beitrag der Treibhausgase in 1 hPa mit etwa 0,7 K/Dekade gut mit dem hier gefundenen Anteil übereinstimmt, ist der Effekt der ODSs um etwa 0,5 K/Dekade höher. In der unteren Stratosphäre wird in Jonsson et al. im globalen Mittel der größte Beitrag durch den GHG-Effekt gefunden, was qualitativ zu den hier gefundenen Resultaten passt. Auch hier stimmen die Änderungen durch die Treibhausgase gut überein (ca. 0,3 K/Dekade in 30 hPa), die Änderungen durch die ODSs sind etwas stärker als in

den hier gezeigten Ergebnissen. Diese Abweichung ist konsistent mit den diskutierten Abweichungen in den Ozonänderungen, die möglicherweise mit den unterschiedlichen Zeiträumen für die Berechnungen einhergehen.

Die starke Abkühlung in der unteren antarktischen Stratosphäre wird vor allem auf den ODS-Effekt zurückgeführt und ist durch die Ozonzerstörung im südhemisphärischen Frühjahr geprägt. Die Stärke des katalytischen Abbaus durch Chlor und Brom im Frühjahr ist jedoch durch die PSC-Bildung auch abhängig von der Temperatur, die während des Winters in der Polarregion vorherrscht. Dies bedeutet, dass nicht nur der ODS-, sondern auch der Treibhausgaseneffekt den antarktischen Ozonabbau im Frühjahr beeinflussen kann. Anhand von Abbildung 9.8 wird dies näher untersucht.

Eine Abkühlung in diesem Höhenbereich begünstigt das Auftreten von PSCs. Dies ist in Abbildung 9.8a gezeigt. Die Fläche, auf der die Temperatur ausreichend gering ist, dass sich theoretisch PSCs bilden können, erreicht ihr Maximum im Mittel Anfang August. In der REF2000 Simulation ist die maximale Fläche um etwa 1 Million Quadratkilometer größer als in der REF1960 Simulation, aufgrund der Variabilität ist diese Änderung jedoch nicht statistisch signifikant. Anhand der Kurve der ODS1960 Simulation kann die Änderung eindeutig dem Treibhausgaseneffekt zugeordnet werden. Deutlich größere und signifikante Unterschiede treten hingegen im Frühjahr



**Abbildung 9.8:** a) Jahresgang der potentiellen PSC-Fläche mit Temperaturen kleiner als 195 K (durchgezogen) bzw. kleiner als 188 K (gestrichelt) integriert zwischen 30°S und 90°S in 50 hPa für die Simulationen REF1960 (grün), REF2000 (schwarz) und ODS1960 (blau). Die farbige Fläche gibt den Bereich von  $\pm 1\sigma$  an.

b) Jahresgang der Ozonmischungsverhältnisse in 50 hPa gemittelt über den Bereich 60°S-90°S und zeitlich gemittelt über die Anzahl der Simulationsjahre für jeden Tag des Jahres in der REF1960 (grün), ODS1960 (blau) und der REF2000 Simulation (schwarz). Die farbige Fläche gibt den Bereich von  $\pm 1\sigma$  an. Die dünnen Linien zeigen jeweils das Minimum bzw. Maximum von Ozon, das im zonalen Mittel zwischen 60°S-90°S auftritt, gemittelt über die gesamte Simulationsperiode für jeden Tag des Jahres.

auf: Als Folge der starken Ozonzerstörung ab Mitte August erwärmt sich die untere antarktische Stratosphäre in der REF2000 erheblich langsamer als in der REF1960 Simulation. Dies führt zu einer um 21 Tage verlängerten Periode mit Temperaturen unterhalb der Schwelltemperatur für PSC-Bildung.

Da die Treibhausgaszunahme keinen signifikanten Effekt auf die potentielle PSC-Fläche in der südpolaren unteren Stratosphäre hat, werden auch keine Auswirkungen auf die Ozonkonzentration im Frühjahr erwartet. Dies wird durch Abbildung 9.8b bestätigt.

Zwischen August und Oktober, wenn in der REF2000 Simulation negative monatliche Ozonänderungen auftreten, wird sowohl in der REF1960 als auch in der ODS1960 Simulation eine Zunahme von Ozon gefunden. Dabei tritt kein signifikanter Unterschied aufgrund der Treibhausgase auf. Dies bedeutet, dass in der Vergangenheit keine Verstärkung des Ozonabbaus durch die treibhausgasbedingte Abkühlung simuliert wird, wenn die Halogenbelastung auf dem Niveau von 1960 ist. Ob jedoch bei einer erhöhten Chlor- und Brommenge in der Stratosphäre ein Einfluss der verstärkten PSC-Bildung auftritt, kann anhand der verfügbaren Zeitscheibensimulationen nicht untersucht werden.

Veränderungen in der Temperatur und den meridionalen Temperaturgradienten haben aufgrund der thermischen Windgleichung Änderungen im Zonalwind zur Folge. Zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation wird eine leichte Verstärkung der Westwinde an der oberen Flanke der Subtropen-Strahlströme gefunden, die in Verbindung mit der Treibhausgasänderung steht. In der Südpolarregion tritt vor allem im Frühjahr eine Verstärkung des Polarnachtstrahlstroms aufgrund der ODS-Zunahme auf. Veränderungen, die durch die Temperatur- und Windänderungen in der stratosphärischen Zirkulation entstehen, werden in dieser Arbeit nicht separat betrachtet, sondern nur deren Auswirkungen auf den Ozontransport.

## 9.2 Beiträge von Transport und Chemie zur Ozonänderung

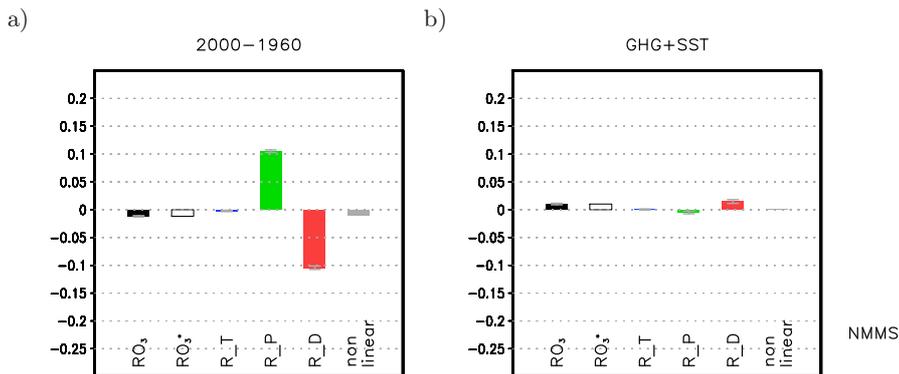
Bisher wurden die Änderungen zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation einem externen Antrieb (ODS oder GHG+SST) zugeordnet. Nun sollen die verschiedenen Prozesse, die durch die externen Antriebe modifiziert werden und somit Ozonänderungen hervorrufen, genauer analysiert werden. Die Ozonkonzentration ist bestimmt durch die lokale Produktion, den Abbau und den Transport. Welchen relativen Anteil Änderungen in diesen Größen an der gesamten Ozonänderung haben, wird mit der Methode nach Garny et al. (2011b) untersucht, die in Abschnitt 6.2 beschrieben ist. Eine wesentliche Annahme in dieser Methode ist, dass die Tendenz über den betrachteten Zeitraum sehr viel kleiner ist, als die Terme von Transport, Produktion und Abbau. Dies trifft annähernd für die Änderungen über ein gesamtes Jahr zu, aber nicht für einzelne Jahreszeiten. Die Trennung der Anteile von Transport und Chemie wird daher nur auf der Basis von Jahresmitteln durchgeführt. Da der Einfluss des Ozontransportes vor allem im Winter wichtig ist, wird dieser durch die verwendete Methode nicht deutlich. Die saisonalen Änderungen im Ozontransport werden daher im Abschnitt 9.4 mithilfe der O3ORIG-Diagnostik detailliert untersucht.

Anhand von fünf Beispielregionen (Abb. 9.9-9.13) wird nun der Anteil der verschiedenen Prozesse Transport, Produktion und Abbau an der Ozonänderung zwischen 1960 und 2000 berechnet und untersucht, welche Änderungen mit den ansteigenden Treibhausgaskonzentrationen in Verbindung stehen. Die Regionen wurden mit dem Schwerpunkt auf der mittleren Stratosphäre ausgewählt, da in diesem Höhenbereich Transportprozesse eine Rolle für die Ozonverteilung spielen und somit auch für Ozonänderungen wichtig sein können. Da die Ergebnisse für die nördlichen und südlichen mittleren Breiten annähernd symmetrisch sind, wird nur die Nordhemisphäre gezeigt. Zudem werden die Polarregionen und die tropische untere Stratosphäre betrachtet. Repräsentativ für die obere Stratosphäre wird die Region in den nördlichen mittleren Breiten ausgewählt.

Diese ist auch geeignet, um mögliche Änderungen im oberen Ast der BDC zu untersuchen.

Die Definition der Regionen ist analog zu Tabelle 4.2. Bei der Interpretation der Boxmittel muss beachtet werden, dass Veränderungen der Tropopausenhöhe direkt zu veränderten Boxmitteln führen können, ohne dass die Mischungsverhältnisse selbst modifiziert sind. Die Verschiebungen in der Tropopausenhöhe sind zwischen 1960 und 2000 klein, so dass bei der relativ geringen vertikalen Auflösung des Modells nur leichte Veränderungen in der Boxgröße (d.h. maximal  $\pm 1$  Modelllevel) in der tropischen unteren Stratosphäre von Juli bis November und in den polaren Breiten im Frühjahr und Herbst auftreten.

Die relativen Änderungen werden mit der Referenz zur REF1960 Simulation berechnet. Dies ist notwendig, da in dieser Periode sehr starke Änderungen im Ozon auftreten und unrealistisch große prozentuale Änderungen bei der Berechnung relativ zur REF2000 Simulation somit vermieden werden. Für den späteren Vergleich mit Änderungen zwischen 2000 und 2095 bedeutet dies jedoch, dass (große) Werte nicht direkt verwendet werden können, sondern mithilfe von Gleichung 6.12 umgerechnet werden.



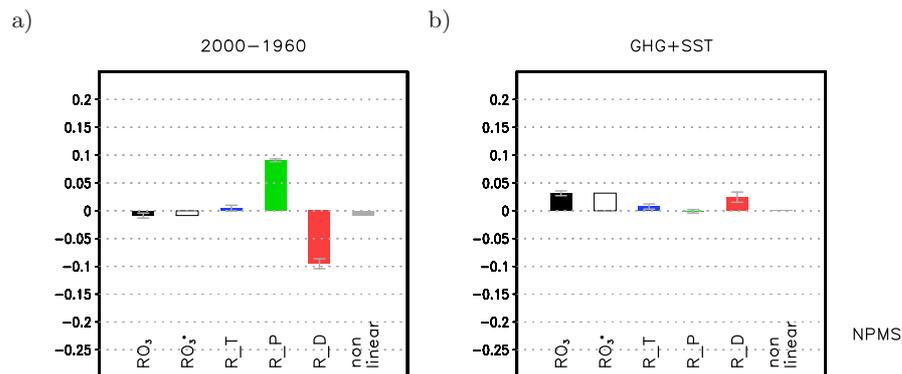
**Abbildung 9.9:** Links: Relative Ozonänderung ( $RO_3$ ) gemittelt über ein Jahr und die Region NMMS ( $20^\circ\text{N}$ - $60^\circ\text{N}$ , Tropopause - 10 hPa; siehe auch Abb. 4.1 und Tabelle 4.2) zwischen 1960 und 2000 sowie deren Anteile durch Änderungen im Transport ( $R_T$ ), in der Produktion ( $R_P$ ) und im Abbau ( $R_D$ ). Zusätzlich ist der nicht-lineare Term und die Summe aus allen Anteilen ( $RO_3^*$ ) nach Gl. 6.4 gezeigt. Die Balken geben das 95 %-Konfidenzintervall der Änderungen an. Rechts: Wie links, für die Änderungen durch den GHG+SST-Effekt.

Die relative Ozonänderung gemittelt über die mittleren Breiten zwischen der Tropopause und 10 hPa beträgt zwischen 1960 und 2000 ca. -1 %. Abbildung 9.9a verdeutlicht, dass diese Abnahme aus einem erhöhten Ozonabbau und einer verstärkten Ozonproduktion resultiert. Änderungen im Transport führen im Jahresmittel zu keinem signifikanten Beitrag zur Ozonänderung. Die Übereinstimmung von  $RO_3$  und  $RO_3^*$  zeigt, dass die relative Ozonänderung sehr gut durch die Summe der einzelnen Anteile wiedergegeben wird.

Die Ozonänderungen, die sich ergeben, wenn nur die Treibhausgaskonzentrationen zunehmen und die Bodenrandbedingungen der Chlor- und Bromquellgase konstant bleiben, sind in Abbildung 9.9b gezeigt. Die Treibhausgaszunahme führt zu einem umgekehrten Effekt im Abbau und der Produktion von Ozon, sodass insgesamt eine leichte positive Ozonänderung in dieser Region entsteht. Änderungen durch den Ozontransport

treten im Jahresmittel nicht auf.

Die Ergebnisse für die Beiträge von Produktion, Abbau und Transport in dieser Region für die rezente Vergangenheit entsprechen dem aktuellen Kenntnisstand. Dies zeigt, dass sich die verwendete Methode eignet, um derartige Untersuchungen durchzuführen und auch für zukünftige Änderungen angewendet werden kann.



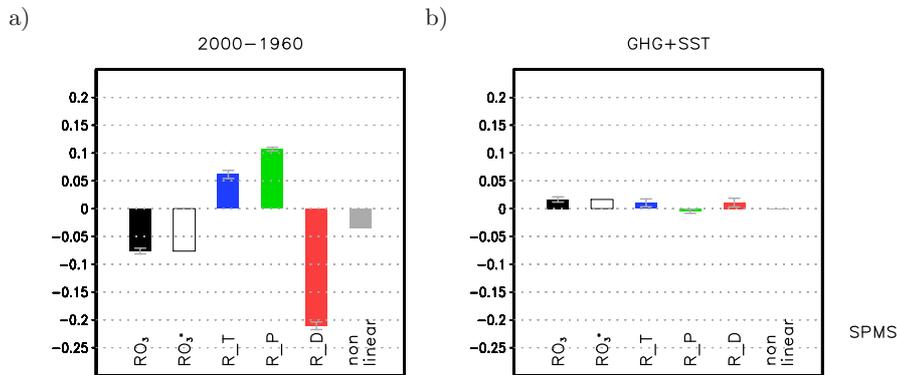
**Abbildung 9.10:** Wie Abb. 9.9 für die Region NPMS (60° N-90° N, Tropopause - 10 hPa).

Die Nordpolarregion in der mittleren Stratosphäre weist zwischen 1960 und 2000 ebenfalls eine relative Ozonänderung von ca. -1 % im Jahresmittel auf (Abb. 9.11a). Wie in den mittleren Breiten übertrifft auch hier die negative Änderung durch den Abbau den positiven Beitrag durch die Produktion und den Transport. Anders als in den mittleren Breiten wird in der Nordpolarregion ein kleiner, aber signifikant positiver Beitrag von Transportänderungen zur Ozonänderung gefunden.

Betrachtet man die Anteile an der Ozonänderung, die sich ergeben, wenn nur die Konzentration der Treibhausgase zunimmt, dann wird deutlich, dass die Ozonzunahme, die bereits in Abb. 9.6 deutlich wurde, hauptsächlich durch einen modifizierten Abbau hervorgerufen wird. Kleine Änderungen im Ozontransport tragen ebenfalls zur Ozonzunahme bei. Ob diese Transportänderung mit einer veränderten Zirkulation im Winter zusammenhängt oder durch andere Prozesse verursacht wird, wird in Abschnitt 9.4 näher untersucht.

Werden die Anteile an der Ozonänderung auf einzelnen Druckflächen und nicht gemittelt über die gesamte Region berechnet, dann ergeben sich für die untere Stratosphäre größere positive Beiträge durch Transportänderungen als in der mittleren Stratosphäre, und somit auch größer als im Boxmittel (nicht gezeigt). Die Ozonänderung in der unteren polaren Stratosphäre ist folglich stärker von Änderungen im Ozontransport beeinflusst als die in der mittleren Stratosphäre, was mit dem allgemein stärkeren Massentransport in der unteren Stratosphäre zusammenhängt (siehe Abb. 7.29 und 7.12). Dies trifft auch auf die mittleren Breiten zu.

Die polare Region auf der Südhemisphäre (Abb. 9.11) ist mit ca. -8 % durch eine deutlich stärkere relative Ozonänderung gekennzeichnet, was im Zusammenhang mit dem starken Ozonabbau im Frühjahr steht. Hier ist die relative Ozonabnahme durch Änderungen im Abbau etwa doppelt so hoch wie auf der Nordhemisphäre. Während die Veränderungen in der Produktion für etwa den gleichen Ozonanstieg verantwortlich sind, ist die Ozonänderung durch den Transport in der Südpolarregion erheblich



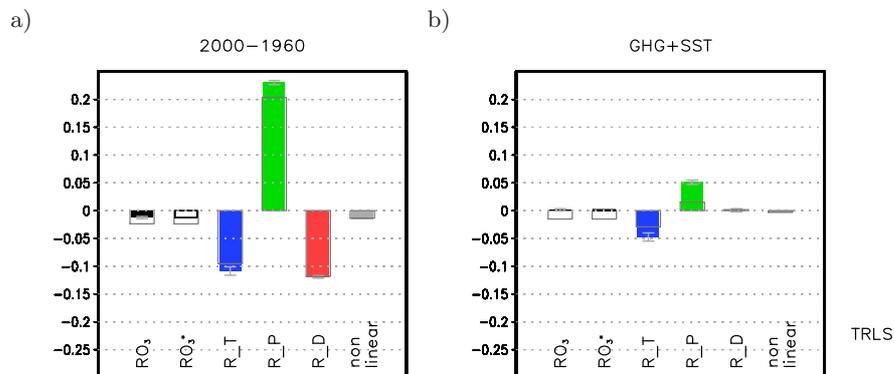
**Abbildung 9.11:** Wie Abb. 9.9 für die Region SPMS (60°S-90°S, Tropopause - 10 hPa).

größer. Interessanterweise ist die Ozonänderung durch einen modifizierten Transport, der nur durch den Anstieg der Treibhausgase verursacht wird, geringer als bei der Berücksichtigung aller externen Antriebe. Dies deutet darauf hin, dass sich der Ozontransport nicht nur durch die Zunahme der Treibhausgaskonzentrationen verändert. Genauere Analysen diesbezüglich werden mit der O3ORIG-Diagnostik in Abschnitt 9.4 gezeigt.

Insgesamt sind die relativen Ozonänderungen aufgrund der Treibhausgase allein etwas geringer als auf der Nordhemisphäre. Die Zunahme wird etwa zu gleichen Teilen von Veränderungen im Abbau und im Transport hervorgerufen.

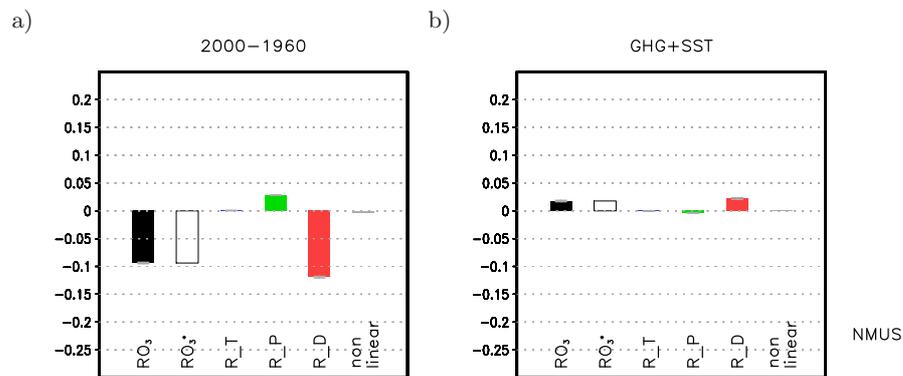
Während die veränderten Prozesse in Transport, Produktion und Abbau qualitativ zu den gleichen Ozonänderungen in beiden Polregionen führen, zeigt sich für die Tropen ein anderes Bild (Abb. 9.12). Auch hier wird eine negative relative Ozonänderung zwischen 1960 und 2000 von etwa 1 % simuliert, jedoch ist der veränderte Abbau nicht mehr dominierend. Vielmehr wirkt der stark erhöhte Ozonproduktion die Summe der negativen Ozonänderungen durch Transport und Abbau entgegen. Durch die Treibhausgase allein wird in der tropischen unteren Stratosphäre - im Gegensatz zu den mittleren und polaren Breiten - kein positiver Ozontrend simuliert. Die negative Ozonänderung, die durch den Transport entsteht, wird im Boxmittel durch die positive Ozonänderung, die aus Produktionsänderungen resultiert, ausgeglichen. Die grauen offenen Balken zeigen die Ergebnisse, die ohne Berücksichtigung der Tropopausenverschiebung erhalten werden. Es wird deutlich, dass bereits eine leichte Veränderung der Boxgröße zu verschiedenen großen Änderungen führt, wobei die Richtung jedoch gleich bleibt. Der Grund hierfür ist eine unterschiedlich starke Änderung durch die Produktion und den Transport. Diese kann durch den positiven vertikalen Gradienten dieser Größen in der Tropopausenregion verursacht sein. Die Änderungen durch den Abbau weisen keine Abweichungen auf, was in der Definition des Abbaupotentials ( $D = (\text{Boxmittel von Loss}) / (\text{Boxmittel von } O_3)$ ) begründet ist. Besonders die Unterschiede in den Ergebnissen, die durch die Treibhausgaszunahme allein gefunden werden, zeigen, dass Analysen mit festen und variablen Tropopausendefinitionen in dieser Region nicht zu den gleichen Schlussfolgerungen führen. In beiden Fällen wird jedoch deutlich, dass die ODS-Zunahme nicht nur den Abbau beeinflusst, sondern auch Änderungen durch die Produktion und den Transport hervorruft.

In den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre (Abb. 9.13) ist die relative Ozon-



**Abbildung 9.12:** Wie Abb. 9.9 für die Region TRLS (20°S-20° N, Tropopause - 30 hPa). Zusätzlich sind die Ergebnisse eingetragen (grau), die sich ergeben, wenn keine Verschiebung der Tropopause für das Boxmittel berücksichtigt wird.

änderung negativ und wird von einer Ozonabnahme durch einen veränderten Abbau bestimmt. Die Treibhausgase allein (Abb. 9.13b) verursachen durch modifizierte Abbauprozesse einen kleineren, aber positiven Beitrag zur Ozonänderung. In dieser Region spielen Ozonänderungen aufgrund von Änderungen im Ozontransport im Jahresmittel keine Rolle. Dies hängt vermutlich mit den kürzeren chemischen Lebenszeiten im Vergleich zu den Transportzeitskalen und dem allgemein geringen Massentransport in der oberen Stratosphäre zusammen (z.B. Li et al., 2009).



**Abbildung 9.13:** Wie Abb. 9.9 für die Region NMUS (20° N-60° N, 10 - 1 hPa).

### 9.3 Änderungen in Produktions- und Abbauprozessen sowie deren Ursachen

Es wurde gezeigt, dass in der rezenten Vergangenheit Änderungen im Ozon vor allem durch Änderungen in der Produktion und im Abbau verursacht sind. Die starken negativen Ozonänderungen werden der ODS-Zunahme zugeordnet. Als Folge der zunehmenden Treibhausgaskonzentrationen wird der Ozonabbau in den Extratropen hingegen re-

duziert, was zu einem positiven Signal in der Ozonänderung führt. Welche Produktions- und Abbaumechanismen sich zwischen 1960 und 2000 geändert haben und was die Ursachen hierfür sind, wird im Folgenden untersucht. Über die früheren Untersuchungen hinaus kann hier durch die Aufspaltung in die einzelnen Produktionspfade und Abbauzyklen mit StratO3Bud (siehe Abschnitt 6.3) auch der Einfluss von Treibhausgasen und ODSs auf die verschiedenen Reaktionsmechanismen getrennt analysiert werden. Dies wurde bisher nur in der aktuellen Studie von Stolarski et al. (2012) durchgeführt, wobei der Schwerpunkt in dieser Studie auf der Analyse der Ozon-Temperatur-Beziehung in der oberen Stratosphäre liegt und dafür die absoluten Abbauraten betrachtet werden. In den nächsten Abschnitten wird hingegen eine detaillierte Untersuchung der relativen Ozonänderungen aufgrund von Änderungen im Abbaupotential (siehe Abschnitt 6.2) aller Zyklen in allen Höhenbereichen vorgenommen.

### 9.3.1 Änderungen in der Produktion und dem Abbau von Ozon

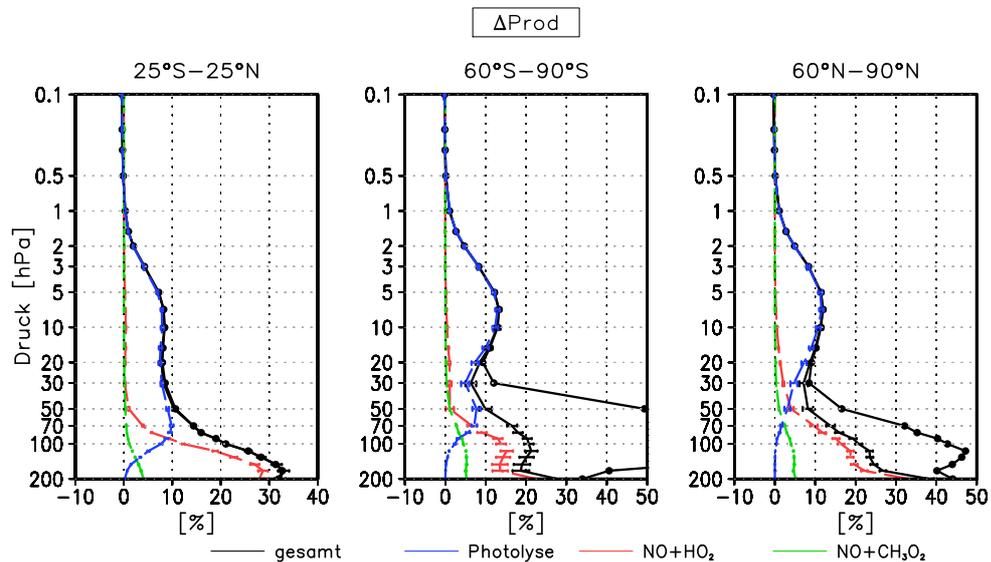
#### Ozonproduktion:

Die Änderungen in der Ozonproduktion werden oberhalb von 50 hPa von Änderungen in der O<sub>2</sub>-Photolyse verursacht (Abb. 9.14). In der oberen Stratosphäre nimmt die Produktion durch Photolyse von Sauerstoffmolekülen im Jahresmittel in den polaren Breiten um ca. 12% und in den Tropen um etwa 9% zu. Während die Änderung zwischen 1960 und 2000 in den Tropen im Höhenbereich von 50 bis 5 hPa konstant ist, wird in den polaren Breiten unterhalb von 7 hPa eine geringere Produktionszunahme berechnet. In der unteren Stratosphäre bestimmt die Zunahme in der Ozonproduktion durch die Reaktion NO+HO<sub>2</sub> in allen Breiten die Änderung in der Gesamtproduktion.

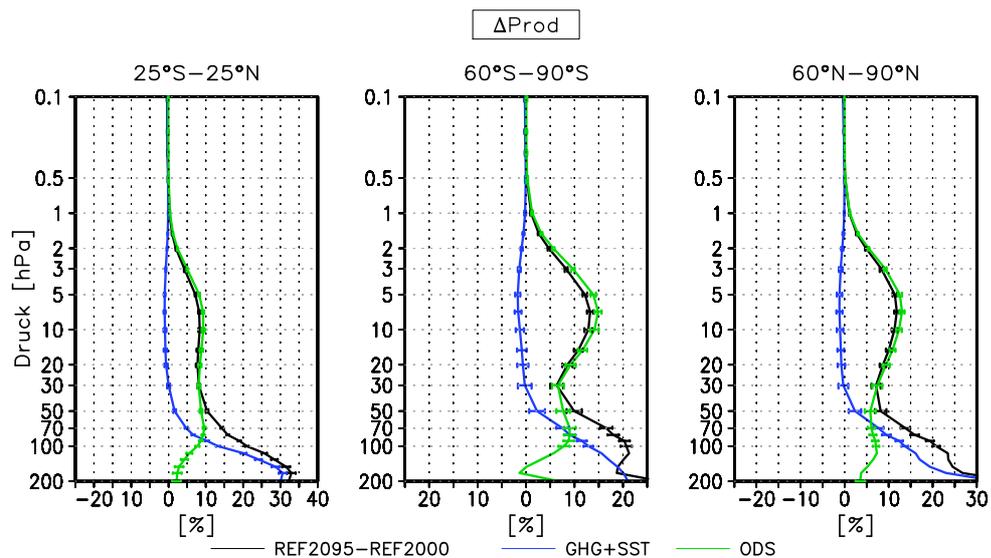
Der Vergleich der offline mit StratO3Bud (durchgezogene schwarze Kurve) berechneten Produktionsänderungen mit den Änderungen aus den online berechneten Größen (schwarze Kurve mit Punkten in Abb. 9.14) zeigt, dass in den Tropen eine sehr gute Übereinstimmung vorliegt und somit eine Aufspaltung in die einzelnen Reaktionspfade möglich ist. In der polaren unteren Stratosphäre treten jedoch sehr große Diskrepanzen mit drastisch erhöhten Änderungen in der online berechneten Produktion auf. Mögliche Gründe hierfür sind, wie in Abschnitt 6.3 diskutiert, die unterschiedlichen Reaktionen, die jeweils für die Integration der Produktion berücksichtigt werden und die geringere zeitliche Auflösung der StratO3Bud-Eingangsdaten. Letztlich bedeutet dies jedoch, dass in diesem Höhenbereich keine belastbare Aussage über Änderungen und deren Ursachen getroffen werden kann.

Die verstärkte Ozonproduktion in der oberen Stratosphäre wird, wie Abbildung 9.15 zeigt, in allen Breiten durch die Zunahme der ODSs hervorgerufen. Da in diesen Höhenbereichen die Produktion durch Photolyse dominiert, ist die Ursache hierfür in Änderungen der Photolyserate zu suchen.

Die Photolyserate von O<sub>2</sub> hängt vor allem von der Luftdichte (Konzentration von O<sub>2</sub>) und der Intensität der ankommenden kurzwelligen Solarstrahlung ab. Eine kältere Stratosphäre führt auf einem konstanten Druckniveau zu einer Produktionszunahme durch die Photolyse (Stolarski et al., 2012). Die Intensität der Solarstrahlung auf einer Druckfläche wird hauptsächlich durch Änderungen in der darüber liegenden Ozonpartialsäule beeinflusst. Um solche Änderungen zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation zu untersuchen, werden die schrittweise vertikal integrierten Partialsäulen berechnet. Diese sind in Abbildung 9.16 dargestellt.



**Abbildung 9.14:** Prozentuale Änderungen der jährlich gemittelten Ozonproduktion sowie die Anteile durch die verschiedenen Produktionspfade gemittelt für die Tropen (links), die Süd- (Mitte) und die Nordpolarregion (rechts) für die Simulationen REF1960 und REF2000. Die Summe der Änderungen in den einzelnen Produktionspfaden entspricht der Gesamtänderung in der Produktion. Die schwarze Linie mit Punkten stellt die Änderung der Produktion dar, die aus der online berechneten Größe Prod resultiert. Details siehe Kapitel 6.3. Die Balken geben das 95 %-Konfidenzintervall der Änderungen an.

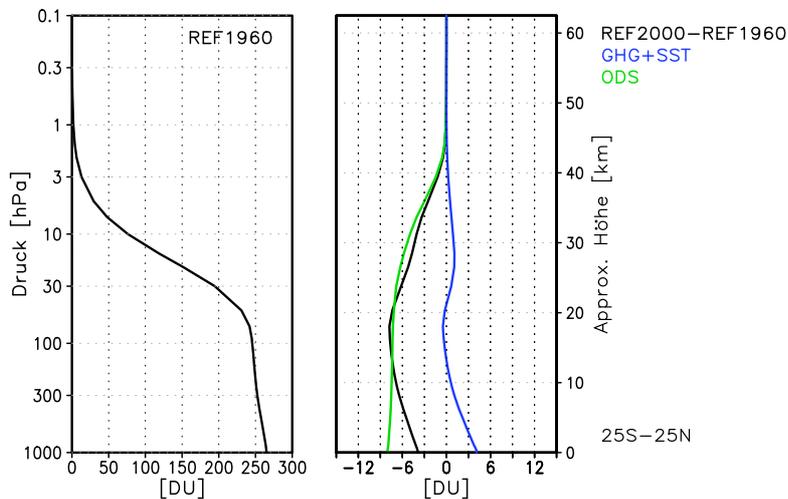


**Abbildung 9.15:** Relative Änderung in der jährlich gemittelten Ozonproduktion für die Änderung zwischen der REF2000 und der REF1960 Simulation, sowie die Trennung der Effekte GHG+SST und ODS für die verschiedenen Breitenbereiche. Die Balken geben das 95 %-Konfidenzintervall der Änderungen an.

Der linke Teil der Abbildung zeigt für die REF1960 Simulation die Ozonpartialsäule, die sich in den Tropen oberhalb des jeweiligen Drucklevels befindet. Der stärkste Gradient tritt zwischen 7 und 30 hPa auf, dem Bereich der Ozonschicht. In der Troposphäre nimmt die Ozonsäule nur noch leicht zu. Die Änderungen in den Partialsäulen sind im rechten Teil der Abbildung zu sehen. Zwischen 3 und 50 hPa nimmt die tropische Ozonsäule durch die Zunahme der ODSs kontinuierlich ab, sodass mehr kurzweilige Strahlung in die unteren Schichten der Stratosphäre gelangen kann und die Produktion durch Photolyse zunimmt. Dieser Effekt wird als Selbstheilungseffekt oder *self healing* bezeichnet (z.B. Haigh und Pyle, 1982; Kinnison et al., 1988).

Die Treibhausgaszunahme bewirkt hingegen zwischen 30 und 10 hPa eine positive Änderung in der oberhalb liegenden Partialsäule, was mit einer Abnahme der Produktion in diesem Höhenbereich einhergeht. Diese Änderung wird durch den Effekt einer kälteren und dichteren Stratosphäre leicht reduziert, insgesamt resultiert jedoch eine Produktionsabnahme. Die Zunahme der Ozonsäulen in der Troposphäre wird durch die erhöhten Methankonzentrationen verursacht, die zu einer verstärkten Ozonproduktion durch  $\text{NO}_x$  führen (Lamarque et al., 2008; Douglass et al., 2012).

Neben der Produktionszunahme in der mittleren und oberen Stratosphäre, zeigt Abbildung 9.15 auch eine starke relative Zunahme in der unteren Stratosphäre, die eine Folge der Treibhausgaszunahme ist. Die verstärkte Ozonbildung ist auf eine Zunahme der Produktion durch  $\text{NO}+\text{HO}_2$  zurückzuführen, die in diesem Höhenbereich einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtproduktion liefert (Abb. 7.15a).



**Abbildung 9.16:** Vertikalprofil der Partialsäulen [DU], die sich oberhalb jedes Drucklevels befindet für die REF1960 Simulation (links) und die Änderungen zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation (rechts). Zudem sind die Beiträge von Änderungen in den Treibhausgasen (GHG+SST) und der Halogenbelastung (ODS) gezeigt. Die Partialsäulen sind zeitlich über ein Jahr und räumlich über die 25° S-25° N gemittelt.

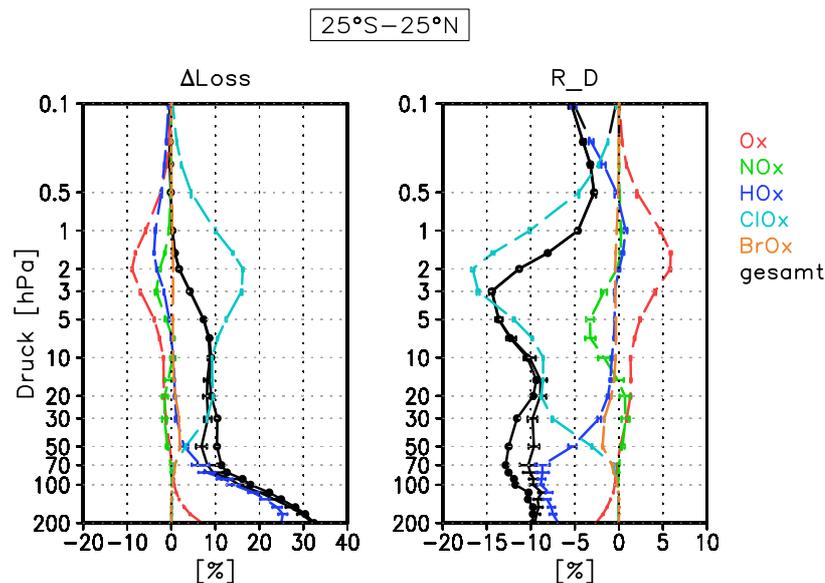
Es konnte also gezeigt werden, dass, obwohl die Photolyserate von Sauerstoff selbst kaum temperaturabhängig ist, die Photolyse und damit die Ozonproduktion indirekt über Ozon und die Luftdichte von der Temperaturänderung in der Stratosphäre beeinflusst wird. Auf diese Weise entsteht eine Kopplung zwischen den Ozonänderungen in der oberen Stratosphäre mit denen in der unteren Stratosphäre. Der starke Treib-

hausgaseffekt auf Ozon in der oberen Stratosphäre bedingt somit entgegengesetzte Änderungen in der unteren Stratosphäre.

### Ozonabbau:

Die Änderungen im Ozonabbau (Loss) zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation sind für die verschiedenen Breitenbereiche in den Abbildungen 9.17 und 9.18 gezeigt. Zusätzlich sind die Ozonänderungen abgebildet, die durch Änderungen im Abbaupotential verursacht werden (R\_D). Im Gegensatz zur Produktion stimmen die offline und online berechneten Werte für die Änderungen im Ozonabbau in allen Breiten relativ gut überein. Die größten Unterschiede treten in der unteren Stratosphäre auf.

Im Jahresmittel nimmt die Abbaurrate in den Tropen in der Stratosphäre unterhalb von 2 hPa zu (Abb. 9.17). Dies wird oberhalb von 50 hPa von einem verstärkten Abbau durch den  $\text{ClO}_x$ -Zyklus bestimmt, der in der oberen Stratosphäre maximal (ca. 15 %) ist. Dieser Zunahme wirkt in der oberen Stratosphäre die reduzierte Abbaurrate des Chapman-Zyklus ( $\text{O}_x$ ) sowie des  $\text{NO}_x$ - und  $\text{HO}_x$ -Zyklus entgegen. In der unteren Stratosphäre ist die Verstärkung des Abbaus durch  $\text{HO}_x$  dominierend. Ebenso wird in der unteren Mesosphäre der Abbau durch den  $\text{HO}_x$ -Zyklus verstärkt.

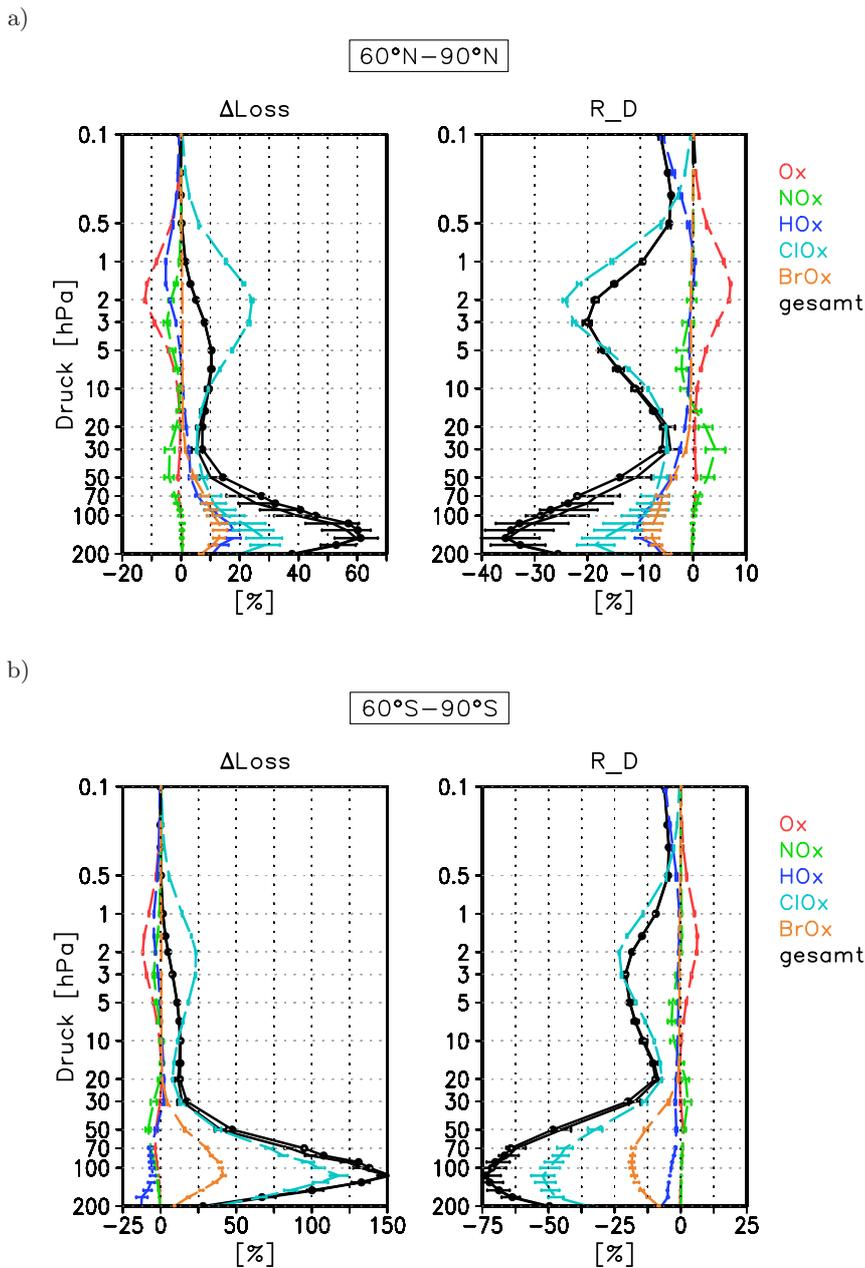


**Abbildung 9.17:** Links: Prozentuale Änderungen des jährlich gemittelten Ozonabbaus sowie die Anteile durch die verschiedenen Abbauprozesse gemittelt für die Tropen zwischen den Simulationen REF1960 und REF2000. Rechts: Beitrag der Änderungen im Abbaupotential zur relativen Ozonänderung (R\_D) für den gesamten Abbau und die einzelnen Abbauprozesse. Die Summe der Änderungen in den einzelnen Abbauprozessen entspricht jeweils der Gesamtänderung. Die schwarze Linie mit Punkten stellt in beiden Teilabbildungen die Änderungen dar, die aus der online berechneten Größe Loss resultiert. Details siehe Abschnitt 6.3. Die Balken geben das 95%-Konfidenzintervall der Änderungen an.

Die Ozonänderungen, die aus dem modifizierten Abbaupotential resultieren, sind in der gesamten tropischen Stratosphäre negativ. In der oberen Stratosphäre wird dies durch den modifizierten  $\text{ClO}_x$ -Zyklus und in der unteren Stratosphäre durch den  $\text{HO}_x$ -Zyklus

verursacht. Zwischen 10 und 2 hPa tritt zudem eine negative Ozonänderung aufgrund eines veränderten Abbaupotentials im  $\text{NO}_x$ -Zyklus auf. In der Abbaurrate selbst ist diese Veränderung nicht zu erkennen, da hier die Abnahme des für den Abbau verfügbaren Ozons das erhöhte Abbaupotential ausgleicht.

Einen positiven Effekt auf Ozon von bis zu 5% hat der veränderte Abbau im Chapman-Zyklus in der oberen Stratosphäre. Dadurch wird die Höhe der maximalen Ozonänderung leicht nach unten verschoben. In den polaren Breiten sind die Änderungen



**Abbildung 9.18:** Wie Abb. 9.17 für die polaren Breiten: Nordpolarregion (a) und Südpolarregion (b).

im Abbau zwischen 1960 und 2000 im Jahresmittel in der oberen Stratosphäre auf

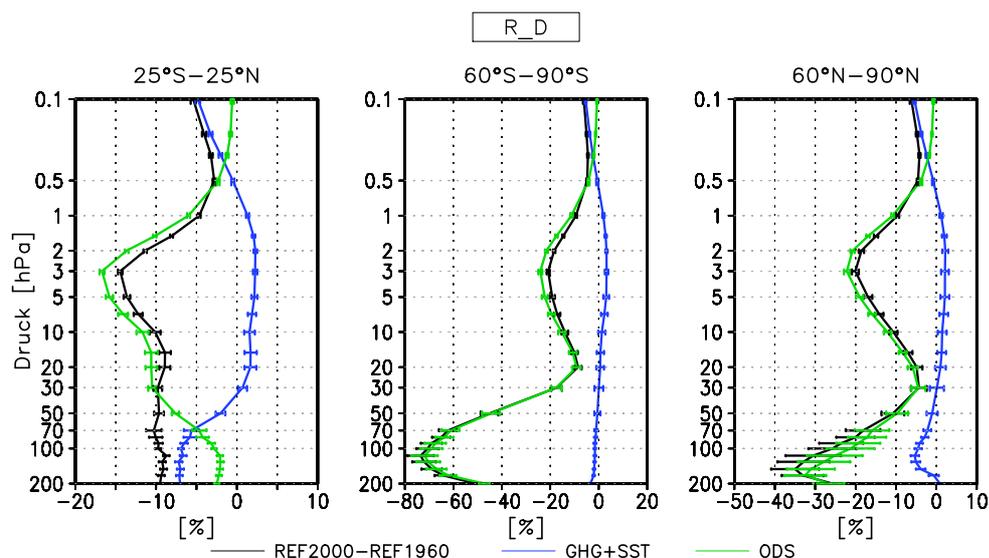
beiden Hemisphären ähnlich stark und werden durch die gleichen katalytischen Zyklen verursacht (Abb. 9.18a und 9.18b). Wie auch in den Tropen resultiert die Zunahme im Abbau in der oberen Stratosphäre aus einem verstärkten Abbau im  $\text{ClO}_x$ -Zyklus und einem reduzierten Abbau in  $\text{O}_x$ -,  $\text{HO}_x$ - und  $\text{NO}_x$ -Zyklus. Die Veränderungen im Ozon aufgrund des modifizierten Abbaus sind in den polaren Breiten stärker als in den Tropen, was auf eine größere Änderung im  $\text{ClO}_x$ -Zyklus zurückzuführen ist.

In der unteren Stratosphäre treten in der Südpolarregion deutlich stärkere Änderungen auf als in der Nordpolarregion. In der antarktischen unteren Stratosphäre zwischen 200 und 100 hPa nimmt die Abbaurrate des  $\text{ClO}_x$ -Zyklus um bis zu 120 % und die Abbaurrate des  $\text{BrO}_x$ -Zyklus um fast 40 % zu. In der arktischen unteren Stratosphäre treten hingegen nur Änderungen im Abbau durch  $\text{ClO}_x$  von maximal 30 % und durch  $\text{BrO}_x$  von maximal 12 % auf.

Die enormen Änderungen im Abbau in der Südpolarregion stehen im Zusammenhang mit der heterogenen Chemie im polaren Winter und dem effektiven katalytischen Ozonabbau im Frühjahr. Aufgrund des weniger stabilen Polarwirbels und der höheren Temperaturen in der arktischen Winterstratosphäre ist die Aktivierung von Chlor und Brom im Winter weniger effizient und der Ozonabbau daher geringer als auf der Südhemisphäre (siehe Abschnitte 2.3 und 7.1).

In der Nordpolarregion wird die Zunahme des Abbaus durch  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  in der unteren Stratosphäre zudem von einer Zunahme des Abbaus durch  $\text{HO}_x$  verstärkt. In der Südpolarregion nimmt der Abbau durch den  $\text{HO}_x$ -Zyklus hingegen ab. Die Änderung von Ozon aufgrund des veränderten Abbaupotentials von  $\text{HO}_x$  ist jedoch auch in der antarktischen unteren Stratosphäre negativ.

Welcher der beiden externen Antriebe (GHG+SST oder ODS) die Änderungen im Abbaupotential und die daraus resultierenden Ozonänderungen verursacht, wird anhand von Abbildung 9.19 näher untersucht. In der oberen Stratosphäre sind die Änderungen

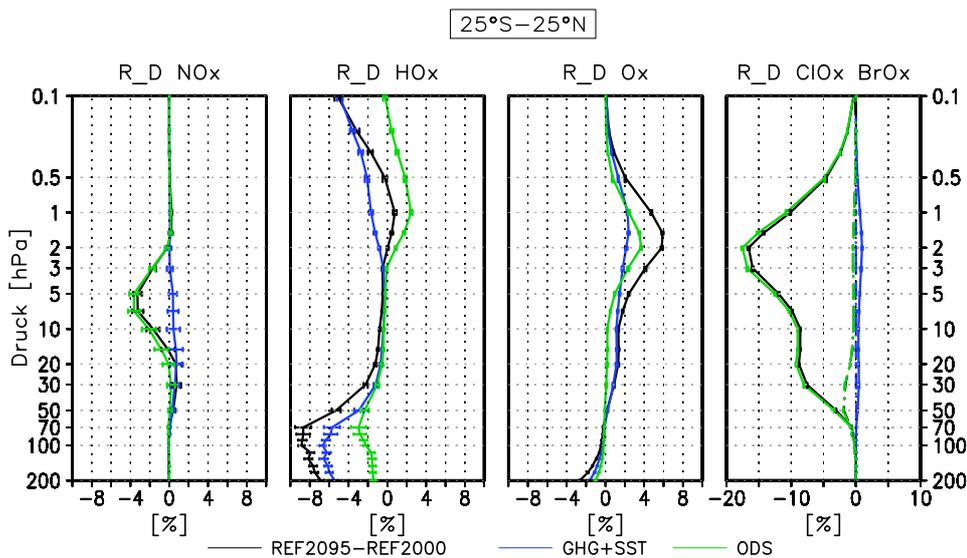


**Abbildung 9.19:** Beitrag des Ozonabbaus ( $R_D$ ) zur relativen Ozonänderung für die Änderung zwischen der REF2000 und der REF1960 Simulation, sowie die Trennung der Effekte GHG+SST und ODS für die verschiedenen Breitenbereiche. Die Balken geben das 95 %-Konfidenzintervall der Änderungen an.

im Jahresmittel in allen Breiten hauptsächlich durch die Zunahme der ODSs verursacht. Der Treibhausgaseneffekt wirkt der Ozonabnahme leicht entgegen. In der tropischen unteren Stratosphäre wird der Treibhausgaszunahme jedoch ein größerer Anteil an der Ozonabnahme zugeordnet als der Zunahme der ODSs. Auch in den polaren Breiten wird unterhalb von 50 hPa durch den Treibhausgaseneffekt eine Ozonabnahme simuliert. Während diese in der Südpolarregion einen geringen Anteil an der gesamten Ozonänderung hat, beträgt die Ozonänderung in der Nordpolarregion durch die Treibhausgaszunahme bis zu 5 %.

Welche katalytischen Zyklen werden von der Zunahme der Treibhausgase oder der ansteigenden Halogenbelastung in der Stratosphäre modifiziert?

Diese Frage wird mithilfe der Abbildungen 9.20 und 9.21 beantwortet. In den Tropen wird die Ozonabnahme von etwa 3 %, die aus dem veränderten Abbaupotential im  $\text{NO}_x$ -Zyklus resultiert, nicht von der Zunahme der Treibhausgase (insbesondere von  $\text{N}_2\text{O}$ ) verursacht, sondern von der Zunahme der ODSs. Die Ozonabnahme in der



**Abbildung 9.20:** Beitrag des Ozonabbaus durch  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HO}_x$ ,  $\text{O}_x$ ,  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  ( $\text{BrO}_x$  rechte Abbildung, gestrichelt) zur relativen Ozonänderung (R.D) für die Änderung zwischen der REF2000 und der REF1960 Simulation, sowie die Trennung der Effekte GHG+SST und ODS für die Tropen. Die Balken geben das 95 %-Konfidenzintervall der Änderungen an.

unteren Stratosphäre, die dem Treibhausgaseneffekt zugeordnet wurde, entsteht durch einen verstärkten Abbau aufgrund des  $\text{HO}_x$ -Zyklus. Ebenso ist die treibhausgasbedingte Ozonabnahme in der unteren Mesosphäre auf einen veränderten Abbau durch  $\text{HO}_x$  zurückzuführen. In der oberen Stratosphäre ist, wie erwartet, die ODS-Zunahme für den verstärkten Abbau durch  $\text{ClO}_x$  verantwortlich.

Der positive Effekt der Änderungen im Chapman-Zyklus auf die Ozonänderung zwischen 1960 und 2000 wird in der unteren tropischen Stratosphäre durch die Zunahme der Treibhausgase verursacht. In der oberen Stratosphäre gewinnt der Einfluss der ODSs an Bedeutung: Eine Ozonzunahme von 4 % kann auf den Effekt der ODSs und etwa 2 % auf den Effekt der Treibhausgase zurückgeführt werden.

Die hier gezeigten Ergebnisse für die Tropen stimmen in der oberen Stratosphäre

gut mit den Anteilen an der Ozonänderung überein, die Oman et al. (2010b) in Simulation mit dem Klima-Chemie-Modell GEOS CCM zwischen den 1990er und den 1960er Jahren für die Tropen gefunden haben (Abb. 3.1). Die Separierung der Anteile von Änderungen in der Temperatur, in der stratosphärischen Halogenbelastung sowie in  $\text{HO}_x$  und  $\text{NO}_y$  wurde durch eine multiple lineare Regression erreicht. Die Ozonänderung, die in der Studie von Oman et al. (2010b) der Abkühlung zugeordnet wird, ist vergleichbar mit der Ozonänderung, die hier auf Änderungen im Chapman-Zyklus zurückgeführt werden. Dieser Zusammenhang wird anhand der Änderungen in den Ratenkoeffizienten in Abschnitt 9.3.2 erläutert.

In der unteren tropischen Stratosphäre wird in Oman et al. eine leichte Ozonzunahme im Zusammenhang mit Änderungen im  $\text{HO}_x$ -Zyklus gefunden, was den oben erläuterten Ergebnissen in den Zeitscheibensimulationen jedoch widerspricht. Die Ozonänderungen durch  $\text{NO}_x$  entsprechen hingegen sehr gut der hier gefundenen leichten Ozonzunahme in der unteren Stratosphäre und der Ozonabnahme in der mittleren Stratosphäre.

In der Südpolarregion (Abb. 9.21) bewirkt die Zunahme der ODSs nicht nur eine Ozonabnahme in der oberen Stratosphäre aufgrund des  $\text{NO}_x$ -Zyklus, sondern gleichzeitig zwischen 70 und 20 hPa eine Zunahme. In der unteren Mesosphäre ist wie in den Tropen die treibhausgasbedingte Änderung des  $\text{HO}_x$ -Zyklus relevant. Die gesamte Ozonänderung durch  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  in der unteren Stratosphäre ist eine Folge der ODS-Zunahme. Die Treibhausgaszunahme hat somit keine Auswirkungen auf den  $\text{ClO}_x$ - und  $\text{BrO}_x$ -Zyklus in diesem Höhenbereich. Die Ozonzunahme durch einen modifizierten Chapman-Zyklus wird in der oberen Stratosphäre durch dieselben Prozesse hervorgerufen wie in den Tropen. In den mittleren Stratosphäre tritt jedoch keine Ozonänderung durch  $\text{O}_x$  auf, da sich hier die Effekte von ODSs und Treibhausgasen gegenseitig aufheben.

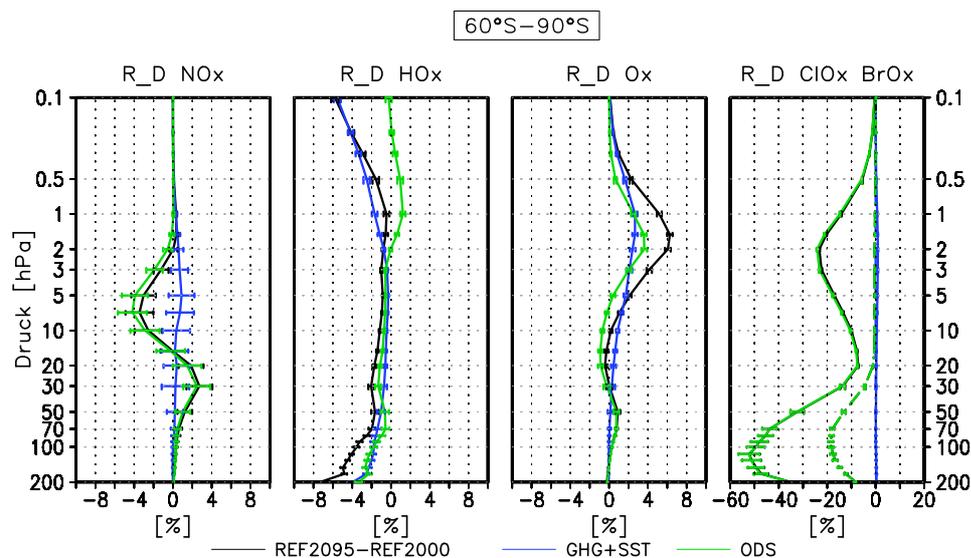


Abbildung 9.21: Wie Abb. 9.20 für die Südpolarregion.

Größtenteils weist die Nordpolarregion qualitativ die gleichen Änderungen auf wie die südlichen polaren Breiten (nicht gezeigt). Die Änderungen durch  $\text{HO}_x$  sind in der unteren Stratosphäre jedoch stärker, wozu beide Effekte etwa gleich beitragen. Der stärkere

treibhausgasbedingte Ozonverlust in der unteren Stratosphäre, der im Vergleich zur Südpolarregion in Abbildung 9.19 gefunden wurde, kann durch einen verstärkten Abbau im  $\text{HO}_x$ -Zyklus erklärt werden. Außerdem wird festgestellt, dass in der oberen nordpolaren Stratosphäre durch die ODS-Zunahme eine leicht stärkere Ozonänderung im Chapman-Zyklus entsteht als in der Südpolarregion.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ozonänderungen zwischen 1960 und 2000, die durch die Methode von Garny et al. (2011b) den Änderungen im Abbau durch  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  zugeordnet werden können, in Höhen- und Breitenabhängigkeit den Erwartungen entsprechen. Dadurch wird bestätigt, dass die hier gewählte Vorgehensweise zur Trennung der chemischen Einflüsse vernünftige Ergebnisse liefert und somit auch für Änderungen in der Zukunft angewendet werden kann.

Während in früheren Studien entweder der Effekt von Treibhausgasen und ODSs auf Ozon (z.B. Waugh et al., 2009) oder die Ozonänderungen aufgrund von Änderungen im Abbau in den einzelnen katalytischen Zyklen betrachtet wurde (z.B. Oman et al., 2010b), werden in dieser Arbeit zudem die Auswirkungen der Treibhausgase und der ODSs auf die verschiedenen Zyklen untersucht. Dies geht insofern über die Studie von Stolarski et al. (2012) hinaus, da hier der Einfluss auf alle Zyklen in allen Höhenbereichen detailliert analysiert wird.

Dabei hat sich gezeigt, dass die erhöhte Halogenbelastung nicht nur wie erwartet den Abbau durch  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  verändert und eine Ozonabnahme von 15-20 % in der oberen Stratosphäre und von bis zu 50 % in der südpolaren unteren Stratosphäre verursacht. Sondern es wird auch die Effektivität des  $\text{NO}_x$ -Zyklus erhöht, sodass in 5 hPa eine Ozonabnahme von 4 % resultiert. Außerdem wird der Abbau im Chapman-Zyklus reduziert. Die Ozonzunahme beträgt bis zu 4 % in der oberen Stratosphäre und hat dieselbe Größenordnung wie die Änderungen im Chapman-Abbau durch den Treibhausgaseffekt. In der oberen Stratosphäre ist zudem der Abbau im  $\text{HO}_x$ -Zyklus modifiziert, was zu einer Ozonzunahme von 1-2 % führt.

Die treibhausgasbedingte Temperaturänderung bewirkt wie erwartet eine Ozonzunahme (1-3 %) durch den Chapman-Zyklus in der gesamten Stratosphäre. Zudem wurde gezeigt, dass der Abbau im  $\text{ClO}_x$ -Zyklus reduziert wird, was zu einer Ozonzunahme von etwa 1 % in der oberen tropischen Stratosphäre führt. Auch für den  $\text{NO}_x$ -Zyklus wird durch die Treibhausgaszunahme eine leichte Ozonzunahme von 1 % gefunden. Der  $\text{HO}_x$ -Zyklus gewinnt hingegen an Effektivität in der unteren und oberen Stratosphäre sowie der unteren Mesosphäre und bewirkt eine Ozonabnahme zwischen 6 und 8 %.

Die Ergebnisse für die Ozonänderungen durch Änderungen im  $\text{HO}_x$ -Abbaupotential in der oberen tropischen Stratosphäre passen zur Entwicklung der Abbaurate im  $\text{HO}_x$ -Zyklus, die in Stolarski et al. (2012) für 1 hPa in den südlichen mittleren Breiten gezeigt wird. Hier wird zwischen 1967 und 2000 eine Zunahme der Abbaurate im Zusammenhang mit der GHG-Zunahme gefunden, während eine Abnahme resultiert, wenn gleichzeitig die ODSs zunehmen. Dies ist in Abbildung 9.20 in den Tropen ebenfalls zu erkennen. Auch für die zeitliche Entwicklung der Abbaurate im Chapman-Zyklus wird in Stolarski et al. (2012) ein Einfluss der ODSs festgestellt, der zu einer stärkeren Abnahme der Rate zwischen 1967 und 2000 führt, was ebenfalls mit den hier gefundenen Resultaten für die Ozonänderung zusammenpasst.

In Tabelle 9.2 ist anhand der Tropen der Beitrag der externen Antriebe (GHG+SST und ODS) sowie der einzelnen katalytischen Zyklen zur relativen Ozonänderung (R<sub>D</sub>)

in der oberen Stratosphäre (3 hPa) nocheinmal quantitativ zusammengefasst. In der unteren Stratosphäre sind zudem die Änderungen in der südpolaren Stratosphäre aufgezeigt. Der ODS-Effekt auf den ClO<sub>x</sub>-Zyklus wird in der oberen Stratosphäre und der Polarregion als dominierender Einflussfaktor zwischen 1960 und 2000 identifiziert. In der tropischen unteren Stratosphäre hat hingegen die treibhausgasbedingte Verstärkung des Abbaus im HO<sub>x</sub>-Zyklus einen größeren Effekt auf das Ozonmischungsverhältnis.

<b>25° S-25° N 3 hPa</b>	gesamt %	GHG+SST %	ODS %
gesamt	-14,44 [-16,9]	+2,26 [+2,6]	<b>-16,7</b> [-19,5]
NO <sub>x</sub>	-1,69	+0,06	<b>-1,75</b>
HO <sub>x</sub>	-0,49	<b>-0,41</b>	-0,08
O <sub>x</sub>	+4,12	+1,78	<b>+2,34</b>
ClO <sub>x</sub>	<u>-15,97</u> [-18,7]	+0,82	<b>-16,79</b>
BrO <sub>x</sub>	-0,41	+0,01	<b>-0,42</b>
<b>25° S-25° N 70 hPa</b>	gesamt %	GHG+SST %	ODS %
gesamt	-10,29 [-11,5]	<b>-5,64</b> [-6,3]	-4,65 [-5,2]
NO <sub>x</sub>	-0,02	+0,07	<b>-0,1</b>
HO <sub>x</sub>	<u>-8,69</u> [-9,7]	<b>-5,72</b>	-2,97
O <sub>x</sub>	-0,23	-0,11	-0,12
ClO <sub>x</sub>	-0,58	+0,06	<b>-0,63</b>
BrO <sub>x</sub>	-0,77	+0,06	<b>-0,83</b>
<b>60° S-90° S 70 hPa</b>	gesamt %	GHG+SST %	ODS %
gesamt	-62,3 [-165]	-1,13 [-3]	<b>-61,17</b> [-162]
NO <sub>x</sub>	+0,6	+0,15	<b>+0,45</b>
HO <sub>x</sub>	-1,97	<b>-1,4</b>	-0,57
O <sub>x</sub>	0,77	+0,03	<b>+0,73</b>
ClO <sub>x</sub>	<u>-43,8</u> [-116]	+0,05	<b>-43,85</b>
BrO <sub>x</sub>	-17,89	+0,04	<b>-17,93</b>

**Tabelle 9.2:** Beitrag der Änderungen im Abbau zur relativen jährlichen Ozonänderung (R<sub>D</sub>) zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation in den Tropen und der Südpolarregion aufgespalten in die Anteile GHG+SST und ODS sowie in die Anteile der einzelnen Abbauzyklen in verschiedenen Höhen. Fett markiert ist jeweils der Beitrag, der die Änderung dominiert (GHG+SST oder ODS). Unterstrichen sind die katalytischen Zyklen, die die insgesamt stärkste Änderung aufweisen. Die Werte in den eckigen Klammern geben die Änderungen relativ zur REF2000 Simulation an. Unausgeglichene Budgets resultieren aus der Ungenauigkeit durch Rundung auf zwei Nachkommastellen.

Wie aus der Literatur bekannt ist, führt die Ozonabnahme durch die Zunahme der photolytischen Ozonproduktion zu einem Selbstheilungsprozess in der unteren Stratosphäre

(z.B. Haigh und Pyle, 1982). Die hier vorgenommene Aufspaltung der verschiedenen Produktionspfade bestätigt die Ozonzunahme durch Photolyse, was ebenfalls ein wichtiger Punkt für die Validierung der Methode ist.

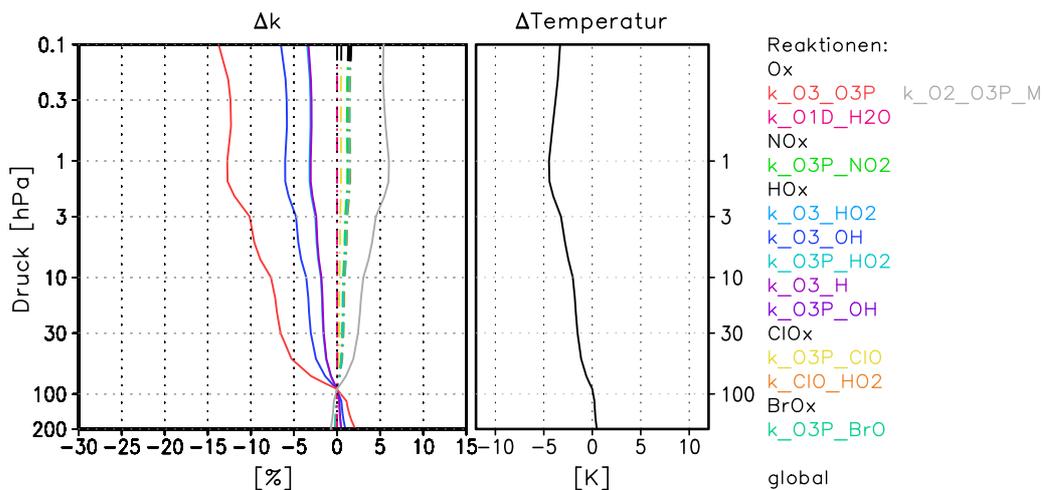
Nachdem die Änderungen in der Produktion und dem Abbau und die daraus resultierenden Ozonänderungen beschrieben wurden, sollen im Folgenden die Ursachen für diese Änderungen untersucht werden.

### 9.3.2 Ursachen für die Änderungen im Ozonabbau

Im Unterkapitel 6.3 wurde erläutert, wie der Ozonabbau anhand der ratenlimitierenden Reaktionen berechnet wird. Dabei fließt zum einen der empirisch bestimmte, meist temperaturabhängige Reaktionskoeffizient und zum anderen die Konzentration der beteiligten Katalysatorsubstanz und von Ozon bzw.  $O(^3P)$  oder  $O(^1D)$  ein. Änderungen im Abbau können daher durch Änderungen in jeder dieser Größen verursacht werden. Die Veränderung in den Katalysatorsubstanzen und der Einfluss der Temperaturänderung auf die Ratenkoeffizienten zwischen 1960 und 2000 wird in den nächsten Abschnitten untersucht.

#### Änderungen in den Ratenkoeffizienten

Das erhöhte Mischungsverhältnis der Treibhausgase und die Ozonabnahme verändern den Strahlungshaushalt der Stratosphäre und führen zu einer Abkühlung (siehe Abschnitt 2.2.2), die wiederum die temperaturabhängigen Ratenkoeffizienten der Reaktionen modifiziert. Abbildung 9.22 zeigt die prozentuale Änderung der Ratenkoeffizienten der ratenlimitierenden Reaktionen zwischen 1960 und 2000. Die stärkste Temperaturabhängigkeit weist die Reaktion  $O_3+O(^3P)$  (Gl.2.10) auf, welche durch die Abkühlung von etwa 4,5 K in der oberen Stratosphäre um bis zu 12 % verringert wird.



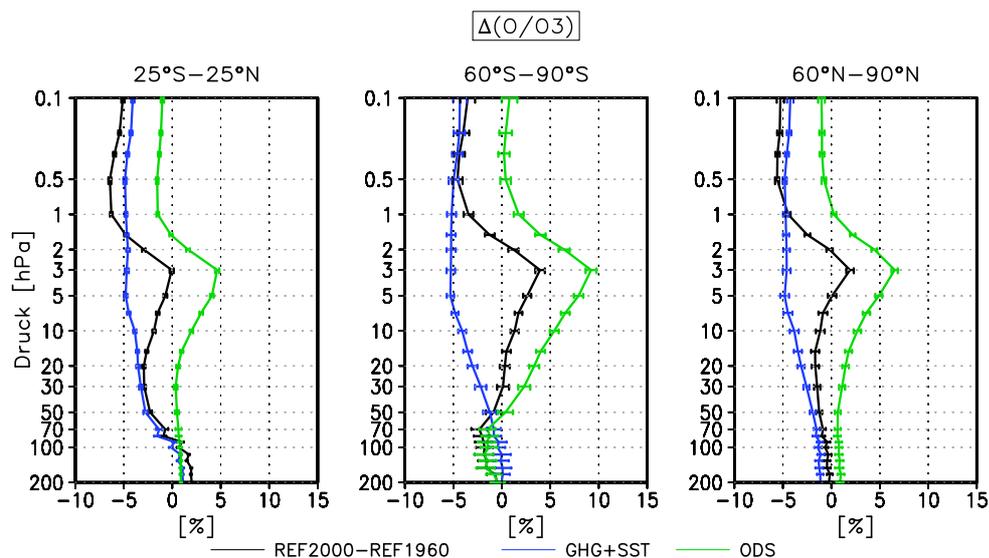
**Abbildung 9.22:** Änderungen im Jahresmittel der Ratenkoeffizienten  $k$  mit der Temperatur zwischen 1960 und 2000 im globalen Mittel, die für StratO3Bud eine Rolle spielen (farbig). Die Gleichungen für die jeweiligen Ratenkoeffizienten sind analog zu Tabelle 6.2. Zusätzlich ist die Änderung für den Ratenkoeffizienten der Gleichung  $O_2+O(^3P)+M$  gezeigt (grau). Es gilt:  $k_{O_2O_3P} = 6 \cdot E \cdot 34 \cdot ((Temp/300)^{-2.4}) \cdot cair$ . Für die Definition von  $cair$  siehe Gleichung 6.9.

Durch die Abkühlung wird außerdem die termolekulare Reaktion  $O_2 + O(^3P) + M \rightarrow O_3 + M$  beschleunigt (Abb. 9.22), wodurch die Partitionierung von  $O_x$  zugunsten von  $O_3$  (bei konstantem  $O_x$ ) verschoben wird (Jonsson et al., 2004).

Des Weiteren zeigt Abbildung 9.22 auch eine Abnahme von Ratenkoeffizienten im  $HO_x$ -Zyklus. Der Abbau durch  $ClO_x$  ist hingegen annähernd unabhängig von Änderungen in der Temperatur (Stolarski und Douglass, 1985).

Die Partitionierung von  $O_x$  ist wichtig für die Effektivität solcher katalytischen Zyklen, bei denen atomarer Sauerstoff involviert ist. Diese stellen in der oberen Stratosphäre die ratenlimitierenden Schritte in den katalytischen Abbauzyklen dar (Abb. 7.16). Je weniger O bei konstantem  $O_x$  vorhanden ist, also das  $O/O_3$  Verhältnis abnimmt, umso ineffektiver wird der Abbau dieser Zyklen, ohne die Konzentration der Radikale zu verändern. Dies gilt auch für die Reaktion  $O_3 + O(^3P)$ .

Welche Auswirkungen hat nun die Abkühlung auf die Partitionierung von  $O_x$  in den Zeitscheibensimulationen?



**Abbildung 9.23:** Prozentuale Änderungen im Jahresmittel des Verhältnisses von  $O/O_3$  für die verschiedenen Breitenbereiche zwischen 1960 und 2000 sowie die Änderungen, die durch die Treibhausgaszunahme (GHG+SST) und die reduzierten Konzentrationen von Ozon zerstörenden Substanzen (ODS) verursacht werden. Die Balken geben das 95%-Konfidenzintervall der Änderungen an.

Die Änderung der Partitionierung von  $O_x$  zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation und deren Ursache ist in Abbildung 9.23 zu sehen. Die Änderung, die durch die Treibhausgase verursacht wird, spiegelt den Zusammenhang zwischen der Änderung im Ratenkoeffizient von  $O_2 + O(^3P) + M$  und der Partitionierung wieder: Eine Abnahme von 5% in der oberen Stratosphäre im global gemittelten Ratenkoeffizient resultiert in einer Abnahme von etwa 5% im  $O/O_3$  Verhältnis in den verschiedenen Breitenbereichen.

Die Partitionierung von  $O_x$  wird jedoch nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der  $O_3$ -Photolyse beeinflusst (z.B. Revell et al., 2012). Dieser Effekt wird in den Änderungen aufgrund der ODS-Zunahme besonders deutlich: Unterhalb von etwa 1 hPa

wird der temperaturbedingte negative Effekt durch den positiven Effekt der verstärkten O<sub>3</sub>-Photolyse überlagert. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass O<sub>x</sub> insgesamt nicht konstant ist. Obwohl sich also durch die ODSs das Verhältnis innerhalb der O<sub>x</sub>-Familie verschiebt, ist die absolut verfügbare Menge von atomarem Sauerstoff reduziert, da O<sub>x</sub> abgebaut wird.

Die Abbremsung der Chapman-Abbaureaktion und die Verschiebung des O/O<sub>3</sub> Verhältnisses ist folglich die Ursache für die Ozonänderung, die in den Abbildungen 9.20 und 9.21 durch die Treibhausgaszunahme im Chapman-Zyklus gefunden wurde. Obwohl die Abkühlung in der oberen Stratosphäre durch den Treibhausgaseneffekt stärker ist als durch die Ozonzerstörung (Abb. 9.7), ist die Ozonänderung, die dem modifizierten Chapman-Abbauzyklus zugeordnet wird, geringer. Dies hängt mit dem starken Abbau von O<sub>x</sub> durch Chlor in der oberen Stratosphäre und der absoluten Abnahme von O zusammen. In der Vergangenheitsperiode spielt die temperaturbedingte Veränderung der O<sub>x</sub>-Partitionierung folglich eine eher untergeordnete Rolle und die Abnahme von O<sub>x</sub> selbst ist ausschlaggebend für Änderungen in den Reaktionen, in denen atomarer Sauerstoff involviert ist.

Die Verbindung zwischen der Temperaturabhängigkeit von Ozon und der ODS-Konzentration ist aus zahlreichen Studien bekannt (z.B. Haigh und Pyle, 1982; Douglass et al., 2012; Stolarski et al., 2012). In diesen wurde gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit von Ozon mit der Zunahme von Chlor in der Stratosphäre reduziert wird und somit der Effekt von ansteigenden Treibhausgaskonzentrationen auf Ozon abnimmt. Für die hier gezeigte Aufspaltung der Beiträge von ODSs und Treibhausgasen an der Ozonänderung aufgrund des Chapman-Zyklus hat dies folgende Bedeutung: Der Effekt der ODSs wird durch die nicht-lineare Wechselwirkung unterschätzt, da der reduzierende nicht-lineare Effekt vollständig dem ODS-Effekt angerechnet wird (siehe Schema 9.2).

Insgesamt wurde durch die Betrachtung der temperaturbedingten Änderungen in den Ratenkoeffizienten gezeigt, dass sich eine Temperaturänderung vor allem auf den Abbau im Chapman-Zyklus auswirkt. Somit kann die gute Übereinstimmung der Ozonänderung aufgrund des Chapman-Zyklus mit den Ozonänderungen, die Oman et al. (2010b) den Änderungen in der Temperatur zugeordnet haben, erklärt werden.

In Kapitel 7 wurde gezeigt, dass in der REF2000 Simulation die Temperaturen in der Stratosphäre im globalen Jahresmittel 2-3 K zu niedrig sind. Für die obere Stratosphäre, wo im Jahresmittel Temperaturen um 250 K vorherrschen, bewirkt eine Temperaturabweichung von -3 K eine Reduzierung des Ratenkoeffizienten von O+O<sub>3</sub> um etwa 10%. Eine grobe Abschätzung der daraus resultierenden Ozonänderungen kann anhand der Ozonänderungen gemacht werden, die durch den GHG+SST-Effekt im Chapman-Zyklus simuliert werden. Die Temperaturänderung in der oberen Stratosphäre durch die Treibhausgase ist in etwa vergleichbar mit der Abweichung zwischen der ERA-Interim Daten und der REF2000 Simulation. Die zu tiefen Temperaturen führen demnach im Jahresmittel zu einer Ozonzunahme in der Größenordnung von 1 bis 2%.

### Änderungen im Mischungsverhältnis der Katalysatorsubstanzen

Durch die ansteigenden Emissionen von halogenierten Kohlenstoffen, Methan und Lachgas ändert sich das Mischungsverhältnis der Radikale in der Stratosphäre. Außerdem wird das Mischungsverhältnis beeinflusst von temperaturbedingten Veränderungen in den Reaktionsraten, die zu einer Verschiebung des Verhältnisses zwischen Radikalen

und Reservoirgasen innerhalb einer chemischen Familie führen können und somit die Effektivität der katalytischen Zyklen modifizieren.

### **$\text{ClO}_x$ und $\text{BrO}_x$ :**

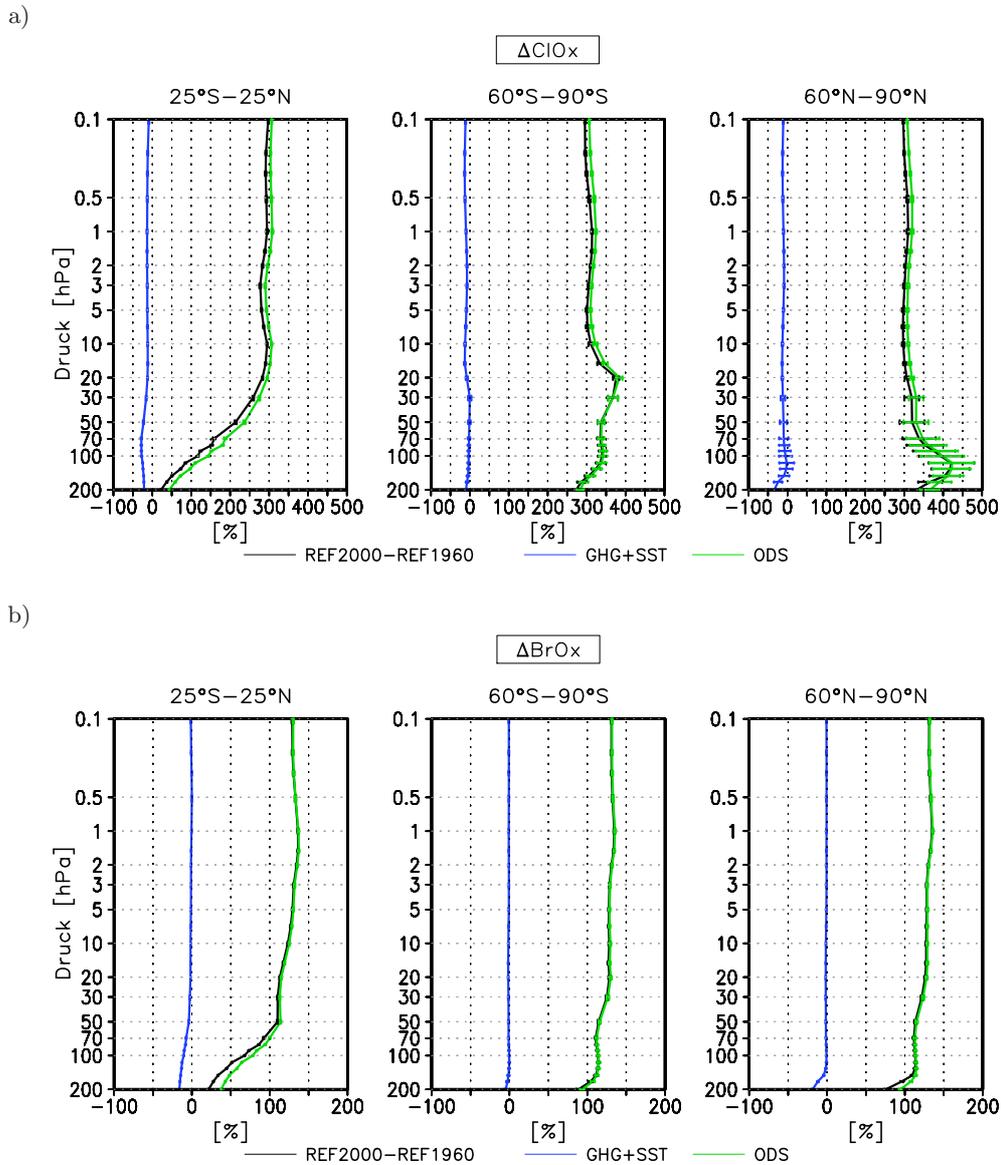
Das Mischungsverhältnis der Chlorradikale ist im Jahresmittel in der oberen Stratosphäre um ca. 300 % zwischen 1960 und 2000 angestiegen. Die geringste Zunahme tritt in der tropischen unteren Stratosphäre auf, die stärkste Zunahme mit über 400 % wird in der unteren Stratosphäre in der Südpolaregionen simuliert. Während in den Tropen die Änderungen in  $\text{ClO}_x$  unabhängig von der Jahreszeit sind, ist in den polaren Breiten ein deutlicher Unterschied zwischen Frühjahr und Herbst zu finden (nicht gezeigt). Die erhöhte  $\text{ClO}_x$ -Zunahme im Frühjahr deutet auf eine verstärkte Chloraktivierung in der Polarnacht an der Oberfläche von PSC-Partikeln hin.

Die Zunahme im Mischungsverhältnis von  $\text{BrO}_x$  ist geringer und beträgt in der oberen Stratosphäre annähernd 140 %. Die Änderungen in den polaren Breiten zeichnen sich durch eine gegenüber dem Jahresmittel reduzierte Zunahme im jeweiligen Winter und Herbst und eine verstärkte Zunahme im Frühjahr und Sommer aus (nicht gezeigt).

Im Vergleich zu dem Anstieg im troposphärischen Mischungsverhältnis der Chlorquellgase (Abb. 9.1d) ist die Zunahme von  $\text{ClO}_x$  in der unteren tropischen Stratosphäre jedoch erheblich verringert. Da die Quellgase hauptsächlich in den Tropen in die Stratosphäre eingetragen und dort durch die kurzweilige Solarstrahlung abgebaut werden, kann die Ursache für die geringere Zunahme von  $\text{ClO}_x$  eine modifizierte Freisetzung von Chlor aus den Quellgasen oder eine verstärkte Bindung in Reservoirgasen sein. Die Freisetzung von Chlor aus den Quellgasen wird mithilfe der Größe  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  gemittelt über  $25^\circ\text{S}$  und  $25^\circ\text{N}$  untersucht (Abb. 9.25).  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  gibt das Verhältnis von freigesetztem anorganischen Chlor zum Gesamtchlor an.  $\text{ClO}_x/\text{Cl}_y$  stellt den Anteil des anorganischen Chlors dar, der als Radikale ( $\text{Cl}+\text{ClO}$ ) vorliegt. Diese Größen sind gute Maße für die Freisetzung von Chlor aus den Quellgasen bzw. für den Grad der Aktivierung von Chlor.

Während in der REF2000 Simulation in der unteren tropischen Stratosphäre (oberhalb von 100 hPa) der Anteil von anorganischem Chlor (= reaktives Chlor) am Gesamtchlor verglichen mit der REF1960 Simulation um 50 % reduziert ist, nimmt der Anteil von  $\text{Cl}_y$  am Gesamtchlor in der mittleren und oberen Stratosphäre geringfügig zu. Die Änderungen in  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  werden hauptsächlich durch die Zunahme der ODSs verursacht. Die Änderungen durch die ansteigenden Treibhausgaskonzentrationen sind in der gesamten tropischen Stratosphäre negativ, so dass in der unteren Stratosphäre der Effekt durch die ODSs verstärkt wird. Der größte Effekt durch die Treibhausgase tritt in 70 hPa auf, wo eine Reduzierung des  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  Verhältnisses um etwa 10 % verursacht wird. Die reduzierte Freisetzung von Chlor aus den Quellgasen bei erhöhten Treibhausgaskonzentrationen ist auf eine Verstärkung der Vertikalbewegung in den Tropen und eine verminderte Verweilzeit der Luftmassen in der tropischen unteren Stratosphäre zurückzuführen (z.B. Waugh et al., 2007).

Die relative Abnahme des  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  Verhältnisses durch ODSs in der unteren Stratosphäre hängt mit einer veränderten Partitionierung des organischen Chlors ( $\text{CCl}_y$ ) zusammen: Während in der REF1960 Simulation  $\text{CCl}_y$  in der unteren Stratosphäre zu über 50 % aus  $\text{CH}_3\text{Cl}$  besteht, nimmt in der REF2000 Simulation aufgrund der deutlich erhöhten Emissionen und der längeren Lebenszeiten von FCKs und FCKWs der Anteil von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  auf 15 % ab (siehe auch Abb. 5.2).

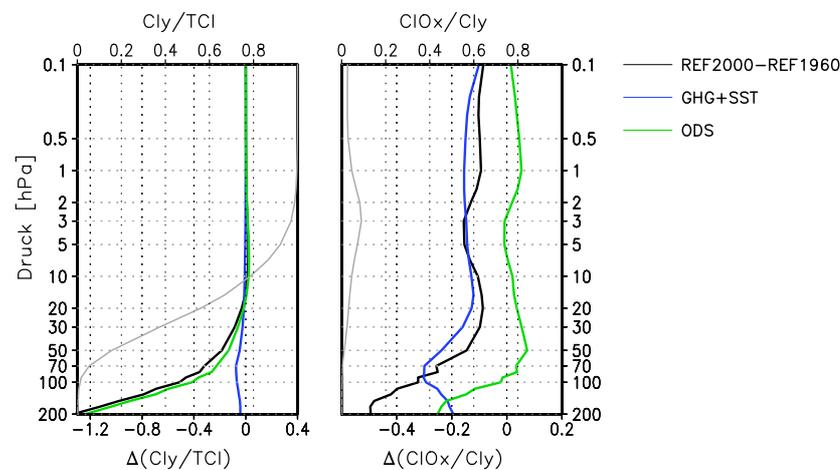


**Abbildung 9.24:** Prozentuale Änderungen im Jahresmittel der Mischungsverhältnisse von  $\text{ClO}_x$  (a) und  $\text{BrO}_x$  (b) für die verschiedenen Breitenbereiche zwischen 1960 und 2000 sowie die Änderungen, die durch die Treibhausgaszunahme (GHG+SST) und die reduzierten Konzentrationen von Ozon zerstörenden Substanzen (ODS) verursacht werden. Die Balken geben das 95 %-Konfidenzintervall der Änderungen an.

Die Freisetzung von Chlor aus Methylchlorid erfolgt jedoch in geringeren Höhen als die der FCKs und FCKWs (siehe Abschnitt 2.2.5), so dass in der REF2000 Simulation in der unteren Stratosphäre relativ zum Gesamtchlor weniger Chlor freigesetzt wird. Die größere Menge von CFC-11 und v.a. von CFC-12, die in der REF2000 Simulation in die obere Stratosphäre gelangt, führt dort zu einem leicht erhöhten  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  Verhältnis. Die relative Änderung des  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  Verhältnisses ist jedoch sehr klein, da die Absolutwerte in dieser Höhe generell hoch sind (Abb. 7.24a).

Der Anteil des anorganischen Chlors, das in Form von Cl und ClO (= aktiviertes Chlor) vorliegt, nimmt in der gesamten tropischen Stratosphäre als Folge der ansteigenden Treibhausgaskonzentrationen ab, und somit der Anteil, der in Reservoirgasen gebunden ist, zu (Abb. 9.25, rechts). Die wichtigsten Chlorreservoirgase sind HCl und ClONO<sub>2</sub>, wobei HCl dominierend ist (WMO, 2010).

Durch die Zunahme von Methan und die stratosphärische Abkühlung nimmt die Rate der Reaktion  $\text{CH}_4 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\text{O}_2$  stark zu, sodass mehr Chlor in dem Reservoirgas HCl gebunden ist. Die leicht erhöhte Chloraktivierung durch die ODS-Zunahme in der unteren Stratosphäre könnte durch eine modifizierte Photolyserate von HCl und ClONO<sub>2</sub> durch die Ozonabnahme in der oberen Stratosphäre verursacht sein.



**Abbildung 9.25:** Relative Änderungen im Jahresmittel der  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  und  $\text{ClO}_x/\text{Cl}_y$  Verhältnisse in den Tropen ( $25^\circ\text{S}$ - $25^\circ\text{N}$ ) zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation (schwarz) sowie die Beiträge durch ODS (grün) und GHG+SST (blau). Die graue Kurve zeigt jeweils das absolute Verhältnis in der REF1960 Simulation auf der oberen Skala.

Zu Beginn dieses Abschnitts wurde erwähnt, dass das  $\text{ClO}_x$ -Mischungsverhältnis in den polaren Breiten im Frühjahr deutlich stärker zunimmt als im Jahresmittel. Der Grund hierfür ist, dass in den polaren Breiten das Verhältnis von Chlorkradikalen zum gesamten anorganischen Chlor vom Jahresgang der Temperatur beeinflusst ist. Die Chloraktivierung wird im Winter durch die Bildung von PSCs in der unteren polaren Stratosphäre erheblich verstärkt, so dass statt 1-2% etwa ein Viertel des anorganischen Chlors in Form von Cl und ClO vorliegen (nicht gezeigt). Eine Temperaturänderung in dieser Region hat somit Auswirkungen auf die Bildung von PSCs und damit auch auf die Aktivierung von Chlor und Brom. Von 1960 bis 2000 wird eine leichte Zunahme der maximalen Fläche mit Temperaturen unter 195 K (+3%) in 50 hPa zwischen  $30^\circ\text{S}$  und  $90^\circ\text{S}$  simuliert (Abb. 9.8a). Die maximale Fläche, auf der die Temperatur unterhalb des Schwellwertes für die Bildung von Eiswolken liegt, ändert sich nicht signifikant. Zudem führt die Abkühlung, die durch den Ozonabbau im Frühjahr induziert wird, zu einer Verlängerung der Periode mit Temperaturen unter 195 K, wie bereits in Abschnitt 9.1 diskutiert wurde. Dies bedeutet, dass die PSCs länger existieren können und die Verdampfung der Partikel verzögert wird. Somit wird erst später  $\text{HNO}_3$  freigesetzt, was der Bildung von Chlor- und Bromreservoirgasen dient und die Unterbrechung der katalytischen Abbauzyklen herbeiführt. Die Kombination der Effekte von ansteigenden Treibhausgaskonzentrationen (größere maximale potentielle PSC-Fläche) und von an-

steigenden Halogenkonzentrationen (verlängerte PSC-Periode) ist vermutlich größer als die Summe der einzelnen Beiträge. Eine größere Fläche mit Temperaturen unterhalb des PSC-Schwellwerts führt zu einer effektiveren Aktivierung von Chlor und Brom, was in einen stärkeren Ozonabbau im Frühjahr resultieren kann. Dadurch erwärmt sich die untere Stratosphäre langsamer und die PSC-Periode dauert länger. Diese Nicht-Linearität kann mit den hier verwendeten Simulationen jedoch nicht untersucht werden, da die Berechnung des Einflusses von veränderten ODS-Emissionen nur auf dem hohen Niveau der Treibhausgaskonzentrationen im Jahr 2000 erfolgt.

Die Veränderungen in Freisetzung, Aktivierung und Deaktivierung von Chlor und Brom bewirken, dass ein Anstieg der Emissionen von halogenierten Kohlenstoffen in einem sich ändernden Klima nicht eins zu eins mit einem Anstieg der Radikale einhergeht. In der südpolaren unteren Stratosphäre werden die Auswirkungen der zunehmenden Emissionen von Chlor- und Bromquellgasen im Winter durch die treibhausgasbedingte Abkühlung verstärkt, während in den Tropen durch die Treibhausgase die Zunahme des aktivierten Chlors im Vergleich zur Zunahme des freigesetzten Chlors leicht reduziert ist.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass der verstärkte Abbau durch  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$ , wie erwartet, hauptsächlich durch die erhöhten Mischungsverhältnisse der Katalysatorsubstanzen herbeigeführt wird und der abschwächende Einfluss des Klimawandels durch eine modifizierte Freisetzung von Chlor aus den Quellgasen und einer verstärkten Bildung von Reservoirgasen verursacht wird.

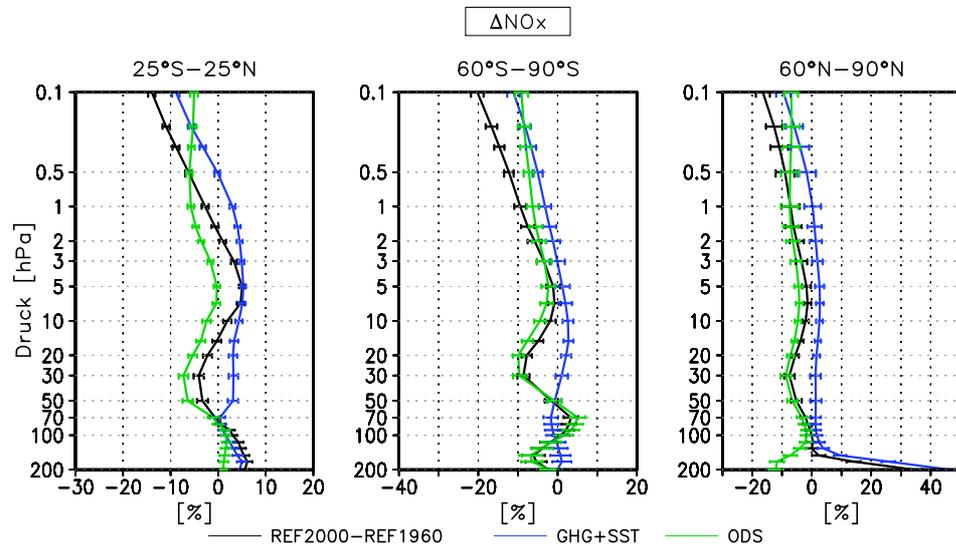
#### **$\text{NO}_x$ :**

Obwohl die  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen zwischen 1960 und 2000 zunehmen und damit das Mischungsverhältnis des wichtigsten  $\text{NO}_x$ -Quellgases in der Stratosphäre ansteigt (Abb. 9.1b), werden im Jahresmittel negative Änderungen für das Mischungsverhältnis von  $\text{NO}_x$  in allen Breitenbereichen zwischen 50 und 10 hPa simuliert (Abb. 9.26). In der oberen Stratosphäre ist im Jahresmittel die Änderung der  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisse in den Tropen positiv und in den polaren Breiten negativ. Deutliche Abweichungen von den Änderungen im Jahresmittel treten in den polaren Breiten im Winter auf (nicht gezeigt): In der Südpolarregion ist  $\text{NO}_x$  im Winter unterhalb von 20 hPa stark reduziert, in der Nordpolarregion wird hingegen im Winter zwischen 50 und 10 hPa eine Zunahme von  $\text{NO}_x$  simuliert. Während in der antarktischen unteren Stratosphäre ein verstärktes Ausfallen von PSC-Partikeln zu der starken  $\text{NO}_x$ -Abnahme führen kann, könnte die Zunahme von  $\text{NO}_x$  im nordhemisphärischen Winter auf ein verstärktes Einmischen von tropischen Luftmassen in die Polregion hinweisen. Dies wird durch einen gestörteren Wirbel in der REF2000 Simulation gegenüber der REF1960 Simulation begünstigt (siehe Abschnitt 7.2; Frequenz der Stratosphärenwärmungen).

Die Trennung der Effekte von Änderungen in den Treibhausgasen und den ODSs zeigt, dass die Abnahme von  $\text{NO}_x$  in der mittleren Stratosphäre durch die ODS-Zunahme verursacht wird. Der Anstieg der Treibhausgaskonzentrationen führt hingegen zu einer positiven Änderung im  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis zwischen 50 und 1 hPa und wirkt den Änderungen durch die ODSs entgegen. Durch einen starken Treibhausgaseffekt in der oberen tropischen Stratosphäre resultiert dort eine positive  $\text{NO}_x$ -Änderung.

In der Nordpolarregion wird die  $\text{NO}_x$ -Änderung in der untersten Stratosphäre durch die Treibhausgase dominiert, auf der Südhemisphäre ist der Effekt der ODSs wichtiger. Die starke  $\text{NO}_x$ -Zunahme zwischen  $60^\circ\text{N}$  und  $90^\circ\text{N}$  könnte durch eine Verschiebung der

Tropopause im Zusammenhang mit ansteigenden Treibhausgaskonzentrationen entstehen.



**Abbildung 9.26:** Wie Abb. 9.24, für die relativen Änderungen im Mischungsverhältnis von  $\text{NO}_x$ .

Die Zunahme von  $\text{NO}_x$  durch erhöhte Treibhausgaskonzentrationen hängt direkt mit der Zunahme von Lachgas in der Atmosphäre zusammen. Durch welche Prozesse jedoch die höhenabhängige Änderung im  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis aufgrund der ODS-Zunahme verursacht wird, soll im Folgenden untersucht werden.

In der unteren tropischen Stratosphäre wird  $\text{N}_2\text{O}$  in die Stratosphäre eingetragen und über die residuale Vertikalbewegung der BDC nach oben transportiert. Dabei wird  $\text{N}_2\text{O}$  entweder durch die Absorption von Solarstrahlung gespalten oder durch die Reaktion mit dem angeregten Sauerstoffatom in  $\text{NO}$  umgewandelt (Gl. 2.36). Eine Veränderung in Teilen dieser Prozesse kann folglich die Freisetzung von Stickoxiden aus Lachgas beeinflussen. In Abbildung 9.27 (links) ist die Änderung des Verhältnisses von  $\text{NO}_y$  (= alle chemischen Verbindungen, die  $\text{NO}$  enthalten) zu Lachgas zwischen 1960 und 2000, sowie die Anteile durch Treibhausgas- und ODS-Änderung in den Tropen gezeigt. Es wird deutlich, dass die  $\text{NO}_y$ -Ausbeute aus Lachgas in der unteren Stratosphäre um bis zu 10% zurückgeht, was auf die Treibhausgaszunahme zurückzuführen ist. Die Zunahme von  $\text{NO}_x$  durch die verstärkte Emission von Lachgas wird folglich durch eine modifizierte Freisetzung vermindert.

Die Ursache für die Abnahme von  $\text{NO}_y/\text{N}_2\text{O}$  ist vermutlich eine beschleunigte Vertikalbewegung der Luftmassen, die dazu führt, dass weniger Zeit für die Wechselwirkung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküle zur Verfügung steht und so eine verringerte Umwandlung von  $\text{N}_2\text{O}$  in  $\text{NO}_y$  stattfindet (z.B. Revell et al., 2012). Da jedoch keine separate Betrachtung des SST-Effekts für diese Periode möglich ist, kann dies nicht näher untersucht werden.

Durch die Zunahme der Treibhausgase und die damit verbundene starke Abkühlung wird in der tropischen Stratosphäre das  $\text{O}/\text{O}_3$  Verhältnis zugunsten von  $\text{O}_3$  verschoben (Abb. 9.23) und die absoluten Mischungsverhältnisse von  $\text{O}(^3\text{P})$  und  $\text{O}(^1\text{D})$  nehmen ab, falls die ODS-Konzentrationen auf dem Wert von 1960 bleiben. Dies kann sich ebenfalls

negativ auf die Freisetzung von  $\text{NO}_y$  auswirken.

Revell et al. (2012) führten, basierend auf der Studie von Cook und Roscoe (2009), für Änderungen in dem  $\text{NO}_y/\text{N}_2\text{O}$  Verhältnis zwischen 1960 und 2100 ebenfalls den Einfluss eines verstärkten Aufsteigens und der dadurch verkürzten Transitzeit durch die tropische untere Stratosphäre an. Die hier gefundenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass diese Entwicklung bereits in der Periode zwischen 1960 und 2000 einsetzt.

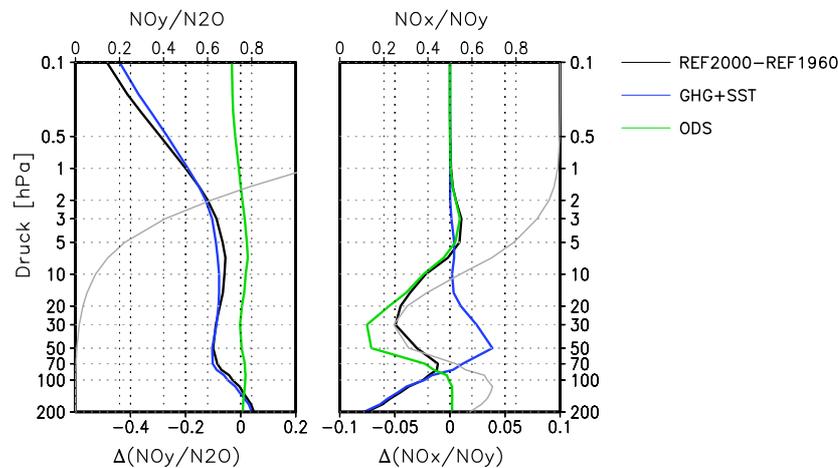
Die starke Abnahme des  $\text{NO}_y/\text{N}_2\text{O}$  Verhältnisses in der oberen Stratosphäre und unteren Mesosphäre hängt nicht mit einer veränderten Freisetzung zusammen, sondern wird durch die starke negative Temperaturabhängigkeit der Reaktion  $\text{N}+\text{O}_2$  verursacht. Durch die Abbremsung der Reaktion bei tieferen Temperaturen wird weniger  $\text{N}$  abgebaut, sodass letztlich die Abbaureaktion von  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}+\text{NO} \rightarrow \text{N}_2+\text{O}$ , effektiver wird (Rosenfield und Douglass, 1998).

Die Zunahme der ODSs bewirkt nur eine geringe relative Änderung in der  $\text{NO}_y$ -Freisetzung aus Lachgas, die in der Stratosphäre (unterhalb von 1 hPa) jedoch leicht positive Werte aufweist. Zwischen 20 und 2 hPa ist demnach relativ zu  $\text{N}_2\text{O}$ , dessen Emissionen in diesem Fall unverändert sind, mehr  $\text{NO}_y$  vorhanden. Dies hängt vermutlich mit der verstärkten Photolyse von  $\text{O}_3$  und einer Zunahme von  $\text{O}(^1\text{D})$  zusammen, was zur Verschiebung der  $\text{O}_x$ -Partitionierung zugunsten von atomarem Sauerstoff in diesem Höhenbereich beiträgt und in Abbildung 9.23 deutlich wird. Somit kann  $\text{N}_2\text{O}$  verstärkt mit  $\text{O}(^1\text{D})$  reagieren und  $\text{NO}_y$  bilden. Durch die Zunahme der kurzwelligen Solarstrahlung in den tieferen Regionen der Stratosphäre nimmt aber auch die Photolyse von  $\text{N}_2\text{O}$  mit zunehmenden ODSs zu, was die  $\text{NO}_y$ -Zunahme bei gleicher  $\text{N}_2\text{O}$ -Zunahme reduziert.

Um nun die Frage zu beantworten, durch welche Prozesse die  $\text{NO}_x$ -Abnahme in der unteren Stratosphäre und das lokale Minimum in 5 hPa durch die ODS-Zunahme entsteht, wird der rechte Teil der Abbildung 9.27 herangezogen. Dargestellt ist das Verhältnis von Stickoxidradikalen ( $\text{NO}+\text{NO}_2$ ) zur gesamten Menge an oxidierten Stickstoffverbindungen. Mithilfe dieser Größe ist es möglich, eine Aussage über Änderungen im Anteil der Reservoirgase an der Gesamtmenge von Stickoxiden zu treffen. Die wichtigsten  $\text{NO}$ -Reservoirgase sind  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{ClONO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

In der unteren Stratosphäre nimmt zwischen 1960 und 2000 der Anteil von Stickoxiden, der als  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  vorliegt, ab bzw. der Anteil von Stickoxiden, der in Reservoirgasen gebunden ist, zu. Dies ist konsistent mit den Resultaten von Revell et al. (2012), die die Änderung von  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$  in einer transienten Simulation zwischen 1960 und 2100 untersucht haben. Während die Autoren diese Verschiebung zu mehr Reservoirgasen als Folge der stratosphärischen Abkühlung und der verstärkten Bildung von  $\text{HNO}_3$  mit der Zunahme von Methan bzw.  $\text{HO}_x$  sehen, kann in den hier analysierten Zeitscheibenexperimenten die Abnahme in  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$  durch die Aufspaltung der externen Antriebe dem ODS-Effekt zugeordnet werden. Dies trifft auf die Tropen und die polaren Breiten (nicht gezeigt) zu.

Eine Beschleunigung der termolekularen Reaktion  $\text{NO}_2+\text{OH}+\text{M}\rightarrow\text{HNO}_3+\text{M}$  wird zwar auch durch die Abkühlung im Zusammenhang mit der ODS-Zunahme verursacht, jedoch wird keine Zunahme von  $\text{HNO}_3$  gefunden. Stattdessen führt eine verstärkte Bildung von  $\text{ClONO}_2$  (Ravishankara et al., 2009) zu einer Verschiebung der Partitionierung von  $\text{NO}_y$ . Eine leicht entgegengesetzte Wirkung hat möglicherweise die reduzierte Ozonpartialsäule in der oberen Stratosphäre, da hierdurch die Photodissoziation der Reservoirgase verstärkt sein kann.



**Abbildung 9.27:** Relative Änderungen im Jahresmittel der  $\text{NO}_y/\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$  Verhältnisse in den Tropen (25°S-25°N) zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation (schwarz) sowie die Beiträge durch ODS (grün) und GHG+SST (blau).

Die Änderung in der  $\text{NO}_y$ -Partitionierung, die durch mehr Treibhausgase in der Stratosphäre bedingt ist, ist positiv und damit umgekehrt zu den Ergebnissen von Revell et al. (2012). In der oberen Stratosphäre wird im Jahresmittel aufgrund der Treibhausgaszunahme zwar eine Zunahme von  $\text{HNO}_3$  gefunden, aber in der gesamten Stratosphäre überwiegt die Abnahme von  $\text{ClONO}_2$ . Dies kann durch eine Beschleunigung der Abbaureaktion  $\text{ClONO}_2 + \text{Cl}$  bei geringeren Temperaturen und/oder eine verringerte Produktion von  $\text{ClONO}_2$  verursacht sein. Eine verstärkte Photolyse wirkt in der unteren und mittleren Stratosphäre in die gleiche Richtung.

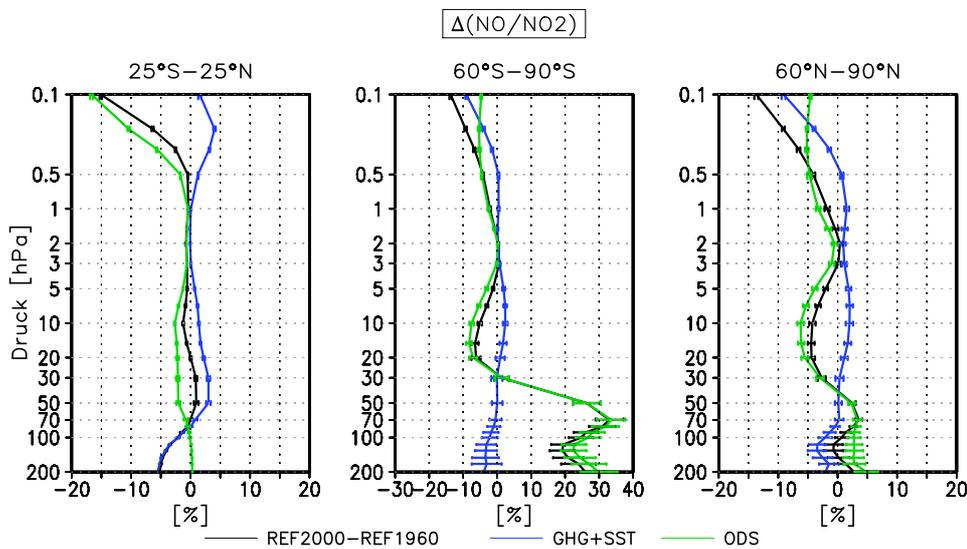
Die leichte Zunahme der Radikale innerhalb der  $\text{NO}_y$ -Familie in der oberen Stratosphäre zwischen 1960 und 2000 wird auch in der Studie von Revell et al. (2012) gefunden, jedoch wird keine Erklärung angeführt. Hier wird die Veränderung wiederum auf die Zunahme von chlor- und bromhaltigen Verbindungen in der Stratosphäre zurückgeführt, wodurch entweder Temperatur- oder Photolyseeffekte als Ursache in Frage kommen.

Die ODS bedingte Abnahme von  $\text{NO}_x$  in der unteren Stratosphäre steht also im Zusammenhang mit einer verstärkten Bindung der Stickoxide in Reservoirgasen. Der Bereich mit geringen Änderungen in 5 hPa entsteht, da die verstärkte Photolyse von  $\text{N}_2\text{O}$  durch eine erhöhte Umwandlung in  $\text{NO}_y$  und eine reduzierte Bindung in Reservoirgasen kompensiert wird. Zudem konnte gezeigt werden, dass die treibhausgasbedingte Zunahme von  $\text{NO}_x$  in den Tropen im Vergleich zur Zunahme von Lachgas reduziert ist, was durch eine geringere Umsetzung verursacht wird.

Können nun die Ozonänderungen, die durch die Änderungen im  $\text{NO}_x$ -Zyklus entstehen, durch das modifizierte Mischungsverhältnis erklärt werden?

In den Tropen wurde zwischen 20 und 2 hPa eine relative Ozonabnahme durch den  $\text{NO}_x$ -Zyklus von etwa 3 % gefunden, die der Zunahme der ODSs zugeordnet wurde. Im Mischungsverhältnis von  $\text{NO}_x$  tritt in diesem Höhenbereich jedoch eine  $\text{NO}_x$ -Abnahme durch die ODS-Zunahme auf. Dies bedeutet, dass andere Prozesse den  $\text{NO}_x$ -Zyklus stärker beeinflussen als die Änderung in  $\text{NO}_x$ . Der ratenlimitierende Schritt des katalytischen  $\text{NO}_x$ -Zyklus ist abhängig von  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}(^3\text{P})$ . Keine bzw. eine geringe negative

Änderung von  $\text{NO}_x$  durch die ODSs in diesem Höhenbereich steht folglich nicht im Widerspruch zu einem verstärkten Abbau durch  $\text{NO}_x$ , wenn sich das Verhältnis von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  zugunsten von  $\text{NO}_2$  verschiebt. Dies wird durch die Reaktion  $\text{NO} + \text{ClO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}$  bei der Zunahme von stratosphärischem Chlor erreicht (Revell et al., 2012). In den Zeitscheibenexperimenten wird für die ODS-Zunahme oberhalb von 30 hPa eine Abnahme des  $\text{NO}/\text{NO}_2$  Verhältnisses von 2% in den Tropen und bis zu 9% in der Südpolarregion simuliert (Abb. 9.28). Zusätzlich zur Verschiebung des  $\text{NO}/\text{NO}_2$  Verhältnisses bewirkt auch die Zunahme des Ratenkoeffizienten von  $\text{NO}_2 + \text{O}(^3\text{P})$  bei geringeren Temperaturen (Abb. 9.22) ein erhöhtes Abbaupotential.



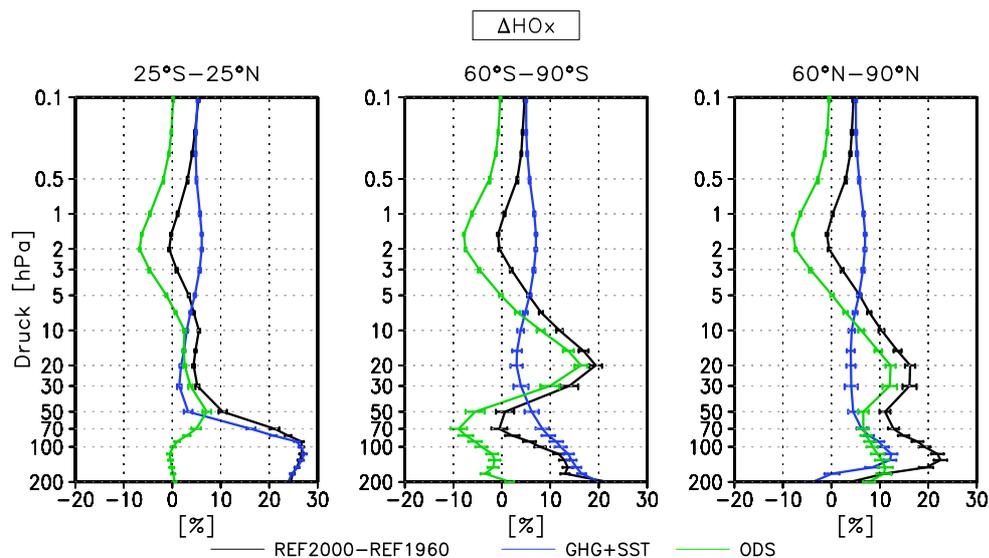
**Abbildung 9.28:** Relative Änderungen im Jahresmittel des  $\text{NO}/\text{NO}_2$  Verhältnisses in den Tropen (links), der Süd- (Mitte) und Nordpolarregion (rechts) zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation (schwarz) sowie die Beiträge durch ODS (grün) und GHG+SST (blau).

Wird hingegen nur die Konzentration der Treibhausgase erhöht, wird eine leichte Ozonzunahme zwischen 50 und 2 hPa durch einen abgeschwächten  $\text{NO}_x$ -Zyklus simuliert, obwohl das  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis zunimmt. In diesem Fall wird die Effektivität des  $\text{NO}_x$ -Zyklus durch die starke Abkühlung und die Abnahme von atomarem Sauerstoff reduziert. Ein zusätzlicher abschwächender Einfluss auf den Ozonabbau im  $\text{NO}_x$ -Zyklus entsteht durch die temperaturbedingte Abbremsung der Reaktion  $\text{NO} + \text{O}_3$  (Revell et al., 2012), die zu einer Zunahme des  $\text{NO}/\text{NO}_2$  Verhältnisses in der mittleren Stratosphäre führt (Abb. 9.28).

Im Gegensatz zu den Tropen wird durch den modifizierten  $\text{NO}_x$ -Zyklus in den polaren Breiten in der unteren Stratosphäre ein Bereich mit einer Ozonzunahme simuliert. Auch diese wird vor allem durch die ODS-Zunahme verursacht. Hier ist wahrscheinlich die Abnahme von  $\text{NO}_x$  entscheidend. Dass in den polaren Breiten in der unteren Stratosphäre durch den  $\text{NO}_x$ -Zyklus ein starkes Signal entsteht und in den Tropen nicht, liegt auch an dem relativen Beitrag, den der  $\text{NO}_x$ -Zyklus am Gesamtabbau hat. In Abbildung 7.17 wird deutlich, dass in der REF2000 Simulation in 30 hPa in den Tropen nur etwa 30% des Ozonabbaus durch den  $\text{NO}_x$ -Zyklus erfolgen, während es in den polaren Breiten im Frühjahr zwischen 40% in der Südpolarregion und 60% in der Nordpolarregion sind.

**HO<sub>x</sub>:**

Das Mischungsverhältnis von HO<sub>x</sub> nimmt in der gesamten tropischen Stratosphäre zu, mit den größten Änderungen von ca. 25% in der unteren Stratosphäre (Abb. 9.29). Verursacht wird die Zunahme in der unteren Stratosphäre hauptsächlich von den ansteigenden Treibhausgaskonzentrationen, was in Verbindung mit einem stärkeren Wasserdampfeintrag in die Stratosphäre steht (Abb. 9.1c). Durch die Erwärmung der Troposphäre und einem schwächeren positiven vertikalen Temperaturgradient in der unteren Stratosphäre (aufgrund der treibhausgasbedingten Abkühlung) erwärmt sich der Tropopausenbereich leicht, so dass die Luftmassen, die in die Stratosphäre gelangen, einen höheren Wasserdampfgehalt aufweisen. In der oberen Stratosphäre wird der positive Treibhausgaseffekt durch die verstärkte Methanoxidation hervorgerufen. Diesem wirkt jedoch eine HO<sub>x</sub>-Abnahme aufgrund von erhöhten Halogenkonzentrationen entgegen, was aus der verstärkten Bildung von HCl aus Methan und Chloratomen resultiert. In der unteren Stratosphäre kann die erhöhte Photolyserate durch die ODS-Zunahme zu mehr angeregten Sauerstoffatomen, zu einer verstärkten Reaktion von H<sub>2</sub>O+O(<sup>1</sup>D)→2OH und somit zu einer HO<sub>x</sub>-Zunahme führen.



**Abbildung 9.29:** Wie Abb. 9.24, für die Änderungen im Mischungsverhältnis von HO<sub>x</sub>.

Die HO<sub>x</sub>-Veränderungen und involvierten Prozesse in der tropischen oberen Stratosphäre treffen auch auf die obere Stratosphäre in den polaren Breiten zu. Zwischen 50 und 5 hPa tritt in der Nord- und Südpolarregion jedoch eine starke HO<sub>x</sub>-Zunahme auf, die durch die erhöhten Konzentrationen von Chlor- und Bromverbindungen verursacht ist. Dies ist auf eine Abnahme im Mischungsverhältnis von HNO<sub>3</sub> zurückzuführen, welches vermindert produziert wird und/oder verstärkt photolysiert wird.

In der unteren Stratosphäre unterscheiden sich die Änderungen von HO<sub>x</sub> zwischen 1960 und 2000 in den Polarregionen deutlich: In der Nordpolarregion wird durch die ODS-Änderung im Jahresmittel eine Zunahme von HO<sub>x</sub> hervorgerufen, während in der antarktischen unteren Stratosphäre eine HO<sub>x</sub>-Abnahme simuliert wird. Letztere steht vermutlich im Zusammenhang mit einem verstärkten Ausfällen von PSC-Partikeln im südpolaren Winter, was zu einer Dehydration der unteren Stratosphäre führt. Durch

den Treibhausgaseffekt nimmt  $\text{HO}_x$  jedoch in diesem Bereich zu, sodass insgesamt eine positive Änderung resultiert. Auf der Nordhemisphäre ist der ODS-Effekt weniger stark ausgeprägt, da hier die Bedingungen für PSC-Bildung und -Existenz seltener gegeben sind.

Die Ozonabnahme in der unteren Mesosphäre, die zwischen 1960 und 2000 aufgrund von Änderungen im  $\text{HO}_x$ -Zyklus simuliert wurden, ist in den Tropen und den polaren Breiten sehr gut durch die Veränderung von  $\text{HO}_x$  erklärbar. Die Zunahme in  $\text{HO}_x$  in der mittleren Stratosphäre der Polarregionen hat hingegen keinen relevanten Effekt auf die Ozonänderung, da der  $\text{HO}_x$ -Zyklus in dieser Höhe eine untergeordnete Rolle spielt (Abb. 7.15). In der unteren Stratosphäre wird in den Tropen und den polaren Breiten eine Ozonabnahme durch den  $\text{HO}_x$ -Zyklus in Verbindung mit erhöhten ODS-Konzentrationen gefunden. In den Tropen kann dies durch die Zunahme von  $\text{HO}_x$  in diesem Höhenbereich erklärt werden, in den polaren Breiten ist die  $\text{HO}_x$ -Änderung jedoch entgegengesetzt. Ähnlich wie beim Abbau durch  $\text{NO}_x$  könnte auch hier eine Verschiebung des  $\text{OH}/\text{HO}_2$  Verhältnisses die Ursache sein. In der unteren Stratosphäre sind diese  $\text{HO}_x$ -Zyklen am effektivsten, bei denen  $\text{OH}$  oder  $\text{HO}_2$  mit Ozon reagieren (Abb. 7.16; Cariolle, 1983). Dabei ist der Ratenkoeffizient der Reaktion  $\text{OH} + \text{O}_3$  zwar stärker temperaturabhängig (Abb. 9.22), aber absolut größer. Eine Verschiebung zugunsten von  $\text{OH}$  würde folglich zu einem effektiveren Ozonabbau führen, ohne  $\text{HO}_x$  selbst zu ändern. Eine mögliche Ursache für eine derartige Verschiebung ist die Beschleunigung der Reaktion  $\text{NO} + \text{HO}_2$  bei tieferen Temperaturen.

Die Ursachen der Ozonänderungen zwischen 1960 und 2000, die durch eine veränderte stratosphärische Chemie verursacht werden, können nun folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Die größten Ozonänderungen in der oberen Stratosphäre entstehen global durch den verstärkten Abbau durch  $\text{ClO}_x$  als Folge der ansteigenden Emissionen von halogenierten Kohlenstoffen und der damit einhergehenden starken Zunahme der  $\text{ClO}_x$ -Mischungsverhältnisse. In der unteren Stratosphäre ist in den polaren Breiten neben dem erheblichen Ozonverlust durch  $\text{ClO}_x$  auch der verstärkte Abbau durch  $\text{BrO}_x$  relevant, der ebenfalls durch die erhöhten Mischungsverhältnisse hervorgerufen wird.
- Die Zunahme von chlorhaltigen Verbindungen in der Stratosphäre führt global zu einem verstärkten Ozonabbau durch  $\text{NO}_x$  in der oberen Stratosphäre mit maximalen Änderungen zwischen 10 und 5 hPa. Dies wird durch eine Verschiebung des  $\text{NO}/\text{NO}_2$  Verhältnisses zugunsten von  $\text{NO}_2$  verursacht. In der unteren polaren Stratosphäre wird eine Abschwächung des  $\text{NO}_x$ -Zyklus aufgrund der ODS-Zunahme und somit eine leichte Ozonzunahme simuliert. Der Grund hierfür ist ein reduzierter Anteil von Radikalen in  $\text{NO}_y$ .  
 Der Ozonabbau durch den  $\text{HO}_x$ -Zyklus wird durch die erhöhte Chlorbelastung in der unteren Stratosphäre verstärkt und im Bereich der Stratopause reduziert. Letzteres kann auf eine verstärkte Bindung von  $\text{HO}_x$  im Reservoirgas  $\text{HCl}$  zurückgeführt werden.  
 Die ODS bedingte Ozonzunahme durch einen veränderten Abbau im Chapman-Zyklus wird durch die Temperaturabnahme und die Abnahme von  $\text{O}_x$  hervorgerufen.

- Der direkte Einfluss der zunehmenden Treibhausgaskonzentrationen auf die stratosphärische Ozonchemie entsteht zum einen durch die Zunahme der Quellgase für  $\text{NO}_x$  und  $\text{HO}_x$  und zum anderen durch die temperaturabhängigen Ratenkoeffizienten der relevanten Reaktionen. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Abkühlung vor allem der Abbau im Chapman-Zyklus reduziert wird, was zu einer Ozonzunahme von 5 bis 8% in der oberen Stratosphäre führt. Während die Zunahme von Lachgas keinen Effekt auf den Abbau durch den  $\text{NO}_x$ -Zyklus hat, wird der Abbau durch  $\text{HO}_x$  in der unteren tropischen Stratosphäre und global in der unteren Mesosphäre durch die Zunahme von  $\text{HO}_x$  verstärkt. In der tropischen oberen Stratosphäre wurde zudem ein indirekter Einfluss der Treibhausgase auf den  $\text{ClO}_x$ -Zyklus festgestellt: Durch eine reduzierte Freisetzung von Chlor aus den Quellgasen, aber vor allem durch eine verstärkte Bindung in Reservoirgasen wird der  $\text{ClO}_x$ -Zyklus leicht abgeschwächt.

## 9.4 Änderungen im Ozontransport

In Abschnitt 9.2 wurde gezeigt, dass die Ozonänderungen in den Tropen und der Südpolarregion im Jahresmittel neben den Änderungen in Produktion und Abbau auch durch veränderte Prozesse im Ozontransport bestimmt sind. In den mittleren Breiten wurde hingegen nur ein geringer Einfluss des Ozontransportes auf die Ozonänderungen im Jahresmittel gefunden.

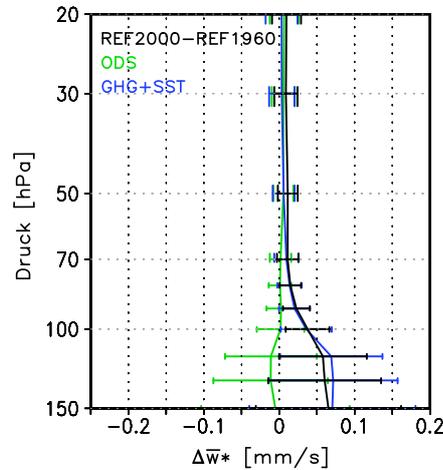
Wodurch der Ozontransport verändert wird, ob durch Änderungen im Ozon in den transportierten Luftmassen und/oder durch Änderungen in der residualen Meridionalzirkulation wird in diesem Abschnitt unter Verwendung der Ergebnisse aus der O3ORIG-Diagnostik untersucht. Des Weiteren wird analysiert, ob in den mittleren Breiten im saisonalen Verlauf Änderungen auftreten, die sich im Jahresmittel jedoch aufheben.

### Tropen

Für die Tropen wurde in Abbildung 9.12 gezeigt, dass durch die zunehmenden Treibhausgaskonzentrationen Transportprozesse derart verändert werden, dass eine negative Ozonänderung verursacht wird. Die treibhausgasbedingte Ozonabnahme durch den Transport wird im Jahresmittel von einer Ozonzunahme durch die Produktion kompensiert.

In der unteren tropischen Stratosphäre ist die Ozonkonzentration bestimmt durch ein Gleichgewicht zwischen der Produktion und der Vertikalbewegung (Avallone und Prather, 1996). Je schneller Luftmassen aufsteigen, umso weniger Ozon wird in der Region akkumuliert. Durch eine leichte Verstärkung der residualen Vertikalgeschwindigkeit in der unteren tropischen Stratosphäre (Abb. 9.30) wird also die Transitzeit der Luftmassen verkürzt und das Ozon, das beim Durchqueren dieser Hauptproduktionsregion in der Luftmasse gebildet wird, wird schneller heraustransportiert. Die Änderungen in  $\bar{w}^*$  in den Tropen zwischen 1960 und 2000 werden in der unteren Stratosphäre v.a. durch die zunehmenden Treibhausgaskonzentrationen verursacht. Die Beschleunigung ist jedoch nur im 100 und 90 hPa Niveau signifikant verschieden von null.

Die Ozonabnahme durch den Transport in der tropischen unteren Stratosphäre steht demnach im Zusammenhang mit dem Aufsteigen der Luftmassen in dieser Region.

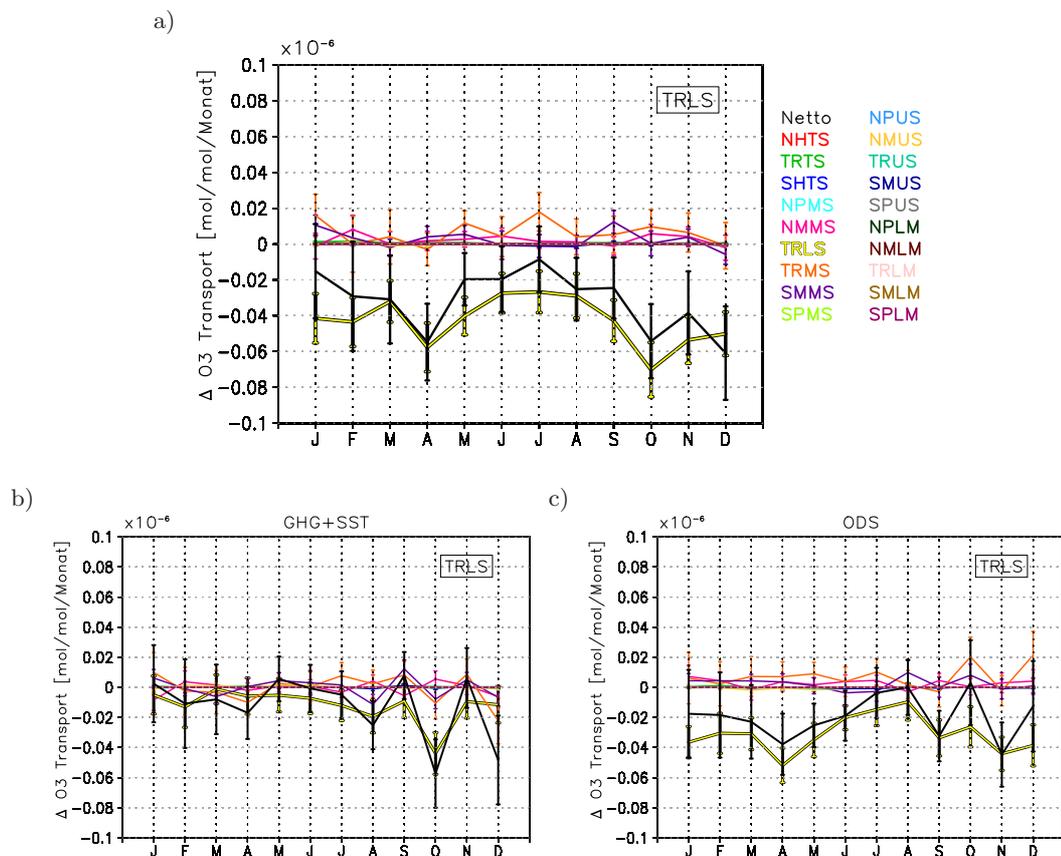


**Abbildung 9.30:** Änderungen im Jahresmittel in der mittleren residualen Vertikalgeschwindigkeit ( $\bar{w}^*$ ) zwischen 1960 und 2000 gemittelt über den Bereich mit positivem  $\bar{w}^*$  sowie die Änderungen aufgrund von zunehmenden Treibhausgaskonzentrationen (GHG+SST) und zunehmenden Halogenkonzentrationen (ODS). Die Balken geben das 95 %-Konfidenzintervall der Änderungen an.

Die deutlich größere Ozonänderung durch Transport, wenn die Treibhausgase und ODSs gleichzeitig geändert werden, ist jedoch nicht auf eine stärkere Vertikalbewegung zurückzuführen, wie Abbildung 9.30 zeigt. Vielmehr nimmt das Ozonmischungsverhältnis in einer Luftmasse beim Durchqueren der unteren Stratosphäre durch die verstärkte Produktion, welche letztlich durch die Zunahme der Halogene in der Stratosphäre verursacht wird, zu. Daraus resultiert der verstärkte Ozontransport bei Berücksichtigung beider externen Antriebe.

Die Änderungen im Ozontransport in der tropischen unteren Stratosphäre werden nun mithilfe von O3ORIG quantifiziert. In Abbildung 9.31 ist die Differenz des Nettoozontransports (schwarz) für die Region TRLS und die Differenz im Ozontransport aus den verschiedenen Regionen in die Region TRLS hinein dargestellt. Aus Abbildung 7.36 ist bekannt, dass diese Region durch einen Nettoexport charakterisiert ist. Außer im Juli ist in der REF2000 Simulation der Absolutbetrag des Nettoexports signifikant größer. Dieser verstärkte Nettoexport wird nicht durch einen geringeren Import, sondern durch einen signifikant stärkeren Export (gelb) hervorgerufen, was konsistent mit den vorherigen Ergebnissen ist. Die maximalen Änderungen im Dezember betragen  $0,06 \cdot 10^{-6}$  mol/mol/Monat, was einer Verstärkung des Exports um ca. 15 % zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation entspricht.

Obwohl die Beschleunigung der residualen Vertikalbewegung in der unteren tropischen Stratosphäre hauptsächlich durch die Treibhausgase verursacht wird, machen Abbildung 9.31b und 9.31c deutlich, dass dies für den Ozontransport nicht gilt. Besonders in der ersten Jahreshälfte ist die Verstärkung des Exports auf die ODSs und damit auf die Änderung der Produktion zurückzuführen. Im nördlichen Herbst und Winter ist in beiden Fällen eine starke Schwankung in den Änderungen zu finden, der Beitrag von ODS und GHG+SST ist hier in etwa vergleichbar.



**Abbildung 9.31:** a) Jahrgang der Änderungen im Nettoozontransport (schwarz) zwischen 1960 und 2000 in der tropischen unteren Stratosphäre (TRLS) in  $10^{-6}$  mol/mol/Monat und die Änderungen im Ozontransport aus den verschiedenen Regionen in die Region TRLS hinein. Der Ozontransport der Region TRLS selbst ist dabei negativ definit. Die Balken geben das 95 % Konfidenzintervall der Änderungen an.

b) Wie a) aber für die Änderungen, die auf den Anstieg der Treibhausgaskonzentrationen zwischen 1960 und 2000 zurückgeführt werden können (GHG+SST). c) Wie a) aber für die Änderungen durch zunehmende Emissionen von halogenierten Kohlenstoffen (ODS).

Es konnte gezeigt werden, dass die Abnahme im Ozonmischungsverhältnis in der Periode von 1960 bis 2000 in der unteren tropischen Stratosphäre, die nach der Methode von Garny et al. (2011b) den veränderten Transportprozessen zugeschrieben wird, hauptsächlich durch ein verstärktes Abtransportieren von lokal produziertem Ozon verursacht wird. Neben einer Verstärkung der residualen Vertikalbewegung ist entscheidend, wie sich die lokale Ozonproduktion in dieser Region ändert. In der rezenten Vergangenheit ist der Effekt durch die ODSs bedingte Produktionsänderung im Jahresmittel stärker (60 %) als der Effekt durch eine GHG+SST bedingte Änderung der tropischen Vertikalbewegung (40 %).

### Mittlere Breiten

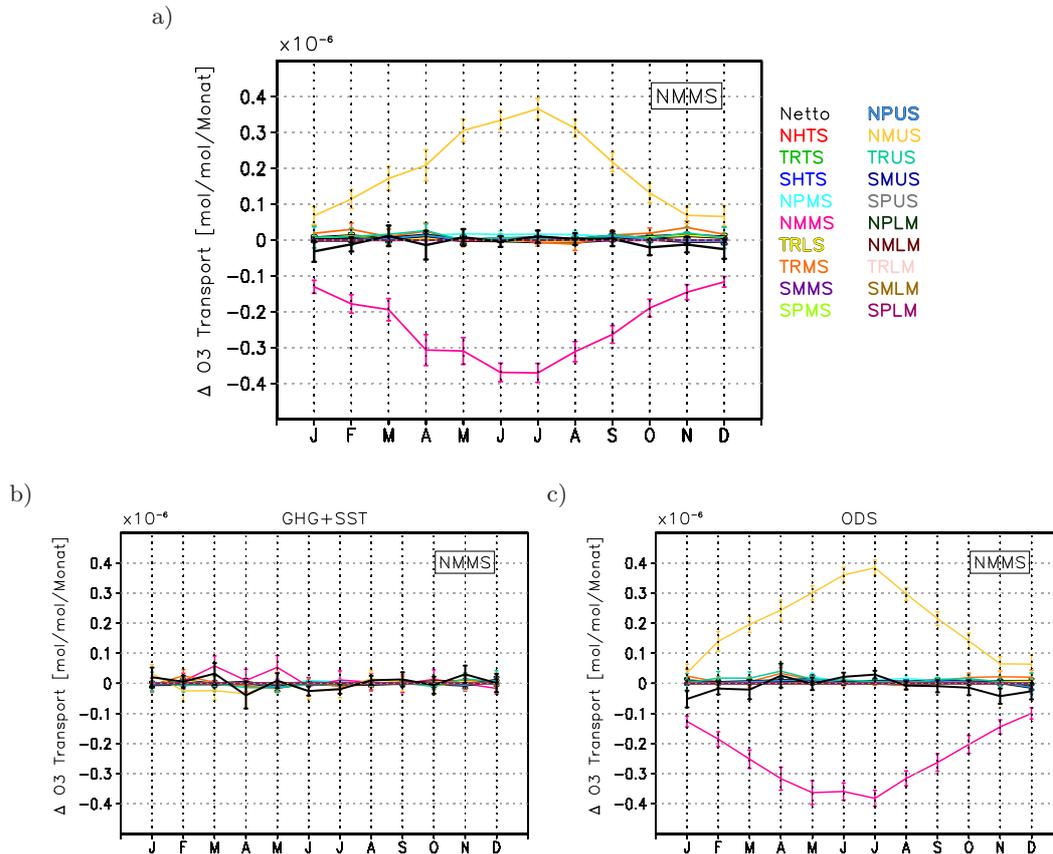
In den mittleren Breiten der mittleren und oberen Stratosphäre wurde im Jahresmittel nach der Methode von Garny et al. (2011b) ein sehr geringer negativer Anteil von Änderungen im Ozontransport an der gesamten relativen Ozonänderung zwischen 1960

und 2000 gefunden. Ein verstärkter Export von Ozon in den Tropen müsste jedoch gleichzeitig zu einem verstärkten Import in den Extratropen führen, vorausgesetzt auf dem Weg dorthin findet kein verstärkter Ozonabbau statt.

Der Jahresgang der Änderungen im Ozontransport gemittelt über die Regionen NMMS und NMUS und die Beiträge aus den verschiedenen Produktionsregionen wird in den folgenden Abschnitten analysiert, um die gefundenen geringen Langzeitänderungen durch den Ozontransport zwischen 1960 und 2000 zu erklären.

#### Mittlere Stratosphäre (NMMS):

Die Region zwischen  $20^\circ\text{N}$  und  $60^\circ\text{N}$  von der Tropopause bis in 10 hPa ist gekennzeichnet durch einen Nettoimport von November bis Februar und einen Nettoexport in den restlichen Monaten, wie in Abbildung 7.36k gezeigt wurde. Im Jahresmittel ergibt sich ein leicht negativer Nettoozontransport, d.h. der Nettoexport im Sommer übertrifft den Nettoimport im Winter.



**Abbildung 9.32:** Wie Abb. 9.31 für die nördlichen mittleren Breiten der mittleren Stratosphäre (NMMS).

Abbildung 9.32a zeigt die Änderungen im Nettotransport (schwarz) und die Änderungen im Export von lokal produziertem Ozon (pink) sowie den Änderungen im Import aus den verschiedenen Produktionsregionen gemittelt über die Region NMMS. Der Nettoozonimport ist im Winter in der REF2000 Simulation etwas schwächer als in der REF1960 Simulation. Im Sommer sind die Änderungen im Nettotransport leicht positiv (nicht signifikant), was einen geringeren Nettoexport in der REF2000 Simulation

verglichen mit der REF1960 Simulation impliziert. Im Jahresmittel ergibt sich demnach eine kleine negative Änderung im Ozontransport.

Was ist nun der Grund für die Abnahme des Imports im Winter und für die leichte Abnahme des Exports im Sommer?

Der Nettotransport wird in dieser Region vor allem durch den Import von Ozon, das in den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre (NMUS; ocker) produziert wurde, und dem Export des lokal produzierten Ozons (pink) bestimmt. Zwischen 1960 und 2000 hat sich sowohl der Import als auch der Export in allen Jahreszeiten verstärkt. Zudem ist im Winter ein verstärkter Import aus den Tropen (gelb: TRLS, orange: TRMS, grün: TRUS) zu verzeichnen. Insgesamt ist in der REF2000 Simulation der Ozontransport aus den Tropen in den Wintermonaten um 6-12 % stärker als in der REF1960 Simulation, was konsistent mit dem erhöhten Export von tropischem Ozon ist. Dennoch überwiegt der verstärkte Export im Winter die Zunahme im Import, sodass netto weniger Ozon in die Region hineintransportiert wird. Im Sommer ist die Zunahme des Imports aus der oberen Stratosphäre leicht stärker als die Zunahme des Exports.

Untersucht man die Änderungen getrennt nach dem Einfluss der ODS- und Treibhausgasänderungen (Abb. 9.32c und 9.32b), dann wird auch hier deutlich, dass die Änderungen im Ozontransport von den Änderungen durch die ODSs bestimmt werden. So wird im Winter eine sehr geringe Zunahme des Ozontransports durch den Treibhausgaseffekt verursacht, die jedoch von der negativen Änderung aufgrund der ODSs übertroffen wird. Auch die starke Zunahme des Imports aus der Region NMUS und des Exports des lokal produzierten Ozons wird durch die ODS verursacht.

Eine mögliche Ursache für den Einfluss der erhöhten Halogenkonzentrationen auf den Ozontransport ist die veränderte Ozonproduktion durch den *self healing* Effekt in der mittleren und unteren Stratosphäre. Somit werden in den Luftmassen mehr Ozonmoleküle auf dem Weg von den Tropen in die hohen Breiten produziert, die dann den Stempel der jeweiligen Region tragen. Zugleich wird auch die Anzahl der lokal produzierten Moleküle höher. Da die Ozonmoleküle außerhalb ihrer Produktionsregion nur noch abgebaut werden und alle Ozonmoleküle die gleiche Abbaurate erfahren, nimmt vor allem der Ozontransport aus den Regionen verstärkt zu, die die kürzesten Transportwege aufweisen.

#### **Obere Stratosphäre (NMUS):**

Die Region in den nördlichen mittleren Breiten der oberen Stratosphäre (10-1 hPa) weist einen Nettoexport zwischen Oktober und März und einen Nettoimport von Mai bis September auf (Abb. 7.36e). Im Jahresmittel resultiert ein geringer negativer Nettoozontransport.

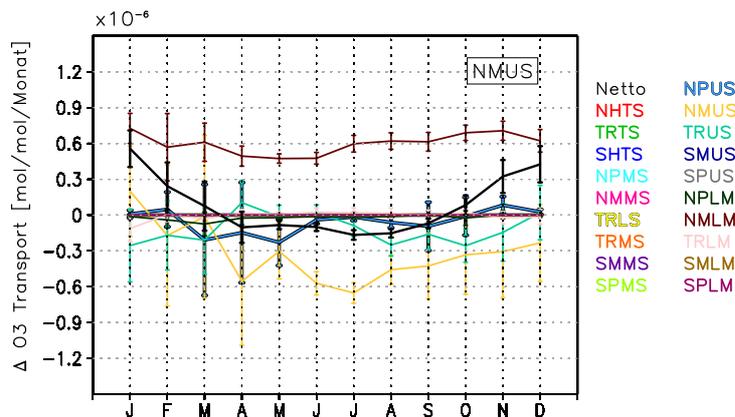
Die Absolutwerte des Ozontransports in dieser Region sind höher als in der NMMS Region, weshalb auch größere absolute Änderungen entstehen können. In Abbildung 9.33 ist die Änderung des Nettotransports in dieser Region gezeigt. Der Nettoexport von Oktober bis März wird ebenso abgeschwächt wie der Nettoimport im Sommer. Integriert über das ganze Jahr resultieren nur noch geringe Änderungen, was den Ergebnissen in Abbildung 9.13 entspricht. Der Import aus der unteren Mesosphäre (rotbraun: NMML) nimmt in allen Monaten zu, was durch die ODS-Zunahme verursacht wird. Dies ist unerwartet, da die ODSs auch in der unteren Mesosphäre zu einer Ozonabnahme führen. Möglicherweise sind nicht-physikalische Gründe hierfür verantwortlich, da in Abbildung 4.2 auch an der Boxgrenze zwischen der oberen Stratosphäre und der unteren Mesosphäre numerische Fehler zu erkennen sind. Da die ODS bedingte Ozonabnahme in der oberen Stratosphäre größer ist als in der Mesosphäre, können sich die

vertikalen Gradienten verändern und so zu einem höheren Mischungsverhältnis von mesosphärischen Ozon in der oberen Stratosphäre führen.

Der Export von lokal produziertem Ozon (ocker) ist vor allem im Nordsommer verstärkt. Im Winter treten nur kleine, nicht signifikante Änderungen im Export auf, sodass netto ein signifikantes positives Änderungssignal entsteht.

Die Auswirkung der ansteigenden Treibhausgaskonzentrationen auf den Ozontransport zwischen 1960 und 2000 sind auch in der oberen Stratosphäre gering (nicht gezeigt). Allerdings wird konsistent mit den Ergebnissen für die mittlere Stratosphäre ein dem ODS-Effekt entgegengesetztes Signal gefunden: Durch die Treibhausgase wird im Winter der Export verstärkt, was durch einen geringeren Import von oben und einen verstärkten Export von lokal produziertem Ozon verursacht wird. Der reduzierte Eintrag von mesosphärischem Ozon kann mit dem verstärkten Abbau von  $O_x$  durch ansteigende Methanmischungsverhältnisse zusammenhängen. Der verstärkte Export könnte auf eine Zunahme im Meridionaltransport in der oberen Stratosphäre hinweisen.

Insgesamt sind die Änderungen im Ozontransport zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation, die durch die ansteigenden Treibhausgaskonzentrationen in den mittleren Breiten verursacht werden, jedoch sehr klein und mögliche Veränderungen in Transportmechanismen schwer zu identifizieren.



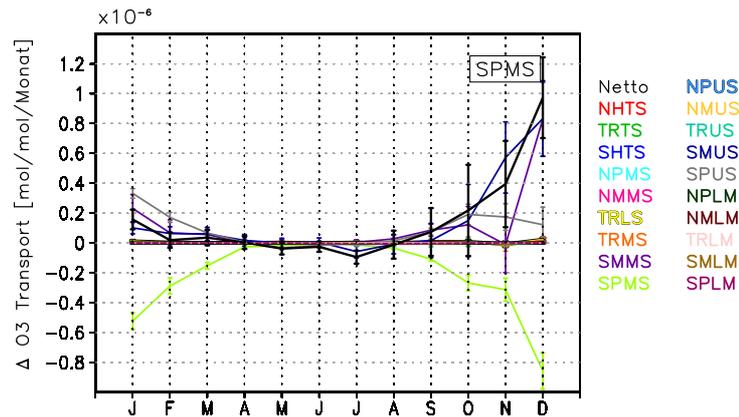
**Abbildung 9.33:** Wie Abb. 9.31 für die nördlichen mittleren Breiten der mittleren Stratosphäre (NMUS).

## Polare Breiten

### **Antarktis:**

In der antarktischen unteren Stratosphäre bewirken veränderte Ozontransportprozesse eine Zunahme von Ozon. Im Jahresverlauf treten die größten Änderungen im Nettoozontransport für die Region SPMS im südhemisphärischen Sommer auf (Abb. 9.34). Diese Zunahme wird von einem verstärkten Import von Ozon aus den mittleren Breiten der mittleren (SMMS) und oberen Stratosphäre (SMUS) sowie aus der südpolaren oberen Stratosphäre (SPUS) hervorgerufen. Gleichzeitig ist der Export von lokal produziertem Ozon intensiviert. Während des Winters ist der Ozontransport in die Region reduziert. Im Frühjahr und besonders im Sommer gelangt vermehrt Ozon in die Südpolarregion. Der Ozonimport im Dezember nimmt um einen Faktor 1,5 zu; zwischen Mai und Juli wird hingegen 30 - 60 % weniger Ozon in die südpolare Region transportiert.

Auch in dieser Region werden die Änderungen im Ozontransport vor allem durch die ODS-Zunahme hervorgerufen (nicht gezeigt). Nur im Oktober und Februar ist die positive Änderung im Nettotransport auf die Treibhausgasänderung zurückzuführen; die ODS-Zunahme bewirkt hier einen reduzierten Import aus den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre.



**Abbildung 9.34:** Wie Abb. 9.31 für die südpolare mittlere Stratosphäre (SPMS).

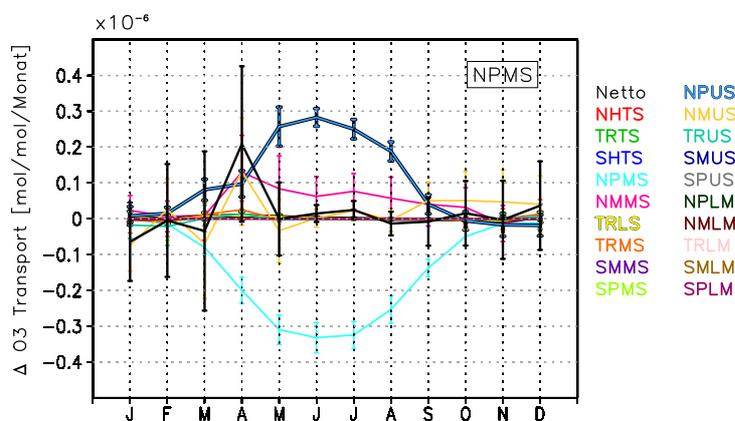
Eine verstärkte Transportbarriere durch einen intensivierten Polarnachtstrahlstrom kann im Frühwinter nicht festgestellt werden (nicht gezeigt), daher muss die Abnahme des Ozontransports zwischen Mai und Juli im Zusammenhang mit der Abnahme des Ozons in den mittleren Breiten stehen. Die Zunahme des Ozontransports von November bis Januar wird durch die ODS-Zunahme verursacht und könnte auch hier durch eine verstärkte Produktion in den benachbarten Regionen ausgelöst werden. Es wurde bereits gezeigt, dass durch den starken Ozonabbau zwischen 1960 und 2000 in der antarktischen unteren Stratosphäre diese Region stärker abkühlt als andere Breitenbereiche (Abb. 9.7) und die Abkühlung im Frühjahr maximal ist (Abb. 9.8a). Dies geht mit einem stärkeren Polarnachtstrahlstrom ab September einher, so dass die Umstellung von Winter- auf Sommerzirkulation in der unteren Stratosphäre (Definition siehe Abschnitt 7.2) in der REF2000 Simulation im Mittel 16 Tage später stattfindet als in der REF1960 Simulation. Dies erklärt den reduzierten Import im Oktober als Folge der ODS-Zunahme. Außerdem wird die Periode für das vertikale Ausbreiten der planetaren Wellen verlängert, was einen Einfluss auf die BDC haben kann. Die Zunahme des Imports zwischen November und Januar kann folglich auch mit einem verstärkten Ast der BDC im Südfrühling zusammenhängen.

#### Arktis:

In der arktischen mittleren Stratosphäre ist die Ozonänderung, die auf eine Änderung im Ozontransport zurückgeführt wird, im Jahresmittel leicht positiv. Dies wird, wie Abbildung 9.35 zeigt, v.a. durch einen erhöhten Nettoimport im April verursacht, der auf die Treibhausgaszunahme zurückgeführt werden kann (nicht gezeigt). Hier übertrifft die Zunahme im Import aus den mittleren Breiten der mittleren und oberen Stratosphäre sowie aus der polaren oberen Stratosphäre die Zunahme im Export von lokal produziertem Ozon. Im Sommer nimmt der Eintrag aus den direkt angrenzenden Regionen NMMS und NPUS zu, jedoch wird auch der Export stärker. Insgesamt sind jedoch nur im Juli signifikante Änderungen zu verzeichnen, welche durch den Treibhausgaseffekt

verursacht werden. Im Winter wirken die GHG+SST- und die ODS-Änderungen entgegengesetzt und heben sich somit annähernd auf. Die leichte, aber nicht signifikante Zunahme des Imports im Dezember resultiert aus einer stärkeren Änderung durch den GHG+SST-Effekt.

Während auf der Südhemisphäre in der REF2000 Simulation eine signifikante Verspätung der Zirkulationsumstellung von Winter- auf Sommerbedingungen verglichen mit der REF1960 Simulation auftritt, kann in der Nordhemisphäre diesbezüglich kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die starke Zunahme des Imports im April wird folglich nicht durch Änderungen in der Lebensdauer des Polarwirbels verursacht.



**Abbildung 9.35:** Wie Abb. 9.31 für die nordpolare mittlere Stratosphäre (NPMS).

Die Untersuchung der Änderungen im Ozontransport in verschiedenen Atmosphärenbereichen zwischen der REF1960 und der REF2000 Simulation ergab, dass vor allem die veränderte lokale Ozonproduktion durch die ODS-Zunahme den modifizierten Transport bestimmt. Dennoch konnte an einigen Stellen ein Hinweis für eine verstärkte BDC in diesem Zeitraum gefunden werden, was in die gleiche Richtung deutet wie die Ergebnisse von Li et al. (2008). Eine Verstärkung des unteren Astes der stratosphärischen Residualzirkulation zwischen 1979 und 2009 konnten Bönisch et al. (2011) in Beobachtungsdaten finden, wohingegen Engel et al. (2009) in ihrer Studie keine Anzeichen für eine Verstärkung in den letzten Dekaden berichteten. Die hier gezeigten Änderungen im Ozontransport, die auf der Basis der O3ORIG-Diagnostik berechnet wurden und sowohl Änderungen in der Residualzirkulation als auch in den Mischungsprozessen enthalten, sind jedoch nicht hilfreich, wenn es darum geht, eine Veränderung der BDC in der Vergangenheit zu identifizieren, da mögliche Signale durch Ozonänderungen modifiziert werden.

## 9.5 Zusammenfassung

Die Ozon-Klima-Wechselwirkungen in der rezenten Vergangenheit wurden mithilfe der Zeitscheibensimulationen REF1960 und REF2000 untersucht. Um den Einfluss der ansteigenden Konzentrationen von Ozon zerstörenden Substanzen (ODS) und den Einfluss der ansteigenden Treibhausgaskonzentrationen (GHG+SST) auf die Entwicklung von Ozon und der Temperatur zu separieren, wurde zusätzlich die Sensitivitätsstudie

ODS1960 verwendet. Die Analyse der Änderung in der Vergangenheit bietet eine hervorragende Grundlage für die Validierung der angewendeten Methodik, da das Vorzeichen der Ozon- und Temperaturänderungen aus Beobachtungen vorliegt und auch der dominierende Einfluss der ODSs auf die Ozonänderung in dieser Periode bekannt ist.

Das Design der Experimente als Zeitscheiben hat gegenüber transienten Simulationen (wie z.B. in Waugh et al., 2009) den Vorteil, dass die interne Variabilität des Modells berücksichtigt wird und die Beiträge von Treibhausgasen und ODSs direkt durch Differenzen auf einer statistisch belastbaren Grundlage berechnet werden können. Um aus transienten Simulationen die Beiträge von Temperatur, ODSs oder anderen externen Faktoren zu extrahieren, wird in der Literatur die multiple lineare Regression (z.B. Oman et al., 2010b) oder einfache statistische Analysen wie z.B. in Shepherd und Jonsson (2008) angewendet. Dafür ist die Vorgabe von Basisfunktionen bzw. erklärenden Variablen notwendig, was je nach Wahl zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann (Shepherd und Jonsson, 2008; Jonsson et al., 2009). Die hier verwendete Methode bietet den Vorteil, dass dies nicht vorgenommen werden muss.

Die Analyse der Zeitscheibenexperimente zeigt wie erwartet, dass der Beitrag der ODSs zur Temperaturänderung zwischen 1960 und 2000 global in der oberen Stratosphäre und in den südpolaren Breiten in der unteren Stratosphäre am größten ist. In der tropischen oberen Stratosphäre ist der Effekt der ODSs etwa so groß wie der Effekt durch die zunehmenden Treibhausgaskonzentrationen. Während die Temperaturänderung in der südpolaren unteren Stratosphäre durch die ODS-Zunahme bestimmt wird, ist die Temperaturänderung durch die ODSs in den Tropen und der oberen Stratosphäre geringer als die Temperaturänderung durch die Treibhausgase.

Außerdem wird gezeigt, dass die Ozonänderung in der rezenten Vergangenheit von der ODS-Zunahme dominiert ist. Diese bewirkt vor allem Änderungen in der Chemie, was durch die Aufspaltung der Anteile von Transport, Produktion und Abbau an den relativen Ozonänderungen bestätigt wird: In der gesamten Stratosphäre kann eine Ozonabnahme durch einen veränderten Abbau festgestellt werden. Die separate Betrachtung des Treibhausgaseffekts ergibt, dass die Änderungen im Abbau und der Produktion wie erwartet umgekehrt zu den ODS bedingten Änderungen sind und eine leichte Ozonzunahme resultiert. In der tropischen unteren Stratosphäre wird zudem ein starker negativer Einfluss von Transportänderungen auf Ozon gefunden. Im Gegensatz dazu führen Änderungen im Transport in den polaren Breiten zu einer Ozonzunahme.

In früheren Studien wurden vor allem die Beiträge von ODSs und Treibhausgasen zur Ozonänderung oder die Beiträge von Änderungen im Abbau durch einzelne Zyklen untersucht. In dieser Arbeit wird nun zusätzlich der Einfluss der ODSs und der Treibhausgase auf die verschiedenen Produktions- und Abbaupfade analysiert und eine detaillierte Untersuchung der Ursachen vorgenommen. Die Analyse der Änderungen, die durch die Treibhausgas- oder ODS-Zunahme in den Reaktionsraten der einzelnen Zyklen entstehen, ergibt, dass die ODS-Zunahme zwar vor allem das Abbaupotential im  $\text{ClO}_x$ - und  $\text{BrO}_x$ -Zyklus erhöht, aber auch Auswirkungen auf die Effektivität des  $\text{NO}_x$ -,  $\text{HO}_x$ - und Chapman-Zyklus hat. Während durch die Abkühlung und den Abbau von  $\text{O}_x$  eine Ozonzunahme durch den Chapman-Zyklus in der oberen Stratosphäre von bis zu 4% resultiert, führt die ODS bedingte Verschiebung des  $\text{NO}/\text{NO}_2$  Verhältnisses zu einem erhöhten  $\text{NO}_x$ -Abbaupotential und einer Ozonabnahme zwischen 10 und 5 hPa von etwa 4%. Durch eine verstärkte Bindung in Reservoirgasen wird in der oberen Stratosphäre das  $\text{HO}_x$ -Abbaupotential reduziert, was eine leichte Ozonzunahme (ca.

1 %) bewirkt.

Die Treibhausgaszunahme hat eine mittlere Abkühlung der Stratosphäre von bis zu 3 K zur Folge, was den stark temperaturabhängigen Ratenkoeffizient der Abbaureaktion im Chapman-Zyklus verringert. Zusammen mit der Verschiebung des O/O<sub>3</sub> Verhältnisses erfolgt wie erwartet eine Ozonzunahme durch den Chapman-Abbau. Hier konnte außerdem gezeigt werden, dass zwischen 1960 und 2000 durch die Treibhausgaszunahme eine Ozonabnahme zwischen 6 und 8 % durch den HO<sub>x</sub>-Zyklus in der unteren und oberen Stratosphäre entsteht. Das NO<sub>x</sub>-Abbaupotential wird trotz verstärkter Emission von N<sub>2</sub>O reduziert, da durch die Temperaturabnahme die O/O<sub>3</sub> und NO/NO<sub>2</sub> Verhältnisse verschoben werden. Es resultiert eine leichte Ozonzunahme von etwa 1 %. Ebenfalls kann durch die Aufspaltung gezeigt werden, dass die Treibhausgaszunahme Auswirkungen auf das Abbaupotential im ClO<sub>x</sub>-Zyklus hat. Durch eine reduzierte Freisetzung aus den Quellgasen und eine verstärkte Bindung in Reservoirgasen wird das ClO<sub>x</sub>-Abbaupotential in der oberen Stratosphäre reduziert und ein positiver Beitrag zur relativen Ozonänderung von bis zu 1 % wird festgestellt.

Konsistent mit Resultaten aus der Literatur (z.B. Kinnison et al., 1988) wird gezeigt, dass die Änderung in der Produktion hauptsächlich durch eine veränderte Photolyse hervorgerufen wird, die eine Folge der ODS bedingten Abnahme der Ozonpartikelsäulen in der oberen Stratosphäre (= Selbstheilungsprozess) ist. Durch die Treibhausgasänderungen wird dieser Effekt leicht abgeschwächt.

Für die Untersuchung der Transportänderungen wurden die Daten aus der O3ORIG-Diagnostik verwendet, die eine Analyse von Änderungen in Import und Export ermöglicht und zudem Informationen über die Ursprungsregion der Ozonmoleküle liefert. Die Aufspaltung in die Anteile von Transport und Chemie haben ergeben, dass Ozontransportänderungen zwischen 1960 und 2000 vor allem in den Tropen relevant sind. Die Analyse von Änderungen im Import und Export in der tropischen unteren Stratosphäre zeigt einen ganzjährig verstärkten Export, der nur zum Teil (ca. 40 %) die Folge eines verstärkten Aufsteigens durch den GHG+SST-Effekt ist. Der größere Einfluss entsteht durch die Zunahme der lokalen Ozonproduktion im Zusammenhang mit der ODS-Zunahme.

Auch die Transportänderungen in den anderen Regionen sind vor allem von der ODS-Änderung beeinflusst und ein mögliches Signal einer veränderten BDC somit schwer zu identifizieren. In der Südpolarregion wird durch die Ausbildung des Ozonlochs im Frühjahr der Import von Ozon aus den mittleren Breiten verstärkt, was mit einer verspäteten Zirkulationsumstellung zusammenhängen kann. Im Jahresmittel resultiert dadurch eine positive Ozonänderung durch den Transport.

Insgesamt gilt für die Periode von 1960 bis 2000, dass der Einfluss der ansteigenden Halogenbelastung im globalen Mittel in der Stratosphäre der entscheidende Faktor für die Ozonentwicklung ist und die Wechselwirkungen mit dem Klima nur zu Modifikationen in der Stärke des Ozontrends führen. Für die Temperaturänderungen ist der Einfluss von Ozonänderungen hingegen vor allem in der oberen Stratosphäre und der unteren antarktischen Stratosphäre wichtig.

Abschließend kann gesagt werden, dass sich die hier verwendete Methode zur Trennung der Einflüsse als geeignet herausgestellt hat und somit auch für die zukünftigen Änderungen angewendet werden kann.

## Kapitel 10

# Ozon-Klima-Wechselwirkungen in der Zukunft

Die Szenarien für das 21. Jahrhundert beinhalten zum einen den Rückgang der Emissionen von halogenierten Kohlenstoffen durch den Erfolg des Montrealer Protokolls und dessen Folgeabkommen. Zum anderen ist davon auszugehen, dass die Emissionen der gut durchmischten Treibhausgase Kohlenstoffdioxid, Methan und Lachgas bis zur Mitte des 21. Jahrhunderts weiterhin zunehmen (Abb. 5.1). Der Unterschied zu Veränderungen in der rezenten Vergangenheit, die in Kapitel 9 analysiert wurden, ist, dass die Änderungen in den ODSs im 21. Jahrhundert negativ sind und sich somit der Effekt auf Ozon umkehrt. Änderungen in der Halogenbelastung und in der Treibhausgaskonzentration haben demnach keine entgegengesetzte Wirkung auf die Ozonänderung, sondern verstärken sich.

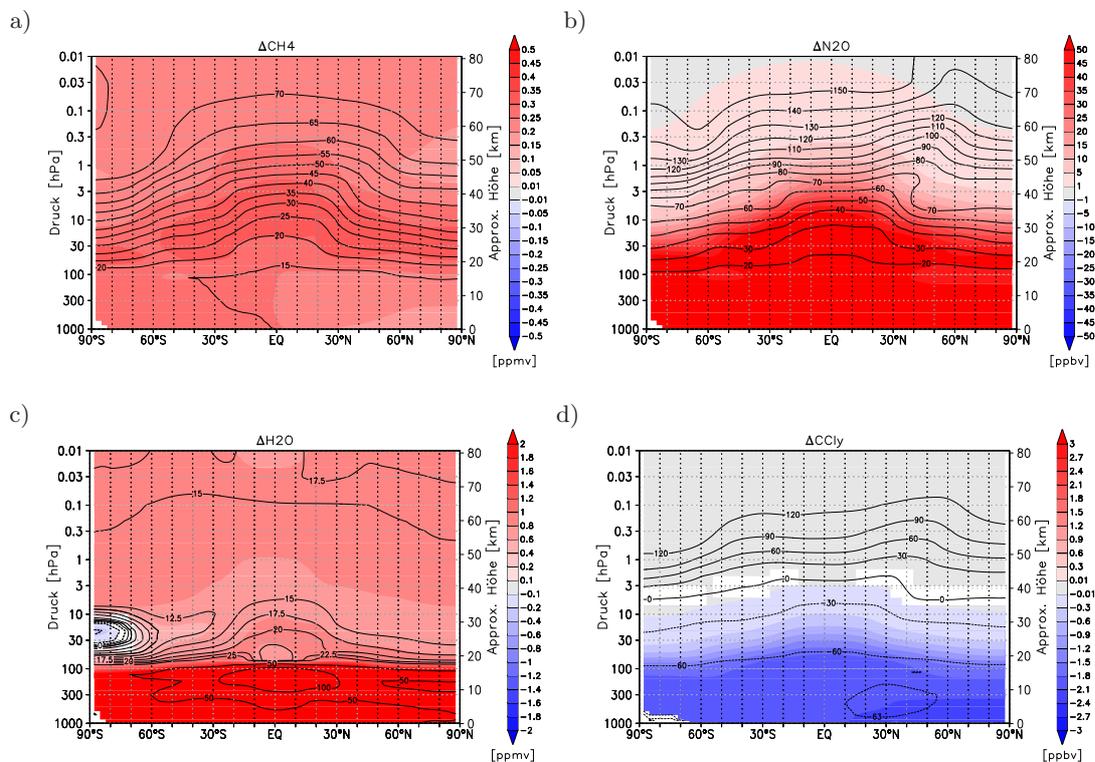
Mit der Abnahme der Chlor- und Brombelastung der Stratosphäre im Laufe des 21. Jahrhunderts wird der Einfluss der gut durchmischten Treibhausgase und des damit verbundenen Klimawandels auf die Entwicklung von Ozon immer wichtiger, wie bereits in Kapitel 8 gezeigt wurde. Durch welche Prozesse die Wechselwirkungen zwischen Ozon und dem Klima am Ende des 21. Jahrhunderts hervorgerufen werden und wie wichtig die Veränderung des einen für die Entwicklung des anderen ist, wird in diesem Kapitel mithilfe der Zeitscheibensimulationen REF2000, REF2095, GHG2095 und SST2095 untersucht.

In dem hier verwendeten, eher moderaten A1B-Szenario des IPCC nimmt im globalen Mittel das troposphärische Mischungsverhältnis von CO<sub>2</sub> um 86,7%, von CH<sub>4</sub> um 14,4% und von N<sub>2</sub>O um 17,1% zwischen den Bedingungen für das Jahr 2000 (REF2000) und den Bedingungen für das Jahr 2095 (REF2095) zu (siehe Tab. 5.5). Die Abbildungen 10.1a und 10.1b zeigen jedoch, dass in der Stratosphäre und unteren Mesosphäre sehr viel stärkere Änderungen im Mischungsverhältnis von Methan und Lachgas am Ende des 21. Jahrhunderts auftreten. Der Wasserdampfgehalt nimmt durch die Zunahme der GHGs im Jahresmittel um 22,5% in der unteren tropischen Stratosphäre und etwa 15% in der oberen Stratosphäre zu. Auch in der Zukunft wird in der Südpolarregion ein Bereich mit negativen Wasserdampfänderungen simuliert. Im Vergleich zu den Änderungen zwischen 1960 und 2000 (Abb. 9.1c) liegt dieser Bereich jedoch deutlich höher.

Die vorgeschriebenen SSTs nehmen entsprechend der ansteigenden Treibhausgaskon-

zentrationen in der Troposphäre um 2,2 K im global gemittelten Jahresmittel zu (siehe Abb. 5.4).

Das Mischungsverhältnis der organischen Chlorquellgase in der Troposphäre ist in der REF2095 Simulation um bis zu 63 % (Abb. 10.1d), das der Bromquellgase um bis zu 52 % gegenüber der REF2000 Simulation reduziert (nicht gezeigt). Insgesamt nimmt im globalen Mittel die Anzahl der Chloratome in der Atmosphärensäule von  $7,1 \cdot 10^{16}$  auf  $2,6 \cdot 10^{16}$  ab, was 63 % entspricht. Die Anzahl der Bromatome in der Atmosphärensäule sinkt von  $3,3 \cdot 10^{14}$  auf  $1,6 \cdot 10^{14}$  (-50 %). Daraus ergibt sich ein Rückgang der äquivalenten stratosphärischen Chlormenge in der unteren Stratosphäre (ESC; siehe Abschnitt 8.2 und Abb. 8.2) um 69 % im globalen Jahresmittel.



**Abbildung 10.1:** Änderungen im zonal gemittelten Jahresmittel der Mischungsverhältnisse von Methan (a), Lachgas (b), Wasserdampf (c) und organischem Chlor (d) zwischen 2095 und 2000. Signifikante Änderungen auf dem 95 %-Konfidenzlevel sind farbig. Die schwarzen Konturen geben die Änderungen in % an.

## 10.1 Ozon- und Temperaturänderungen zwischen 2000 und 2095

Die Trennung der Einflüsse von dem Rückgang der halogenierten Kohlenstoffe (ODS) und den zunehmenden Treibhausgaskonzentrationen (GHG+SST) auf Ozon und die Temperatur wird nach der Definition in Tabelle 10.1 vorgenommen. Wie für die Vergangenheitsperiode gilt hier, dass der nicht-lineare Anteil an den Änderungen dem ODS-Effekt angerechnet wird (siehe Schema 9.2). Außerdem ist zu beachten, dass

der Treibhausgaseneffekt der FCKs, FCKWs und Halone (siehe Tab. 2.2) nicht zu dem Treibhausgaseneffekt der WM-GHGz hinzugezählt werden kann, sondern in den Temperaturänderungen durch die ODSs enthalten ist. Im Folgenden werden mit dem Begriff Treibhausgas nur die langlebigen, gut durchmischten Treibhausgase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  bezeichnet und auch der Treibhausgaseneffekt bezieht sich auf diese Substanzen.

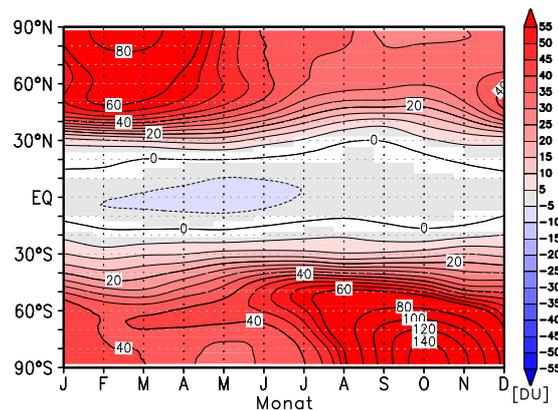
Zusätzlich zu dem gesamten Effekt der ansteigenden Treibhausgaskonzentrationen ist für die zukünftigen Änderungen interessant, welcher Anteil nur durch die Erwärmung der SSTs als Folge der erhöhten Treibhausgaskonzentrationen in der Troposphäre hervorgerufen wird. Da die SSTs ein wichtiger Einflussfaktor für Änderungen in der stratosphärischen Meridionalzirkulation sind (z.B. Garny et al., 2011a), können durch die separate Betrachtung von SST-Änderungen die Auswirkungen einer veränderten Dynamik (indirekter Effekt) und die Auswirkungen des modifizierten Strahlungshaushalts sowie der chemischen Zusammensetzung (direkter Effekt) auf die Ozonentwicklung abgeschätzt werden. Wie bei der Beschreibung der SST2095 Simulation in Abschnitt 5.3.2 bereits diskutiert, ist eine Trennung zwischen dem direkt und indirekten Treibhausgaseneffekt nicht physikalisch, jedoch hilfreich für die Untersuchung der involvierten Prozesse. Im Folgenden wird mit Treibhausgaseneffekt immer der gesamte Effekt (GHG+SST) bezeichnet. Ist der direkte Treibhausgaseneffekt (GHG) gemeint, wird dies ausdrücklich angemerkt. In den Abbildungen wird jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit darauf verzichtet, für den direkten Treibhausgaseneffekt eine Kurve einzuzichnen. Dieser kann aus der Abweichung zwischen dem gesamten Effekt und dem SST-Effekt abgeleitet werden. Zudem muss angemerkt werden, dass der SST-Effekt auch den Effekt einer veränderten Meereiskonzentration beinhaltet. Da mithilfe einer separaten Simulation jedoch festgestellt werden konnte, dass die zukünftigen SIC-Veränderungen keinen signifikanten Effekt auf stratosphärisches Ozon haben, ist im Folgenden nur vom SST-Effekt die Rede.

Externer Antrieb	Berechnung
gesamt	REF2095 - REF2000
GHG+SST	GHG2095 - REF2000
SST	SST2095 - REF2000
ODS	REF2095 - GHG2095

**Tabelle 10.1:** Trennung der Einflüsse von Änderungen in der Konzentration Ozon zerstörender Substanzen (ODS) und von Änderungen in der Konzentration von Treibhausgasen (GHG+SST) durch den Vergleich der Simulationen REF2000, REF2095 und GHG2095. Durch die Verwendung der Sensitivitätsstudie SST2095 kann der Effekt der veränderten Meeresoberflächentemperaturen durch die Treibhausgase von dem gesamten Treibhausgaseneffekt (GHG+SST) getrennt werden.

Für die Untersuchung der Änderungen zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation werden zunächst die Unterschiede in der atmosphärischen Ozonsäule betrachtet (Abb. 10.2). In den Extratropen nimmt Totalozon zwischen der REF2095 und der REF2000 Simulation im gesamten Jahresverlauf zu. Am Ende des 21. Jahrhunderts sind, wie in Abb. 8.7 anhand der transienten SCN2d Simulation gezeigt wurde, die Totalozonwerte in der Südpolarregion wieder zu dem Niveau zurückgekehrt, das vor dem Auftreten des Ozonlochs vorherrschte. Vergleicht man die maximalen Änderungen im

Oktober, die von 1960 bis 2000 (Abb. 9.3) und von 2000 bis 2095 berechnet werden, dann wird deutlich, dass am Ende des 21. Jahrhunderts in der Südpolarregion bereits etwa 20 DU mehr Ozon in der Atmosphärensäule vorliegen als 1960. Noch deutlicher ist dies in der Nordpolarregion im Frühjahr, wo die Ozonsäule zwischen 1960 und 2000 maximal um 30 DU reduziert wurde und bis 2095 um 80 DU zunimmt. In den Extratropen hat folglich am Ende des 21. Jahrhunderts bereits eine Übererholung der Ozonsäulen stattgefunden.



**Abbildung 10.2:** Jahresgang der Totalozonänderungen zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation in Abhängigkeit von der Breite. Signifikante Änderungen auf dem 95 %-Konfidenzlevel sind farbig.

Die Entwicklung von Totalozon in den Tropen ist hingegen durch eine signifikante Abnahme gekennzeichnet. Im Vergleich zur Vergangenheit wird folglich keine Trendumkehr simuliert. Die größten Unterschiede zur REF2000 Simulation treten im Nordfrühling auf und liegen im Bereich von -5 bis -10 DU. Diese Entwicklung wird, wie in Abbildung 10.3 für das Tropenmittel zu erkennen ist, von einer starken Abnahme der Partialozonsäule in der unteren Stratosphäre (200 - 20 hPa) als Folge der erhöhten Treibhausgaskonzentrationen verursacht. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die integrierte Atmosphärensäule nicht vollständig in der Stratosphäre liegt und die treibhausgasbedingte Erwärmung der Troposphäre das 200 hPa-Niveau in größere Höhen verschiebt. Somit wird die betrachtete Säule verringert und die Ozonpartialsäule ohne eine Veränderung von Ozon bereits reduziert.

Abbildung 10.3 zeigt zudem, dass die Zunahme der Totalozonsäule in der Südpolarregion im Oktober hauptsächlich auf die Zunahme in der unteren Stratosphäre im Zusammenhang mit dem Rückgang der ODSs zurückzuführen ist. Im Herbst sind die Beiträge durch Änderungen in ODS- und Treibhausgaskonzentrationen gleich wichtig. Im Gegensatz dazu ist in der Nordpolarregion die Zunahme im Totalozon von Änderungen in den Treibhausgasen in der unteren Stratosphäre dominiert. Die Abnahme der ODSs hat v.a. im März einen Effekt auf Ozon in der unteren Stratosphäre.

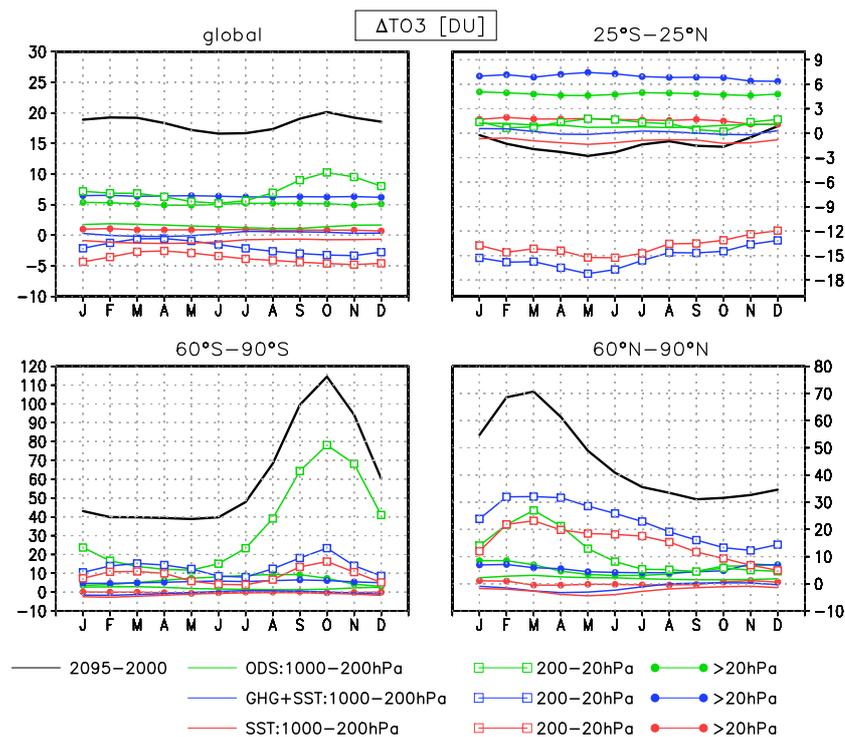
Es wird deutlich, dass der Effekt der Treibhausgase in der Partialsäule zwischen 200 und 20 hPa vor allem von den erhöhten SSTs bestimmt wird und in der oberen Stratosphäre der direkte Treibhausgaseneffekt wichtig ist.

Während in der Vergangenheit die Änderungen im Totalozon in den Extratropen vor allem durch die ODS bedingten Änderungen in der unteren Stratosphäre bestimmt waren,

nimmt in der Zukunft der Beitrag durch die Treibhausgaszunahme zu. In den Tropen gewinnt in der Zukunft die treibhausgasbedingte Abnahme in der unteren Stratosphäre an Bedeutung, sodass die Totalozonänderung nicht mehr durch die ODSs dominiert wird.

In der oberen Stratosphäre wird durch den Treibhausgaseffekt eine annähernd homogene Zunahme der Partialsäule (+7 DU) in allen Breitenbereichen simuliert. Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Li et al. (2009), die in Simulationen mit dem Modell GEOS CCM eine treibhausgasbedingte Zunahme von 6 DU zwischen den 2060er Jahren und der Periode von 1975-1984 in allen Breiten finden.

Der Effekt der SSTs auf die polare Ozonsäule ist hingegen stärker als die Änderung, die Jiang et al. (2007) in einem  $2\times\text{CO}_2$  Dauer-Januar-Experiment mit einem zweidimensionalen Chemie-Transport Modell zeigen. Während Jiang et al. (2007) nördlich von  $60^\circ\text{N}$  eine Zunahme von etwa 6 DU und südlich von  $60^\circ\text{S}$  eine Zunahme von 1,5 DU berichten, beträgt die SST induzierte Totalozonänderung in den Zeitscheibensimulationen etwa 11 DU in der Nordpolarregion und 5 DU in der Südpolarregion.

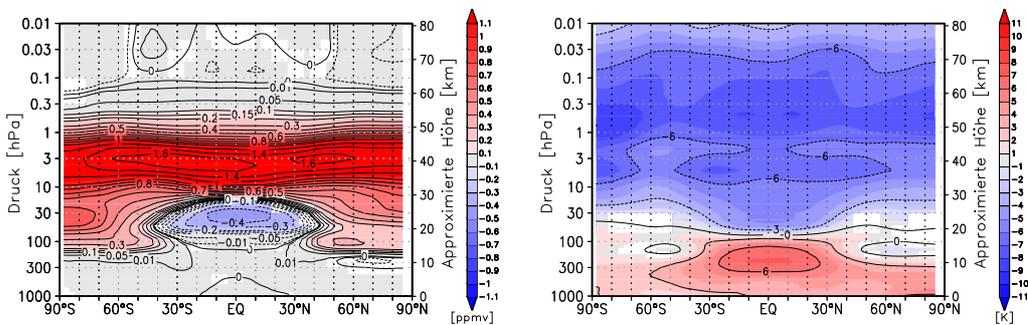


**Abbildung 10.3:** Jahresgang der Totalozonänderungen (schwarz) zwischen 2000 und 2095 für verschiedene Breitenmittel und die Änderungen, die durch ODS- (grün), GHG+SST- (blau) und SST-Änderungen (rot) verursacht werden. Zusätzlich sind die Änderungen für die Partia- lozonsäulen in der Troposphäre (Linie) sowie der unteren (Linie mit offenen Quadraten) und oberen Stratosphäre (Linie mit gefüllten Kreisen) gezeigt.

Betrachtet man nun die Ozonänderungen im Vertikalprofil für das Jahresmittel (Abb. 10.4a), dann werden wie in der Vergangenheit die maximalen Änderungen im Mischungsverhältnis in der oberen Stratosphäre (ca. 40 km) in den Tropen und mittleren Breiten lokalisiert. Die stärkste Zunahme in der Südpolarregion tritt zwischen 50 und 30 hPa auf. Der Bereich mit negativen Ozonänderungen erstreckt sich in seiner maxima-

len vertikalen Ausdehnung von 15 km bis etwa 30 km Höhe und erreicht seine maximale horizontale Ausdehnung in der untersten Stratosphäre von 40° S bis 40° N. Die stärkste Abnahme wird zwischen 20° S und 20° N in ca. 25 km Höhe simuliert.

Die Temperaturänderung ist gekennzeichnet durch eine Erwärmung der Troposphäre und eine starke Abkühlung in der mittleren und oberen Stratosphäre sowie der unteren Mesosphäre mit bis zu -8 K (Abb. 10.4b). Dies entspricht einer Änderung von rund -0,84 K pro Dekade. Verglichen mit der Abkühlung, die in der oberen Stratosphäre zwischen 1960 und 2000 simuliert wurde (1,1 K/Dekade), ist die Temperaturabnahme reduziert. In der südpolaren unteren Stratosphäre ist, im Gegensatz zu den Änderungen in der Vergangenheit (Abb. 9.5b), eine positive Temperaturänderung im Jahresmittel zu verzeichnen.



**Abbildung 10.4:** Zonal und zeitlich (Jahr) gemittelte Änderungen im Mischungsverhältnis (ppmv) von Ozon zwischen 2095 und 2000 (links) und in der Temperatur [K] (rechts). Signifikante Änderungen auf dem 95%-Konfidenzlevel sind farbig.

Welcher externe Antrieb für welche Änderungen im Ozon und in der Temperatur verantwortlich ist, wird anhand der Abbildungen 10.5 bzw. 10.6 erläutert.

Im globalen Mittel wird die Zunahme von 1,6 ppmv in 3 hPa etwa zu gleichen Teilen von den abnehmenden Halogen- und den zunehmenden Treibhausgaskonzentrationen verursacht. Dabei sind die Änderungen durch erhöhte SSTs irrelevant. In 30 hPa ist eine leichte Reduzierung des Ozonmischungsverhältnisses festzustellen, welche aus einer positiven Änderung durch die ODSs und einer stärkeren negativen Änderung durch die SSTs resultiert.

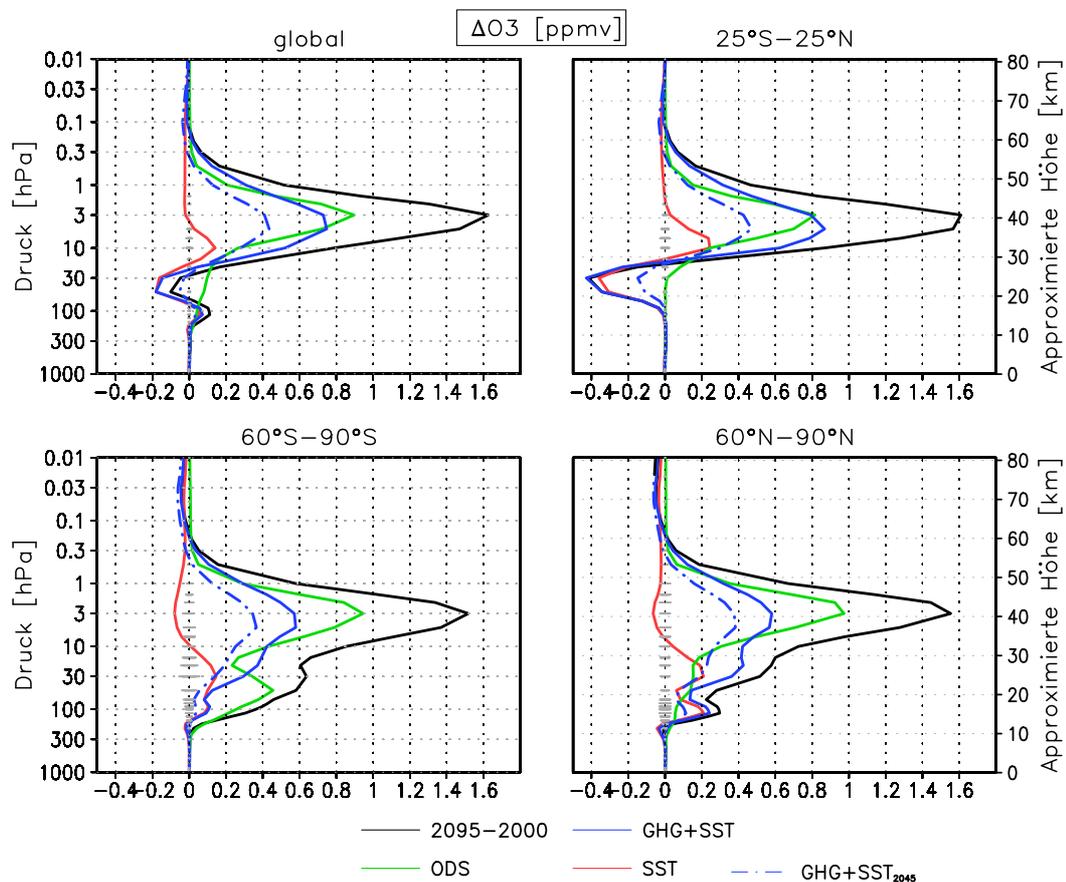
Die Ozonabnahme von bis zu 0,4 ppmv in den Tropen zwischen 20 und 30 km Höhe ist auf die Zunahme der Treibhausgase, und insbesondere auf die erhöhten SSTs zurückzuführen. Oberhalb von 20 hPa ist der SST-Effekt positiv und bewirkt eine Zunahme von mehr als 0,2 ppmv. In diesem Höhenbereich ist der Strahlungseffekt der Treibhausgase, d.h. der direkte Treibhausgaseffekt, für die Ozonentwicklung jedoch wichtiger.

In der oberen Stratosphäre der polaren Breiten verursacht die Abnahme von Chlor und Brom ca. 60 % der Ozonänderung. Im Gegensatz zu den Tropen führt die Erwärmung der SSTs in der oberen Stratosphäre zu negativen und unterhalb von 10 hPa zu positiven Ozonänderungen.

In der unteren Stratosphäre ist, wie bereits anhand der Ozonsäulen festgestellt wurde, in der Nordpolarregion der Einfluss der Treibhausgasänderungen stärker als die ODS-Änderungen, während in der Südpolarregion der ODS-Rückgang die Ozonentwicklung entscheidend bestimmt. Dies wird vor allem durch die starke Ozonzunahme im Frühjahr

von über 1 ppmv in 50 hPa durch die ODS-Abnahme verursacht (nicht gezeigt), die in der Nordpolarregion nur etwa 0,25 ppmv beträgt.

Der Treibhausgaseffekt ist unterhalb von 50 hPa in den polaren Breiten größtenteils durch die SST-Änderung verursacht. Die Ozonänderungen durch veränderte SSTs zeigen ein Muster, das mit einer verstärkten Residualzirkulation in Verbindung gebracht werden kann. Durch ein verstärktes Aufsteigen in den Tropen wird mehr Ozon aus der unteren Stratosphäre in die mittlere Stratosphäre transportiert. Außerdem nimmt der Transport in die hohen Breiten zu, so dass unterhalb von 10 hPa in den Polarregionen positive Ozonänderungen durch die SSTs entstehen. Darüber nimmt Ozon leicht ab. Dies könnte mit einem verstärkten Absinken zusammenhängen.



**Abbildung 10.5:** Jährlich gemittelte Ozonänderungen [ppmv] zwischen 2000 und 2095 sowie die Änderungen durch Ozon zerstörende Substanzen (ODS), Treibhausgase (GHG+SST) und Meeresoberflächentemperaturen (SST) für das globale Mittel, für die Tropen und die nördliche und südliche Polarregion. Änderungen, die größer als der grau gestreifte Bereiche sind, sind auf dem 95% Konfidenzniveau statistisch signifikant.

Zur Veranschaulichung der zeitlichen Entwicklung von 2000 bis 2095 ist zusätzlich die Ozonänderung dargestellt, die durch die Zunahme der Treibhausgase bis zur Mitte des 21. Jahrhunderts (2045) hervorgerufen werden (blau gestrichelt). Nach dem A1B-Szenario nimmt von 2000 bis 2045 das troposphärische  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnis um 36 % zu, was etwas weniger als die Hälfte der Änderungen bis 2095 ist. Die Änderungen in  $\text{CH}_4$  bis 2045 sind hingegen mit 34,5 % mehr als doppelt so stark wie die Gesamtän-

derung bis 2095. Die  $N_2O$ -Zunahme hat im Jahr 2045 etwa 60 % der Gesamtänderung bis 2095 erreicht. In der tropischen oberen Stratosphäre ist die Ozonänderung durch die Treibhausgase bis 2045 etwa halb so groß wie die Änderung bis 2095. In den polaren Breiten entstehen hingegen zwei Drittel der treibhausgasbedingten Ozonänderung in der oberen Stratosphäre bereits in der ersten Hälfte des 21. Jahrhunderts, was möglicherweise auf die höheren Methanemissionen zurückzuführen ist. In der unteren Mesosphäre kann eine leicht stärkere Abnahme von Ozon im Vergleich zur Änderung bis 2095 festgestellt werden, die ebenfalls im Zusammenhang mit den höheren Methanemissionen steht.

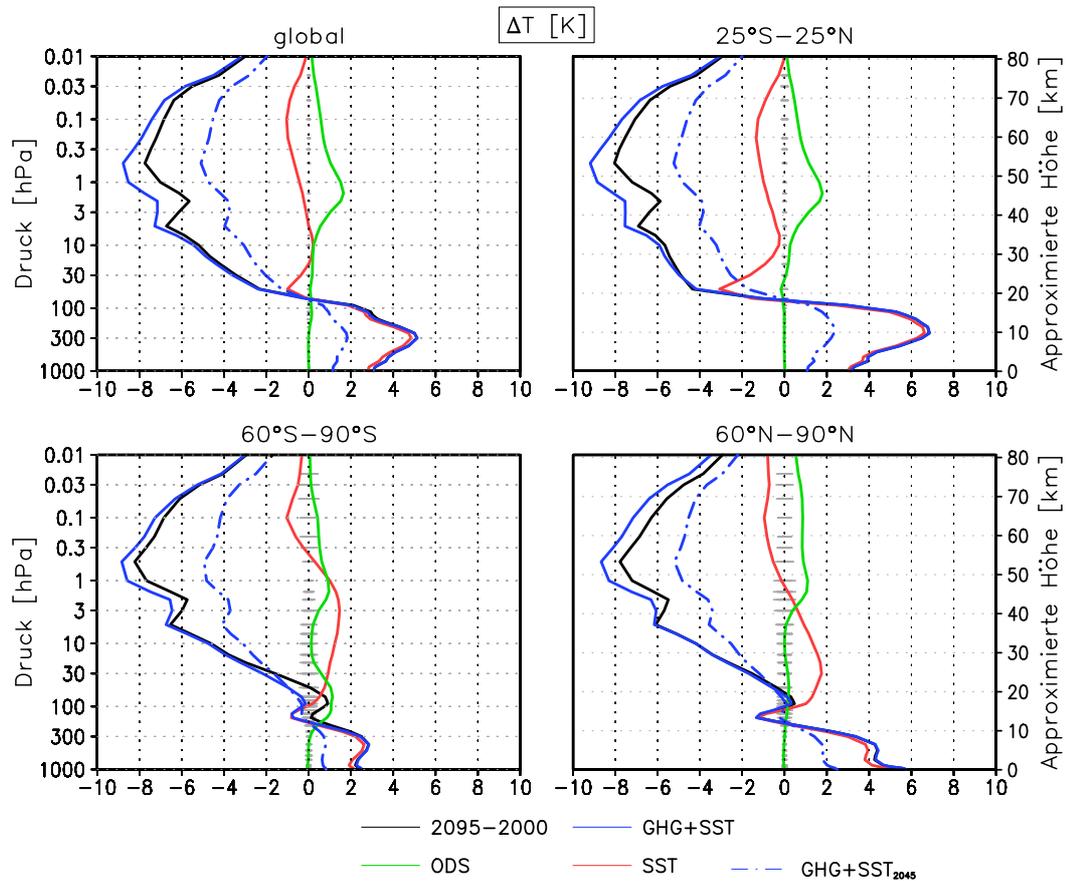
Im Vergleich zur Vergangenheit wird also festgestellt, dass in der oberen Stratosphäre der Einfluss der Treibhausgase zunimmt und der Beitrag der ODSs zur Ozonänderung somit deutlich reduziert wird. In der tropischen unteren Stratosphäre wird der negative Beitrag der Treibhausgase, der bereits zwischen 1960 und 2000 zu erkennen war, von weniger als 25 ppbv/Dekade auf 42 ppbv/Dekade verstärkt. Die Beiträge zu den Ozonänderungen in der südpolaren unteren Stratosphäre bleiben unverändert, in der Nordpolarregion wird hingegen der Beitrag der Treibhausgase in der Zukunft bedeutender.

Als nächstes soll nun die Temperaturänderung zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation untersucht werden.

Die zukünftige Temperaturentwicklung in den Tropen ist hauptsächlich von der Zunahme der Treibhausgase bestimmt (Abb. 10.6). Dabei ist die SST-Änderung der dominierende Faktor in der Troposphäre und der unteren Stratosphäre bis 20 km. In der oberen Stratosphäre und unteren Mesosphäre resultiert durch die Treibhausgaszunahme eine Abkühlung von mehr als 9 K. Die ODS-Abnahme bewirkt eine Ozonzunahme und damit auch einen positiven Effekt auf die Temperatur in ca. 45 km Höhe. Insgesamt ist dadurch die Abkühlung zwischen 2000 und 2095 um etwa 2 K geringer als durch den GHG+SST-Effekt allein.

In der polaren oberen Stratosphäre ist der Einfluss der ODS bedingten Ozonänderung auf die Temperatur etwas schwächer. Die Erholung des antarktischen Ozonlochs durch den Rückgang der ODSs verursacht der unteren südpolaren Stratosphäre eine Erwärmung von 1 K im Jahresmittel und bis zu 3 K im Frühjahr, welche die Abkühlung durch die Treibhausgase überwiegt. Auf der Nordhemisphäre tritt auch im Frühjahr keine derartige Erwärmung auf, da die Ozonänderung geringer ist.

Während in den Tropen ein negativer Effekt der SSTs auf die Temperatur in der gesamten Stratosphäre simuliert wird, bewirkt die SST-Änderung in den polaren Breiten nur in der untersten Stratosphäre eine Abkühlung. Darüber wird in beiden Hemisphären eine Erwärmung mit bis zu 1,8 K in der Nordpolarregion auf den SST-Effekt zurückgeführt. Zusammen mit der Abkühlung in den Tropen ist hier ein dynamischer Effekt einer verstärkten mittleren Residualzirkulation zu erkennen. Das verstärkte Aufsteigen führt in den Tropen zu einer adiabatischen Abkühlung und das verstärkte Absinken in den polaren Breiten zu einer Erwärmung (z.B. Butchart et al., 2010). Dies ist konsistent mit den gezeigten Ozonänderungen, die auf die erhöhten SSTs zurückgeführt werden können. Insgesamt wird durch die dynamische Erwärmung in der unteren arktischen Stratosphäre der Treibhausgaseneffekt ausgeglichen und es entsteht zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation unterhalb von 20 km ein Bereich ohne signifikante Temperaturänderung.



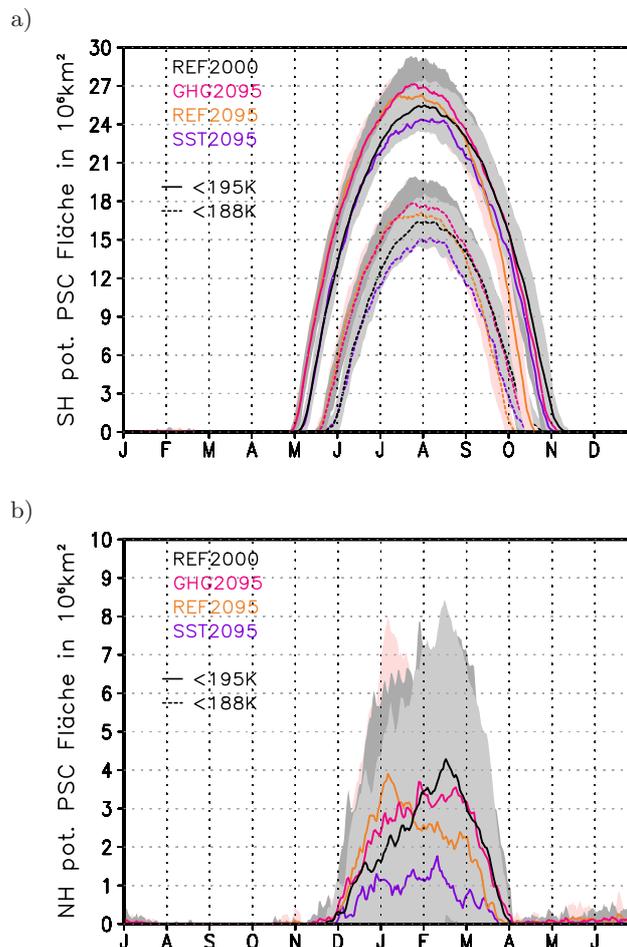
**Abbildung 10.6:** Wie Abbildung 10.5 für die Temperaturänderungen [K].

Die Verstärkung des meridionalen Temperaturgradienten führt zu einer Verstärkung der oberen Flanke der Subtropen-Strahlströme (nicht gezeigt) und hat somit Auswirkungen auf das vertikale Propagieren von Wellen. Dies kann über die Veränderung der BDC zu Änderungen im Ozontransport führen, was in Abschnitt 10.4 näher untersucht wird.

Im Jahresmittel werden in der unteren arktischen und antarktischen Stratosphäre positive Ozonänderungen aufgrund der Treibhausgaszunahme zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation simuliert. Gleichzeitig wurde gezeigt, dass auch in der Antarktis die Temperatur im Jahresmittel abnehmen würde, falls sich nur die Treibhausgas- und nicht die Halogenkonzentrationen ändern würden. Da Temperaturänderungen in der polaren unteren Stratosphäre besonders im Winter zu starken Änderungen im Ozonabbau im nachfolgenden Frühjahr führen können, stellt sich die Frage, ob eine Abkühlung aufgrund der zunehmenden Treibhausgase durch eine vermehrte Bildung von PSCs eine effektivere Chloraktivierung bewirkt und den Ozonabbau im Frühjahr somit verstärkt. Dies wäre besonders für die ersten Dekaden des 21. Jahrhunderts interessant, wenn die Halogenbelastung noch relativ hoch ist. Zudem könnte die Erholung des Ozons durch den Rückgang der Halogenbelastung in diesen Höhen- und Breitenbereichen verlangsamt werden.

Abbildung 10.7 veranschaulicht, dass die Treibhausgaszunahme (GHG2095) im Mittel zu einem (signifikant) früheren Beginn der PSC-Periode (etwa 6 Tage) und einer (signi-

fikant) größeren maximalen Fläche (ca. 6 %) in der Südpolarregion im Vergleich zu den Bedingungen von 2000 führt. Durch die erhöhten SSTs (SST2095) wird eine Reduzierung der PSC-Fläche simuliert, was mit einer verstärkten Wellenstörung des Polarwirbels zusammenhängen kann. Insgesamt wird dadurch die starke Zunahme durch den direkten GHG-Effekt (GHG2095-SST2095) abgeschwächt. Eine Verlängerung der PSC-Periode im Frühjahr ist nicht festzustellen. Vielmehr geht die potentielle PSC-Fläche ab Anfang Oktober schneller zurück, was auf einen verringerten Ozonabbau durch die Treibhausgase trotz gleicher Emissionen der halogenierten Kohlenstoffe schließen lässt.

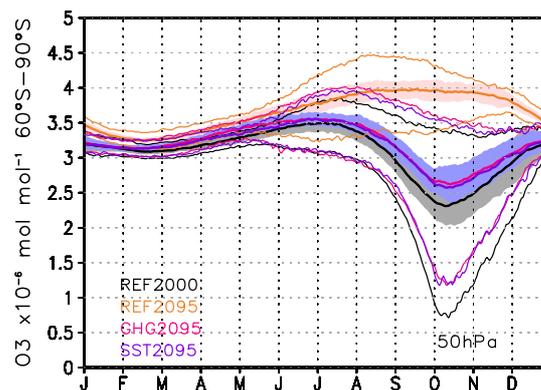


**Abbildung 10.7:** Jahresgang der Fläche mit Temperaturen kleiner als 195 K (durchgezogen) bzw. kleiner als 188 K (gestrichelt) integriert zwischen  $30^\circ \text{ S}$  und  $90^\circ \text{ S}$  (a) und integriert zwischen  $30^\circ \text{ N}$  und  $90^\circ \text{ N}$  (b) in 50 hPa für die Simulationen REF2000 (schwarz), REF2095 (orange), GHG2095 (pink) und SST2095 (violett). Die farbige Fläche gibt den Bereich von  $\pm 1\sigma$  an. Zwischen  $30^\circ \text{ N}$  und  $90^\circ \text{ N}$  ist die Fläche mit  $T < 188 \text{ K}$  null.

In der Nordpolarregion wird durch die Treibhausgase keine größere maximale PSC-Fläche verursacht. Stattdessen nimmt die Fläche mit niedrigen Temperaturen im Frühwinter zu und im Februar bis März ab. Dies bedeutet, dass die Temperaturen im Spätwinter bereits in größeren Teilen der Polarregion wieder oberhalb der PSC-Bildungstemperatur sind und somit auch existierende PSCs schneller verdampfen, wodurch

keine starke Denitrifizierung eintreten kann. Der Ozonabbau im arktischen Frühjahr kann durch die Zunahme der Treibhausgase somit nicht verstärkt werden. Interessant ist die Zunahme der PSC-Fläche im Januar zwischen der REF2095 und der GHG2095 Simulation. Aufgrund der ODS-Abnahme wird folglich im Januar in der unteren Stratosphäre der Nordhemisphäre ein größerer Bereich mit Temperaturen unter 195 K simuliert.

Dass die schnellere Abnahme der pot. PSC-Fläche in der Südpolarregion, wie vermutet, durch einen reduzierten Ozonabbau im Frühjahr hervorgerufen wird, wird anhand von Abbildung 10.8 belegt: In der GHG2095 Simulation ist das Ozonmischungsverhältnis im Frühjahr deutlich höher als in der REF2000 Simulation, obwohl im Winter eine größere Fläche für die Bildung von PSCs simuliert wurde. Dies hängt vor allem mit der Erhöhung der SSTs zusammen. Die Ursachen hierfür werden an späterer Stelle untersucht. Der Jahresgang von Ozon in der REF2095 Simulation verdeutlicht, wie die saisonale Entwicklung von Ozon in der Südpolarregion ohne Einfluss der katalytischen Ozonzerstörung im Frühjahr verläuft.



**Abbildung 10.8:** Jahresgang des Ozonmischungsverhältnisses in ppmv in 50 hPa gemittelt über 60° S-90° S für die Simulationen REF2000 (schwarz), REF2095 (orange), GHG2095 (pink) und SST2095 (violett). Die farbige Fläche gibt den Bereich von  $\pm 1\sigma$  an. Die dünnen Linien zeigen jeweils das Minimum bzw. Maximum von Ozon, das im zonalen Mittel zwischen 60° S-90° S auftritt, gemittelt über die gesamte Simulationsperiode für jeden Tag des Jahres.

Der Widerspruch zwischen erhöhter PSC-Fläche und verringertem Ozonabbau in der antarktischen unteren Stratosphäre bei identischen Emissionen der Chlor- und Bromquellgase und die daraus resultierende Frage, weshalb der Klimawandel nicht zu einer langsameren Erholung der Ozonwerte führt, wird u.a. in den folgenden Abschnitten näher untersucht.

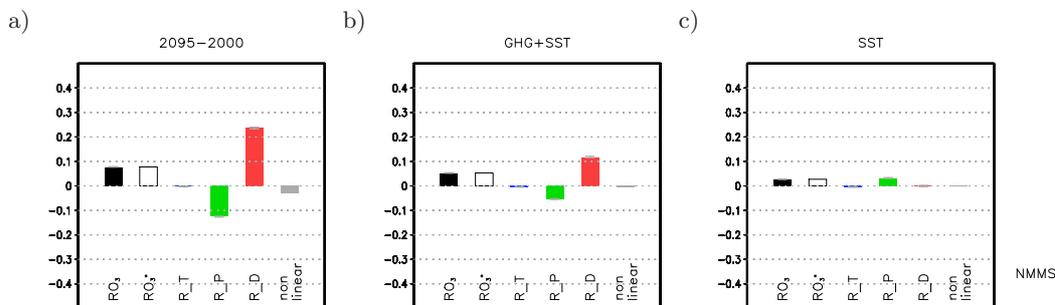
## 10.2 Beiträge von Transport und Chemie zur Ozonänderung

Die in Abschnitt 6.2 beschriebene Methode nach Garny et al. (2011b) zur Aufspaltung der Beiträge von Transport, Produktion und Abbau an Ozonänderungen wurde in Kapitel 9 anhand der Änderungen in der Vergangenheit validiert und wird nun für zukünftige Änderungen im Ozon angewendet. Dabei können, wie in Abschnitt 9.2

diskutiert, nur Jahresmittel betrachtet werden. Die saisonalen Änderungen im Ozontransport werden in Abschnitt 10.4 behandelt. In der Zukunft wirkt sich die Abnahme des Tropopausendrucks auf die Berechnung der Boxmittel vor allem in den Tropen aus. Zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation verlagert sich die Tropopause in den Tropen in allen Monaten um mindestens ein Modelllevel und zwischen  $10^\circ\text{S}$  und  $10^\circ\text{N}$  in der Hälfte der Monate sogar um zwei Modelllevel nach oben. Dadurch wird der Bereich, über den die Region in der unteren tropischen Stratosphäre (TRLS) gemittelt wird, kleiner. Der mittlere Tropopausendruck in der REF2000 Simulation ist in Abbildung 7.37 gezeigt.

Eine wichtige Fragestellung für die Untersuchungen ist, welche Ozonänderungen auf die Zunahme der Treibhausgase allein zurückgeführt werden können und welche Prozesse dafür entscheidend sind. Im Gegensatz zur Vergangenheitsperiode ist durch die Simulation SST2095 für die zukünftigen Änderungen möglich, den Beitrag der erhöhten SSTs und somit der troposphärischen Erwärmung als indirekten Treibhausgaseffekt zu separieren.

Für den Vergleich mit den Ergebnissen, die für die Vergangenheit gefunden wurden, werden die relativen Änderungen zwischen 1960 und 2000 nach Gleichung 6.12 auf die Referenz von der REF2000 Simulation umgerechnet. Bei kleinen Änderungen (bis 10 %) ist der Unterschied vernachlässigbar, aber vor allem bei Änderungen größer als 50 % entstehen erhebliche Differenzen. Im Folgenden beruhen daher alle qualitativen und quantitativen Vergleiche mit der Vergangenheit auf den umgerechneten Werten.



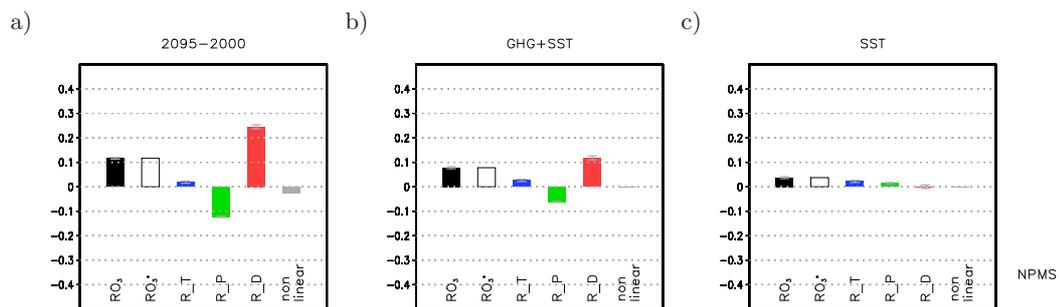
**Abbildung 10.9:** Die relative Ozonänderung  $RO_3$  gemittelt über ein Jahr und die Region NMMS ( $20^\circ\text{N}$ - $60^\circ\text{N}$ , Tropopause - 10hPa; siehe auch Abb. 4.1 und Tabelle 4.2) zwischen 2000 und 2095 sowie deren Anteile durch Änderungen im Transport ( $R_T$ ), in der Produktion ( $R_P$ ) und im Abbau ( $R_D$ ). Zusätzlich ist der nicht-linear Term und die Summe aus allen Anteilen ( $RO_3^*$ ) nach Gl. 6.4 gezeigt. Die Balken geben das 95 %-Konfidenzintervall an.

a) Änderung zwischen 2000 und 2095. b) Änderung zwischen 2000 und 2095 aufgrund von Änderungen in der Treibhausgaskonzentration. c) Änderung zwischen 2000 und 2095 aufgrund von Änderungen in den SSTs.

In den nördlichen mittleren Breiten der mittleren Stratosphäre tritt im Jahresmittel eine relative Ozonzunahme von fast 8 % zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation auf (Abb. 10.9a). Die positive Ozonänderung kann auf eine starke Ozonzunahme durch einen modifizierten Abbau ( $R_D$ ) zurückgeführt werden, welche durch eine negative Ozonänderung durch eine veränderte Produktion ( $R_P$ ) reduziert wird. Änderungen im Ozontransport haben im Jahres- und Boxmittel nur einen sehr kleinen (negativen) Effekt auf Ozon.

Im Vergleich zur Vergangenheit haben sich die Vorzeichen der Beiträge von Abbau und Produktion wie erwartet umgekehrt und die Amplituden verstärkt. Ein Vergleich der Werte, die für die relative Ozonänderung und die einzelnen Anteile berechnet werden, mit der Vergangenheit ist insofern schwierig, als dass durch das unterschiedliche Referenzniveau gleiche absolute Änderungen zu unterschiedlichen relativen Änderungen führen. Für einen besseren Vergleich werden die relativen Ozonänderungen  $RO_3$  in der Vergangenheit auf das Referenzniveau der REF2000 Simulation nach Gleichung 6.12 umgerechnet. Da die Änderung in der Vergangenheit in dieser Region mit 1 % jedoch sehr gering ist, entsteht kein relevanter Unterschied. Während also in den 4 Dekaden zwischen 1960 und 2000 Ozon in dieser Region um etwa 1 % abgenommen hat, ist die Ozonzunahme in den 9,5 Dekaden zwischen 2000 und 2095 deutlich stärker.

Die Ozonänderung, die der Zunahme der Treibhausgase zugeordnet werden kann (Abb. 10.9b), entsprechen qualitativ den Gesamtänderungen, sind jedoch nur etwa halb so groß. Dies bedeutet, dass die Änderungen durch die Treibhausgase die gleichen Auswirkungen auf Produktion und Abbau von Ozon haben wie die Änderungen durch ODSs. Die Vorzeichen sind wie erwartet identisch mit den Resultaten für die Vergangenheit. Die stärkeren Amplituden in der Zukunft sind auch mit Umrechnung auf das REF2000-Referenzniveau noch gegeben. In den nördlichen mittleren Breiten rufen die erhöhten SSTs eine Ozonzunahme durch eine veränderte Produktion hervor.



**Abbildung 10.10:** Wie Abb. 10.10 für die Region NPMS ( $60^\circ\text{N}$ - $90^\circ\text{N}$ , Tropopause - 10 hPa).

Da der Jahresgang von Ozon in der Nordpolarregion ( $60^\circ\text{N}$ - $90^\circ\text{N}$ ; Tropopause-10hPa) stärker vom Ozontransport bestimmt wird als in den mittleren Breiten (z.B. Abb. 7.351), könnte man auch im Jahresmittel einen stärkeren Einfluss der erhöhten SSTs auf die Ozonänderungen durch den Transport erwarten. Dies wird durch Abbildung 10.10c bestätigt. Insgesamt wird in der nordpolaren mittleren Stratosphäre im Jahresmittel eine relative Ozonzunahme von 11 % simuliert (Abb. 10.10a), die jedoch vor allem durch eine veränderte Chemie verursacht wird. Die Ozonänderungen durch Änderungen im Abbau und der Produktion werden dabei etwa zu gleichen Teilen durch die Zunahme der Treibhausgase und die Abnahme der ODSs hervorgerufen.

Im Vergleich zur Vergangenheitsperiode kann festgestellt werden, dass in der Nordpolarregion der Beitrag durch veränderte Transportprozesse deutlich angestiegen ist, was auf die SSTs zurückgeführt werden kann. Die Richtung der Ozonänderung aufgrund von Produktion und Abbau haben sich umgekehrt.

Die Südpolarregion ist, wie auch bereits für die Vergangenheit festgestellt wurde, von erheblich größeren relativen Änderungen geprägt (Abb. 10.11), als dies in der Nord-

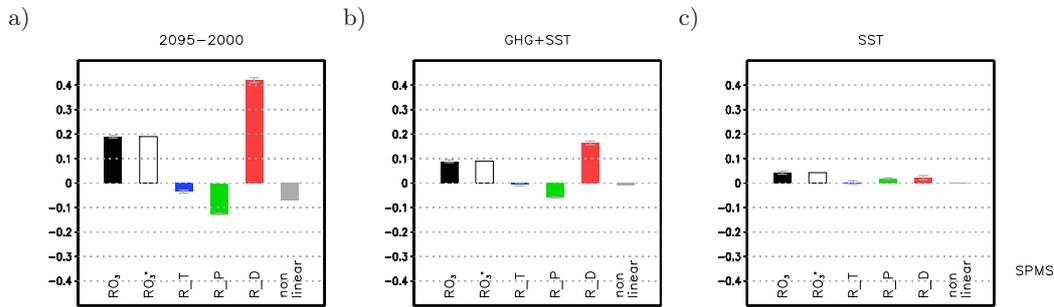


Abbildung 10.11: Wie Abb. 10.10 für die Region SPMS (60°S-90°S, Tropopause - 10 hPa).

polarregion der Fall ist. Die relative Ozonänderung durch einen veränderten Abbau ist etwa doppelt so groß, was im stärkeren Ozonabbau im Antarktischen Frühjahr begründet ist. Insgesamt wird im Jahresmittel eine geringere Ozonzunahme von 19% gefunden, da der negative Beitrag durch Produktionsänderungen den Effekt des modifizierten Abbaupotentials um ein Viertel reduziert. Im Gegensatz zur Nordpolarregion ist die Ozonänderung durch den Transport in der Zukunft negativ, und damit auch umgekehrt zur Vergangenheitsperiode. Für die Änderungen zwischen 1960 und 2000 wurde die Ursache in der ODS-Änderung gefunden, was konsistent mit den Abbildungen 10.11b und 10.11c ist und auch die Trendumkehr erklärt.

Auch durch den GHG+SST-Effekt entsteht eine Asymmetrie in den Ozonänderungen, die durch den Abbau in der Nord- und der Südpolarregion verursacht werden. Dabei ist die relative Ozonzunahme in der Südpolarregion etwa 5% stärker. Welche Ursachen dies hat, wird im Abschnitt 10.3.1 genauer untersucht.

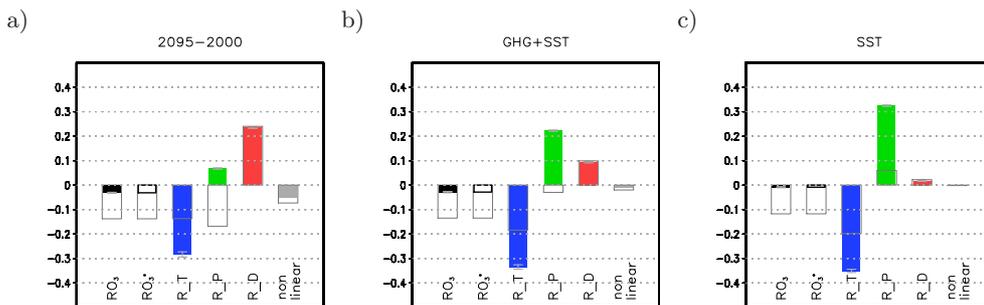


Abbildung 10.12: Wie Abb. 10.10 für die Region TRLS (20°S-20°N, Tropopause - 30 hPa). Zusätzlich sind die Ergebnisse eingetragen (grau), die sich ergeben, wenn keine Verschiebung der Tropopause für das Boxmittel berücksichtigt wird.

In der Vergangenheitsperiode konnte bereits ein starker Einfluss der Treibhausgase auf die Ozonänderung durch Transport und Produktion in der unteren tropischen Stratosphäre gefunden werden. Durch welche Prozesse die Ozonentwicklung in dieser Region von 2000 bis 2095 bestimmt wird, ist in Abbildung 10.12 dargestellt.

Das mittlere Ozonmischungsverhältnis nimmt im 21. Jahrhundert in der tropischen unteren Stratosphäre um 3% ab. Der veränderte Abbau führt zu einer starken Ozonzunahme, die durch eine veränderte Produktion verstärkt wird. Gleichzeitig verrin-

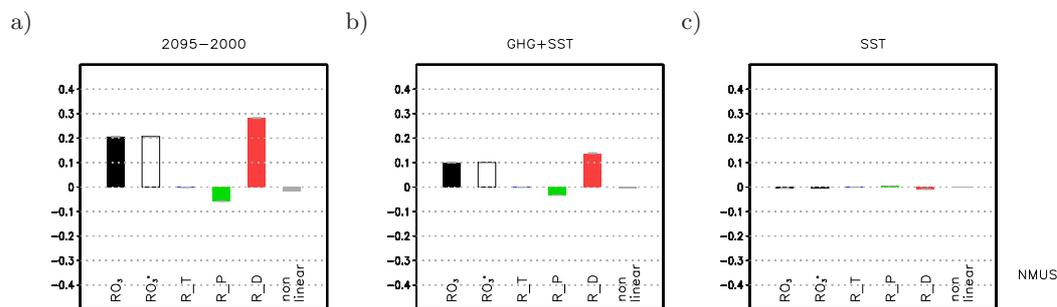
gern modifizierte Transportprozesse das Ozon in dieser Region erheblich. Wie bereits in Kapitel 9 diskutiert wurde, hängt die Ozonabnahme durch Transport mit einem verstärkten Aufsteigen der Luftmassen in diesem Bereich zusammen. Dass dies auch für die Zukunft zutrifft, legt Abbildung 10.13c nahe: Die Ozonänderungen durch Transport können direkt auf die Änderungen in den SSTs zurückgeführt werden. Auch in dieser Region wird durch die erhöhten SSTs eine positive Ozonänderung durch die Produktion verursacht. Mit der Zunahme der Treibhausgase wird diese jedoch reduziert. Während durch die erhöhten SSTs allein nur eine sehr geringe, aber signifikante Ozonänderung berechnet wird, resultiert in Kombination mit dem direkten Effekt (GHG+SST) eine Ozonabnahme von etwas weniger als 3%. Dies hängt mit der Ozonzunahme durch den Abbau und eine dadurch reduzierte Produktionszunahme zusammen.

Der etwas geringere relative Beitrag von Transportänderungen bei der Änderung aller externen Antriebe (Abb. 10.12a) verglichen mit dem Beitrag aufgrund von Änderungen in den Treibhausgasen, kann auf die Produktion zurückgeführt werden. Je geringer die Ozonzunahme durch die Produktion ist, umso weniger Ozon ist in der Region vorhanden, das heraus transportiert werden kann. In der Vergangenheitsperiode wurde durch den GHG+SST-Effekt eine geringere Ozonänderung durch den Transport gefunden als in Kombination mit der ODS-Änderung. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen für die Zukunft, da die ODS-Zunahme zu einem Ozonverlust und somit auch zu einer verstärkten Ozonproduktion führt. Durch die Chemie kann folglich der Effekt des verstärkten tropischen Aufsteigens auf Ozon beeinflusst werden. Eine Veröffentlichung der detaillierten Analysen zu dem Einfluss von Änderungen in der Produktion und im Abbau auf die zukünftigen Ozonänderungen in der tropischen unteren Stratosphäre ist in Vorbereitung.

Wie bereits erwähnt, wird durch die Tropopausenverschiebung der Bereich kleiner, über den gemittelt wird. Für die Vergangenheitsperiode wurde bei einer geringen Änderung des Tropopausendruckes ein quantitativer Unterschied zu Ergebnissen ohne Änderung in der Boxgröße gefunden. In der Zukunft resultieren aus der stärkeren Änderung der Tropopausenhöhe für die Änderungen durch die Produktion jedoch auch qualitative Abweichungen. Während mit Tropopausenverschiebung zwischen 2000 und 2095 eine Ozonzunahme durch die Produktion berechnet wird, ist der Beitrag bei gleicher Boxgrenze negativ. Dies kann jedoch nur für den ODS- und den GHG+SST-Effekt festgestellt werden. Es stellt sich nun die Frage, ob die positiven Änderungen durch die Produktion durch eine tatsächlich erhöhte Ozonproduktion durch Photolyse oder andere Reaktionsmechanismen entstehen oder ob sie aus den Unterschieden in der Mittelung resultieren. Dies wird im Zusammenhang mit den Analysen zur Produktionsänderung in Abschnitt 10.3.1 beantwortet.

Betrachtet man nun die obere Stratosphäre (10-1 hPa), dann wird deutlich, dass die Ozonentwicklung dort von der lokalen Chemie bestimmt ist, was durch die kürzeren chemischen Lebenszeiten von Ozon in diesem Höhenbereich bedingt ist (z.B. Douglass et al., 2012). Abbildung 10.13 zeigt die Beiträge zur Ozonänderung in den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre. Durch den direkten Effekt der Treibhausgase auf die chemische Zusammensetzung und den Strahlungshaushalt der Atmosphäre nimmt Ozon um 10% zu, in Kombination mit der ODS-Abnahme wird eine relative Ozonänderung von 21% berechnet. Durch die erhöhten SSTs wird in diesem Höhenbereich keine Ozonänderung berechnet.

Durch die Aufspaltung der Beiträge von Transport, Produktion und Abbau konnte gezeigt werden, dass die zukünftigen positiven Ozonänderungen in den Extratropen vor



**Abbildung 10.13:** Wie Abb. 10.10 für die Region NMUS (20° N-60° N, 10 - 1 hPa).

allem durch einen reduzierten Abbau und eine verringerte Ozonproduktion bestimmt werden. Die Vorzeichen der Änderungen sind aufgrund der ODS-Entwicklung umgekehrt zu den Ergebnissen für die Vergangenheit. Außerdem wurde festgestellt, dass die relativen Änderungen, die durch den Abbau und die Produktion verursacht werden, größer sind als zwischen 1960 und 2000. Dies ist zum einen in der längeren Periode und der stärkeren Treibhausgasänderung zwischen 2000 und 2095 begründet und zum anderen in der Tatsache, dass die Effekte von ODSs und GHGs in die gleiche Richtung wirken. Im Jahresmittel wird in den polaren Breiten außerdem ein Beitrag eines veränderten Ozontransports zur Ozonänderung gefunden, der in der Nordpolarregion positiv und durch die SST-Änderung und in der Südpolarregion negativ und durch die ODS-Abnahme bedingt ist. In der tropischen unteren Stratosphäre wird wie in der Vergangenheit eine Ozonabnahme berechnet, die durch den Ozontransport verursacht wird. Da sich im Vergleich zur Vergangenheit nur das Vorzeichen der Änderungen durch den Abbau umkehrt, kann gefolgert werden, dass die Produktionsänderungen mit den Transportänderungen zusammenhängen. Während zwischen 1960 und 2000 der ODS-Effekt für die Ozonabnahme in dieser Region verantwortlich war, ist in der Zukunft vor allem der Treibhausgaseneffekt entscheidend.

In den nächsten Abschnitten sollen nun die Ursachen und die Mechanismen untersucht werden, die zu den Änderungen im Ozontransport, im Abbau und der Produktion führen.

### 10.3 Änderungen in Produktions- und Abbauprozessen und deren Ursachen

Die Änderungen in der Ozonproduktion und dem Ozonabbau sind je nach Höhen- und Breitenbereich durch unterschiedliche Prozesse bestimmt. Durch die Verwendung von StratO3Bud und mit dem erstellten Satz an Zeitscheibensimulationen kann in dieser Arbeit eine detaillierte Analyse der Ursachen und Prozesse vorgenommen und so zu einem verbesserten Verständnis der zukünftigen Ozonentwicklung beigetragen werden. Dies wird durch die Trennung der Effekte von Treibhausgasen, SSTs und ODSs auf die Produktions- und Abbaupfade zusammen mit der Untersuchung von Änderungen im Mischungsverhältnis der Radikale und der temperaturabhängigen Ratenkoeffizienten erreicht. Die Trennung der GHG+SST- und SST-Effekte erlaubt die Analyse der dynamisch bedingten Änderungen in chemischen Prozessen, insbesondere im Abbau-

potential der katalytischen Zyklen, was in dieser Form noch nicht in der Literatur untersucht wurde.

### 10.3.1 Änderungen in der Produktion und dem Abbau von Ozon

Die Ozonproduktion in der Stratosphäre wird oberhalb von 50 hPa zu mehr als 80 % durch die Photolyse von Sauerstoffmolekülen verursacht (Abb. 7.15c). In der Vergangenheitsperiode wurde eine Zunahme der Ozonproduktion durch Photolyse in der mittleren und oberen Stratosphäre im Zusammenhang mit der Abnahme der Ozonpartialsäulen festgestellt (*self healing*). Wie die Entwicklung der Ozonpartialsäulen in der Zukunft die Produktion von Ozon beeinflusst, wird im nächsten Abschnitt untersucht.

#### Ozonproduktion:

Zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation nimmt die Ozonproduktion zwischen 50 und 1 hPa in allen Breitenbereichen aufgrund der reduzierten Photolyse von O<sub>2</sub> ab (Abb. 10.14). In der unteren Stratosphäre wird eine positive Produktionsänderung durch Änderungen in der Reaktion NO+HO<sub>2</sub> hervorgerufen.

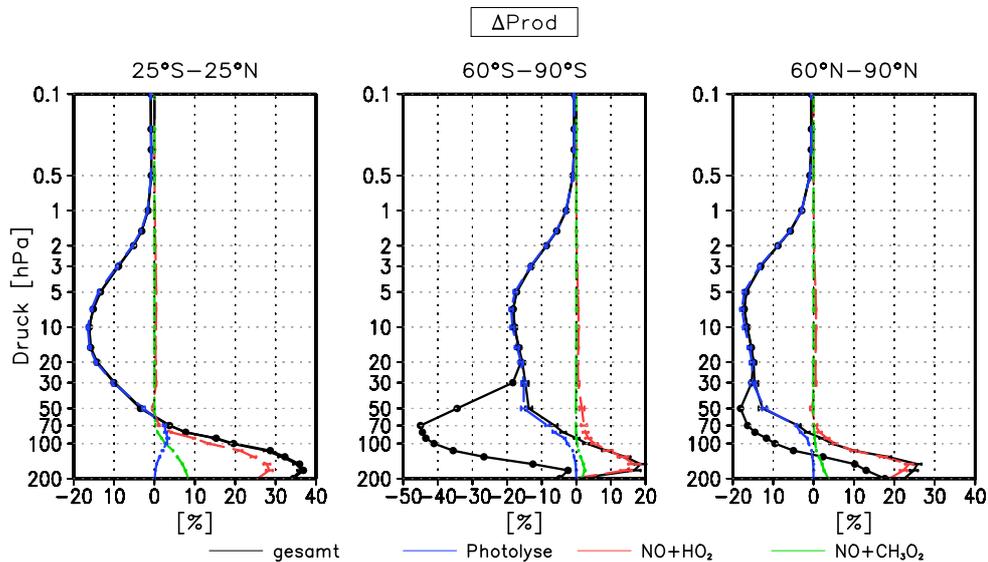
In den Tropen nimmt die relative Änderung der Produktion durch Photolyse von 1 hPa mit abnehmender Höhe zu, erreicht das Maximum in etwa 10 hPa und nimmt darunter wieder ab (Abb. 10.14, links). Unterhalb von 50 hPa tritt in den Tropen eine positive Produktionsänderung auf.

In den polaren Breiten ist ebenfalls eine Abnahme der Produktion durch Photolyse zu finden. Hier entstehen die maximalen relativen Änderungen zwischen 10 und 5 hPa. In der unteren Stratosphäre herrscht in den Extratropen der negative Trend in der Produktion bis in niedrigere Höhen vor.

Die Übereinstimmung zwischen den offline und online berechneten Produktionsänderungen ist in den Tropen sehr gut. In den polaren Breiten treten, wie auch für die Vergangenheitsperiode gezeigt wurde, in der unteren Stratosphäre große Abweichungen auf. Dies bedeutet, dass hier verstärkt andere Produktionsmechanismen wichtig werden, die nicht in StratO3Bud berücksichtigt werden. Eine Interpretation der Ergebnisse ist daher nur bedingt möglich.

Die Änderungen der Ozonproduktion in den mittleren Breiten (nicht gezeigt) sind vergleichbar mit den Änderungen in den polaren Regionen. Die Produktionszunahme in der unteren Stratosphäre durch die Reaktion NO+HO<sub>2</sub> ist in den mittleren Breiten jedoch stärker und liegt für die nördlichen mittleren Breiten in derselben Größenordnung wie die Änderung in den Tropen. Die online und offline berechneten Produktionsänderungen in den mittleren Breiten stimmen, wie in den Tropen, sehr gut überein.

Der Vergleich mit den Änderungen, die zwischen 1960 und 2000 in der Ozonproduktion gefunden wurden, ergibt, dass die maximale prozentuale Änderung in der Zukunft in allen Breiten etwa doppelt so stark ist wie in der Vergangenheit. Der Grund hierfür ist in in Abbildung 10.15 zu finden. Zum einen kehrt sich durch die Abnahme der ODSs die Änderung in der Produktion um und wirkt somit in die gleiche Richtung wie die Änderungen durch die Treibhausgase. Zum anderen nimmt die Änderung durch den GHG+SST-Effekt von etwa 1-2 % auf bis zu 10 % zu, was auch unter Berücksichtigung der längeren Zeitspanne eine Verstärkung darstellt. Diese Effekte auf die Photolyserate werden durch die Abkühlung und die damit einhergehende Dichtezunahme teilweise

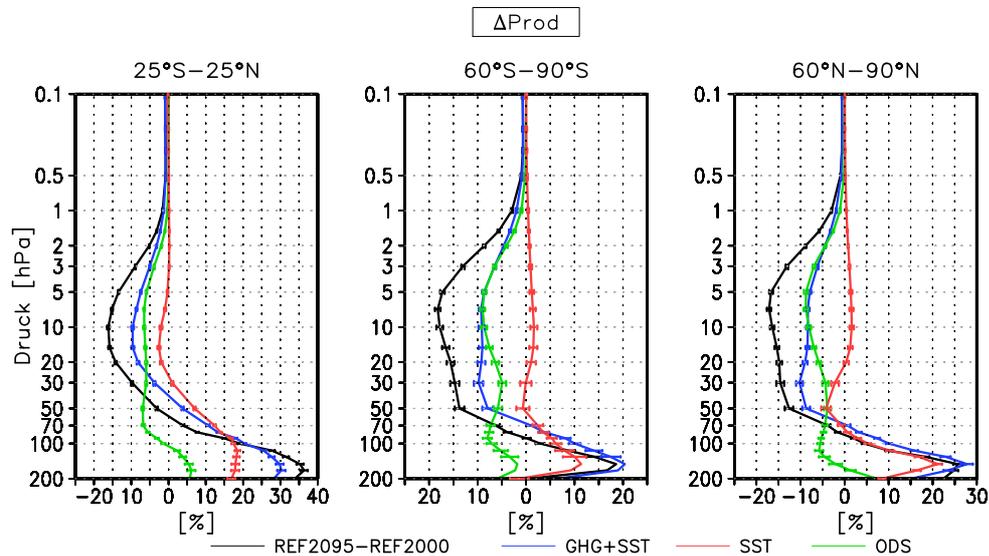


**Abbildung 10.14:** Prozentuale Änderungen der jährlich gemittelten Ozonproduktion sowie die Anteile durch die verschiedenen Produktions- und Abbaupfade gemittelt für die Tropen (links), die Süd- (Mitte) und die Nordpolarregion (rechts) für die Simulationen REF2000 und REF2095. Die Summe der Änderungen in den einzelnen Produktionspfaden entspricht der Gesamtänderung in der Produktion. Die schwarze Linie mit Punkten stellt die Änderungen der Produktion dar, die aus der online berechneten Größe Prod resultiert. Details siehe Kapitel 6.3. Die Balken geben das 95 %-Konfidenzintervall der Änderungen an.

kompensiert, während in der Vergangenheit die Temperaturabnahme die Änderungen verstärkt.

In der unteren Stratosphäre nimmt aufgrund der ODSs die Produktion weiterhin ab, wohingegen die Treibhausgase eine positive Änderung in der Produktion verursachen, sodass insgesamt in den untersten Schichten eine Produktionssteigerung resultiert. Die positive Änderung durch die Treibhausgase wird dabei wesentlich von dem indirekten SST-Effekt bestimmt. Im Unterschied zu den Tropen wird in den polaren Breiten eine positive Änderung der Ozonproduktion durch den GHG+SST-Effekt in der untersten Stratosphäre erst in geringeren Höhen simuliert. Aufgrund der großen Diskrepanzen zwischen online und offline berechneten Produktionsänderungen ist dieses Ergebnis jedoch nicht aussagekräftig. Der Effekt der Treibhausgas- und ODS-Änderungen auf die verschiedenen Produktionspfade ist in den mittleren Breiten analog zu den Ergebnissen für die polaren Breiten.

Das unterschiedliche vertikale Profil der Produktionsänderungen durch den ODS- und GHG+SST-Effekt wird am Beispiel der Tropen durch Abbildung 10.16 erklärt. Da die Photolyse von molekularem Sauerstoff abhängig ist von der kurzwelligen Solarstrahlung, die in der jeweiligen Schicht ankommt, ist für Änderungen in der Ozonproduktion durch Photolyse entscheidend, wie viel Ozon in der Atmosphärensäule oberhalb enthalten ist. In Abbildung 10.16 ist daher gezeigt, wie sich die Ozonpartialsäulen oberhalb jedes Modelllevels zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation verändern und welchen Anteil die Treibhausgase, die SSTs und die ODSs haben. Es wird deutlich, dass in der oberen Stratosphäre die Partialsäule durch den GHG+SST-Effekt stärker zunimmt als durch die Abnahme der ODS-Emissionen, was die stärkere Pro-



**Abbildung 10.15:** Relative Änderung in der jährlich gemittelten Ozonproduktion für die Änderung zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation, sowie die Trennung der Effekte GHG+SST, SST und ODS für die verschiedenen Breitenbereiche. Die Balken geben das 95 %-Konfidenzintervall der Änderungen an.

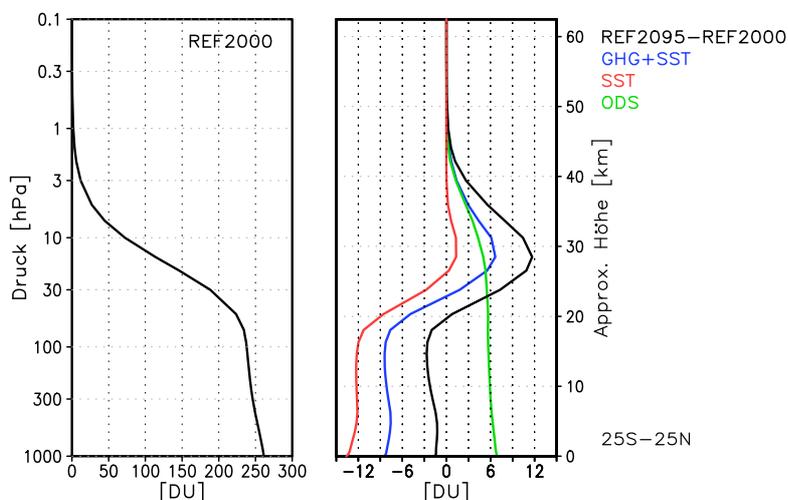
duktionsänderung in Abbildung 10.15 erklärt. Unterhalb von 30 hPa ändert sich die Ozonsäule durch die ODSs nur noch leicht, sodass insgesamt am Boden eine Änderung von ca. 7 DU resultiert. Die Treibhausgase (GHG+SST) hingegen verursachen in der unteren Stratosphäre eine so starke Abnahme der Partialsäulen, dass trotz der Zunahme in der oberen Stratosphäre am Boden geringere Gesamtozonsäulen auftreten. Somit wird durch die Ozonabnahme in der tropischen unteren Stratosphäre eine Zunahme der Produktion hervorgerufen. Der direkte Treibhausgaseffekt (nicht gezeigt; GHG+SST minus SST) bewirkt in der gesamten tropischen Stratosphäre eine positive Ozonänderung und verschiebt somit die Höhe, in der die Produktionsänderung das Vorzeichen wechselt, nach unten.

In den mittleren und polaren Breiten wird keine Ozonabnahme in der unteren Stratosphäre simuliert, sodass die Partialsäule nicht verringert wird und somit keine Reduzierung der Produktionsabnahme zwischen 20 und 50 hPa auftritt.

Die Veränderung der Partialsäulen verdeutlicht zudem, dass die positiven Produktionsänderungen unterhalb von 100 hPa, die in Abbildung 10.15 für alle drei externen Faktoren gefunden wurden, nicht im Zusammenhang mit einer veränderten Photolyse stehen können, sondern durch eine Verstärkung der Reaktion  $\text{NO} + \text{HO}_2$  verursacht sein müssen.

Insgesamt wird deutlich, dass die Ozonänderungen in der unteren Stratosphäre mit den Änderungen in der oberen Stratosphäre durch die Produktion gekoppelt sind. Da eine Zunahme der Ozonpartialsäule zu einer Reduzierung der Ozonproduktion unterhalb führt, wird dieser Mechanismus in Anlehnung an die Ergebnisse für die Vergangenheit als umgekehrter Selbstheilungsprozess (*reversed self healing*) bezeichnet (z.B. Portmann und Solomon, 2007).

An dieser Stelle kann nun beantwortet werden, ob die Ozonzunahme durch die Produk-



**Abbildung 10.16:** Vertikalprofil der Partialsäulen [DU], die sich oberhalb jedes Drucklevels befindet für die REF2000 Simulation (links) und die Änderungen zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation (rechts). Zudem sind die Beiträge von Änderungen in den Treibhausgasen insgesamt (GHG+SST) und den SSTs separat (SST) sowie der Halogenbelastung (ODS) gezeigt. Die Partialsäulen sind zeitlich über ein Jahr und räumlich über die 25° S–25° N gemittelt.

tion, die in Abschnitt 10.2 für die untere tropische Stratosphäre im Boxmittel berechnet wurde, physikalisch oder durch die Veränderung der Boxgröße als Folge der Tropopausenverlagerung verursacht ist. In der unteren Stratosphäre wird zwar eine Produktionszunahme von bis zu 10 % gefunden, jedoch ist die absolute Produktion in diesem Höhenbereich gering (Abb. 7.15a) und somit auch die absoluten Änderungen. Ein größerer Einfluss entsteht durch die Abnahme der Produktion zwischen 50 und 30 hPa. Es ist also anzunehmen, dass die positive Änderung, die mit der Tropopausenverschiebung auftritt, entsteht, weil die (physikalische) negative Änderung von der positiven Änderung durch die Mittelung überlagert wird. Insgesamt ist für diese Untersuchungen somit die Wahl von identischen Boxgrößen für beide Atmosphärenzustände besser geeignet. Da die O3ORIG-Diagnostik jedoch auf der Basis von sich ändernden Boxgrenzen integriert wurde und sich nur in der tropischen unteren Stratosphäre deutliche Abweichungen ergeben, wird aus Gründen der Konsistenz die Mittelung mit Abhängigkeit vom Tropopausendruck beibehalten.

### Ozonabbau:

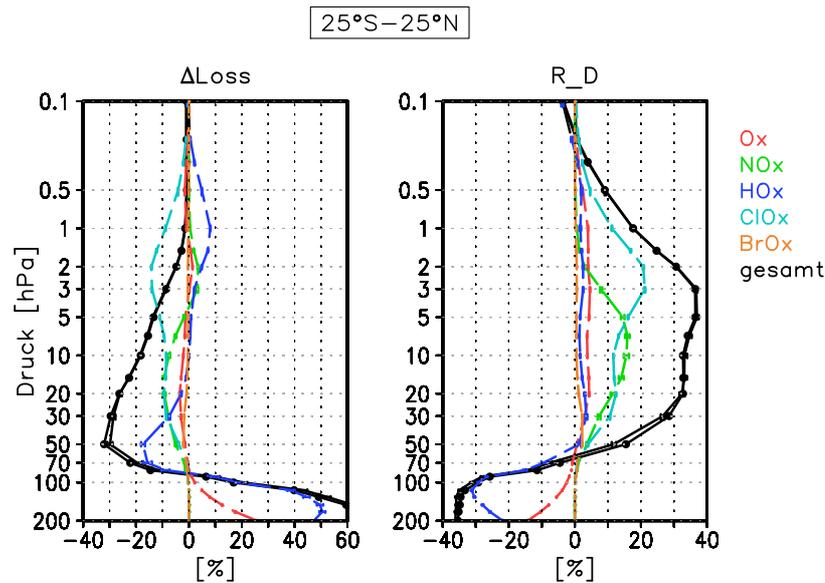
Der Ozonabbau nimmt in der Zukunft in allen Breitenbereichen in der mittleren und oberen Stratosphäre ab, was eine Zunahme von Ozon impliziert. Auch hier weichen die online und offline berechneten Abbauänderungen hauptsächlich in der polaren unteren Stratosphäre ab. Allerdings sind die Unterschiede relativ gering, so dass eine Aufspaltung mit StratO3Bud dennoch sinnvoll ist.

In der tropischen unteren Stratosphäre (100 - 30 hPa) sind v.a. Änderungen im Abbau durch  $\text{HO}_x$  für die Abnahme des Ozonabbaus relevant (Abb. 10.17, links). Während in der mittleren Stratosphäre die Änderungen im Abbau durch  $\text{NO}_x$  und  $\text{ClO}_x$  den reduzierten Ozonabbau gleichermaßen verursachen, ist in der oberen Stratosphäre die

Abschwächung des  $\text{ClO}_x$ -Zyklus dominierend für die Gesamtänderungen im Abbau. In der oberen Stratosphäre und unteren Mesosphäre nimmt der Abbau durch  $\text{HO}_x$  zu und wirkt somit dem Effekt des reduzierten  $\text{ClO}_x$ -Zyklus entgegen.

Die Betrachtung der relativen Ozonänderung durch Änderungen im Abbaupotential (R\_D) zeigt, dass im Bereich zwischen 90 und 50 hPa eine negative Ozonänderung durch  $\text{HO}_x$  verursacht wird. Der Widerspruch zur Abnahme im Abbau ( $\hat{=}$  Ozonzunahme) kann durch die Abhängigkeit des Abbaus vom vorhandenen Ozon erklärt werden: Durch den Transport und die verringerte Produktion ist in der REF2095 in diesem Höhenbereich weniger Ozon zum Abbau vorhanden als in der REF2000 Simulation. Daher ist der Ozonabbau reduziert, obwohl das Abbaupotential vergrößert ist. Dies ist auch der Grund weshalb in der oberen Stratosphäre/unteren Mesosphäre trotz Zunahme des Ozonabbaus kein negativer Beitrag von  $\text{HO}_x$  zur relativen Ozonänderung berechnet wird.

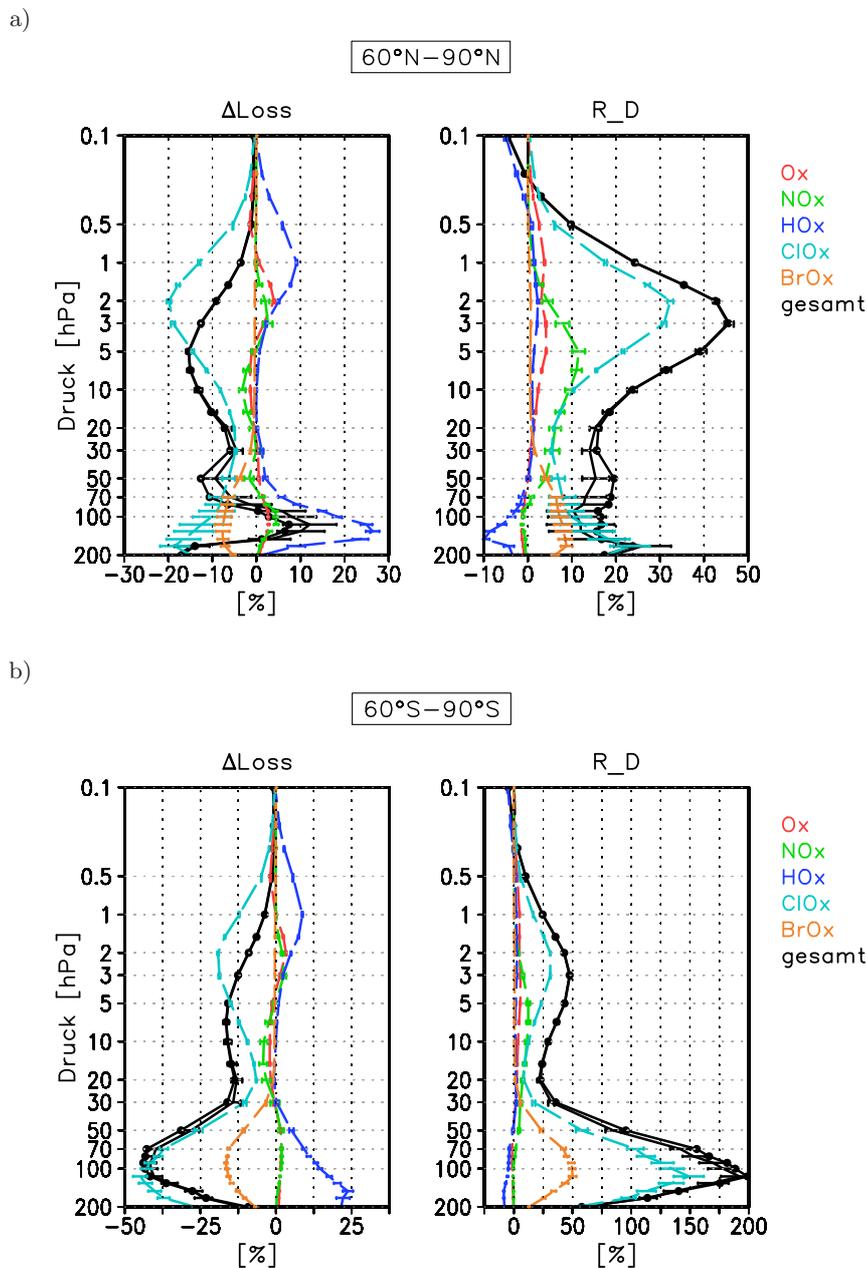
Die Ozonzunahme in der mittleren tropischen Stratosphäre wird hauptsächlich den Änderungen im Abbaupotential durch den  $\text{NO}_x$ - und  $\text{ClO}_x$ -Zyklus zugeordnet.



**Abbildung 10.17:** Links: Prozentuale Änderungen des jährlich gemittelten Ozonabbaus sowie die Anteile durch die verschiedenen Abbauzyklen gemittelt für die Tropen zwischen den Simulationen REF2000 und REF2095. Rechts: Beitrag der Änderungen im Abbaupotential zur relativen Ozonänderung (R\_D) für den gesamten Abbau und die einzelnen Abbauzyklen. Die Summe der Änderungen in den einzelnen Abbauzyklen entspricht jeweils der Gesamtänderung. Die schwarze Linie mit Punkten stellt in beiden Teilabbildungen die Änderungen dar, die aus der online berechneten Größe Loss resultiert. Details siehe Abschnitt 6.3. Die Balken geben das 95%-Konfidenzintervall der Änderungen an.

Während zwischen 1960 und 2000 die Ozonänderungen durch den Abbau oberhalb von 50 hPa vom  $\text{ClO}_x$ -Zyklus dominiert sind, gewinnt in der Zukunft der Einfluss des  $\text{NO}_x$ -Zyklus in der mittleren Stratosphäre an Bedeutung. Die Änderungen durch  $\text{ClO}_x$  in der oberen Stratosphäre sind nach der Umrechnung in beiden Perioden in der Stärke vergleichbar. In der untersten Stratosphäre sind auch in der Zukunft die negativen Änderungen durch  $\text{HO}_x$  bestimmend.

In der gesamten nordpolaren Stratosphäre wird die Abnahme des Ozonabbaus von der Abschwächung des  $\text{ClO}_x$ -Zyklus dominiert (Abb. 10.18a). In der unteren Stratosphäre trägt auch der reduzierte Abbau durch den  $\text{BrO}_x$ -Zyklus einen relevanten Teil zur Änderung im Gesamtabbau bei. Eine Verstärkung des Abbaus wird hingegen durch den  $\text{HO}_x$ -Zyklus hervorgerufen. In der mittleren und oberen Stratosphäre sind die Änderungen vergleichbar mit den Tropen. Die relativen Ozonänderungen, die aus den Änderungen im Abbaupotential  $D$  resultieren, sind in der gesamten nordpolaren Stratosphäre positiv und liegen zwischen 10 % in der unteren Stratosphäre und bis zu 45 % in 3 hPa.

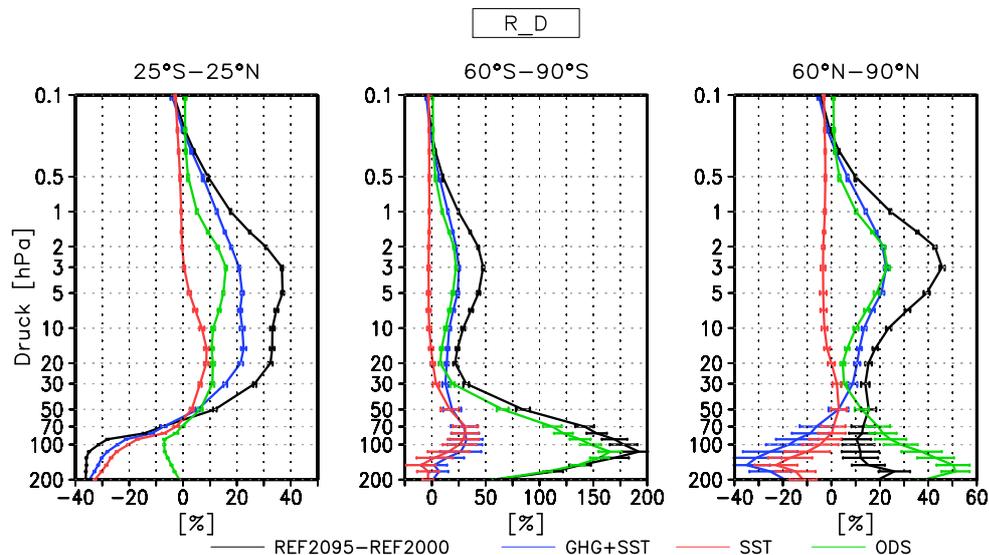


**Abbildung 10.18:** Wie Abb. 10.17 für die polaren Breiten: Nordpolarregion (a) und Südpolarregion (b).

Die Nord- und Südpolarregion unterscheiden sich vor allem in der unteren Stratosphäre. Durch einen deutlich stärkeren Rückgang im Abbau durch  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  in der Südpolarregion wird der erhöhte Abbau durch  $\text{HO}_x$  übertroffen (Abb. 10.18b). Die relative Ozonzunahme erreicht im Jahresmittel in der unteren antarktischen Stratosphäre Werte von bis zu 190 %.

Die mittleren Breiten (nicht gezeigt) weisen hauptsächlich in der unteren Stratosphäre Unterschiede zu den Änderungen auf, die für die polaren Regionen gefunden wurden. Hier ist die Abnahme im Abbau durch  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  deutlich geringer, sodass die Änderung durch  $\text{HO}_x$  dominiert. Da in diesen Breitenbereichen die heterogene Chemie an PSCs keine Rolle mehr spielt, sind die Änderungen in der unteren Stratosphäre eher mit den Änderungen in den Tropen vergleichbar. Sowohl in den nördlichen mittleren Breiten als auch in den südlichen mittleren Breiten resultiert unterhalb von 70 hPa eine Ozonabnahme durch den verstärkten  $\text{HO}_x$ -Zyklus.

Auch in den polaren Breiten kann im Vergleich zur Vergangenheit ein größerer Anteil der Ozonänderungen durch den  $\text{NO}_x$ -Zyklus in der mittleren Stratosphäre festgestellt werden. Die Ozonabnahme durch  $\text{HO}_x$  in der unteren Stratosphäre bleibt auch in der Zukunft bestehen. In der Südpolarregion wird in der Zukunft die negative Ozonänderung durch  $\text{HO}_x$  in der unteren Mesosphäre kleiner.



**Abbildung 10.19:** Beitrag des Ozonabbaus ( $R_D$ ) zur relativen Ozonänderung für die Änderung zwischen der REF2095 und der REF2000 Simulation, sowie die Trennung der Effekte GHG+SST, SST und ODS für die verschiedenen Breitenbereiche. Die Balken geben das 95 %-Konfidenzintervall der Änderungen an.

Welche der beschriebenen Änderungen im gesamten Ozonabbau durch die Treibhausgase und welche durch die ODSs verursacht werden, wird anhand von Abbildung 10.19 untersucht. Hier ist der Beitrag der Änderungen im Abbaupotential zur relativen Ozonänderung zwischen der REF2095 und der REF2000 Simulation separiert nach dem GHG+SST-, SST- und ODS-Effekt gezeigt.

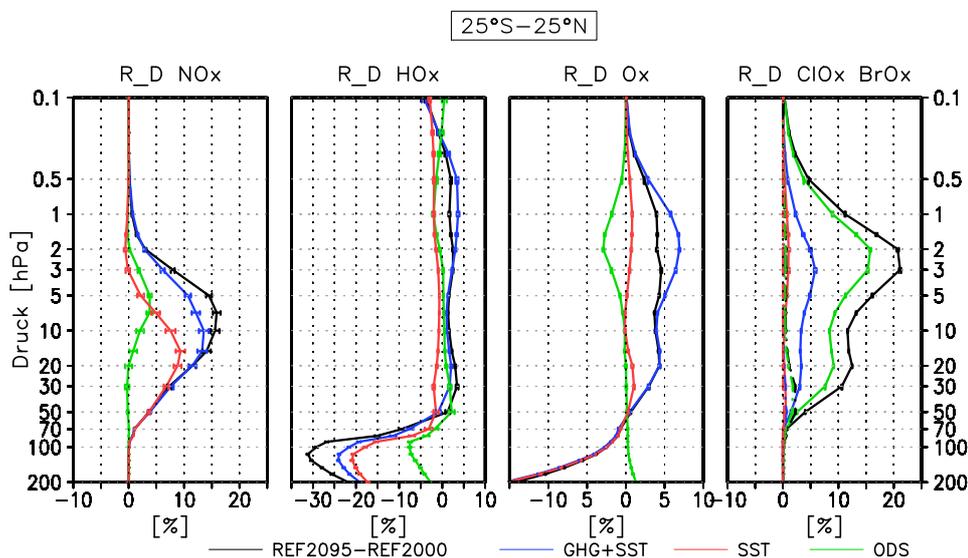
In der unteren tropischen Stratosphäre wird der negative Beitrag zur Ozonänderung mit den erhöhten SSTs und der damit verbundenen Temperaturänderung in der tropischen

Tropopausenregion in Verbindung gebracht. Die Ozonzunahme durch Änderungen im Abbaupotential oberhalb von 50 hPa wird von den Treibhausgasen und den ODSs bewirkt, wobei der GHG+SST Effekt dominiert.

Wie erwartet, bestimmt der Rückgang der ODSs die Ozonzunahme in der südpolaren unteren Stratosphäre (Abb. 10.19, Mitte). Der Treibhausgaseneffekt und insbesondere der indirekte SST-Effekt tragen jedoch auch zur positiven Ozonänderung bei. Oberhalb von 30 hPa sind die GHG+SST- und ODS-Effekte gleich bedeutend. Die nordpolare Stratosphäre unterscheidet sich insofern von der Südpolarregion, als dass die Ozonzunahme, die durch die ODSs hervorgerufen wird, in der unteren Stratosphäre von den Auswirkungen der Treibhausgaszunahme abgeschwächt wird. Der starke Unterschied zwischen den Ozonänderungen in der unteren Stratosphäre der Polarregion, die in Abbildung 10.18 deutlich wurden, wird demnach auch durch die gegensätzlichen Effekte der Treibhausgase mitverursacht.

Im Gegensatz zur Vergangenheit gewinnt in der Zukunft die Ozonänderung durch den Treibhausgaseneffekt in der oberen Stratosphäre in allen Breiten an Bedeutung, in den Tropen übertrifft dieser sogar den ODS-Effekt. Interessant ist, dass sich die Änderungen durch die Treibhausgase in der südpolaren unteren Stratosphäre zwischen Vergangenheit und Zukunft umkehren.

Im nächsten Schritt wird aufgeschlüsselt, welche katalytische Zyklen durch die Treibhausgaszunahme und welche durch die reduzierte Chlor- und Brombelastung der Stratosphäre modifiziert werden und somit die beschriebenen Änderungen im gesamten Abbau hervorrufen.



**Abbildung 10.20:** Beitrag des Ozonabbaus durch  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HO}_x$ ,  $\text{O}_x$ ,  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  ( $\text{BrO}_x$  rechte Abbildung, gestrichelt) zur relativen Ozonänderung (R.D) für die Änderung zwischen der REF2095 und der REF2000 Simulation, sowie die Trennung der Effekte GHG+SST, SST und ODS für die Tropen.

In den Tropen wird die positive Ozonänderung durch  $\text{NO}_x$  (ca. 16%) hauptsächlich durch die Treibhausgase verursacht (Abb. 10.20). Dabei ist bis ca. 30 hPa der SST-Effekt dominierend. Auch der Rückgang der ODSs bewirkt eine Reduzierung des Ab-

baus durch  $\text{NO}_x$ , was sich in einer Ozonzunahme von 3-4 % in 7 hPa niederschlägt.

Der Beitrag des  $\text{HO}_x$ -Zyklus zur relativen Ozonänderung in der tropischen Stratosphäre ist bestimmt durch die Zunahme der Treibhausgase. In der unteren Stratosphäre sind die erhöhten SSTs entscheidend, in der oberen Stratosphäre der direkte Treibhausgas-effekt. Dennoch zeigt auch der Rückgang der ODS-Emissionen Auswirkungen auf die Effektivität des  $\text{HO}_x$ -Zyklus: In der unteren Stratosphäre wird der Abbau durch  $\text{HO}_x$  verstärkt, zwischen 50 und 10 hPa dagegen reduziert.

Der  $\text{O}_x$ -Zyklus ist, wie Abbildung 7.15 gezeigt hat, in der mittleren und oberen Stratosphäre von der Reaktion  $\text{O}_3 + \text{O}(^3\text{P})$  bestimmt. In diesem Höhenbereich wird für die Zukunft eine Ozonzunahme von fast 5 % durch den  $\text{O}_x$ -Zyklus simuliert. Dabei wirkt der ODS-Effekt dem Treibhausgas-effekt entgegen, was zur Folge hat, dass die Ozonzunahme durch den  $\text{O}_x$ -Zyklus zwischen 2000 und 2095 etwas geringer ist als zwischen 1960 und 2000. In der unteren Stratosphäre bestimmt die Reaktion von Wasserdampf mit dem angeregten Sauerstoffatom den Abbau durch  $\text{O}_x$ . Die starke Ozonabnahme unterhalb von 70 hPa in den Tropen ist demnach auf die Zunahme von  $\text{H}_2\text{O}$  als Folge der erhöhten SSTs zurückzuführen.

Die Ozonzunahme durch die reduzierten  $\text{ClO}_x$ - und  $\text{BrO}_x$ -Zyklen sind vom ODS-Effekt dominiert. Allerdings zeigt sich auch ein deutlicher Einfluss der Treibhausgase auf den Abbau durch  $\text{ClO}_x$ : Durch die Zunahme der Treibhausgase wird der Abbau durch  $\text{ClO}_x$  reduziert, was zu einer Ozonzunahme von bis zu 5 % in der oberen Stratosphäre führt. Dies bedeutet, dass ohne eine Änderung der Emissionen von ODSs, der katalytische Abbau durch Chlor in der oberen Stratosphäre reduziert wird.

Anhand von Abbildung 10.20 werden neben dem Vorzeichenwechsel der ODS bedingten Änderungen vor allem zwei Unterschiede zur Vergangenheit deutlich: Durch die Treibhausgaszunahme dehnt sich der Bereich, der von Änderungen im  $\text{NO}_x$ -Abbaupotential betroffen ist, bis in die obere Stratosphäre aus. Außerdem ist in der Zukunft die Ozonänderung durch den  $\text{HO}_x$ -Zyklus in der mittleren und oberen Stratosphäre positiv, was vor allem durch die Treibhausgase verursacht wird. Woher diese Änderung kommt, obwohl die Treibhausgaskonzentrationen in beiden Perioden zunehmen, wird im Abschnitt 10.3.2 genauer untersucht.

Vergleicht man nun die Änderungen, die für die Tropen gefunden wurden, mit den Änderungen, die sich für die Südpolarregion ergeben (Abb. 10.21), können ein paar wesentliche Unterschiede festgestellt werden. Während in den Tropen positive Ozonänderungen in der gesamten Stratosphäre aus Änderungen im  $\text{NO}_x$ -Abbaupotential resultieren, wird in der Südpolarregion in der unteren Stratosphäre durch den ODS- und in der oberen Stratosphäre durch den SST-Effekt eine Ozonabnahme berechnet. Des Weiteren wird ein positiver und somit umgekehrter Effekt der ODS-Abnahme auf die Ozonänderungen durch  $\text{HO}_x$  in der unteren Stratosphäre gefunden. Ein sehr wichtiges Ergebnis stellt außerdem die Ozonzunahme durch den  $\text{ClO}_x$ - und  $\text{BrO}_x$ -Zyklus dar, die durch den SST-Effekt in der unteren antarktischen Stratosphäre zusätzlich zum Effekt in der oberen Stratosphäre festgestellt wird. Während die Ozonzunahme in der oberen Stratosphäre durch den direkten Treibhausgas-effekt hervorgerufen wird, ist für die Änderung in der unteren Stratosphäre der indirekte Effekt dominant.

Die unterschiedliche Ozonänderung durch den  $\text{NO}_x$ -Zyklus in der unteren und oberen Stratosphäre ist konsistent mit den Änderungen zwischen 1960 und 2000. Die Ozonänderungen durch  $\text{ClO}_x$  in der unteren Stratosphäre liegen bei maximal 120 %,

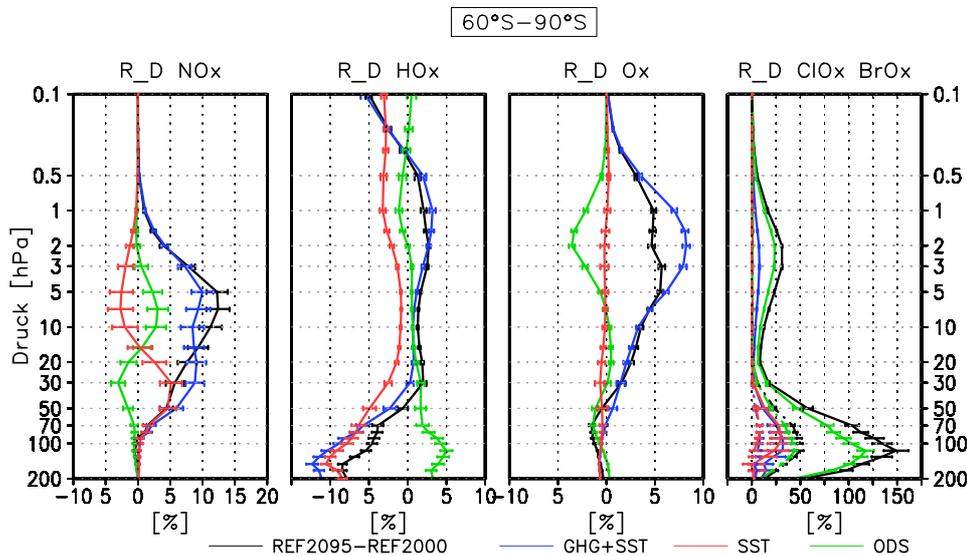


Abbildung 10.21: Wie Abb. 10.20 für die Südpolarregion.

was geringer ist als die ClO<sub>x</sub> bedingte Ozonabnahme in der Vergangenheit (umgerechnet ca. 166 %).

In der Nordpolarregion (nicht gezeigt) sind die Ursachen für die Änderung von Ozon durch den NO<sub>x</sub>-Zyklus analog zur Südpolarregion. Der Beitrag zu den Ozonänderungen durch den HO<sub>x</sub>-Zyklus ist in der arktischen unteren Stratosphäre jedoch sowohl für den ODS- als auch für den GHG+SST-Effekt größer. Von der ODS bedingten Ozonzunahme von 50 % (Abb. 10.19) kann demnach ein Fünftel auf Änderungen im HO<sub>x</sub>-Abbaupotential zurückgeführt werden.

Der deutlichste Unterschied zu den Änderungen in der Südpolarregion tritt in den Änderungen durch den ClO<sub>x</sub>-Zyklus in der unteren Stratosphäre auf. Während in der Antarktisregion die SSTs den Abbau im ClO<sub>x</sub>-Zyklus derart beeinflussen, dass eine Ozonzunahme resultiert und der direkte Effekt unwichtig ist, wird in der Arktisregion durch den direkten Treibhausgaseneffekt eine Ozonabnahme hervorgerufen. Eine ähnliche Entwicklung ist zwischen 1960 und 2000 nicht zu verzeichnen, was bedeutet, dass erst eine starke Treibhausgaszunahme zu diesen Änderungen führt. Die negative Ozonänderung durch den GHG+SST-Effekt in Abbildung 10.19 in der nordpolaren unteren Stratosphäre kann folglich auf Änderungen im Abbaupotential der HO<sub>x</sub>- und ClO<sub>x</sub>-Zyklen zurückgeführt werden. Es muss jedoch bedacht werden, dass in der unteren nordpolaren Stratosphäre (Abb. 10.18a) eine relativ große Abweichung zwischen den offline und online berechneten Größen existiert. Inwieweit die Ergebnisse für die Aufspaltung belastbar sind, ist daher unklar.

Wie können diese Ergebnisse nun in die bereits bekannte Literatur eingeordnet werden?

In der Studie von Revell et al. (2012) wurde die Veränderung des Abbaus durch den NO<sub>x</sub>-Zyklus zwischen 1960 und 2100 mit dem Klima-Chemie Modell NIWA-SOCOL detailliert untersucht. Ein Vergleich mit den hier gezeigten Ergebnissen zwischen 2000 und 2095 ist nur indirekt möglich, da die Änderungen in Revell et al. relativ zum Jahr 1960 gezeigt werden. Die Änderungen in der Größe Loss in den Zeitscheibenexperimenten stimmen qualitativ jedoch gut mit den Ergebnissen von Revell et al. überein.

Die Änderung der Abbaurate des  $\text{HO}_x$ -Zyklus wurde in der Studie im globalen Mittel analysiert. Zwischen 30 und 5 hPa nimmt die Abbaurate von 1960 bis 2100 kontinuierlich zu. In der oberen Stratosphäre wird für die Abbaurate zwischen 1960 und 2000 hingegen ein negativer Trend gefunden, erst zwischen 2000 und 2100 wird ein positiver Trend prognostiziert. Die Änderung des Abbaus durch  $\text{HO}_x$  ist zwischen den Zeitscheibensimulationen REF1960 und REF2095 oberhalb von 20 hPa ebenfalls positiv (nicht gezeigt; Kombination der Ergebnisse für die Vergangenheit und die Zukunft). Zwischen 20 und 50 hPa nimmt der Abbau jedoch ab. Ob diese Änderungen auch in der in Revell et al. verwendeten Simulation auftreten, ist schwer zu beurteilen, da die Änderungen nur oberhalb von 30 hPa gezeigt sind.

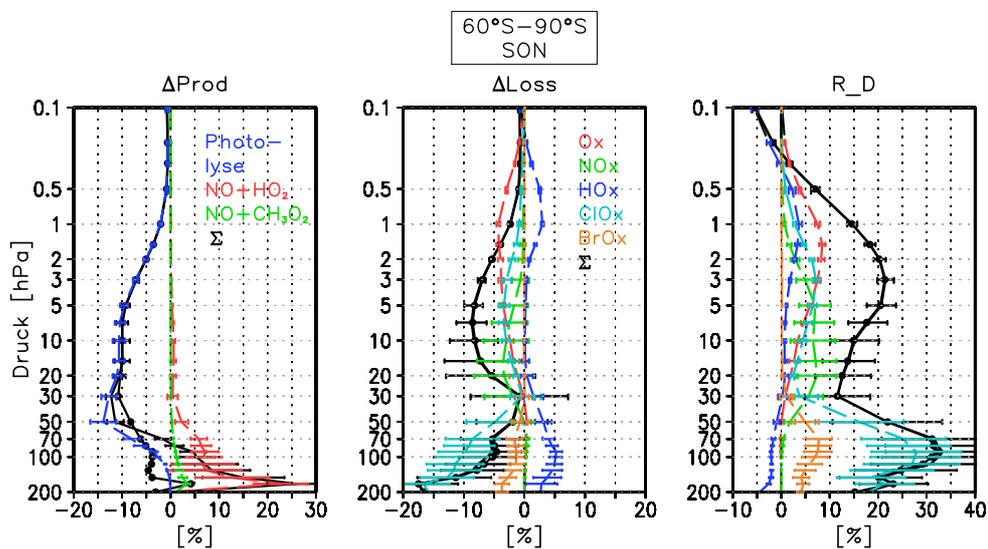
Die Ergebnisse, die Oman et al. (2010b) durch die multiple lineare Regression zwischen den 2090er und den 2000er Jahren für die Tropen erhalten (Abb. 3.1), zeigen ähnliche Änderungsmuster, wie für die Zeitscheibenexperimente gefunden wurde. Da die Ozonänderung durch die einzelnen Antriebe in dieser Studie absolut und nicht relativ gezeigt wird, ist der vertikale Verlauf unterschiedlich. Nichtsdestotrotz können die Beiträge von  $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_y$ , Halogenbelastung und Temperatur zu der Gesamtänderung verglichen werden. Dabei entspricht dem Temperatureffekt in der oberen Stratosphäre in etwa der Effekt von Änderungen im Abbau durch  $\text{O}_x$ , wie in Kapitel 9 erläutert wurde. Oman et al. (2010b) zeigen, dass die Ozonänderungen in der oberen Stratosphäre vor allem durch den Temperatur- und den ODS-Effekt hervorgerufen werden, was sich mit den Ergebnissen aus den Zeitscheibensimulationen deckt. Der Beitrag von  $\text{HO}_x$  und  $\text{NO}_y$  ist vergleichsweise gering. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus StratO3Bud für die Zeitscheibensimulationen ist der Beitrag von  $\text{NO}_y$  zur Ozonänderung in Oman et al. (2010b) jedoch nicht in der gesamten tropischen Stratosphäre positiv.

Die Auswirkungen von erhöhten Emissionen von Lachgas und Methan (nach dem IPCC A2 Szenario) auf stratosphärisches Ozon haben Portmann und Solomon (2007) mithilfe von Simulationen mit dem zwei-dimensionalen NOCAR Modell analysiert. Hier wurde nicht nach den einzelnen katalytischen Zyklen separiert, sondern der gesamte Effekt von  $\text{N}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CH}_4$  auf Ozon betrachtet. Ein Vergleich mit den hier verwendeten Simulationen ist nicht möglich, da in diesen Lachgas und Methan gleichzeitig geändert wurde. Dennoch zeigt diese Studie, dass in den Tropen bis in etwa 25 km Höhe ebenfalls eine Ozonzunahme bei erhöhten  $\text{N}_2\text{O}$ -Werten gefunden wird, was zu den hier gezeigten Ergebnissen für die Änderungen im  $\text{NO}_x$ -Zyklus durch die Treibhausgase passen würde. Als Ursache führen Portmann und Solomon (2007) allerdings einen reduzierten  $\text{HO}_x$ -Zyklus durch verstärkte Bildung des Reservoirgases  $\text{HNO}_3$  an. Die Prozesse, die in den Zeitscheiben diese Änderungen bewirken, werden im Abschnitt 10.3.2 untersucht.

Die vergleichbaren Ergebnisse mit der Literatur zeigen, dass sowohl die Simulationen als auch die Methode geeignet sind, um die zukünftigen Änderungen in den chemischen Abbauprozessen zu untersuchen. Dies ist wichtig für die Belastbarkeit neuer Ergebnisse, wie z.B. dem Einfluss der SSTs auf die Effektivität des  $\text{ClO}_x$ -Zyklus in der südpolaren unteren Stratosphäre oder die Reduzierung des  $\text{ClO}_x$ -Abbaupotentials in der oberen Stratosphäre durch den direkten Treibhausgaseffekt.

**Einfluss der Treibhausgase auf Ozonproduktion und -abbau im polaren Frühling:**

Die Zunahme der Treibhausgase bei einem hohen ODS-Level (Jahr 2000) führt trotz der verbesserten Bedingungen für die Bildung von PSCs im südpolaren Winter (Abschnitt 10.1) nicht zu einem verstärkten Ozonverlust im Frühling. Um zu untersuchen, welche Prozesse aufgrund der Treibhausgaszunahme für die geringere Ozonerstörung im südpolaren Frühling bei konstanten Bodenrandbedingungen der Chlor- und Bromquellgase verantwortlich sind, werden die Änderungen in Produktion und Abbau sowie die Ozonänderungen aufgrund von Änderungen im Abbau zwischen den Simulationen GHG2095 und REF2000 analysiert (Abb. 10.22 und 10.23). Zudem wird mit den Bedingungen für den Ozonabbau in der Nordpolarregion im Frühjahr verglichen.

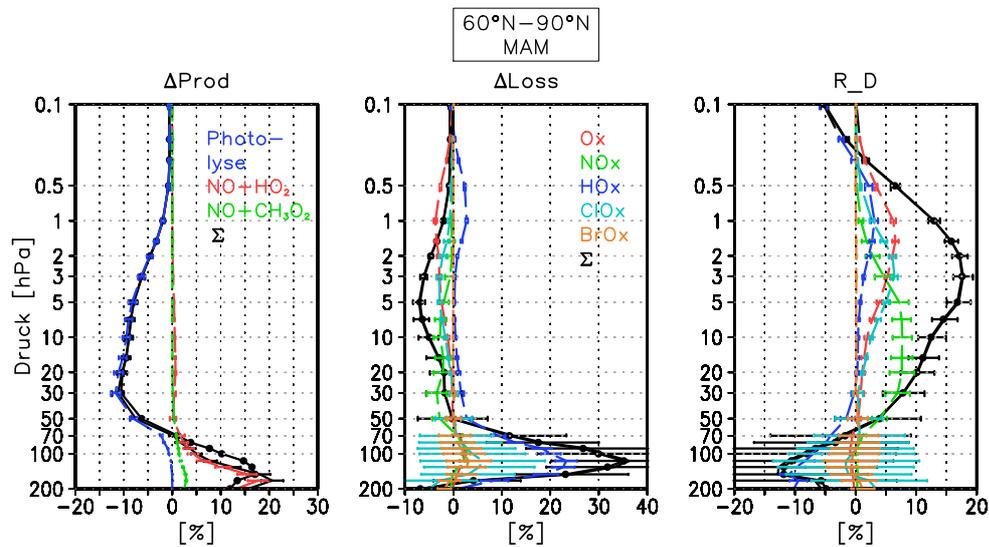


**Abbildung 10.22:** Wie Abb. 10.14 und 10.18, aber für die Änderungen aufgrund der ansteigenden Treibhausgaskonzentrationen (GHG+SST) im Südfrühling (SON) in der Südpolarregion (60° S-90° S).

Wie im Jahresmittel ist die Ozonproduktion durch Photolyse im Mittel über die Frühjahrsmonate (SON) in der oberen und mittleren südpolaren Stratosphäre reduziert, wenn sich nur die Treibhausgasemissionen gegenüber der REF2000 Simulation verändern (Abb. 10.22). Die Zunahme in der Gesamtproduktion in der unteren Stratosphäre ist nicht belastbar, da die Änderungen in den online berechneten Termen negativ bleiben.

Die Änderungen im Gesamtabbau sind im Frühjahrsmittel in der unteren Stratosphäre jedoch in beiden Berechnungen negativ, so dass auch die Aufspaltung in die Änderungen der verschiedenen Abbauzyklen aussagekräftig ist. Es wird deutlich, dass der Abbau in der unteren antarktischen Stratosphäre durch einen abgeschwächten ClO<sub>x</sub>- und BrO<sub>x</sub>-Zyklus zurückgeht, leicht modifiziert durch die Zunahme des Abbaus im HO<sub>x</sub>-Zyklus. Die Ozonänderungen, die sich durch das veränderte Abbaupotential ergeben, betragen in der unteren Stratosphäre über 30 %.

Im Gegensatz dazu wird in der arktischen untersten Stratosphäre (unterhalb von 70 hPa) durch die zunehmenden Treibhausgaskonzentrationen im Frühjahr ein verstärkter Ozonabbau simuliert (Abb. 10.23). Hierfür ist vor allem ein signifikant verstärkter HO<sub>x</sub>-



**Abbildung 10.23:** Wie Abb. 10.22, aber für den Nordfrühling (MAM) in der Nordpolarregion ( $60^{\circ}\text{N}-90^{\circ}\text{N}$ ).

Zyklus verantwortlich. Unterhalb von 100 hPa tritt auch ein leicht erhöhter Abbau durch  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  auf, der jedoch, wie die daraus resultierenden Ozonänderungen, nicht signifikant ist. In der Nordpolarregion wird im Frühjahr in der unteren Stratosphäre eine verstärkte Ozonproduktion durch die Reaktion  $\text{NO}+\text{HO}_2$  simuliert. Dies reduziert den negativen Nettoeffekt auf Ozon leicht.

Es konnte schließlich gezeigt werden, dass der Rückgang im katalytischen Ozonabbau, der durch die Zunahme der Treibhausgase in der antarktischen unteren Stratosphäre im Frühjahr trotz verbesserter Bedingungen für die PSC-Bildung simuliert wird, auf einen Rückgang im  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  induzierten Abbau zurückzuführen ist. In der Nordpolarregion hingegen ist die Ursache für den verstärkten Abbau ein modifizierter  $\text{HO}_x$ -Zyklus.

### Zusammenfassung

Mithilfe von StratO3Bud wurden die jährlichen Änderungen in der Ozonproduktion und im Abbau hinsichtlich der Beiträge von den einzelnen Reaktionspfaden untersucht. Die gefundenen Änderungen wurden nach dem Einfluss der Treibhausgase, der SSTs und der ODSs separiert. Ein Überblick über die Änderungen in den einzelnen Abbauzyklen ist für ausgewählte Höhen und Breiten in Tabelle 10.2 zu finden. Repräsentativ für die obere Stratosphäre sind die Änderungen in den Tropen in 3 hPa gezeigt; die Änderungen in der unteren Stratosphäre werden mithilfe des 70 hPa Drucklevels in den Tropen und der Südpolarregion charakterisiert.

In der Zukunft wird oberhalb von 30 hPa in allen Breitenbereichen aufgrund der veränderten stratosphärischen Chemie eine Ozonzunahme prognostiziert. Die Änderungen liegen zwischen 28 und 36 % in den Tropen und zwischen 17 und fast 50 % in den polaren Breiten. Die stärkste relative Zunahme im Jahresmittel (ca. 48 %) zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation wird in der Südpolarregion in 3 hPa simuliert.

Die Ozonzunahme in der oberen Stratosphäre wird sowohl den Änderungen durch die Treibhausgase als auch den Änderungen durch die ODSs zugeordnet (siehe auch Tabelle 10.2). Der positive Effekt auf Ozon, der durch den Rückgang der ODSs im Abbau durch  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  entsteht, wird leicht reduziert durch einen verstärkten Abbau im Chapman-Zyklus. Die Zunahme der Treibhausgase bewirkt in der oberen Stratosphäre in allen Zyklen einen Rückgang des Abbaupotentials und somit eine Ozonzunahme, die im Bereich von 20 bis 25 % liegt.

In der unteren Stratosphäre ist die Änderung in der stratosphärischen Chemie stark breitenabhängig. Während in den Tropen vor allem der Abbau durch den  $\text{HO}_x$ - und  $\text{O}_x$ -Zyklus als Folge der erhöhten Treibhausgase verstärkt wird und somit eine Ozonabnahme resultiert, ist in der polaren unteren Stratosphäre der reduzierte Abbau durch  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  aufgrund des ODS-Rückgangs entscheidend. In der tropischen unteren Stratosphäre wird ein geringer abschwächender Einfluss der Treibhausgase auf den  $\text{ClO}_x$ - und  $\text{BrO}_x$ -Zyklus gefunden; in den polaren Breiten ist dieser Effekt deutlich stärker und es tritt eine Reduzierung des  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  induzierten Ozonabbaus um ca. 30 % ein.

Im Vergleich zur Vergangenheit (Tab. 10.2) können folgende Unterschiede in der Bedeutung der einzelnen Zyklen und der externen Antriebe festgestellt werden:

- In der oberen Stratosphäre ist in der Zukunft der Beitrag durch den GHG+SST-Effekt größer als durch den ODS-Effekt. Die stärksten Änderungen werden in beiden Zeiträumen im  $\text{ClO}_x$ -Zyklus gefunden. Während in der Vergangenheit die  $\text{NO}_x$ - und  $\text{O}_x$ -Zyklen stärker von der ODS-Änderung beeinflusst sind, sind die Änderungen im Abbaupotential in der Zukunft vom GHG+SST-Effekt dominiert.
- In der tropischen unteren Stratosphäre bleibt der Beitrag des GHG+SST-Effekts auch in der Zukunft größer als der Beitrag durch die ODS-Änderung. Die stärksten Ozonänderungen entstehen auch in der Zukunft durch den  $\text{HO}_x$ -Zyklus. Wie in der oberen Stratosphäre treten im  $\text{NO}_x$ - und  $\text{O}_x$ -Abbaupotential in der Zukunft größere Änderungen durch den GHG+SST-Effekt auf als durch den ODS-Effekt.
- In der südpolaren unteren Stratosphäre ist auch in der Zukunft der Beitrag durch den ODS-Effekt größer als der GHG+SST-Effekt und die stärksten Änderungen treten im Abbau durch  $\text{ClO}_x$  auf. Während die Änderungen durch den  $\text{O}_x$ -Zyklus weiterhin von der ODS-Änderung bestimmt werden, wird der Abbau durch den  $\text{NO}_x$ -Zyklus in der Zukunft vor allem durch den GHG+SST-Effekt verändert.

Der Vergleich mit den Änderungen in der Vergangenheit verdeutlicht außerdem, dass die relative Ozonzunahme, die zwischen 2000 und 2095 durch die ODS-Abnahme in der südpolaren unteren Stratosphäre hervorgerufen wird, geringer ist, als die relative Ozonabnahme, die zwischen 1960 und 2000 durch die ODS-Zunahme verursacht wird (+112 % zu -162 %). Dies kann zum einen dadurch verursacht werden, dass die ODS-Konzentration am Ende des 21. Jahrhunderts nicht in allen Breiten- und Höhenbereichen auf die Werte von 1960 zurückgegangen ist (z. B. Abb. 8.3). Zum anderen kann auch eine Veränderung des nicht-linearen Anteils von GHG+SST- und ODS-Änderungen (siehe Schema 9.2) die ODS bedingte Ozonänderung beeinflussen, da dieser Anteil dem ODS-Effekt angerechnet wird.

<b>25° S-25° N 3 hPa</b>	gesamt %	GHG+SST (SST) %	ODS %
gesamt	+36,7	<b>+20,8</b> (0,35)	+15,9
NO <sub>x</sub>	+7,9	<b>+6,1</b> (-0,16)	+1,8
HO <sub>x</sub>	+2,5	<b>+2,3</b> (-0,9)	+0,2
O <sub>x</sub>	+4,6	<b>+6,4</b> (+0,5)	-1,8
ClO <sub>x</sub>	<u>+21,1</u>	+5,8 (+1,0)	<b>+15,3</b>
BrO <sub>x</sub>	+0,6	+0,2 (0)	<b>+0,4</b>
<b>25° S-25° N 70 hPa</b>	gesamt %	GHG+SST (SST) %	ODS %
gesamt	-7,64	<b>-7,15</b> (-2,5)	-0,49
NO <sub>x</sub>	+1,05	<b>+1,01</b> (+1,1)*	0,04
HO <sub>x</sub>	<u>-9,39</u>	<b>-7,61</b> (-3,14)	-1,78
O <sub>x</sub>	-0,70	<b>-0,94</b> (-0,689)*	+0,24
ClO <sub>x</sub>	+0,59	+0,1 (+0,001)	<b>+0,49</b>
BrO <sub>x</sub>	+0,81	+0,31 (+0,19)*	<b>+0,5</b>
<b>60° S-90° S 70 hPa</b>	gesamt %	GHG+SST (SST) %	ODS %
gesamt	+141,9	+29,9 (+31,2)*	<b>+112,0</b>
NO <sub>x</sub>	+1,5	<b>+2,0</b> (+1,6)*	-0,5
HO <sub>x</sub>	-3,8	<b>-5,7</b> (-6,3)*	+1,9
O <sub>x</sub>	-1,5	-0,1 (-0,4)*	<b>-1,4</b>
ClO <sub>x</sub>	<u>+103,5</u>	+25,7 (+28,0)*	<b>+77,8</b>
BrO <sub>x</sub>	+42,2	+8,0 (8,3)*	<b>+34,2</b>

**Tabelle 10.2:** Beitrag zur relativen jährlichen Ozonänderung zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation in den Tropen und der Südpolarregion aufgespalten in die Anteile GHG+SST, SST und ODS sowie in die Anteile der einzelnen Abbauzyklen in verschiedenen Höhen. Fett markiert ist jeweils der Beitrag, der die Änderung dominiert (GHG+SST oder ODS). Unterstrichen sind die katalytischen Zyklen, die die insgesamt stärkste Änderung aufweisen. Sind die Änderungen durch die SSTs größer oder entgegengesetzt dem gesamten GHG+SST-Effekt, wird dieser Wert mit \* gekennzeichnet.

Die relative Gesamtzunahme von Ozon in der oberen Stratosphäre ist mit etwa 37% in der Zukunft deutlich stärker als die Abnahme in der Vergangenheit (-17%). Die Erholung von Ozon als Folge der Reglementierung von ODSs wird somit bis zum Ende des 21. Jahrhunderts global in der oberen Stratosphäre durch den Effekt der Treibhausgase beschleunigt (z.B. WMO, 2011), obwohl die Konzentrationen der NO<sub>x</sub>- und HO<sub>x</sub>-Quellgase (N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub>) zunehmen. Dadurch tritt eine Übererholung (*Super-recovery*) von Ozon relativ zu 1960er Werten ein, wie auch in Abschnitt 8 deutlich wurde.

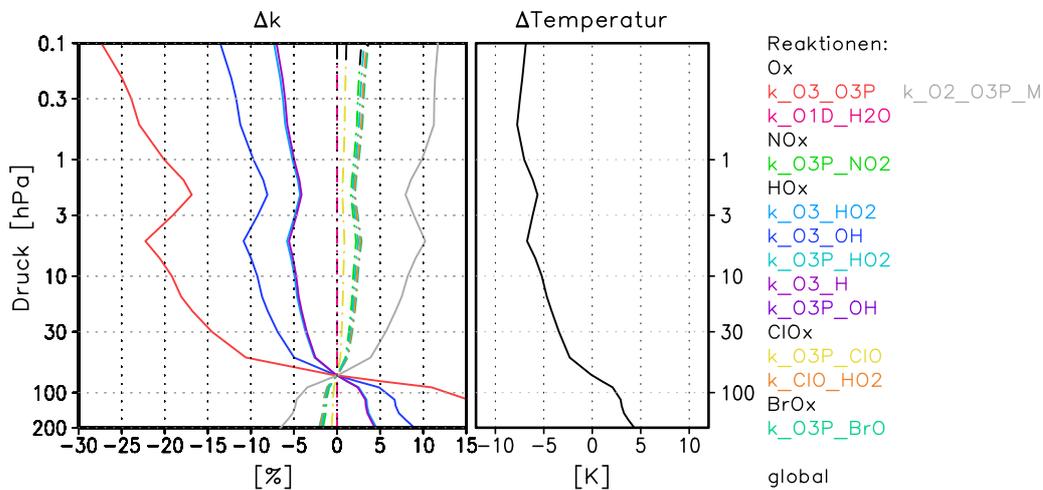
Im nächsten Abschnitt sollen nun die Ursachen für die beschriebenen Änderungen im Ozonabbau untersucht werden. Dabei soll u.a. geklärt werden, weshalb sich der Abbau durch Chlor und Brom mit zunehmenden Treibhausgaskonzentrationen verändert, obwohl die Emissionen der Chlor- und Bromquellgase konstant bleiben. Außerdem soll beantwortet werden, welche Prozesse den  $\text{NO}_x$ -Zyklus beeinflussen, sodass trotz  $\text{N}_2\text{O}$ -Zunahme positive Ozonänderungen resultieren.

### 10.3.2 Ursachen für die Änderungen im Ozonabbau

Wie bereits in Kapitel 9 erläutert wurde, kommen als Ursache für Änderungen im Abbau sowohl Veränderungen im temperaturabhängigen Ratenkoeffizient als auch Veränderungen in der Menge der Katalysatorsubstanzen in Frage.

#### Änderungen in den Ratenkoeffizienten

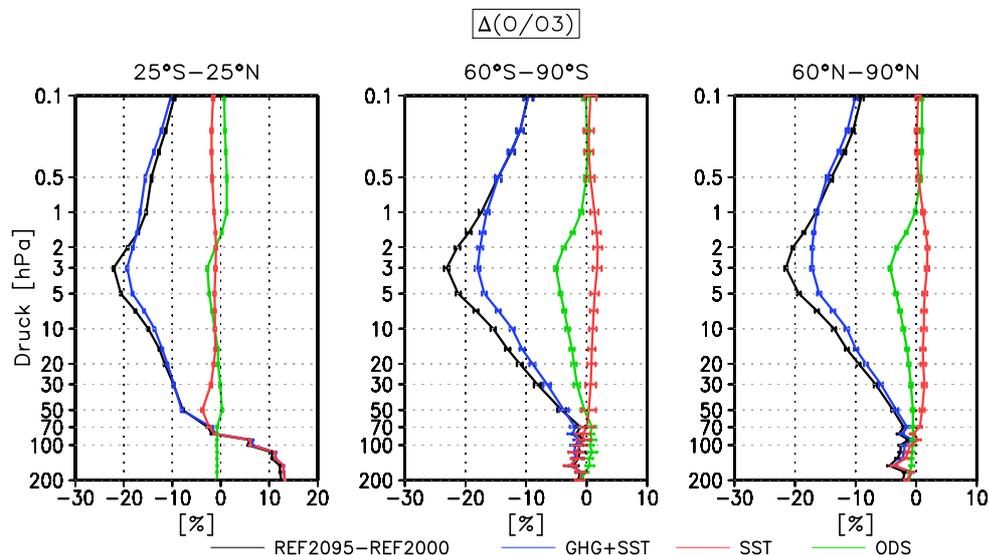
Die Änderungen in den Ratenkoeffizienten zwischen 2000 und 2095 entsprechen qualitativ den Änderungen, die für den Zeitraum von 1960 bis 2000 gefunden wurden, da beide Perioden durch eine stratosphärischen Abkühlung gekennzeichnet sind. Allerdings sind aufgrund der längeren Zukunftsperiode und der damit größeren absoluten Temperaturdifferenzen die Änderungen größer.



**Abbildung 10.24:** Änderungen im Jahresmittel der Ratenkoeffizienten  $k$  mit der Temperatur zwischen 2000 und 2095 im globalen Mittel, die für StratO3Bud eine Rolle spielen (farbig). Die Gleichungen für die jeweiligen Ratenkoeffizienten sind analog zu Tabelle 6.2. Zusätzlich ist die Änderung für den Ratenkoeffizienten der Gleichung  $\text{O}_2 + \text{O}(^3\text{P}) + \text{M}$  gezeigt (grau). Es gilt:  $k_{\text{O}_2\text{O}_3\text{P}} = 6 \cdot \text{E} \cdot 34 \cdot ((\text{Temp}/300)^{-2.4}) \cdot \text{cair}$ . Für die Definition von  $\text{cair}$  siehe Gleichung 6.9.

Wie bereits gezeigt wurde, weist der Ratenkoeffizient von  $\text{O}_3 + \text{O}(^3\text{P})$  die stärkste Temperaturabhängigkeit auf. In der REF2095 Simulation ist dieser in der oberen Stratosphäre um bis zu 22 % gegenüber der REF2000 Simulation reduziert. Gleichzeitig nimmt der Ratenkoeffizient von  $\text{O}_2 + \text{O}(^3\text{P}) + \text{M}$  um bis zu 10 % zu, was in einer Abnahme des  $\text{O}/\text{O}_3$  Verhältnisses resultiert (Jonsson et al., 2004). Die Änderung zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation im Verhältnis von atomarem Sauerstoff zu

Ozon innerhalb der  $O_x$ -Familie ist in Abbildung 10.25 für die Tropen und die polaren Breiten gezeigt. Zudem sind die Änderungen, die durch die Treibhausgaszunahme bzw. die ODS-Abnahme verursacht werden, abgebildet. Es wird deutlich, dass sich in allen Breitenbereichen in der Stratosphäre das  $O/O_3$  Verhältnis zugunsten von  $O_3$  verschiebt. Dies wird hauptsächlich durch den Treibhausgaseffekt und insbesondere durch den direkten Treibhausgaseffekt hervorgerufen. Die Abnahme ist mit mehr als 20% in der oberen Stratosphäre jedoch deutlich stärker als die Änderung im Ratenkoeffizient selbst. Wie für die Änderungen zwischen 1960 und 2000 beschrieben wurde, hat außerdem die Ozonphotolyse einen Einfluss auf die Partitionierung innerhalb der  $O_x$ -Familie. In der Zukunft ist dieser Effekt jedoch umgekehrt, da erhöhte Ozonpartialsäulen oberhalb die Ozonphotolyse reduzieren (Revell et al., 2012) und somit eine Abnahme von  $O/O_3$  verursacht wird.



**Abbildung 10.25:** Prozentuale Änderungen im Jahresmittel des Verhältnisses von  $O/O_3$  für die verschiedenen Breitenbereiche zwischen 2000 und 2095 sowie die Änderungen, die durch die Treibhausgaszunahme (GHG+SST), den indirekten Treibhausgaseffekt (SST) und die reduzierten Konzentrationen von Ozon zerstörenden Substanzen (ODS) verursacht werden. Die Balken geben das 95%-Konfidenzintervall der Änderungen an.

Die sehr geringe Änderung durch die ODS-Abnahme in den Tropen kann aus einer Überlagerung zweier entgegengesetzter Prozesse resultieren: Zum einen wird durch die verringerte Ozonphotolyse das  $O/O_3$  Verhältnis zugunsten von Ozon verschoben, zum Anderen ist durch die ODSs bedingte Erwärmung eher eine Abbremsung der Reaktion  $O_2 + O(^3P) + M$  gegeben. In der polaren oberen Stratosphäre ist hingegen ein stärkerer Effekt durch die ODSs zu erkennen. Hier ist die Ozonzunahme durch die ODS-Änderung stärker als in den Tropen, wodurch der Effekt der reduzierten Ozonphotolyse deutlicher hervortritt.

Wie in Abschnitt 9.3.2 für die Vergangenheitsperiode diskutiert wurde, ist die Stärke der Ozonänderung pro Temperaturänderung abhängig von der Chlorkonzentration und damit von der vorhandenen  $O_x$ -Konzentration (z.B. Stolarski et al., 2012). Der Grund hierfür ist, dass sich die relative Bedeutung des schwach temperaturabhängigen  $ClO_x$ -

Zyklus und des stark temperaturabhängigen  $O_x$ -Zyklus am Gesamtabbau verschiebt. Diese Nicht-Linearität wird auch in den treibhausgasbedingten Änderungen in den Zeitscheibensimulationen gefunden. Die Ozonzunahme durch die Abschwächung des Abbaus im Chapman-Zyklus beträgt zwischen 2000 und 2095 in der tropischen oberen Stratosphäre (2 hPa) etwa 7%. Im Verhältnis zur treibhausgasbedingten Temperaturänderung von -7,5 K ist die relative Ozonzunahme durch den Chapman-Zyklus in der Zukunft somit etwa 0,15 % pro Kelvin geringer als in der Vergangenheit (2,4 % bei -2,2 K). Während nämlich in der Vergangenheit der Effekt der Treibhausgaszunahme auf einem geringen Halogenniveau (von 1960) berechnet wird und damit die relative Bedeutung des stark temperaturabhängigen Chapman-Zyklus für die Gesamtozonänderung hoch ist, basieren die treibhausgasbedingten Änderungen in der Zukunft auf der Halogenbelastung vom Jahr 2000 und einem dominierenden, schwach temperaturabhängigen  $ClO_x$ -Zyklus.

Für die Betrachtung der Anteile von GHG+SST- und ODS-Effekt an der Gesamtozonänderung durch den  $O_x$ -Zyklus ergibt sich dadurch jedoch eine Unterschätzung des ODS-Effektes in der Vergangenheit und eine Überschätzung in der Zukunft. Dies resultiert aus der Definition der Zeitscheibenexperimente, da die nicht-linearen Wechselwirkungen im ODS-Effekt enthalten sind (siehe Schema 9.2).

Die Ratenkoeffizienten der Reaktionen  $O_3+OH$ ,  $O_3+H$  und  $O_3+HO_2$  werden durch die Abkühlung um bis zu 10 bzw. 5 % verringert, alle anderen betrachteten Reaktionen werden hingegen leicht beschleunigt. Folglich ist von der temperaturbedingten Abschwächung v.a. der Abbau durch  $HO_x$  betroffen.

Indirekt werden jedoch auch die katalytischen Zyklen anderer Familien durch die Temperaturänderung beeinflusst, da in der oberen Stratosphäre die Reaktion mit  $O(^3P)$  den Abbau dominiert (Abb. 7.16).

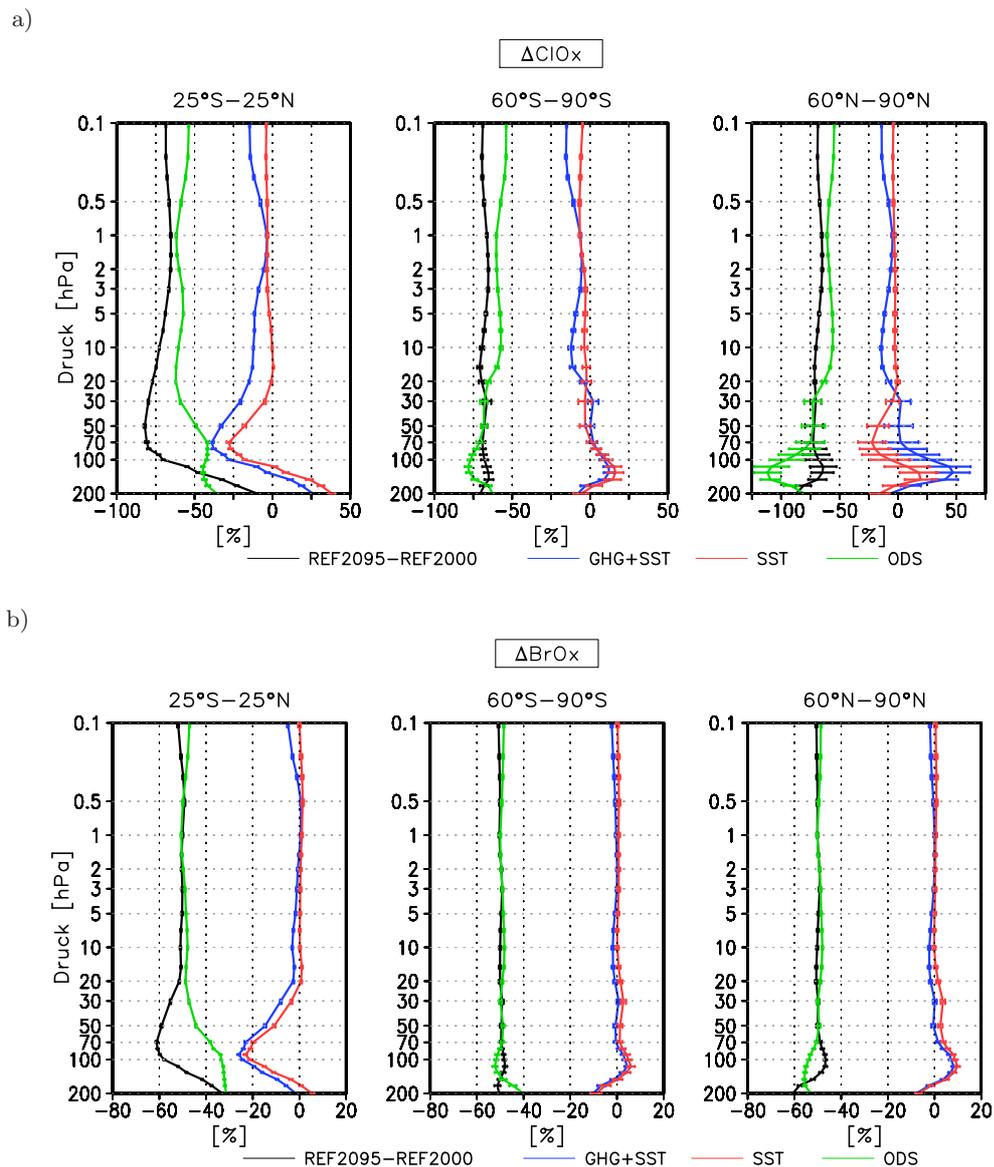
### Änderungen im Mischungsverhältnis der Katalysatorsubstanzen

Die Analyse der Änderungen in den Ratenkoeffizienten hat sich hauptsächlich auf die Reaktionen beschränkt, die die ratenlimitierenden Schritte in den verschiedenen Abbauzyklen darstellen. Die Temperaturabhängigkeit von anderen Reaktionen kann jedoch auch zu einer Veränderung der Mischungsverhältnisse von Katalysatorsubstanzen führen, indem die Verhältnisse von Radikalen zu Reservoirgasen einer chemischen Familie verschoben werden. Die Mischungsverhältnisse der Katalysatorsubstanzen verändern sich somit nicht nur durch eine verstärkte oder reduzierte Emission der Quellgase, sondern auch durch eine positive oder negative Beschleunigung von Reaktionen durch die Abkühlung der Stratosphäre.

#### $ClO_x$ und $BrO_x$ :

Das Mischungsverhältnis von  $ClO_x$  und  $BrO_x$  nimmt im Jahresmittel global in der gesamten Stratosphäre zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation ab (Abb. 10.26). In den polaren Breiten ist die Änderung mit der Höhe nahezu konstant und beträgt etwa 70 % für  $ClO_x$  und 50 % für  $BrO_x$ . In den Tropen hingegen wird in den Mischungsverhältnissen beider Familien ein stärkerer negativer Trend in der unteren Stratosphäre simuliert als in der oberen Stratosphäre. Die Abnahme von  $ClO_x$  in der oberen Stratosphäre ist etwas schwächer als die simulierte Zunahme zwischen 1960 und 2000 (75 %), was auch die geringeren Änderungen durch die ODS-Änderung in der Zukunft erklärt (Tab. 10.2).

Wie auch in der Vergangenheitsperiode treten in den polaren Breiten jahreszeitliche Schwankungen in den Änderungen auf. In der Südpolarregion nimmt  $\text{ClO}_x$  zwischen 50 und 10 hPa im Frühjahr am stärksten und im Winter am geringsten ab. In der Nordpolarregion ist die jahreszeitliche Abhängigkeit ähnlich. Die reduzierte Abnahme von  $\text{ClO}_x$  im Winter und die verstärkte Abnahme im Frühjahr deuten auf eine Verschiebung der Chloraktivierung zu einem früheren Zeitpunkt im Jahr hin.



**Abbildung 10.26:** Prozentuale Änderungen im Jahresmittel der Mischungsverhältnisse von  $\text{ClO}_x$  (a) und  $\text{BrO}_x$  (b) für die verschiedenen Breitenbereiche zwischen 2000 und 2095 sowie die Änderungen, die durch die Treibhausgaszunahme (GHG+SST), den indirekten Treibhausgas-effekt (SST) und die reduzierten Konzentrationen von Ozon zerstörenden Substanzen (ODS) verursacht werden. Die Balken geben das 95 %-Konfidenzintervall der Änderungen an.

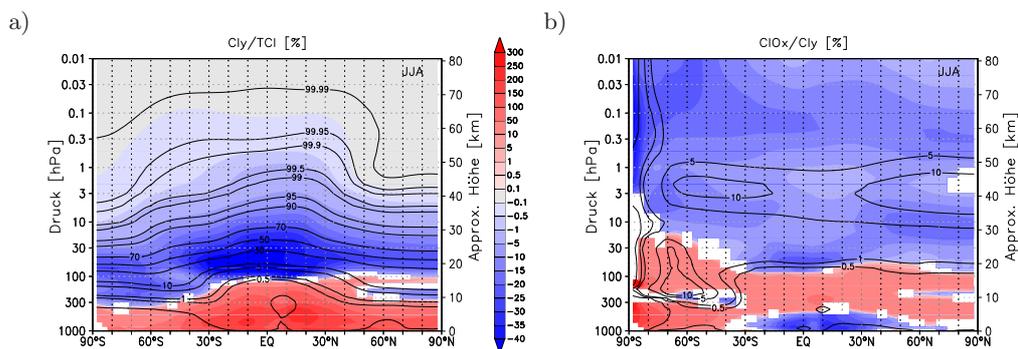
Die Abnahme im Mischungsverhältnis von  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  wird durch den Rückgang

der ODSs bestimmt. Jedoch wird in der tropischen unteren Stratosphäre die Abnahme von  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  maßgeblich von der Treibhausgaszunahme verstärkt. Dabei ist die treibhausgasbedingte Abnahme in  $\text{BrO}_x$  hauptsächlich durch den indirekten SST-Effekt verursacht, während in  $\text{ClO}_x$  zusätzlich der direkte Effekt (= Zusammensetzung und Temperatur) eine Rolle spielt.

In den polaren Breiten wird in der unteren Stratosphäre durch den GHG+SST-Effekt eine Zunahme von  $\text{ClO}_x$  im Jahresmittel verursacht. In der Südpolarregion ist hierfür der SST-Effekt verantwortlich, in der Nordpolarregion der direkte Treibhausgasereffekt. Die Änderungen sind in beiden Hemisphären durch die Änderungen im Winter geprägt. Änderungen im  $\text{BrO}_x$ -Mischungsverhältnis durch die Treibhausgase treten in der unteren polaren Stratosphäre auf, wobei hierfür die erhöhten SSTs entscheidend sind.

Vergleicht man die Änderungen im Mischungsverhältnis von  $\text{ClO}_x$  mit den Änderungen, die im troposphärischen organischen Chlor (Abb. 10.1d) zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation auftreten, dann wird deutlich, dass das Mischungsverhältnis der Chlorradikale schneller abnimmt, als das Mischungsverhältnis der Chlorquellgase in der Troposphäre. Die Ursache hierfür kann sowohl in einer reduzierten Freisetzung von Chlor aus den Quellgasen, als auch an einer Verschiebung der Anteile von Reservoirgasen und Radikalen innerhalb der  $\text{Cl}_y$ -Familie liegen. Dies wird anhand von Abbildung 10.27 näher untersucht.

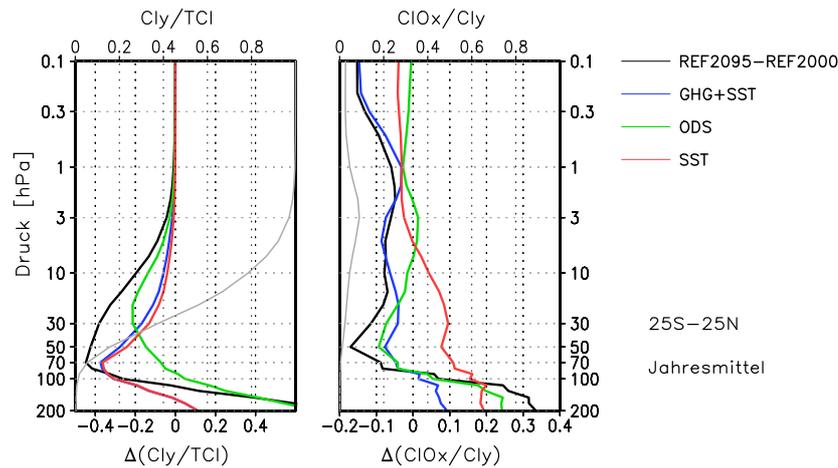
In der gesamten Stratosphäre nimmt der Anteil von  $\text{Cl}_y$  am Gesamtchlor im Südwinter (und allen anderen Jahreszeiten; nicht gezeigt) signifikant ab. Die größten relativen Änderungen sind in der unteren Stratosphäre zu verzeichnen. Das Verhältnis von  $\text{ClO}_x$  zu  $\text{Cl}_y$  ist ebenfalls in großen Teilen der Stratosphäre signifikant reduziert. Nur in der antarktischen unteren Stratosphäre tritt im Winter eine erhöhte Aktivierung von Chlor in der REF2095 gegenüber der REF2000 Simulation auf, was konsistent mit der geringeren Abnahme im  $\text{ClO}_x$ -Mischungsverhältnis im Winter ist. Im Nordwinter ist in der arktischen unteren Stratosphäre keine signifikante Änderung in der Chloraktivierung zu verzeichnen (nicht gezeigt).



**Abbildung 10.27:** Höhen-Breiten Schnitt der Änderungen im  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  Verhältnis (a) und im  $\text{ClO}_x/\text{Cl}_y$  Verhältnis (b) in % zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation gemittelt für den Südwinter (JJA). Signifikante Änderungen auf dem 95 %-Konfidenzintervall sind farbig. Die schwarzen Konturen geben den Referenzzustand in % der REF2000 Simulation an.

Welche Prozesse die Veränderungen im  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  Verhältnis hervorrufen, wird mithilfe von Abbildung 10.28 erläutert. Die Tropen sind die Haupteintragsregion der Chlor-

quellgase in die Stratosphäre und zudem die Region, wo durch die intensive kurzwellige Solarstrahlung am effektivsten Chlor aus den Kohlenstoffverbindungen freigesetzt wird. Änderungen im Verhältnis zwischen  $Cl_y$  zum Gesamtchlor können daher in der tropischen Stratosphäre mitbegründet sein.



**Abbildung 10.28:** Relative Änderungen im Jahresmittel der  $Cl_y/TCl$  und  $ClO_x/Cl_y$  Verhältnisse in den Tropen ( $25^\circ S-25^\circ N$ ) zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation (schwarz) sowie die Beiträge durch ODS (grün), GHG+SST (blau) und SST (rot). Die graue Kurve zeigt jeweils das absolute Verhältnis in der REF2000 Simulation auf der oberen Skala.

Die Abnahme des  $Cl_y/TCl$  Verhältnisses in den Tropen wurde in der Vergangenheitsperiode in der unteren Stratosphäre auf eine verstärkte Vertikalbewegung zurückgeführt (z.B. Waugh et al., 2007). Dass bei der Zunahme der Treibhausgase tatsächlich der indirekte SST-Effekt und damit das schnellere Aufsteigen der Luftmassen für die Reduzierung von  $Cl_y/TCl$  verantwortlich ist, wird durch die zusätzliche Information der SST2095 Simulation bestätigt. Der SST-Effekt auf die  $Cl_y$ -Freisetzung ist zwischen 2000 und 2095 in der unteren Stratosphäre mit fast -40 % deutlich stärker als in der Periode zwischen 1960 und 2000, in der der Treibhausgaseneffekt insgesamt etwa -14 % Änderung verursacht hat.

Zusätzlich zu dem dynamischen Effekt wird durch die temperaturbedingte Abnahme von  $O(^1D)$  (Rosenfield und Douglass, 1998) in der unteren und mittleren Stratosphäre die Reaktion von CFC-11 und CFC-12 mit  $O(^1D)$  reduziert und somit weniger Chlor freigesetzt. Dies erklärt die leicht stärkere Abnahme im gesamten Treibhausgaseneffekt verglichen mit dem SST-Effekt.

Durch die Abnahme der ODSs in der Zukunft wird ebenfalls ein negativer Effekt auf  $Cl_y/TCl$  in den Tropen hervorgerufen. Wie in der Vergangenheitsperiode ist auch hier der Einfluss der Zusammensetzung der Quellgase relevant. Allerdings wirkt sich der Effekt in der Zukunft am stärksten zwischen 30 und 20 hPa aus und tritt somit in deutlich größeren Höhen auf als dies in der Vergangenheit der Fall war. Wie in Abbildung 5.2 gezeigt ist, ist die Partitionierung der Chlorquellgase am Ende des 21. Jahrhunderts wieder zugunsten von Methylchlorid ( $CH_3Cl$ ) verschoben. Während eine konstante natürliche Hintergrundkonzentration der vergleichsweise kurzlebigen Substanz  $CH_3Cl$  von 2000 bis 2100 angenommen wird, nehmen die Beiträge von CFC-11 und CFC-12 kontinuierlich ab.

lich ab. Die hohe Chlorfreisetzung in der mittleren Stratosphäre, die in der REF2000 Simulation durch CFC-11 und CFC-12 gegeben war, geht daher stärker zurück als die Freisetzung aus  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in der unteren Stratosphäre.

Ein verstärktes tropisches Aufsteigen wirkt sich auch auf die Freisetzung von Brom aus den Quellgasen in der unteren Stratosphäre aus (nicht gezeigt). Allerdings ist die relative Änderung zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation im  $\text{Br}_y/\text{TBr}$  Verhältnis nur etwa halb so groß wie im  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  Verhältnis. Dies liegt vor allem an einem sehr geringen Beitrag durch die ODSs an den Änderungen. Der Grund hierfür ist, dass sich, wie Abbildung 5.2 zeigt, die Anteile der Bromquellgase weniger stark zwischen 2000 und 2100 verschieben als die Anteile der Chlorquellgase.

Die reduzierte Freisetzung von Chlor/Brom in den Tropen beeinflusst die Chlor- und Brommenge in den Luftmassen, die durch die BDC von den Tropen in die hohen Breiten in die untere Stratosphäre gelangen. Somit nimmt auch dort das Mischungsverhältnis von anorganischem Chlor (und auch Brom) stärker ab, als der Rückgang der Quellgase implizieren würde. Dies erklärt zum Teil den in Kapitel 8 gezeigten Unterschied im Verlauf von ESC zwischen der SCN2d und der NCC Simulation (Abb. 8.2): Der äquivalente Chlorgehalt in der unteren Stratosphäre nimmt im globalen Mittel schneller ab, wenn der Klimawandel berücksichtigt wird, da zusätzlich zur reduzierten Emission auch die Ausbeute aus den Quellgasen zurückgeht. Außerdem werden die organischen Quellgase durch das verstärkte Aufsteigen schneller aus der Troposphäre in die Stratosphäre transportiert, so dass die Lebenszeit dieser Verbindungen abnimmt. So fanden Butchart und Scaife (2001) einen durch Wellen verursachten erhöhten Massenaustausch (3 %) zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre in der ersten Hälfte des 21. Jahrhunderts und eine damit einhergehende Reduzierung der atmosphärischen Lebenszeit von CFC-11 und CFC-12. Die Autoren betonen jedoch, dass der Haupteffekt des Klimawandels der verstärkte Massenaustausch und nicht die veränderte Freisetzung ist. Durch die modifizierte Photolyse und die veränderte chemische Zusammensetzung wird nur eine Reduzierung von wenigen Monaten in der atmosphärischen Lebenszeit gefunden, während die Zunahme im Massenaustausch zu einer Abnahme von mehreren Jahren bis eine Dekade führt.

Der Effekt des verstärkten Massenaustauschs kann jedoch nur in den transienten Simulationen enthalten sein. Da in den Zeitscheibenexperimenten eine konstante Bodenrandbedingung für CFC-11 und CFC-12 vorgegeben wird und sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, müsste eine Zunahme des Massenaustauschs eher zu einer Erhöhung der Halogenbelastung in der tropischen Stratosphäre führen. Die gezeigte Abnahme im  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  Verhältnis kann daher nur durch die veränderte Freisetzung erklärt werden, möglicherweise reduziert durch einen positiven Effekt des verstärkten Eintrags von Quellgasen.

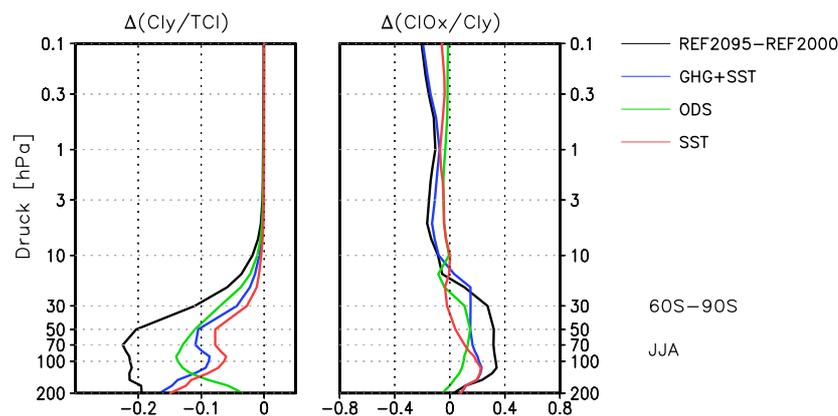
Neben der Umwandlung von den Quellgasen zu reaktivem Chlor und Brom ist für die Veränderung der  $\text{ClO}_x$ - und  $\text{BrO}_x$ -Mischungsverhältnisse entscheidend, welcher Anteil der Chlor-/Bromatome in Reservoirgasen und welcher in Form von Radikalen vorliegt. In den Tropen nimmt der Anteil der Chlorradikale am reaktiven Chlor um bis zu 15 % ab (Abb. 10.28, rechts). Dies wird in der unteren Stratosphäre etwa zu gleichen Teilen von den Effekten durch GHG+SST und ODS verursacht. Dabei bewirkt der indirekte GHG-Effekt (SST) eine Verschiebung zugunsten der Radikale, so dass für den direkten GHG-Effekt eine starke Verschiebung zugunsten der Reservoirgase folgt. Die vermehrte Bildung von Chlorreservoirgasen durch den direkten GHG-Effekt ist größtenteils auf

die Zunahme von Methan zurückzuführen, welches durch die Reaktion  $\text{CH}_4 + \text{Cl}$  das Hauptreservoirgas  $\text{HCl}$  bildet (z.B. Røhs et al., 2006). Zudem wird durch die Abkühlung die Abbaureaktion von  $\text{HCl}$  mit  $\text{OH}$  langsamer. Eine reduzierte Photolyse durch die Ozonzunahme in der oberen Stratosphäre kann ebenfalls eine Verschiebung zugunsten der Reservoirgase bewirken. Die Zunahme von  $\text{ClO}_x/\text{Cl}_y$  bei erhöhten SSTs steht im Zusammenhang mit einer reduzierten Bildung von  $\text{ClONO}_2$  durch die Abnahme von  $\text{NO}_2$  (siehe Abschnitt  $\text{NO}_x$ ) und einem verstärkten Abbau von  $\text{HCl}$  durch die Zunahme von  $\text{HO}_x$  (siehe Abschnitt  $\text{HO}_x$ ). Außerdem kann die verstärkte Vertikalbewegung zu einem Abtransport der Reservoirgase führen, da durch die relativ lange chemische Lebenszeit in der unteren Stratosphäre ein Einfluss der Dynamik möglich ist (Cariolle, 1983).

Die verstärkte Bildung von Reservoirgasen bei einem Rückgang der Chlorquellgase (ODS-Effekt) in der unteren Stratosphäre kann durch eine reduzierte Photolyse der Reservoirgase hervorgerufen werden. Der erhöhte Anteil von Chlorkradikalen in der oberen Stratosphäre ist möglicherweise mit der Erwärmung aufgrund der Ozonzunahme (Temperatureffekt der ODSs) verbunden, da die Abbaureaktion von  $\text{HCl}$  mit  $\text{OH}$  bei höheren Temperaturen beschleunigt wird.

Neben der reduzierten Freisetzung kann das  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  Verhältnis auch durch modifizierte Transportwege und -zeitskalen verändert werden (siehe Abschnitt 7.3.3), was sich vor allem in den polaren Breiten im Winter auswirken würde. Wie die Änderung in  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  in den hohen Breiten im Winter aussieht, ist in Abbildung 10.29 und 10.30 zu sehen.

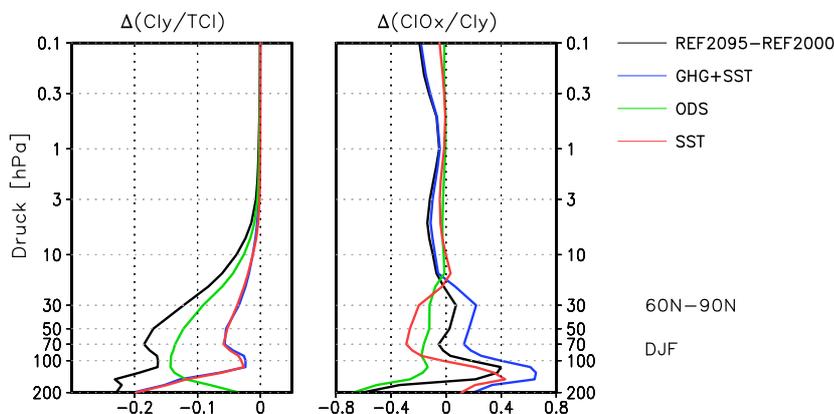
Die Abnahme der ODSs hat in den polaren Breiten in allen Jahreszeiten einen größeren Einfluss auf das  $\text{Cl}_y/\text{TCl}$  Verhältnis als die Zunahme der Treibhausgaskonzentrationen. Die Menge von anorganischem Chlor im Verhältnis zum Gesamtchlor, die in den mittleren und hohen Breiten in der unteren Stratosphäre ankommt, ist demnach stark von der Art der emittierten halogenierten Kohlenstoffverbindungen abhängig.



**Abbildung 10.29:** Wie Abb. 10.28 für die Südpolarregion ( $60^\circ\text{S}$ - $90^\circ\text{S}$ ) gemittelt über die Wintermonate (JJA).

Dass mehr Chlorquellgase ohne Wechselwirkung mit Solarstrahlung oder dem angeregten Sauerstoffatom bis in die untere Stratosphäre der hohen Breiten gelangen, wird vom Treibhausgasereffekt verstärkt. Durch den SST-Effekt entsteht in beiden Hemisphären im Winter eine starke Abnahme in 50 und 70 hPa.

Die Luftmassen, die sich im Winter in den hohen Breiten befinden, sind im Allgemeinen durch höhere  $Cl_y/TCl$ -Werte gekennzeichnet als Luftmassen im gleichen Höhenbereich in den mittleren Breiten (Abb. 10.27, Kontur). Dies hängt mit der erhöhten Wahrscheinlichkeit zusammen, dass die Luftmassen über den oberen Ast der BDC transportiert wurden und somit eine lange Zeit in der oberen Stratosphäre verweilten (Waugh et al., 2007). Die Abnahme von  $Cl_y/TCl$  in der polaren unteren Stratosphäre zwischen 50 und 70 hPa könnte ein Indiz sein, dass in der Zukunft mehr Luftmassen über den kurzen Weg des unteren Astes der BDC in diese Region gelangen. Die Änderung im  $Cl_y/TCl$  Verhältnis in der oberen Stratosphäre liegt im Bereich von -0,1 bis -1 % (Abb. 10.27). Durch das Absinken der Luftmassen kann dies auch zu der Abnahme in der unteren Stratosphäre beitragen, wobei der Effekt jedoch vergleichsweise gering ist.



**Abbildung 10.30:** Wie Abb. 10.28 für die Nordpolarregion (60° N-90° N) gemittelt über die Wintermonate (DJF).

Wie viel von den Chlorreservoirgasen innerhalb von  $Cl_y$  in den polaren Breiten in der unteren Stratosphäre im Winter aktiviert werden kann, wird stark von der heterogenen PSC-Chemie beeinflusst (Abb. 10.29 und 10.30, jeweils rechter Teil). Es zeigt sich, dass durch die Zunahme der Treibhausgase in der Nord- und Südpolarregion das Verhältnis von  $ClO_x$  zu  $Cl_y$  zunimmt. Dies wird durch die geringeren Temperaturen und die verbesserten Bedingungen für die PSC-Bildung verursacht. Während in der Südpolarregion auch der ODS-Effekt eine verstärkte Chloraktivierung bewirkt, resultiert in der Nordpolarregion durch den ODS- und besonders durch den SST-Effekt zwischen 100 und 20 hPa eine geringere Chloraktivierung. Letzteres steht vermutlich im Zusammenhang mit der erhöhten Wellenaktivität in der SST2095 Simulation, wodurch der nordhemisphärische Polarwirbel im Winter stärker gestört wird und höhere Temperaturen die Aktivierung an der Oberfläche von PSC-Partikeln verhindern.

Die aufgrund der Treibhausgase verstärkte Chloraktivierung in der untersten nordpolaren Stratosphäre (200-100 hPa) könnte nicht nur die erhöhten  $ClO_x$ -Mischungsverhältnisse in diesem Bereich, sondern auch den verstärkten Ozonabbau durch  $ClO_x$  erklären, der in Abbildung 10.23 gefunden wurde. Der höhere Grad an Chloraktivierung bei geringeren ODS-Konzentrationen in der Südpolarregion kann die Folge eines Sättigungseffektes sein. Je weniger anorganisches Chlor vorhanden ist, umso schneller ist ein sehr hoher Anteil von Radikalen erreicht. In der Nordpolarregion hingegen liegt der Grad der Aktivierung deutlich niedriger, sodass hier keine Sättigung eintritt.

Vielmehr nimmt bei geringeren Konzentrationen der Chlorreservoirgase, die durch heterogene Chemie an PSC-Partikeln aktiviert werden können, die Wahrscheinlichkeit ab, dass eine Reaktion stattfindet, wodurch auch der Grad der Aktivierung reduziert wird.

Von dem Grad der Chloraktivierung lässt sich jedoch noch nicht auf die Stärke des Ozonabbaus im nachfolgenden Frühjahr schließen. Um zu untersuchen, weshalb die zunehmenden Treibhausgase in der südpolaren unteren Stratosphäre nicht zu einem verstärkten Ozonabbau im Frühjahr führen, wird der saisonale Verlauf der  $\text{ClO}_x$ -Änderungen aufgrund der Treibhausgase analysiert (nicht gezeigt). In 50 hPa tritt in der GHG2095 Simulation zwischen Mai und Ende Juni zwischen  $60^\circ\text{S}$  und  $90^\circ\text{S}$  ein erhöhtes Mischungsverhältnis von  $\text{ClO}_x$  gegenüber der REF2000 Simulation auf. Von Juli bis September sind hingegen weniger Chlorradikale vorhanden als in der REF2000 Simulation. Dies bedeutet, dass die Abkühlung und die verbesserten Bedingungen für die PSC-Bildung zu einer verstärkten Chloraktivierung im Frühwinter führen. Durch die reduzierte Freisetzung von  $\text{Cl}_y$  aus den organischen Quellgasen ist jedoch weniger anorganisches Chlor im Winter vorhanden, das an den PSC-Partikeln aktiviert werden kann. Außerdem führen die erhöhten SSTs zu einer schnelleren Abnahme der PSC-Fläche (Abb. 10.7a) ab September, was mit der Freisetzung von  $\text{HNO}_3$  und der Bindung der Chlorradikale in Reservoirgasen einhergehen könnte. Somit wird durch die Abkühlung die Aktivierung von Chlor zwar früher vollzogen, aber im Frühjahr, wenn durch die Solarstrahlung der katalytische Ozonabbau in Gang gesetzt wird, ist das Mischungsverhältnis der Chlorradikale verringert.

In der Nordpolarregion tritt im gesamten Winter keine signifikante Veränderung des  $\text{ClO}_x$ -Mischungsverhältnis in 50 hPa auf. Der Grad der Aktivierung nimmt durch die Treibhausgase zwar zu, aber insgesamt steht, wie in der Südpolarregion, am Ende des Winters nicht mehr  $\text{ClO}_x$  für den katalytischen Abbau zur Verfügung. Unterhalb von 70 hPa wird jedoch eine positive (nicht signifikante) Änderung von  $\text{ClO}_x$  im April und Mai gefunden, die die leichte Zunahme im Abbau durch  $\text{ClO}_x$  in Abbildung 10.23 in diesem Höhenbereich für MAM erklären könnte.

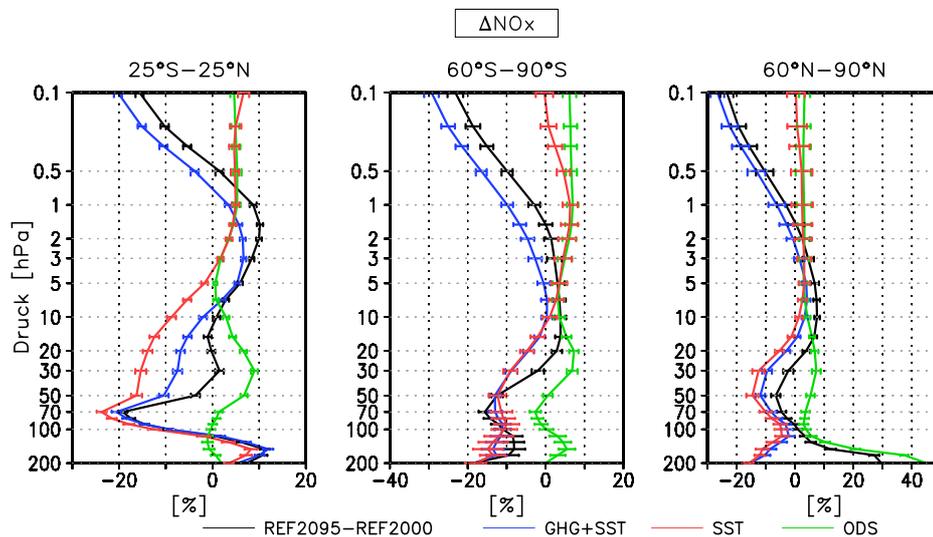
Wie auch in der polaren unteren Stratosphäre wird global in der oberen Stratosphäre ein abschwächender Effekt der Treibhausgase auf den Abbau im  $\text{ClO}_x$ -Zyklus gefunden. Es konnte gezeigt werden, dass dies hauptsächlich durch den direkten GHG-Effekt ausgelöst wird und im Zusammenhang mit dem reduzierten  $\text{ClO}_x/\text{Cl}_y$  Verhältnis durch vermehrte Bildung von  $\text{HCl}$  steht. Die Veränderung im Mischungsverhältnis der Katalysatorsubstanzen wird demnach nicht nur durch die reduzierten Emissionen der halogenierten Kohlenstoffe, sondern auch durch die Zunahme der Treibhausgase verursacht. Insgesamt tragen die veränderten Mischungsverhältnisse zu einem großen Teil zum Rückgang im Ozonabbau durch  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  bei.

Indirekt kann die Effizienz des  $\text{ClO}_x$ - (und  $\text{BrO}_x$ -) Zyklus außerdem durch die Kopplung mit dem  $\text{NO}_x$ -Zyklus beeinflusst werden. Eine Zunahme von  $\text{NO}$  wird bei unveränderten  $\text{ClO}_x$ -Mischungsverhältnissen zu einem weniger effektiven Ozonabbau durch  $\text{ClO}_x$  führen (Abschnitt 2.2.5; Cariolle, 1983). Daher können Veränderungen in den Lachgasemissionen und im Mischungsverhältnis von  $\text{NO}_x$  v.a. in der ersten Hälfte des 21. Jahrhunderts die Ozonzunahme durch den Rückgang der ODSs verstärken.

### **$\text{NO}_x$ :**

Das stratosphärische Mischungsverhältnis von  $\text{NO}_x$  nimmt im Jahresmittel durch die verstärkte Emission von Lachgas in der REF2095 Simulation in den Tropen oberhalb

von 10 hPa und in den polaren Breiten oberhalb von 30 hPa zu (Abb. 10.31). In der unteren Mesosphäre nimmt  $\text{NO}_x$  hingegen ab. In allen Breiten wird in der mittleren/unteren Stratosphäre gegenüber den Bedingungen vom Jahr 2000 ein Bereich mit geringerem  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis im Jahresmittel simuliert. Ein ähnliches höhenabhängiges Änderungsmuster wurde bereits in der Vergangenheitsperiode festgestellt (Abb. 9.26). Hier war die Zunahme in der mittleren und oberen Stratosphäre jedoch noch auf die tropischen Breiten beschränkt. In der REF2095 Simulation überwiegt nun der positive Effekt der erhöhten  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen auch in den hohen Breiten. Auch in den Tropen unterscheiden sich die zukünftigen Änderungen in  $\text{NO}_x$  von den Änderungen, die zwischen 1960 und 2000 gefunden wurden. In der unteren Stratosphäre tritt eine stärkere Abnahme auf, die jedoch nur bis 50 hPa reicht. Darüber liegt ein Bereich mit kleinen positiven und negativen Änderungen und erst ab 10 hPa nimmt das  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis deutlich zu.



**Abbildung 10.31:** Wie Abb. 10.26, für die Änderungen im Mischungsverhältnis von  $\text{NO}_x$ .

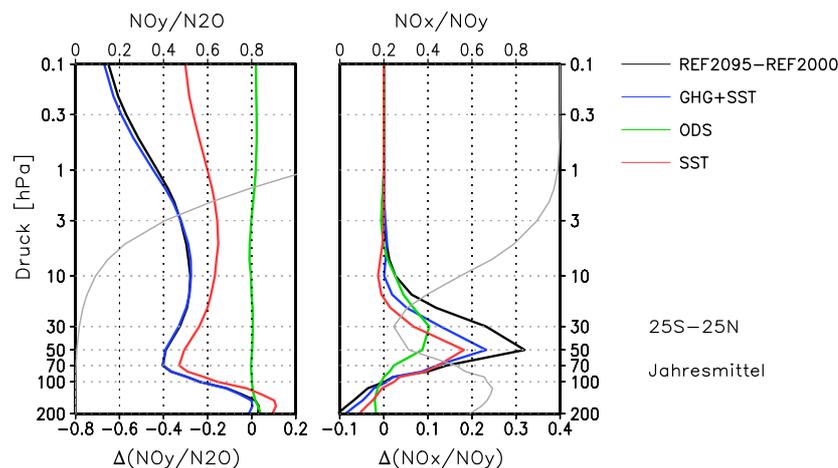
Die negativen Änderungen werden in allen Breitenbereichen hauptsächlich durch die Treibhausgaszunahme bestimmt. Während in den polaren Breiten in der unteren und mittleren Stratosphäre der Treibhausgaseneffekt vom indirekten SST-Effekt dominiert wird, sind in den Tropen deutliche Auswirkungen des direkten Treibhausgaseneffektes zu erkennen. So wird die SST bedingte Abnahme von  $\text{NO}_x$  durch den positiven direkten Treibhausgaseneffekt um etwa 5% reduziert. In der unteren Mesosphäre wird die Abnahme in allen Breitenbereichen durch den direkten Treibhausgaseneffekt verursacht. Die erhöhten SSTs haben nicht nur in der unteren Stratosphäre einen Einfluss auf das  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis. In der oberen Stratosphäre wird durch den SST-Effekt eine Zunahme von  $\text{NO}_x$  in der Zukunft simuliert. Dies schwächt die negative Änderung des direkten Treibhausgaseneffektes leicht ab. Im Gegensatz zu den Änderungen zwischen 1960 und 2000 ist der Einfluss der ODSs in der Zukunft oberhalb von 50 hPa positiv und somit dem Treibhausgaseneffekt entgegengesetzt.

Welche Prozesse verursachen diese Veränderungen?

Die starke Abnahme von  $\text{NO}_x$  durch die Treibhausgase in der Mesosphäre wird äquivalent zur Vergangenheitsperiode durch die Abkühlung und den verstärkten Verlust

von  $\text{NO}_y$  durch die Reaktion  $\text{N}+\text{NO}$  verursacht. Auch der positive Effekt durch die ODS-Änderungen beruhen auf demselben, jedoch umgekehrten Mechanismus wie in der Vergangenheit, wie auch Abbildung 10.32 (rechts) zeigt: Durch den Rückgang der Chlorverbindungen in der Stratosphäre wird weniger Stickoxid in dem Reservoirgas  $\text{ClONO}_2$  gebunden, sodass  $\text{NO}_x$  zunimmt. Außerdem nimmt durch die Erwärmung bei zunehmendem Ozon die Reaktionsrate der termolekularen Reaktion  $\text{ClO}+\text{NO}_2+\text{M} \rightarrow \text{ClONO}_2+\text{M}$  ab, sodass der Effekt stärker ist als in der Vergangenheit.

Die  $\text{NO}_x$ -Zunahme durch den direkten Treibhausgaseffekt (GHG+SST minus SST), der in den Tropen und der Nordpolarregion in der unteren Stratosphäre zu verzeichnen ist, hängt mit der Zunahme von Lachgas in der Stratosphäre zusammen und entspricht in etwa den Änderungen durch GHG+SST in der Vergangenheit. Der indirekte Treibhausgaseffekt (SST) könnte hingegen durch die verstärkte Vertikalbewegung hervorgerufen werden. Um dies genauer zu untersuchen, werden für die Zukunft ebenfalls die Änderungen im  $\text{NO}_y/\text{N}_2\text{O}$  Verhältnis in den Tropen betrachtet (Abb. 10.32, links).



**Abbildung 10.32:** Änderungen im Jahresmittel der  $\text{NO}_y/\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$  Verhältnisse in den Tropen ( $25^\circ\text{S}-25^\circ\text{N}$ ) zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation (schwarz) sowie die Beiträge durch ODS (grün), GHG+SST (blau) und SST (rot). Die graue Kurve zeigt jeweils das absolute Verhältnis in der REF2000 Simulation auf der oberen Skala.

Qualitativ sind die Änderungen zwischen 2000 und 2095 den Änderungen in der Vergangenheit sehr ähnlich. Durch die Information über den SST-Effekt wird deutlich, dass die Abnahme im  $\text{NO}_y/\text{N}_2\text{O}$  Verhältnis in der unteren tropischen Stratosphäre tatsächlich hauptsächlich durch das verstärkte Aufsteigen verursacht ist. Zudem zeigt sich jedoch, dass auch der direkte Treibhausgaseffekt eine negative Änderung im  $\text{NO}_y/\text{N}_2\text{O}$  Verhältnis hervorruft. In der oberen Stratosphäre ist der direkte Effekt dominierend. Die Abnahme von  $\text{NO}_y/\text{N}_2\text{O}$  durch den direkten Effekt könnte durch eine Abnahme von  $\text{O}(^1\text{D})$  verursacht sein, was eine Folge der Ozonzunahme oberhalb und der verringerten Ozonphotolyse ist. Trotz der Abnahme von  $\text{NO}_y$  relativ zu  $\text{N}_2\text{O}$  durch den direkten Treibhausgaseffekt nehmen die absoluten Mischungsverhältnisse von  $\text{NO}_y$  jedoch zu, da  $\text{N}_2\text{O}$  stark zunimmt.

Während die Umwandlung von Lachgas in  $\text{NO}_y$  durch die Treibhausgaszunahme reduziert wird, steigt der Anteil der Stickoxid-Radikale im Vergleich zu den Reservoirgasen

in der tropischen unteren Stratosphäre an (Abb. 10.32, rechts). Die erhöhten SSTs rufen in der unteren tropischen Stratosphäre größtenteils die Änderungen durch die Treibhausgase hervor. Die Zunahme von  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$  wird hierbei hauptsächlich durch eine Abnahme des Reservoirgases  $\text{HNO}_3$  verursacht. Da die Reaktion  $\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M}$  zur Bildung von  $\text{HNO}_3$  bei tieferen Temperaturen sogar beschleunigt wird, muss eine Abnahme von OH und/oder  $\text{NO}_2$  zum Rückgang von  $\text{HNO}_3$  führen. Durch die erhöhten SSTs wird vor allem Ozon in der tropischen unteren Stratosphäre reduziert. Dadurch wird die Reaktion zwischen NO und  $\text{O}_3$  verringert, bei der  $\text{NO}_2$  entsteht. Außerdem könnten veränderte Transportprozesse als Folge der SST-Änderung für die  $\text{HNO}_3$ -Abnahme in Frage kommen.

Es wurde gezeigt, dass im Jahresmittel oberhalb von 30 hPa das Mischungsverhältnis von  $\text{NO}_x$  global zunimmt, allerdings weniger stark, als die Änderungen in dem  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnis vermuten lassen. Dies ist v.a. auf die reduzierte Freisetzung von  $\text{NO}_x$  aufgrund der Treibhausgaszunahme zurückzuführen. Unterhalb von 30 hPa ist im Vergleich zur REF2000 Simulation in der Zukunft weniger  $\text{NO}_x$  vorhanden, obwohl durch die ODS-Abnahme erhöhte  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisse entstehen.

Die Ozonzunahme zwischen 20 und 2 hPa aufgrund von Änderungen im  $\text{NO}_x$ -Zyklus, die in den Abbildungen 10.20 und 10.21 der Abnahme von ODSs zugeordnet wurden, kann somit nicht durch die ODS bedingte Veränderung im  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis erklärt werden. Für den Zeitraum von 1960 bis 2000 wurde bereits erläutert, dass das Verhältnis von NO zu  $\text{NO}_2$  innerhalb der  $\text{NO}_x$ -Familie einen entscheidenden Einfluss haben kann. Während in der Vergangenheit durch die Reaktion mit ClO das Verhältnis zugunsten von  $\text{NO}_2$  verändert wurde, wird in der Zukunft der Effekt der Treibhausgase durch die ODS-Abnahme verstärkt und das Verhältnis in Richtung NO verschoben. So nimmt zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation das  $\text{NO}/\text{NO}_2$  Verhältnis um bis zu 20 % in den Tropen und 10 % in den polaren Breiten zu, was die Effektivität des  $\text{NO}_x$ -Zyklus deutlich reduziert. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen von Revell et al. (2012). Zusätzlich wird durch die temperaturbedingte Verschiebung des  $\text{O}/\text{O}_3$  Verhältnisses der ratenlimitierende Schritt des  $\text{NO}_x$ -Zyklus abgebremst.

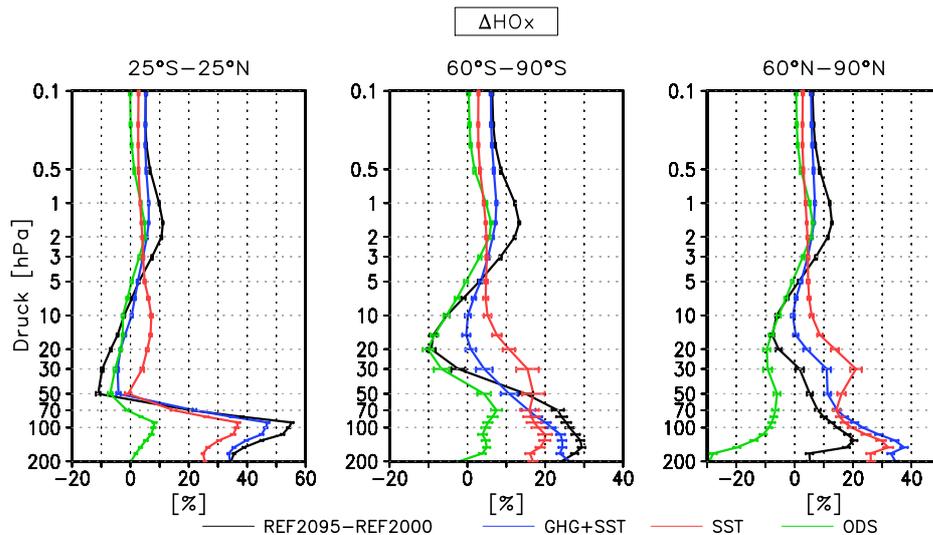
In der unteren Stratosphäre der polaren Breiten passen die Änderungen im  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis hingegen zur Änderung im Abbau durch  $\text{NO}_x$ . Während für die Effekte  $\text{GHG} + \text{SST}$  und  $\text{SST}$  eine Ozonzunahme konsistent mit einer Abnahme von  $\text{NO}_x$  berechnet wird, führt der ODS-Effekt zu einem verstärkten Abbau, ebenfalls konsistent mit der Zunahme von  $\text{NO}_x$ .

Für die erwähnte Kopplung zwischen dem  $\text{NO}_x$ - und dem  $\text{ClO}_x$ -Zyklus bedeutet dies, dass durch die Abnahme in  $\text{NO}_x$  die Effektivität des  $\text{ClO}_x$ -Zyklus in der unteren Stratosphäre verstärkt wird. Die Zunahme von  $\text{NO}_x$  in der mittleren Stratosphäre trägt möglicherweise zur treibhausgasbedingten Reduzierung des Ozonabbaus durch  $\text{ClO}_x$  in Abbildung 10.22 bei. Allerdings ist dieser Effekt v.a. bei hohen Chlorwerten relevant. Bei der Aufspaltung der externen Antriebe wird diese nicht-lineare Wechselwirkung letztlich dem  $\text{GHG} + \text{SST}$ -Effekt zugeordnet.

#### **$\text{HO}_x$ :**

Die Änderung des Mischungsverhältnisses der  $\text{HO}_x$ -Radikale ist im Jahresmittel gekennzeichnet durch eine Zunahme in der unteren und oberen Stratosphäre und durch eine Abnahme in der mittleren Stratosphäre. Eine qualitativ vergleichbare Änderung im Vertikalprofil wurde mit dem GEOS CCM in der Studie von Oman et al. (2010b)

zwischen den 1960er und 2090er Jahren in den Tropen für das A1B-Szenario gefunden. Der Anstieg in  $\text{HO}_x$  hängt mit erhöhten Wasserdampf- und Methanmischungsverhältnissen zusammen, da durch die Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CH}_4$  mit dem angeregten Sauerstoffatom das Radikal OH gebildet wird. In der unteren Stratosphäre ist neben der  $\text{HO}_x$ -Produktion aus Wasserdampf die Photolyse von  $\text{CH}_2\text{O}$  eine Quelle von  $\text{HO}_x$ , wobei  $\text{CH}_2\text{O}$  bei der Oxidation von Methan entsteht (Cariolle, 1983).



**Abbildung 10.33:** Wie Abb. 10.26, für die Änderungen im Mischungsverhältnis von  $\text{HO}_x$ .

Die erhöhten SSTs bewirken in der gesamten Stratosphäre eine Zunahme von  $\text{HO}_x$ . Dies wird durch den verstärkten Wasserdampfeintrag in die Stratosphäre verursacht, der mit einer Erwärmung der Tropopausenregion einhergeht. Durch die Reaktion von angeregten Sauerstoffatomen mit den Wassermolekülen entsteht OH, welches über die Reaktion mit Ozon in  $\text{HO}_2$  umgewandelt wird. Die Ozonabnahme im Zusammenhang mit dem verstärkten Aufsteigen führt daher zu einer Verschiebung des OH/ $\text{HO}_2$  Verhältnisses in der tropischen unteren Stratosphäre.

Zwischen 50 und 5 hPa wird in allen Breiten ein geringerer Gesamteffekt der Treibhausgase im Vergleich zum SST-Effekt gefunden, was bedeutet, dass der direkte Treibhausgaseffekt eine Abnahme von  $\text{HO}_x$  verursacht, obwohl das Mischungsverhältnis von Methan zunimmt. In den Tropen überwiegt der direkte Effekt zwischen 50 und 10 hPa, sodass der Treibhausgaseffekt insgesamt eine  $\text{HO}_x$ -Abnahme zur Folge hat. Durch die Abnahme der ODSs nimmt in der mittleren Stratosphäre ebenfalls das  $\text{HO}_x$ -Mischungsverhältnis ab, in der unteren tropischen und südpolaren Stratosphäre werden im Jahresmittel positive  $\text{HO}_x$ -Änderungen simuliert.

Die Abnahme von  $\text{HO}_x$  in der mittleren Stratosphäre wird sowohl bei der GHG-Zunahme als auch bei der ODS-Abnahme vor allem durch geringere Mischungsverhältnisse von  $\text{HO}_2$  hervorgerufen. OH nimmt beim direkten GHG-Effekt in den Tropen leicht zu. In beiden Fällen könnte die gleichzeitige Zunahme von NO der Grund sein. Durch den Rückgang von Chlor wird die Reaktion  $\text{NO}+\text{ClO}$  ineffektiver und durch die Zunahme der GHGs wird die Reaktion  $\text{NO}+\text{O}_3$  langsamer, was jeweils zu einem Anstieg des NO/ $\text{NO}_2$  Verhältnisses führt. Das Mischungsverhältnis von NO ist aufgrund

der Reaktion  $\text{NO} + \text{HO}_2$  entscheidend für die Partitionierung von OH und  $\text{HO}_2$  innerhalb der  $\text{HO}_x$ -Familie und führt bei einer Zunahme zu einer Verschiebung zugunsten von OH. Zudem wird die Reaktion  $\text{NO} + \text{HO}_2$  bei einer Abkühlung beschleunigt, was die Verschiebung durch den direkten GHG-Effekt verstärkt.

Um eine Änderung in der Summe von  $\text{HO}_2$  und OH zu verursachen, muss OH jedoch abgebaut werden. Dies kann z.B. durch eine verstärkte Bildung oder eine reduzierte Photolyse von  $\text{HNO}_3$  geschehen. In der mittleren Stratosphäre ist ein Anstieg von  $\text{HNO}_3$  durch den direkten GHG-Effekt und die ODS-Abnahme festzustellen, was diese Theorie unterstützt.

Da für die Bildung von OH aus Wasserdampf ein angeregtes Sauerstoffatom notwendig ist, kann außerdem die Verfügbarkeit von  $\text{O}(^1\text{D})$  einen Einfluss auf  $\text{HO}_x$ -Änderungen haben. Die Bildung von  $\text{O}(^1\text{D})$  hängt von der lokalen Photolyserate z.B. von  $\text{O}_3$  oder  $\text{N}_2\text{O}$  ab und verändert sich somit durch Ozonänderungen in der oberen Stratosphäre. Durch den direkten GHG- und den ODS-Effekt kann die Umwandlung von  $\text{H}_2\text{O}$  in OH somit reduziert werden.

In der Studie von Oman et al. (2010b) werden, ohne Separierung der Anteile, Änderungen in der ultra-violetten Strahlung und in den Ozonkonzentrationen als mögliche Ursachen für die  $\text{HO}_x$ -Abnahme genannt. Hier konnte gezeigt werden, dass durch das gegenseitige Ausgleichen des direkten und indirekten Treibhausgas-effektes vor allem die Änderungen durch die ODS-Abnahme wichtig sind.

In der oberen Stratosphäre wird durch alle externen Faktoren eine  $\text{HO}_x$ -Zunahme in der Zukunft simuliert. Während der ODS-Effekt mit der reduzierten Bildung von HCl zusammenhängt, kann der Treibhausgas-effekt durch die Zunahme von Methan erklärt werden.

Die höhenabhängige Änderung des Ozonabbaus durch  $\text{HO}_x$  kann somit zum Teil durch die Änderung im Mischungsverhältnis erklärt werden. In der oberen Stratosphäre wird jedoch trotz Zunahme von  $\text{HO}_x$  eine Ozonzunahme durch ein verändertes Abbaupotential im  $\text{HO}_x$ -Zyklus gefunden (z.B. Abb. 10.17). Da in der oberen Stratosphäre vor allem die Reaktionen mit atomarem Sauerstoff ratenlimitierend sind, wirkt sich hier die temperaturbedingte Abnahme des  $\text{O}/\text{O}_3$  Verhältnisses aus.

In der mittleren Stratosphäre könnte zusätzlich zum abschwächenden Effekt der  $\text{HO}_x$ -Abnahme die Effizienz des  $\text{HO}_x$ -Zyklus 2 (siehe Abschnitt 2.2.5) durch die Temperaturabnahme reduziert werden: Durch die Abkühlung wird die Reaktion  $\text{NO} + \text{HO}_2$  (Gl. 2.30) beschleunigt, während die Reaktion von  $\text{HO}_2$  mit Ozon (Gl. 2.28) langsamer wird. Da die Reaktion mit NO in einen Nullzyklus und nur die Reaktion mit  $\text{O}_3$  zu einem Nettoozonabbau führt, bedeutet dies, dass der  $\text{HO}_x$ -Zyklus ineffizienter wird. In der unteren Stratosphäre wird im globalen Mittel eine Ozonabnahme aufgrund des  $\text{HO}_x$ -Zyklus bei einer ODS-Abnahme gefunden. In der Vergangenheit wurde ebenfalls eine Ozonabnahme, jedoch bei einer ODS-Zunahme gefunden. In der Zukunft müssen folglich andere Prozesse eine Rolle spielen. Dazu könnte z.B. die Erwärmung als Folge der Ozonzunahme zählen, durch die die Reaktion  $\text{O}_3 + \text{OH}$  beschleunigt wird, welche in der unteren Stratosphäre am effektivsten ist. Zudem kann eine Verschiebung des OH/ $\text{HO}_2$  Verhältnisses zugunsten von OH festgestellt werden, wodurch ebenfalls das  $\text{HO}_x$ -Abbaupotential erhöht wird. Die Verschiebung kann durch die Zunahme des NO/ $\text{NO}_2$  Verhältnisses und die verstärkte Reaktion  $\text{NO} + \text{HO}_2$  verursacht sein.

Des Weiteren ist die Reaktion  $\text{NO} + \text{HO}_2$  ein ratenlimitierender Schritt für den Re-

aktionsmechanismus, der durch die Methanoxidation zur Produktion von Ozon führt (Abschnitt 2.2.4). Die Zunahme in Methan verursacht daher die verstärkte Ozonproduktion durch die Reaktion  $\text{NO} + \text{HO}_2$ . Gleiches gilt für die Reaktion  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}$ .

Abschließend muss angemerkt werden, dass die relativen Änderungen in den Katalysatorsubstanzen für die Mischungsverhältnisse gezeigt wurden. Für die Veränderungen im Abbau sind jedoch nicht die vorherrschenden Mischungsverhältnisse, sondern die Konzentrationen entscheidend. Zusätzlich zu den gezeigten Änderungen im Mischungsverhältnis tritt eine Änderung in der Dichtestruktur der Atmosphäre durch die Temperaturänderung auf. Das Verhältnis der Größe  $c_{air}$  (Definition siehe Abschnitt 6.3, Gl. 6.9) zwischen der REF2095 und der REF2000 Simulation ist für die Umrechnung von Mischungsverhältnissen in Konzentrationen nötig und gibt die Anzahl der Moleküle pro Kubikmeter an. Durch die Erwärmung wird in der Troposphäre die Anzahldichte um bis zu 3% verringert. In der Stratosphäre hingegen nimmt  $c_{air}$  bis zu 1,6% zu. Diese Veränderung bewirkt, dass eine Zunahme im Mischungsverhältnis in der Stratosphäre bei Betrachtung von Konzentrationen leicht verstärkt und eine Abnahme reduziert ist. Im Vergleich zu den bereits diskutierten Änderungen ist dieser Einfluss jedoch gering.

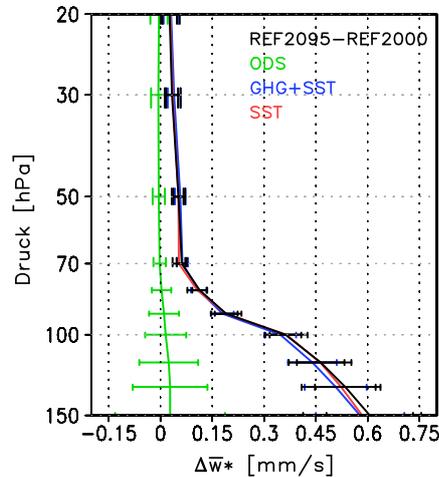
## 10.4 Änderungen im Ozontransport

Modellstudien prognostizieren eine Verstärkung der BDC bis zum Ende des 21. Jahrhunderts (z.B. Butchart et al., 2010) und auch in den hier gezeigten Zeitscheibensimulationen wird eine verstärkte Residualzirkulation hauptsächlich als Folge der SST-Änderung simuliert (Oberländer et al., 2013). Änderungen in der meridionalen Residualzirkulation in der Stratosphäre beeinflussen den Transport von Ozon aus den Tropen in die hohen Breiten. Li et al. (2009) untersuchten die zukünftigen Änderungen im Ozontransport anhand von Änderungen in der mittleren Ozonadvektion und konnten zeigen, dass in den Tropen eine verstärkte negative Ozonadvektion und in den nördlichen Extratropen eine verstärkte positive Ozonadvektion durch die BDC-Intensivierung erfolgt (Abb. 3.3). Ebenso zeigten Jiang et al. (2007), dass eine verstärkte BDC zu einer Abnahme der Ozonsäule in den Tropen und zu einer Zunahme in den Extratropen führt. Auch die Änderungen in den Partialozonsäulen und im Ozonprofil, die in den vorigen Abschnitten auf die SST-Änderungen zurückgeführt wurden, passen zu dem Muster einer verstärkten Zirkulation. Ob dieser Zusammenhang tatsächlich gegeben ist und welche Auswirkungen eine veränderte BDC auf den Ozontransport in den verschiedenen Breitenbereichen hat, wird mithilfe der O3ORIG-Diagnostik untersucht. Diese ermöglicht eine detaillierte Untersuchung des Ozontransports in einem zukünftigen Klima.

### Tropen

Die Trennung der Anteile von Transport und Chemie für die verschiedenen atmosphärischen Regionen hat gezeigt, dass Ozon in der tropischen unteren Stratosphäre sehr stark von einer zukünftigen Veränderung im Transport beeinflusst ist. Während in der unteren tropischen Stratosphäre im Jahresmittel zwischen 1960 und 2000 eine Verstärkung der residualen Vertikalbewegung in 100 hPa von etwa 0,04 mm/s (0,01 mm/s pro Dekade) simuliert wurde, nimmt zwischen 2000 und 2095 durch die ansteigenden Treibhausgaskonzentrationen und insbesondere durch die dadurch erhöhten SSTs das tropische Aufsteigen in 100 hPa um etwa 0,04 mm/s pro Dekade zu (Abb. 10.34). Der Einfluss der abnehmenden Halogenbelastung führt zu keiner signifikanten

Änderung im Jahresmittel.

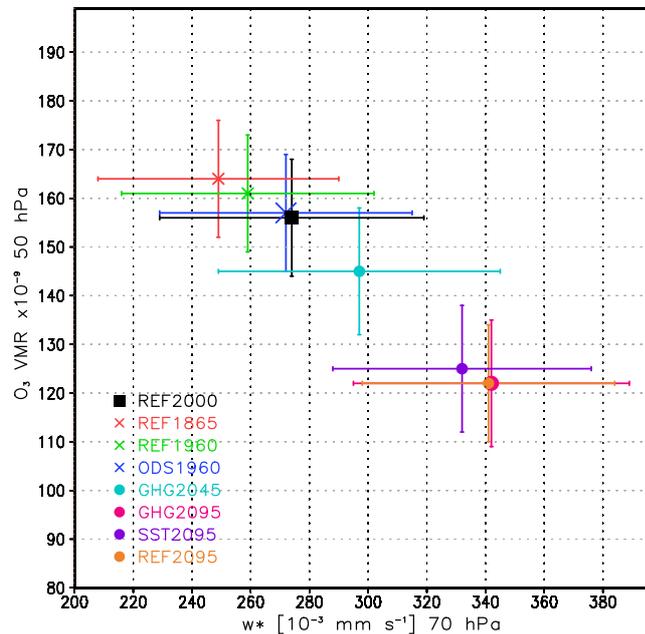


**Abbildung 10.34:** Änderungen im Jahresmittel in der mittleren residualen Vertikalgeschwindigkeit ( $\bar{w}^*$ ) zwischen 2000 und 2095 gemittelt über den Bereich mit positivem  $\bar{w}^*$  sowie die Änderungen aufgrund von zunehmenden Treibhausgaskonzentrationen (GHG+SST), erhöhten SSTs (SST) und zunehmenden Halogenkonzentrationen (ODS). Die Balken geben das 95%-Konfidenzintervall der Änderungen an.

Die Stärke des Zusammenhangs zwischen dem Aufsteigen der Luftmassen und dem Ozonmischungsverhältnis in der tropischen unteren Stratosphäre wird anhand von Abbildung 10.35 für alle Zeitscheibensimulationen untersucht. Diese zeigt das Ozonmischungsverhältnis aufgetragen gegen  $\bar{w}^*$  in der unteren tropischen Stratosphäre in Anlehnung an die Analyse von Oman et al. (2010a). Es wird deutlich, dass ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen besteht und hauptsächlich die Treibhausgase (direkter und indirekter Effekt) einen Einfluss auf die Position der Datenpunkte im Diagramm haben.

Mithilfe der O3ORIG-Diagnostik soll nun der Ozontransport und dessen zukünftige Änderungen in den Tropen analysiert werden. In Abbildung 10.36a ist die Änderung des Ozontransportes für die Region in der tropischen unteren Stratosphäre (TRLS) im Jahresverlauf zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation gezeigt. Die Änderungen aufgrund der Treibhausgase bzw. aufgrund der ODSs sind in den Abbildungen 10.36b und 10.36d zu finden. Zudem wird die Änderung aufgrund der erhöhten SSTs gezeigt (Abb. 10.36c), wobei hier jedoch keine Veränderung der Tropopause enthalten ist (siehe Bildunterschrift und Abschnitt 5.3.2).

Im ganzen Jahr tritt eine signifikante Verstärkung des Nettoexports auf, die durch einen verstärkten Export von lokal produziertem Ozon hervorgerufen wird. Die stärksten absoluten Änderungen sind im Januar und Februar zu verzeichnen. Betrachtet man nun die Veränderungen im Ozontransport, die durch die veränderten Konzentrationen von Treibhausgasen und ODS entstehen, dann wird deutlich, dass die Änderungen von der Treibhausgaszunahme bestimmt werden. Die Abnahme der ODSs hingegen bewirkt eine Abschwächung des Nettoexports. Da durch die ODSs jedoch keine signifikante Veränderung in  $\bar{w}^*$  gefunden wurde, liegt diese Abschwächung nicht an einer modifizierten Vertikalbewegung, sondern an der Ozonmenge, die in den transportierten Luftmassen enthalten sind. Durch die Erholung des Ozons in den oberen Schichten wird die



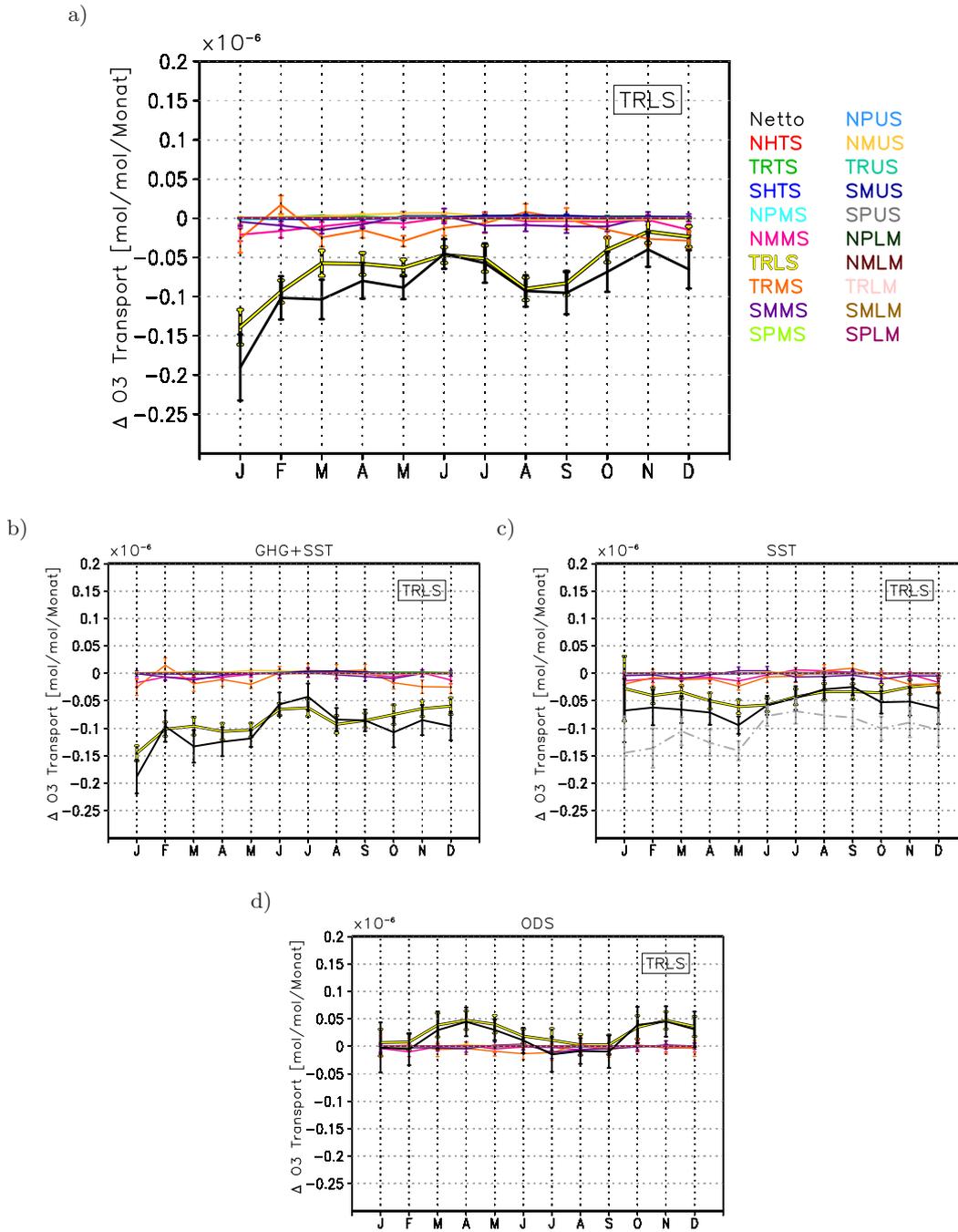
**Abbildung 10.35:** Jahresmittel des Ozonmischungsverhältnisses in der tropischen unteren Stratosphäre (50hPa, 25° S-25° N) aufgetragen gegen das Jahresmittel der mittleren residualen Vertikalgeschwindigkeit  $\bar{w}^*$  in 70 hPa gemittelt über 25° S-25° S in den verschiedenen Zeitscheibensimulationen. Die Balken geben die einfache, zeitliche Standardabweichung an.

Photolyserate in der unteren Stratosphäre reduziert und weniger Ozon wird lokal produziert, welches in den aufsteigenden Luftmassen aus den Tropen in die hohen Breiten transportiert werden kann. Diese abschwächende Komponente ist auch im GHG+SST-Effekt enthalten, aber hier ist die Zunahme der Vertikalbewegung dominierend.

Die Auswirkungen der Treibhausgaszunahme beruht hauptsächlich auf dem indirekten SST-Effekt, wie Abbildung 10.36c zeigt. Der Vergleich zwischen der Änderung im Nettotransport ohne (schwarz) und mit Abnahme des Tropopausendruckes (grau gestrichelt) ist konsistent mit den Ergebnissen für die Aufspaltung in Abschnitt 10.2. Durch die Tropopausenverlagerung wird der Bereich, über den gemittelt wird, kleiner und Schichten mit schwachem Ozontransport werden nicht mehr berücksichtigt, so dass der Export im Mittel stärker wird.

Durch die Verwendung der O3ORIG-Diagnostik kann die Annahme bestätigt werden, dass die Abnahme im Ozon in der tropischen unteren Stratosphäre, die den Änderungen im Ozontransport zugeordnet wird, durch einen verstärkten Export von lokal produziertem Ozon verursacht ist. Dies spiegelt sich zudem in einem verstärkten Import in die tropische mittlere Stratosphäre wider (nicht gezeigt), was mit der SST bedingten Ozonzunahme in diesem Bereich in Abbildung 10.5 zusammenpasst.

Diese Ergebnisse sind konsistent mit den Änderungen in der Ozonadvektion, die Li et al. (2009) für die Tropen erhalten. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die stärksten Änderungen im Nordwinter auftreten und die SST bedingte Zunahme im Export durch die Abnahme der ODSs reduziert wird.



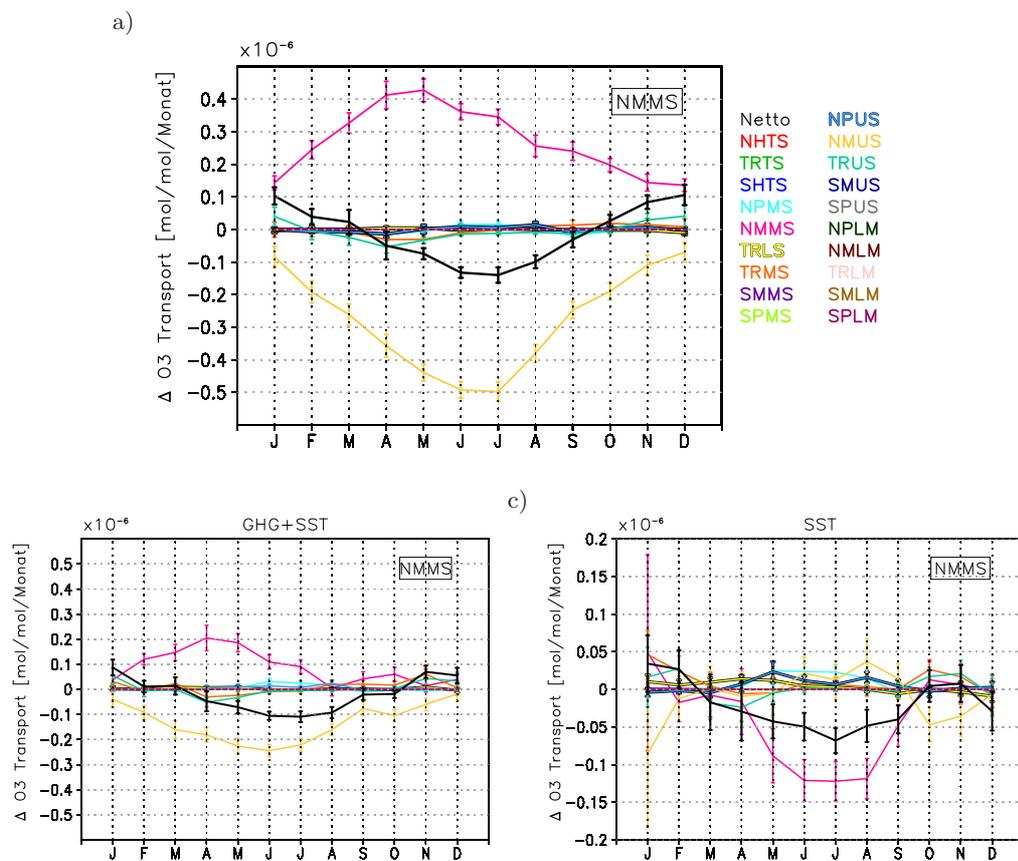
**Abbildung 10.36:** a) Jahresgang der Änderungen im Nettoozontransport (schwarz) zwischen 2000 und 2095 in der tropischen unteren Stratosphäre (TRLS) in  $10^{-6}$  mol/mol/Monat und die Änderungen im Ozontransport aus den verschiedenen Regionen in die Region TRLS hinein. Der Ozontransport der Region TRLS selbst ist dabei negativ definit. Die Balken geben das 95 % Konfidenzintervall der Änderungen an.

b)-d) Wie a) aber für die Änderungen, die auf die veränderten Treibhausgaskonzentrationen (b), die erhöhten SSTs (c) und die veränderten Emissionen von halogenierten Kohlenstoffen (d) zwischen 2000 und 2095 zurückgeführt werden können. Es ist zu beachten, dass in der SST2095 Simulation die Tropopausenhöhe aus der REF2000 Simulation vorgeschrieben wurde und somit keine Veränderungen im Boxvolumen gegenüber der REF2000 Simulation gegeben ist. Die grau gestrichelte Kurve zeigt für das gesamte Ozonfeld die Änderung im Nettoozontransport unter Berücksichtigung der Tropopausenänderung.

## Mittlere Breiten

### Mittlere Stratosphäre:

Im Jahresmittel wurde für die Region NMMS ein sehr kleiner negativer Beitrag von Transportänderungen zur gesamten Ozonänderung gefunden. Abbildung 10.37 zeigt nun, dass im saisonalen Verlauf Änderungen im Ozontransport auftreten, die sich im Jahresmittel gegenseitig aufheben. Die mittleren Breiten der mittleren Stratosphäre sind, wie in Abschnitt 7.4.3 gezeigt wurde, gekennzeichnet durch einen Nettoimport von November bis Februar und durch einen Nettoexport von April bis September. In den Monaten März und Oktober sind Import und Export ausgeglichen.



**Abbildung 10.37:** Wie Abb. 10.36a-10.36c für die nördlichen mittleren Breiten der mittleren Stratosphäre (NMMS). Man beachte die veränderte Skala in c).

Für die Änderungen des Nettotransports bedeutet dies, dass sowohl der Nettoimport im Winter als auch der Nettoexport im Sommer verstärkt ist. Verursacht wird diese Änderung durch einen abgeschwächten Export von lokal produziertem Ozon (pink) zusammen mit einem reduzierten Import von Ozon aus den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre (ocker). Dies hängt mit der Zunahme der Ozonsäule in der Stratosphäre besonders im Frühling zusammen (Abb. 10.2), wodurch die lokale Produktion von Ozon in der unteren Stratosphäre zurückgeht. Die Zunahme der Partialsäule oberhalb beeinflusst auch die Region in der oberen Stratosphäre, so dass im Sommer weniger Ozon nach unten transportiert wird und netto ein verstärkter Export auftritt. Im Winter hingegen ist die Abnahme im Import geringer als die Abnahme im Export. Hier könnte

ein verstärkter Transport dem Rückgang von in der oberen Stratosphäre produziertem Ozon entgegenwirken. Dies wird bekräftigt durch die Tatsache, dass auch der Import von Ozon, das in der tropischen oberen Stratosphäre (blau-grün) produziert wurde, von November bis Januar zunimmt.

Die Änderungen im Ozontransport, die durch den Treibhausgaseneffekt verursacht werden, sind in Abbildung 10.37b bzw. 10.37c gezeigt. Die positive (negative) Ozonänderung durch Transport im Winter (Sommer) kann in dieser Region auf die Treibhausgasänderung zurückgeführt werden. Hier tragen sowohl der direkte als auch der indirekte Treibhausgaseneffekt (SST) zur Gesamtänderung bei. Die Ursachen für die Änderungen aufgrund der SSTs unterscheiden sich jedoch von den Änderungen aufgrund des gesamten Treibhausgaseneffekts. Im Sommer wird der Nettoexport von lokal produziertem Ozon verstärkt. Dies ist konsistent mit einer Zunahme im Massenaustausch zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre, die von Butchart und Scaife (2001) in der Zukunft identifiziert wurde.

Im Winter ist der Import aus den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre deutlich reduziert, allerdings nimmt der Ozonimport aus den Tropen (gelb, orange, grün-blau) zu und der Export von lokal produziertem Ozon ab. Eine Veränderung der Tropopausehöhe ist im Gegensatz zu der tropischen unteren Stratosphäre nicht entscheidend. Insgesamt kann festgehalten werden, dass der Import von Ozon in die nördlichen mittleren Breiten der mittleren Stratosphäre im Winter verstärkt wird, was zu einer Beschleunigung der BDC passt. Im Sommer wird durch die erhöhten SSTs ein verstärkter Export simuliert, sodass im Jahresmittel der Transport einen negativen Beitrag zur Langzeit-Ozonänderung hat.

Der Vergleich mit den Ergebnissen von Li et al. (2009) ist schwierig, da die hier betrachtete Region sowohl einen Bereich mit positiven als auch mit negativen Änderungen einschließt. Im Gegensatz zur Vergangenheit ist in der Zukunft in dieser Region mit einem verstärkten Ozonimport im Winter zu rechnen. Während zwischen 1960 und 2000 für die ODS-Zunahme eine stärkere und entgegengesetzte Wirkung zur Treibhausgasänderung gefunden wurde, wird durch die Umkehr der ODS-Änderung in der Zukunft der Effekt der Treibhausgase verstärkt.

#### **Obere Stratosphäre:**

Auch in der oberen Stratosphäre ist im Jahresmittel der Beitrag von Ozontransportänderungen zu der relativen Ozonänderung sehr gering. Der Nettotransport in der REF2000 Simulation ist für diese Region negativ im Winter und positiv im Sommer. Wie Abbildung 10.38 zeigt, ist der Nettotransport in allen Jahreszeiten verstärkt: Im Winter nimmt der Nettoexport zu und im Sommer der Nettoimport.

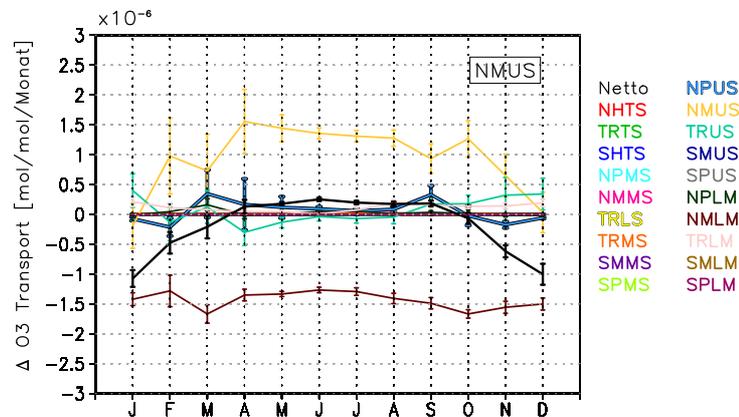
Entscheidend werden diese Änderungen im Nettotransport von den Änderungen im Export von lokal produziertem Ozon (ocker) und im Import von Ozon aus der unteren Mesosphäre (rot-braun) bestimmt. Im ganzen Jahr wird eine Abnahme des Imports aus der unteren Mesosphäre festgestellt. Dies ist durch die Zunahme von  $\text{HO}_x$  in diesem Höhenbereich und einem dadurch verstärkten Ozonabbau bedingt. Durch die Änderung aufgrund der SSTs wird dieser Zusammenhang bestätigt (nicht gezeigt), da hier keine Abnahme des mesosphärischen Imports simuliert wird. Aufgrund der sehr kurzen Lebenszeiten von Ozon in diesem Höhenbereich werden vor allem die oberen Schichten der NMUS Region von dem mesosphärischen Eintrag beeinflusst.

Der Export von lokal produziertem Ozon nimmt vor allem im Sommer ab, so dass netto ein positiver Effekt auf Ozon entsteht. Anhand der Änderungen, die durch den SST-Effekt entstehen, kann diese Änderung auf eine modifizierte Ozonproduktion zurückge-

führt werden, da im Sommer durch die SSTs ein umgekehrtes Signal entsteht und der Export verstärkt ist.

Von November bis Januar ist die Änderung im Export von lokal produziertem Ozon geringer als die Änderung im Import. Dies bedeutet, dass in der REF2095 Simulation annähernd so viel Ozon aus der Region heraustransportiert wird wie in der REF2000 Simulation, obwohl die Produktion reduziert ist. Gleichzeitig nimmt der Import aus der tropischen oberen Stratosphäre zu.

Die Änderung der SSTs bewirkt nur im Februar eine Verstärkung des Exports, von Oktober bis Januar wird der Nettoexport hingegen abgeschwächt. Der verstärkte Export in Abbildung 10.38 von Oktober bis Januar wird folglich hauptsächlich durch chemische und nicht durch dynamische Prozesse verursacht.



**Abbildung 10.38:** Wie Abb. 10.36a für die nördlichen mittleren Breiten der mittleren Stratosphäre (NMUS).

Ein Signal von einem verstärkten Massentransport über den oberen Ast der BDC kann anhand der Ergebnisse aus O3ORIG nicht identifiziert werden. Der Hauptgrund hierfür ist sicherlich die geringe Masse, die in diesen Höhen transportiert wird und die Dominanz der Chemie, da die kurzen chemischen Lebenszeiten einen relevanten Einfluss des Transports verhindern.

## Polare Breiten

### **Antarktis:**

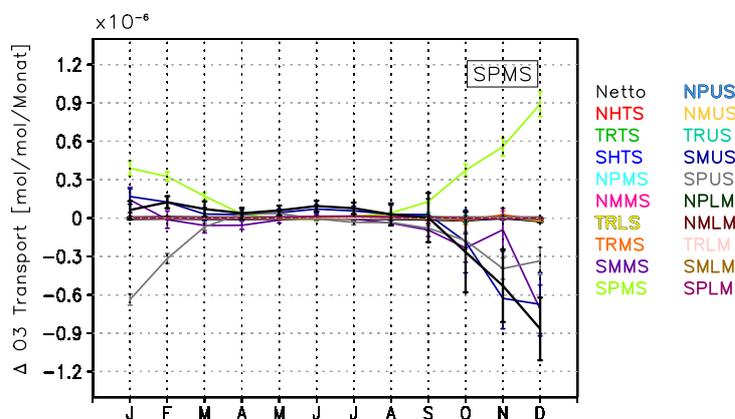
Die Südpolarregion in der mittleren Stratosphäre (SPMS) ist durch einen negativen Beitrag von Ozontransportänderungen an der Langzeit-Ozonänderung zwischen 2000 und 2095 gekennzeichnet (Abb. 10.11a). Welche Prozesse diese Abnahme verursachen, wird anhand von Abbildung 10.39 genauer untersucht. Es wird deutlich, dass der Nettoimport, durch den diese Region charakterisiert ist (Abb. 7.36g), zwischen Januar und August leicht verstärkt und in den Monaten November und Dezember stark reduziert ist, so dass im Jahresmittel eine negative Änderung resultiert. Für diese Entwicklung sind verschiedene Prozesse verantwortlich.

Zunächst nimmt der Export von lokal produziertem Ozon (hellgrün) vor allem zwischen September und März stark ab. Dies ist verbunden mit der modifizierten Ozonproduktion im Südsommer durch die Zunahme der Ozonsäulen in der oberen Stratosphäre. Während der Import von Ozon aus den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre

(dunkelblau) zwischen Januar und September verstärkt ist, geht der Eintrag von Ozon aus der polaren oberen Stratosphäre (grau) zwischen September und März zurück. Von September bis Dezember ist auch der horizontale Ozontransport aus den mittleren Breiten (violett) in die Polarregion reduziert.

Insgesamt tritt im südhemisphärischen Winter (Mai-Juli) ein verstärkter Import auf, der von dem Transport aus den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre verursacht wird. Dies wird jedoch nicht durch eine verstärkte Zirkulation verursacht, sondern ist ein Resultat der Ozonzunahme in der oberen Stratosphäre, wie die Trennung der Effekte von SSTs und ODSs ergibt (nicht gezeigt).

Im Frühjahr wird der reduzierte Export von einem abgeschwächten Import aus der oberen Stratosphäre übertroffen, so dass netto weniger Ozon in die Südpolarregion gelangt. Da Ozon in der unteren südpolaren Stratosphäre im Frühjahr am stärksten zunimmt, steht diese Abnahme des Imports möglicherweise im Zusammenhang mit einem veränderten vertikalen und/oder meridionalen Temperaturgradienten. Dies wird durch die Ergebnisse für die Transportänderungen suggeriert, die sich nur für eine ODS-Änderung ergeben (nicht gezeigt) und ist konsistent mit den Ergebnissen für die Aufspaltung der Beiträge in Abschnitt 10.2 (Abb. 10.11). Allerdings kann auch eine veränderte Lebensdauer des Polarwirbels Auswirkungen auf den Ozontransport aus den mittleren Breiten im Frühjahr haben.



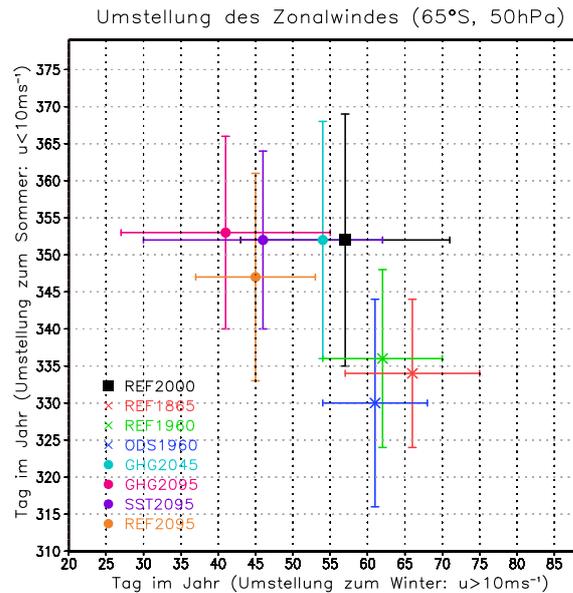
**Abbildung 10.39:** Wie Abb. 10.36a für die südpolare mittlere Stratosphäre (SPMS).

Der geringere Export verursacht im Spätsommer und Herbst (Januar-März) zusammen mit dem verstärkten Import aus den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre einen erhöhten Ozontransport und balanciert somit die Abnahme des Imports aus der oberen polaren Stratosphäre. Der reduzierte Transport von Ozon, das in der polaren oberen Stratosphäre produziert wird, wird etwa zu gleichen Anteilen durch den ODS- und GHG+SST-Effekt verursacht und ist teilweise mit der verringerten Ozonproduktion durch Photolyse zwischen 10 und 1 hPa zu begründen (Abb. 10.14).

Der verstärkte Import aus den mittleren Breiten der oberen Stratosphäre von Januar bis März wird hauptsächlich durch den Einfluss der SSTs hervorgerufen und kann mit einer Verstärkung der Sommerzirkulation in der Südhemisphäre zusammenhängen, wie in Oberländer et al. (2013) gezeigt wird.

Die Änderungen im Ozontransport, die für die Vergangenheit gefunden wurden, zeigen

zwischen Mai und Dezember genau die entgegengesetzte Entwicklung zur Änderung zwischen 2000 und 2095, was den dominierenden Einfluss der ODSs belegt. Im Spätsommer und Herbst wird jedoch auch für die Zukunft eine Zunahme des Nettoimports berechnet, die in beiden Perioden durch einen stärkeren Import von Ozon aus den mittleren Breiten der mittleren und der oberen Stratosphäre mitverursacht wird. Durch die Zuordnung zum SST-Effekt in der Zukunft kann angenommen werden, dass auch in der Vergangenheit die Änderungen durch sich ändernde SSTs beeinflusst sind.



**Abbildung 10.40:** Mittlerer Zeitpunkt der Umstellung des Zonalwindes in den Zeitscheibensimulationen für die Südhemisphäre entsprechend Abb. 7.7. Gezeigt ist der Tag im Jahr, an dem der Zonalwind in  $65^{\circ}\text{S}$  und  $50\text{ hPa}$  einen Schwellwert unter- bzw. - überschreitet. Dieser beträgt  $10\text{ ms}^{-1}$ . Der Tag wird nur dann als Umstellungszeitpunkt gewertet, wenn in den nachfolgenden 15 Tagen der Schwellwert nicht mehr über- bzw. unterschritten wird. Die Balken geben die Standardabweichung an und entsprechen jeweils  $\pm 1\sigma$ . Tage im Jahr ab 365 stehen für Januar des nachfolgenden Jahres.

Auf dem 95 %-Konfidenzniveau signifikant sind die Änderungen zur REF2000 Simulation für die Umstellung zum Winter in der REF1865, REF1960, REF2095, GHG2095 und SST2095 Simulation und für die Umstellung zum Sommer in der REF1865, ODS1960 und REF1960 Simulation.

Wie bereits angedeutet, kann im Frühjahr und Herbst für Änderungen im Ozontransport auch eine veränderte Lebenszeit des Polarwirbels eine Rolle spielen. Für die Vergangenheit wurde eine signifikant spätere Umstellung zur Sommerzirkulation in der Südpolarregion durch die Entstehung des Ozonlochs simuliert. Für die REF2095 Simulation, in der im Mittel kein Ozonloch mehr auftritt (Abb. 8.6 und 10.2), könnte vermutet werden, dass die Umstellung im Vergleich zur REF2000 Simulation daher signifikant früher stattfindet. In Abbildung 10.40 ist für alle Zeitscheibensimulationen der Tag der Zirkulationsumstellung zum Sommer und zum Winter dargestellt. Dabei ist ein Muster zu erkennen: Signifikante Änderungen in der Vergangenheit treten nur in der Umstellung zur Sommerzirkulation auf und Änderungen in der Zukunft hauptsächlich in der Umstellung zur Winterzirkulation. In der REF2095 Simulation herrschen also signifikant früher Westwinde vor und begünstigen so das Ausbreiten von planetaren

Wellen in die Stratosphäre. Dies kann auch den stärkeren Import im Winter bedingen. In der REF2095 Simulation ist jedoch trotz Rückgang der ODSs keine signifikante Änderung in der Umstellung zur Sommerzirkulation gegenüber der REF2000 Simulation gegeben. Dies liegt vermutlich an der Überlagerung des Ozon-Temperatureffektes mit dem Temperatureffekt der Treibhausgase. Die sehr starke Änderung im Ozontransport im südhemisphärischen Frühjahr wird folglich nicht von der Lebensdauer des Wirbels beeinflusst.

Auch hier ist zu beachten, dass die Ergebnisse vom gewählten Schwellwert abhängig sind. Zusätzlich zu dem Schwellwert von  $10 \text{ ms}^{-1}$  wurde testweise die Berechnung für einen Schwellwert von  $15 \text{ ms}^{-1}$  durchgeführt. Dabei waren die Signifikanzen der Änderungen zur REF2000 Simulation in 3 von 14 Fällen vom veränderten Schwellwert beeinflusst, allerdings in beide Richtungen. Die Ergebnisse unterscheiden sich qualitativ ebenfalls nicht, wenn die Zirkulationsumstellung für das 10 hPa-Niveau und einen Schwellwert von  $0 \text{ ms}^{-1}$  berechnet wird.

Die Änderungen, die durch den Ozontransport in der Südpolarregion entstehen, sind größtenteils nicht dynamisch, sondern chemisch bedingt. Nur im Sommer wird durch die erhöhten SSTs ein signifikant stärkerer Import aus den mittleren Breiten hervorgerufen. Im Jahresmittel überwiegt der negative Effekt durch die ODSs.

Ein Bereich mit einer reduzierten mittleren Ozonadvektion in der südpolaren unteren Stratosphäre wird auch in Li et al. (2009) identifiziert. Hier wurde durch die Aufspaltung der Einflüsse von ODSs, GHGs und SSTs zudem gezeigt, dass der verringerte Transport von Ozon in diese Region vor allem auf chemischen Prozessen beruht.

#### **Arktis:**

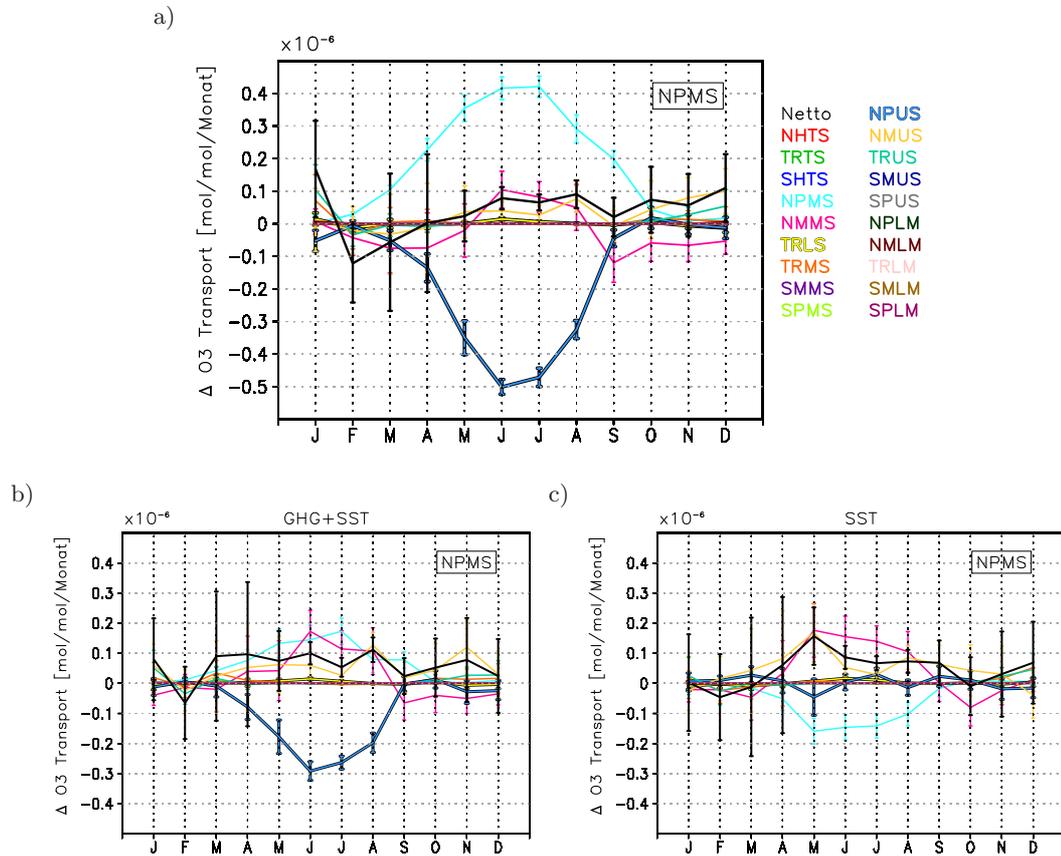
In der arktischen mittleren Stratosphäre, die durch einen ganzjährigen Nettoimport gekennzeichnet ist, trägt der Ozontransport zu einer positiven Ozonänderung im Jahresmittel bei (Abb. 10.10a). Diese zur Antarktis entgegengesetzte Entwicklung wird anhand von Abbildung 10.41 näher untersucht.

Außer in den Monaten Februar und März nimmt der Ozontransport in die Region hinein zu. Signifikante Änderungen werden im Winter und Sommer gefunden. Die stärksten Änderungen treten dabei im Dezember und Januar auf. Wie bereits für die Südhemisphäre festgestellt wurde, nimmt auch hier der Export des lokal produzierten Ozons im ganzen Jahr ab, mit maximalen Änderungen im Sommer. Ebenfalls im Sommer ist, bedingt durch die reduzierte Ozonproduktion, die Abnahme des Imports aus der oberen polaren Stratosphäre am größten.

Der Unterschied zur Südpolarregion liegt in der Zunahme des Ozonimports aus den mittleren Breiten (NMUS) und den Tropen (TRUS) der oberen Stratosphäre besonders im Winter. Im Januar wird zudem ein erhöhter Transport aus der tropischen mittleren Stratosphäre simuliert. Dass im Frühjahr weniger Ozon in die Nordpolarregion gelangt, ist v.a. auf den reduzierten Import aus den mittleren Breiten zurückzuführen. Auch im Herbst ist hier ein geringerer Ozoneintrag zu verzeichnen.

Insgesamt sind diese Ergebnisse konsistent mit einer verstärkten BDC, so dass vor allem im Nordwinter mehr Ozon von den Tropen und mittleren Breiten in die polare Region transportiert wird. Während die Abnahme im März und April auf den ODS-Effekt zurückzuführen ist, wird die Verstärkung im restlichen Jahr durch die Treibhausgase verursacht. Der verstärkte Import aus den mittleren Breiten der mittleren und oberen Stratosphäre wird durch die SSTs verursacht; das SST-Signal im lokal produzierten Ozon ist jedoch umgekehrt: Hier wird, wie in den mittleren Breiten, im Sommer mehr

Ozon exportiert. Im Frühwinter kann die Zunahme im Import von tropischem Ozon durch den SST-Effekt erklärt werden.



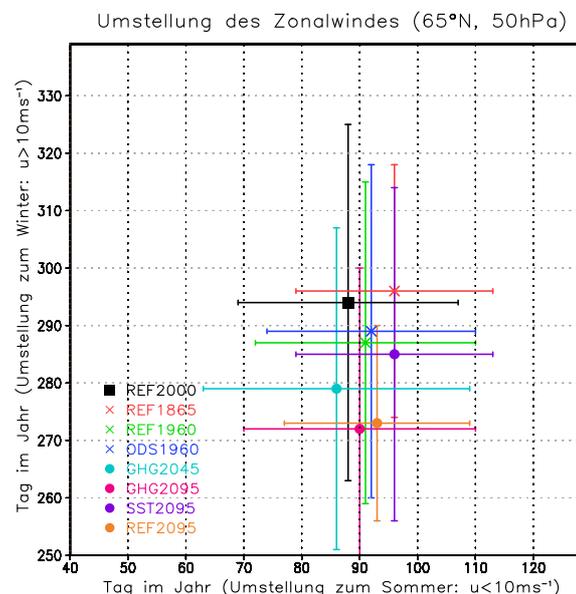
**Abbildung 10.41:** Wie Abb. 10.36a-10.36c für die die nordpolare mittlere Stratosphäre (NPMS).

Der reduzierte Import aus den mittleren Breiten im Frühjahr könnte mit einer veränderten Lebensdauer des Polarwirbels einhergehen. Daher wird auch für die Nordhemisphäre der Umstellungszeitpunkt der Zirkulation in 50 hPa untersucht (Abb. 10.42). Es wird jedoch deutlich, dass durch diese Methode keine signifikante Veränderung im Zeitpunkt der Umstellung auf die Sommerzirkulation zwischen der REF2000 und der REF2095 Simulation identifiziert werden kann. Wie auf der Südhemisphäre findet hingegen die Umstellung zur Winterzirkulation in der REF2095 Simulation (und GHGSST2095 Simulation) signifikant früher statt. Dies wird durch den direkten Treibhausgaseffekt verursacht, der indirekte Effekt führt zu keiner signifikanten Veränderung.

Eine nicht-lineare Verstärkung des SST-Effekts könnte entstehen, wenn zugleich auch die Treibhausgaskonzentrationen in der Atmosphäre zunehmen: Durch die niedrigeren Temperaturen erfolgt die Umstellung auf die Winterzirkulation in der GHGSST2095 Simulation früher als in der SST2095 Simulation (Abb. 10.42), was eine frühere Wellenausbreitung in die Stratosphäre ermöglicht. Dadurch kann es im Frühwinter zu einer Verstärkung des SST-Effekts kommen. Die Additivität von troposphärischem und stratosphärischen Treibhausgassignal in der Temperatur und im Wind wurde z.B. durch Sigmund et al. (2004) und Fomichev et al. (2007) in idealisierten Modellsimulationen

für den Nordwinter (DJF) bzw. für Januar untersucht. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass im größten Teil der Atmosphäre das gesamte Temperatur- und Windsignal additiv ist, nur in einzelnen Bereichen wurden Nicht-Linearitäten gefunden. Für den Frühwinter wurde diese Analyse jedoch nicht durchgeführt, sodass dies nicht im Widerspruch zu der oben aufgestellten Hypothese steht.

Gemittelt über die entsprechende Region kann auch in den Ergebnissen von Li et al. (2009) eine Zunahme in der Ozonadvektion für die nordpolare mittlere Stratosphäre gefunden werden. Durch die O3ORIG-Diagnostik ist es möglich, in der Zukunft einen verstärkten Beitrag des Ozonimports aus den Tropen im Frühwinter zu identifizieren. Diese Entwicklung unterscheidet sich von den Ergebnissen für die Vergangenheit in der Hinsicht, als dass die ODS-Änderung der GHG+SST-Änderung nicht mehr entgegenwirkt und somit ein signifikantes Signal im Ozontransport im Winter identifiziert werden kann.

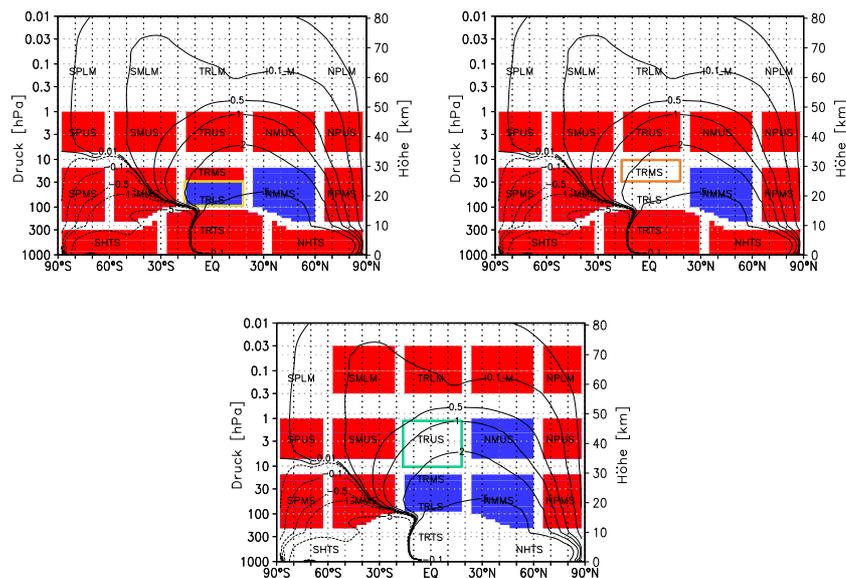


**Abbildung 10.42:** Wie Abb. 10.40, für die Nordhemisphäre ( $65^\circ\text{N}$ ). Auf dem 95%-Konfidenzniveau signifikant sind die Änderungen zur REF2000 Simulation für die Umstellung zum Sommer in der REF1865 Simulation und für die Umstellung zum Winter in der GHG2045, GHG2095 und REF2095 Simulation.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich der Ozontransport in der Zukunft verändern wird. Dabei werden die dynamisch verursachten Veränderungen stark von der Ozonchemie überlagert, sodass eine Analyse der unterschiedlichen Transportwege erschwert wird. Dennoch kann das Signal einer verstärkten BDC mithilfe der O3ORIG-Diagnostik herausgearbeitet werden, wenn nur die Änderungen im Transport von tropischem Ozon analysiert werden, die durch die SSTs verursacht werden. Dabei liegt der Fokus auf dem Winter, da der Massentransport durch die BDC in dieser Jahreszeit am größten ist (siehe Abb. 7.30).

Ozon, das in der unteren tropischen Stratosphäre gebildet wird, wird hauptsächlich über den unteren Ast der BDC transportiert. Beispielhaft für den nordhemisphärischen Winter sind in Abbildung 10.43a die Änderungen im Ozontransport für Dezember ge-

zeigt. Die erhöhten SSTs verursachen einen stärkeren Ozontransport aus der Produktionsregion hinaus (=negative Änderung). Während dies in der mittleren tropischen Stratosphäre und in der Südhemisphäre unterhalb von 10 hPa zu einem verstärkten Import dieser Ozonmoleküle führt, wird in den mittleren Breiten der Nordhemisphäre ein reduzierter Eintrag aus der TRLS Region simuliert. In der Nordpolarregion ist der Beitrag wiederum positiv.



**Abbildung 10.43:** Änderungen im Transport von Ozon, das in der tropischen unteren (links), mittleren (Mitte) und oberen Stratosphäre (rechts) gebildet wurde, durch erhöhte SSTs. Dargestellt sind positive (rot) und negative (blau) Änderungen für Januar in den 19 definierten Regionen. Die Konturen stellen die Massenstromfunktion in  $10^9 \text{ kg s}^{-1}$  für Januar aus der REF2000 Simulation dar.

Die Ozonmoleküle, die in der mittleren tropischen Stratosphäre (TRMS) gebildet werden (10.43b), können auch in die obere Stratosphäre transportiert werden und gelangen über den oberen Ast der BDC in die hohen Breiten. Die verstärkte Zirkulation als Folge der SST-Änderung bewirkt in allen stratosphärischen Regionen eine Ozonzunahme durch den Transport dieser Moleküle, außer in den nördlichen mittleren Breiten.

Der Transport von Ozon, das zwischen 10 und 1 hPa in den Tropen produziert wurde, nimmt in die Sommerhemisphäre hinein zu und auch der Transport in die untere Mesosphäre wird stärker (Abb. 10.43c). Im Gegensatz dazu gelangt weniger von diesen Ozonmolekülen in die mittleren Breiten der Nordhemisphäre. Die negativen Änderungen des Ozontransports in den nördlichen mittleren Breiten treten folglich in allen Höhenbereichen auf. Eine Abnahme bedeutet jedoch nicht zwingend, dass weniger Ozon aus den Tropen in diese Region gelangt. Wird gleichzeitig der Export von tropischem Ozon aus der Region hinaus stärker, so kann netto eine negative Änderung entstehen. Dies bedeutet, dass durch eine verstärkte mittlere Residualzirkulation die mittleren Breiten einen geringeren Eintrag von tropischem Ozon im Dezember erfahren. Der Transport in die polaren Breiten nimmt hingegen zu. Des Weiteren kann nun geschlussfolgert werden, dass sowohl der Ozontransport entlang des unteren Astes als auch entlang des oberen Astes von Veränderungen in den SSTs beeinflusst wird.

## 10.5 Zusammenfassung

Die prognostizierten Änderungen im Ozon zwischen der Gegenwart und dem Ende des 21. Jahrhunderts wurden mithilfe von Zeitscheibenexperimenten untersucht und die Anteile der Änderungen im Transport, in der Produktion und dem Abbau von Ozon an der Gesamtänderung für verschiedene Höhen- und Breitenbereiche betrachtet. Zudem wurden die beteiligten Prozesse analysiert, die zu den gefundenen Änderungen führen. Auf diese Weise kann gezeigt werden, inwiefern Wechselwirkungen zwischen Ozon und dem Klima am Ende des 21. Jahrhunderts auftreten, wenn von einem Rückgang der ODSs auf vor 1980er Werte ausgegangen wird. Wie für die Vergangenheit diskutiert wurde, stellt auch hier die Separierung der Einflüsse von Treibhausgasen und ODSs auf den Abbau in den einzelnen katalytischen Zyklen einen Informationsgewinn gegenüber früheren Studien dar. Neue Ergebnisse werden außerdem durch die Trennung der dynamischen und der strahlungsbedingten Änderungen des Treibhausgaseffekts gewonnen.

Anders als in der Vergangenheitsperiode ist die Auswirkung von Ozonänderungen auf das Klima entgegengesetzt zu den treibhausgasbedingten Temperaturänderungen. Die Abkühlung als Folge der GHG-Zunahme wird besonders in der oberen Stratosphäre und der unteren südpolaren Stratosphäre als Folge der erhöhten Heizraten durch die Ozonzunahme reduziert.

In der Zukunft gewinnt der Einfluss des Klimas auf Ozon an Bedeutung. Es wurde gezeigt, dass die Ozonentwicklung durch treibhausgasinduzierte Änderungen in verschiedenen Prozessen beeinflusst ist.

Wie in der Vergangenheitsperiode führt die Abkühlung der Stratosphäre zu einer Abbremsung des Ozonabbaus im Chapman-Zyklus, da eine negative Temperaturabhängigkeit des Ratenkoeffizienten gegeben ist. In der oberen Stratosphäre nimmt Ozon dadurch zu. Die Erwärmung durch die ODS bedingte Ozonzunahme reduziert den Effekt der Treibhausgase leicht.

Die treibhausgasbedingte Temperaturabnahme hat außerdem zur Folge, dass sich die Partitionierung von  $O_x$  zugunsten von  $O_3$  verschiebt, da der Ratenkoeffizient von  $O_2+O+M \rightarrow O_3+M$  zunimmt. Durch die Ozonzunahme in der oberen Stratosphäre aufgrund der ODS-Abnahme wird die Photolyse von  $O_3$  reduziert, was ebenfalls in einer Verschiebung zugunsten von  $O_3$  resultiert. Insgesamt wird die positive Ozonänderung durch die Abkühlung somit verstärkt. Ein verstärkter Abbau im Chapman-Zyklus durch die ODS-Abnahme entsteht zum einen aus der Erwärmung und zum Anderen aus der absoluten Zunahme von  $O_x$ .

Obwohl die Emissionen von  $N_2O$  zunehmen, wird in der oberen Stratosphäre eine Ozonzunahme durch ein verringertes Abbaupotential simuliert. Dazu trägt eine reduzierte Freisetzung von  $NO_x$  aus Lachgas und die Verschiebung der  $O_x$ -Partitionierung bei, da weniger O für den ratenlimitierend Schritt verfügbar ist.

Die Abnahme der ODSs führt in der oberen Stratosphäre ebenfalls zu einem reduzierten Ozonabbau im  $NO_x$ -Zyklus. Trotz eines erhöhten Anteils von Radikalen in  $NO_y$  wird durch die Abnahme von Chlor das Verhältnis von  $NO$  zu  $NO_2$  vergrößert und so die Effektivität des  $NO_x$ -Zyklus abgeschwächt.

In der unteren Stratosphäre steht der reduzierte Abbau im  $NO_x$ -Zyklus in direktem Zusammenhang mit der Abnahme im  $NO_x$ -Mischungsverhältnis, das vor allem durch die SST-Änderung verursacht wird. Im Gegensatz dazu wird der Abbau durch  $NO_x$  als Folge der ODS-Abnahme verstärkt, konsistent mit einer ODS bedingten Zunahme von

$\text{NO}_x$  in diesem Bereich. Insgesamt nimmt das Abbaupotential im  $\text{NO}_x$ -Zyklus trotz erhöhter  $\text{N}_2\text{O}$ -Emission in der Zukunft jedoch ab.

Die Veränderungen im  $\text{ClO}_x$ - und  $\text{BrO}_x$ -Zyklus werden hauptsächlich durch die Abnahme der ODSs hervorgerufen. Dennoch konnten Auswirkungen des Klimawandels auf den Abbau durch  $\text{ClO}_x$  festgestellt werden. In der tropischen mittleren Stratosphäre und der polaren oberen Stratosphäre führt die Treibhausgaszunahme zu einer Abschwächung des  $\text{ClO}_x$ -Zyklus. Eine Ursache für diesen Einfluss stellt verstärkte Bindung in  $\text{HCl}$  und die temperaturbedingte Abnahme von atomarem Sauerstoff dar, der in der oberen Stratosphäre im ratenlimitierenden Schritt des  $\text{ClO}_x$ -Zyklus involviert ist.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass durch eine verstärkte residuale Vertikalbewegung in den Tropen eine reduzierte Freisetzung der Chlor- und Bromatome in der unteren Stratosphäre verursacht wird. Dadurch nimmt die äquivalente Chlormenge (ESC) in der Stratosphäre schneller ab, als durch den Rückgang der Emissionen von halogenierten Kohlenstoffen erwartet wird. Als Konsequenz tritt die Erholung von Ozon früher ein.

Zudem wird auch der Effekt auf polares Ozon von einer verstärkten PSC-Bildung durch die treibhausgasbedingte Abkühlung verhindert. Im frühen Winter findet zwar eine erhöhte Chloraktivierung statt, aber durch weniger verfügbares anorganisches Chlor wird dennoch im Frühling kein verstärkter Ozonabbau simuliert. Basierend auf den hier verwendeten Zeitscheibensimulationen mit EMAC würde allein durch die Zunahme der Treibhausgase in der Atmosphäre und ohne Reduzierung der ODS-Emissionen die Fläche des antarktischen Ozonlochs am Ende des 21. Jahrhunderts um ca. 45 % verringert sein. Dies bedeutet, dass der Klimawandel einen starken Einfluss auf die Lebenszeit und damit auf den Rückgang der Chlorverbindungen in der Stratosphäre hat.

Die Zunahme des Abbaus durch  $\text{HO}_x$  in der unteren und oberen Stratosphäre wird in der Zukunft durch die Zunahme der Treibhausgase bestimmt. In der unteren Stratosphäre ist dabei der indirekte Effekt der Troposphärenenerwärmung (SST) und in der oberen Stratosphäre der direkte Effekt der Methanoxidation entscheidend. In der polaren unteren Stratosphäre reduziert die ODS-Abnahme die Effektivität des  $\text{HO}_x$ -Zyklus und schwächt somit die Ozonabnahme durch die Treibhausgase ab.

Durch die Zunahme von Ozon in der oberen Stratosphäre entsteht in der Zukunft ein entgegengesetzter Effekt zum Selbstheilungseffekt: Die kurzweilige Solarstrahlung wird in der oberen Stratosphäre stärker absorbiert, so dass in den darunter liegenden Schichten die Photolyse von  $\text{O}_2$  und damit die Ozonproduktion zurückgeht. In der unteren Stratosphäre nimmt die Ozonproduktion durch die Methanoxidation zu.

Während in den Extratropen und der oberen Stratosphäre eine Zunahme von Ozon zwischen 2000 und 2095 prognostiziert wird, ist in der unteren tropischen Stratosphäre am Ende des 21. Jahrhunderts weniger Ozon vorhanden. Es konnten frühere Studien mit anderen Modellen bestätigt werden, dass vor allem der Transport, insbesondere der verstärkte Export, für die Abnahme heranzuführen ist. Im Gegensatz zur Periode zwischen 1960 und 2000 werden die Änderungen im Ozontransport in der Zukunft hauptsächlich auf den Treibhausgaseffekt zurückgeführt.

Dennoch hat auch die modifizierte Chemie einen Einfluss auf die Änderung im Ozon: Je weniger Ozon lokal in der unteren Stratosphäre produziert wird, umso weniger Ozon kann aus dieser Region in die Extratropen transportiert werden. Zudem nimmt das Ab-

baupotential des  $\text{HO}_x$ -Zyklus zu, wodurch mehr Ozon abgebaut wird und zusätzlich die Ozonmenge in den Luftmassen reduziert wird. Dies bedeutet, dass die relative Ozonabnahme in der unteren Stratosphäre zwar kaum von der veränderten Chemie bestimmt ist, aber die Ozonmenge, die in die mittleren Breiten gelangt, durch die Chemie in der unteren tropischen Stratosphäre beeinflusst wird.

Es wurde gezeigt, dass der Ozontransport im Jahresmittel in der Nordpolarregion der mittleren Stratosphäre zu einer Ozonzunahme führt, was durch den GHG+SST-Effekt verursacht wird. In der Südpolarregion wird hingegen im Jahresmittel eine Ozonabnahme gefunden, die jedoch im Zusammenhang mit der ODS-Abnahme steht. Für den jeweiligen Winter wird jedoch in beiden Regionen ein verstärkter Import festgestellt. Verfolgt man die Ozonmoleküle, die in der tropischen Stratosphäre produziert wurden, dann wird deutlich, dass der Import von tropischem Ozon in der Zukunft in den polaren Breiten zunehmen wird, was auf eine Verstärkung der BDC hinweist.

## Kapitel 11

# Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden die Wechselwirkungen zwischen dem Klima und Ozon in der rezenten Vergangenheit und der Zukunft in Simulationen mit dem Klima-Chemie-Modell EMAC untersucht. Dafür wurde ein umfangreicher Satz an idealisierten Zeitscheibensimulationen angefertigt, die es ermöglichen, die Einflüsse von Änderungen in den Konzentrationen von Treibhausgasen (GHGs) und Ozon zerstörenden Substanzen (ODSs) in der Vergangenheit (1960-2000) und der Zukunft (2000-2095) zu trennen. Für die Zukunftperiode kann zudem die Separierung des Treibhausgas-effektes in einen direkten Effekt durch Änderungen im Strahlungshaushalt und der chemischen Zusammensetzung und einen indirekten Effekt durch die Zunahme der Meeresoberflächentemperaturen (SSTs) vorgenommen werden.

Die zeitliche Entwicklung zwischen 1960 und 2100 wird anhand von zwei transienten Simulationen untersucht, welche einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung des Klimawandels integriert wurden. Durch die zusätzliche Verwendung der transienten Simulationen werden die Analysen optimal ergänzt und eine Einordnung der Zeitscheibensimulationen in den zeitlichen Verlauf gegeben. Für die Untersuchung, welchen Einfluss die Berücksichtigung von VSLs auf die simulierte Ozonentwicklung in der Vergangenheit hat, wurde eine transiente Simulation von 1960 bis 2005 durchgeführt.

Neben den Auswirkungen des Klimawandels auf die Ozonchemie können durch die Implementierung der O3ORIG-Diagnostik in EMAC auch die Auswirkungen auf den Ozontransport detailliert untersucht werden und somit eine umfassende Analyse der Einflüsse des Klimawandels auf Ozon und umgekehrt angestellt werden. Zusammenfassend sollen im Folgenden die in der Einleitung gestellten Fragen beantwortet werden.

*Welchen Effekt hat die treibhausgasbedingte Abkühlung auf die Ozonchemie? Wie verändern sich die einzelnen katalytischen Zyklen?*

Die Vergangenheitsperiode zwischen 1960 und 2000 ist durch eine Zunahme von Treibhausgas- und ODS-Konzentrationen in der Atmosphäre gekennzeichnet. Es wird gezeigt, dass die strahlungsbedingte Abkühlung durch die GHGs von bis zu 3 K oberhalb der Stratopause vom Temperatureffekt der ODSs in allen Breitenbereichen verstärkt wird. Dadurch treten die größten Temperaturänderungen in der oberen Stratosphäre auf (-4,5 K im globalen Mittel in 1 hPa). Außerhalb der polaren Breiten ist der GHG+SST-Effekt in allen Höhenbereichen oberhalb von 70 hPa dominierend; in den polaren Breiten ist in der unteren Stratosphäre der ODS-Effekt entscheidend.

Die stärkste Temperaturabhängigkeit weist der Ratenkoeffizient der  $O+O_3$  Reaktion im Chapman-Zyklus auf. Anhand der Zeitscheibenexperimente wird festgestellt, dass durch die treibhausgasbedingte Abkühlung die Reaktionsrate abnimmt, sodass der Ozonabbau reduziert wird. Zudem wird die Rate der termolekularen Reaktion  $O+O_2+M$  durch die Abkühlung beschleunigt und das Verhältnis von atomarem Sauerstoff zu Ozon innerhalb der  $O_x$ -Familie reduziert. Zusammen wird für diese Effekte eine Ozonzunahme von 2 bis 2,5 % in der oberen Stratosphäre gefunden.

Für das 21. Jahrhundert wird ein weiterer Anstieg der Treibhausgasemissionen prognostiziert, die ODS-Konzentrationen in der Stratosphäre werden als Folge des Montrealer Protokolls hingegen zurückgehen. Die strahlungsbedingte Abkühlung der Stratosphäre durch die GHGs von bis zu -8,8 K im globalen Mittel, die in den Simulationen mit EMAC zwischen 2000 und 2095 prognostiziert wird, wird folglich durch eine Erwärmung aufgrund der ODS bedingten Ozonzunahme reduziert. Außer in der südpolaren unteren Stratosphäre dominiert jedoch der Treibhausgaseneffekt.

Zudem wird gezeigt, dass die treibhausgasbedingte Änderung im Chapman-Abbau nicht unabhängig von der Halogenbelastung der Stratosphäre ist. Eine Treibhausgaszunahme auf einem hohen Chlorniveau resultiert dabei in einer geringeren relativen Ozonänderung pro Temperaturänderung als auf einem niedrigen Chlorniveau. Dies bedeutet, dass im Laufe des 21. Jahrhunderts, wenn durch den Erfolg des Montrealer Protokolls die stratosphärische Halogenbelastung zurückgeht, der temperaturbedingte Einfluss der Treibhausgase auf die Ozonänderung zunimmt.

In der Zukunft führt die Abkühlung und die damit einhergehende Abnahme des  $O/O_3$  Verhältnisses in der oberen Stratosphäre zu einer Abnahme im  $HO_x$ -Abbaupotential trotz Zunahme der  $HO_x$ -Mischungsverhältnisse. Da in der Vergangenheitsperiode ein erhöhtes  $HO_x$ -Abbaupotential gefunden wird, muss der abschwächende Effekt der Temperaturabnahme von einem anderen Prozess überlagert werden.

Zwischen 1960 und 2000 wird durch die GHG-Zunahme trotz erhöhter  $NO_x$ -Mischungsverhältnisse eine leichte Ozonzunahme aufgrund von Änderungen im  $NO_x$ -Zyklus gefunden. Diese können zum einen mit der treibhausgasbedingten Abnahme von atomarem Sauerstoff und zum anderen durch eine temperaturbedingte Verschiebung des  $NO/NO_2$  Verhältnisses einhergehen. In der Zukunft wird eine starke Ozonzunahme durch die GHG bedingte Modifikation des  $NO_x$ -Zyklus simuliert. Als Ursachen werden in dieser Studie die Zunahme des  $O/O_3$  und des  $NO/NO_2$  Verhältnisses durch die Abkühlung sowie eine reduzierte Freisetzung aus Lachgas gefunden.

Die treibhausgasbedingte Temperaturabnahme in der polaren unteren Stratosphäre hat eine Zunahme der potentiellen PSC-Fläche in der Vergangenheit und der Zukunft zur Folge, jedoch entsteht dadurch kein verstärkter Ozonabbau.

*Welchen Effekt hat die Zunahme von Methan und Lachgas, die stratosphärische Quellgase für reaktives Stickoxid und Wasserstoffoxid sind, auf Ozon?*

Der Effekt einer Methanzunahme wurde nicht separat untersucht, sondern in Kombination mit der Zunahme von  $CO_2$  und  $N_2O$ . Es kann gezeigt werden, dass in der Vergangenheitsperiode der Anstieg der Treibhausgase nach dem A1B-Szenario zu einer Zunahme von  $HO_x$  in der gesamten Stratosphäre führt. In der Zukunft wird in den Extratropen ein Anstieg simuliert, in der tropischen mittleren Stratosphäre nimmt  $HO_x$  hingegen ab. Zwischen 1960 und 2000 ist die Ozonänderung durch ein erhöhtes

Abbaupotential im  $\text{HO}_x$ -Zyklus in der gesamten Stratosphäre, vor allem aber in der unteren und oberen Stratosphäre sowie der unteren Mesosphäre, negativ. In der Zukunft wird in der unteren Stratosphäre und unteren Mesosphäre ein erhöhtes Abbaupotential durch die  $\text{HO}_x$ -Zunahme gefunden. In der mittleren und oberen Stratosphäre ist die Zunahme des Abbaupotentials durch die  $\text{HO}_x$ -Zunahme zweitrangig, dominiert wird die Änderung vom abschwächenden Effekt der Temperaturabnahme.

Die verstärkte Emission von Treibhausgasen führt zwischen 1960 und 2000 zu einer Zunahme von  $\text{NO}_x$  in der gesamten tropischen und nordpolaren Stratosphäre, jedoch zu einer Abnahme in der unteren Mesosphäre und der oberen südpolaren Stratosphäre. Die Änderungen von  $\text{NO}_x$  werden von den temperaturbedingten Änderungen im  $\text{NO}_x$ -Zyklus übertroffen, sodass dennoch ein verringertes  $\text{NO}_x$ -Abbaupotential und eine leichte Ozonzunahme von etwa 1 % resultiert.

Zwischen 2000 und 2095 wird global in der unteren Stratosphäre durch eine reduzierte Freisetzung und in der unteren Mesosphäre durch die Abkühlung eine Abnahme von  $\text{NO}_x$  simuliert. In den Tropen und der Nordpolarregion tritt in der mittleren Stratosphäre eine Zunahme von  $\text{NO}_x$  auf. Die Änderung im Abbaupotential, die durch die  $\text{NO}_x$ -Zunahme entsteht, wird auch hier vom Temperatureffekt übertroffen. In der gesamten Stratosphäre resultiert somit in der Zukunft eine starke relative Ozonzunahme durch den  $\text{NO}_x$ -Zyklus, mit bis zu 13 % in der tropischen mittleren Stratosphäre.

*Welchen Effekt hat die Veränderung der Halogenbelastung auf die einzelnen katalytischen Zyklen?*

Die Abkühlung zwischen 1960 und 2000, die durch die Ozonzerstörung mit der ODS-Zunahme einhergeht, führt zu einer Änderung im Chapman-Abbau. Zusätzlich zur temperaturbedingten Abbremsung wird  $\text{O}_x$  und damit atomarer Sauerstoff stark abgebaut, sodass (trotz verstärkter Photolyse) weniger atomarer Sauerstoff für die Abbaureaktion verfügbar ist. Dadurch ergibt sich eine Ozonzunahme von fast 4 % in 2 hPa, die den treibhausgasbedingten Effekt übertrifft.

In der Zukunft nimmt Ozon aufgrund der ODS-Abnahme zu, wodurch eine Erwärmung und eine Beschleunigung des Chapman-Abbaus resultiert. Zudem nimmt  $\text{O}_x$  und auch atomarer Sauerstoff (trotz reduzierter Photolyse) zu, sodass insgesamt ein verstärkter Abbau und eine Ozonabnahme von bis zu 3 % verursacht wird.

Die Zunahme der ODSs in der Vergangenheit führt zu einem entgegengesetzten und deutlich stärkeren Effekt auf den  $\text{NO}_x$ -Zyklus als dies für die Treibhausgasänderung der Fall ist. Obwohl das  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis durch eine verstärkte Bindung in Reservoirgasen abnimmt, nimmt das  $\text{NO}_x$ -Abbaupotential vor allem in der oberen Stratosphäre zu. Hier ist eine Veränderung der  $\text{NO}_x$ -Partitionierung zugunsten von  $\text{NO}_2$  durch die Reaktion  $\text{ClO} + \text{NO}$  entscheidend. Zudem kann gezeigt werden, dass durch die erhöhte Photolyserate das Verhältnis von atomarem Sauerstoff zu  $\text{O}_3$  innerhalb der  $\text{O}_x$ -Familie zunimmt, sodass der Effekt der gesamten  $\text{O}_x$ -Abnahme reduziert wird. In der polaren unteren Stratosphäre entsteht hingegen eine Reduzierung des Abbaupotentials durch die ODS-Zunahme, da zusammen mit der Abnahme von  $\text{NO}_x$  auch der Anteil von  $\text{NO}$  relativ zu  $\text{NO}_2$  zunimmt. In der Zukunft führt die Abnahme der ODSs zu einer globalen  $\text{NO}_x$ -Zunahme in der Stratosphäre. Auch hier überwiegt in der oberen Stratosphäre der Effekt der Verschiebung zugunsten von  $\text{NO}$  und der Abbremsung der ratenlimitierenden Reaktion im  $\text{NO}_x$ -Zyklus durch die ODS bedingte Erwärmung.

Das Abbaupotential des  $\text{HO}_x$ -Zyklus wird durch die ODS-Zunahme in der unteren Stratosphäre erhöht, da  $\text{HO}_x$  zunimmt. Somit wird die treibhausgasbedingte Ozonabnahme durch den  $\text{HO}_x$ -Zyklus verstärkt. In der oberen Stratosphäre und unteren Mesosphäre ist durch die verstärkte Bildung von HCl das Abbaupotential im  $\text{HO}_x$ -Zyklus reduziert. In der Zukunft kehrt sich der Effekt oberhalb von 50 hPa um. Darunter nimmt im globalen Mittel das Abbaupotential auch bei einer ODS-Abnahme weiterhin zu, da der Temperatureffekt und die Kopplung zwischen  $\text{NO}_x$  und  $\text{HO}_x$  einen positiven Effekt überlagern.

Ohne die Änderungen aufgrund der  $\text{ClO}_x$ - und  $\text{BrO}_x$ -Zyklen wird durch die ODS-Zunahme in der Vergangenheit eine positive Ozonänderung von 5 % in der oberen Stratosphäre und eine negative Ozonänderung in der restlichen Stratosphäre durch einen veränderten Abbau verursacht. In der oberen Stratosphäre ist der negative Ozon- und Temperatureffekt aufgrund der  $\text{ClO}_x$ - und  $\text{BrO}_x$ -Zyklen somit abgeschwächt und in der unteren Stratosphäre verstärkt. In der Zukunft wird die globale Ozonzunahme in der oberen Stratosphäre, die durch einen reduzierten Abbau im  $\text{ClO}_x$ - und  $\text{BrO}_x$ -Zyklus entsteht, durch die Effekte auf den Abbau im  $\text{HO}_x$ - und  $\text{O}_x$ -Zyklus um bis zu 4,5 % reduziert. In der mittleren und unteren Stratosphäre wird im globalen Mittel die Ozonzunahme durch den  $\text{ClO}_x$ - und  $\text{BrO}_x$ -Zyklus von dem ODS-Effekt auf die anderen Zyklen bis zu 3,5 % verstärkt.

Die ODS bedingte Änderung von Ozon in der oberen Stratosphäre bewirkt durch den Selbstheilungsmechanismus eine Änderung der Ozonproduktion in der unteren Stratosphäre. So wird die Ozonabnahme zum Teil durch eine verstärkte Produktion kompensiert.

*Welchen Effekt hat eine modifizierte Dynamik auf die Ozonchemie in der Zukunft?*

Änderungen in der stratosphärischen Ozonchemie können mit einem veränderten Eintrag in die Stratosphäre und/oder mit einer veränderten stratosphärischen Zirkulation einhergehen. Durch die Trennung des indirekten SST-Effekts von dem gesamten Treibhausgaseffekt kann gezeigt werden, dass das Verhältnis von anorganischem Chlor zum Gesamtchlor in der unteren tropischen Stratosphäre durch die erhöhten SSTs reduziert wird. Als Ursache kann eine Verkürzung der Transitzeit bei verstärktem Aufsteigen und eine verringerte Freisetzung aus den Quellgasen identifiziert werden. Dies führt zusammen mit einem möglicherweise verstärkten Massenaustausch zwischen der Stratosphäre und der Troposphäre zu einer Abnahme des anorganischen Chlors in der Stratosphäre, die im globalen Mittel in 50 hPa 14,5 % beträgt. Trotz einer Zunahme der Radikalen relativ zu den Reservoirgasen wird durch die SST-Änderung auch das Mischungsverhältnis von  $\text{ClO}_x$  in der unteren tropischen Stratosphäre um bis zu 20 % im Jahresmittel und global in der oberen Stratosphäre um 2-6 % signifikant reduziert. In den polaren Breiten nimmt  $\text{ClO}_x$  oberhalb von 50 hPa leicht ab. Während in der Nordpolregion durch eine verstärkte Bindung von Chlor in Reservoirgasen das  $\text{ClO}_x$ -Mischungsverhältnis zwischen 30 und 100 hPa stärker abnimmt als in der oberen Stratosphäre, ist in der Südpolarregion unterhalb von 70 hPa im Jahresmittel signifikant mehr  $\text{ClO}_x$  vorhanden. Auch  $\text{BrO}_x$  nimmt in der tropischen unteren Stratosphäre durch den Einfluss der SST-Änderung ab, in den polaren Breiten ist hingegen eine leichte Zunahme zu verzeichnen. Durch die Änderungen im Mischungsverhältnis der Chlorradikale nimmt das Abbaupotential von  $\text{ClO}_x$  durch den SST-Effekt in der tropischen oberen Stratosphäre ab, in der südpolaren unteren Stratosphäre beträgt der Anteil an

der Ozonänderung im Jahresmittel sogar bis zu 25 %. Durch den BrO<sub>x</sub>-Zyklus wird eine Ozonzunahme von etwa 7 % gefunden.

Die erhöhten SSTs haben leichte Auswirkungen auf den Abbau im Chapman-Zyklus. In den Tropen wird in der unteren Stratosphäre eine Ozonzunahme im Chapman-Abbau von etwa 1 % simuliert, in den polaren Breiten kann unterhalb von 10 hPa eine leichte Ozonabnahme festgestellt werden. Dies kann sowohl durch die Temperaturänderungen als auch durch die Ozonänderungen verursacht sein, die beide mit einer Beschleunigung der BDC einhergehen und in die gleiche Richtung wirken.

Der Abbau im NO<sub>x</sub>- und HO<sub>x</sub>-Zyklus ist hingegen stärker von SST-Änderungen beeinflusst. Die Abnahme des NO<sub>x</sub>-Abbaupotentials durch die Treibhausgase wird in den Tropen bis 20 hPa hauptsächlich durch den SST-Effekt verursacht. Dabei spielt sowohl die Abkühlung als auch die Ozonabnahme eine Rolle. In den polaren Breiten bewirkt die SST-Änderung zusätzlich einen verstärkenden Einfluss auf den NO<sub>x</sub>-Zyklus in der oberen Stratosphäre und somit eine Ozonabnahme. Dies wird durch die Zunahme des NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisses und des O/O<sub>3</sub> Verhältnisses hervorgerufen. Das Abbaupotential des HO<sub>x</sub>-Zyklus wird durch den SST-Effekt in der gesamten tropischen Stratosphäre erhöht, da HO<sub>x</sub> zunimmt. Der SST-Effekt insgesamt bewirkt in der tropischen mittleren Stratosphäre eine Ozonzunahme von fast 9 % und in den polaren Breiten oberhalb von 20 hPa eine Ozonabnahme von etwa 2,5 %. Der stärkste Effekt der SSTs wird in der südpolaren unteren Stratosphäre mit einer Ozonzunahme von bis zu 30 % gefunden.

*Welchen Effekt hat ein veränderter Ozontransport auf die Ozonverteilung?*

Änderungen im Ozontransport zwischen 1960 und 2000 werden vor allem durch die Zunahme der ODSs verursacht. Im Jahresmittel wird in der tropischen unteren Stratosphäre eine Ozonabnahme durch einen verstärkten Export von lokal produziertem Ozon gefunden. Hierbei können etwa 40 % der Änderungen auf die Zunahme von Treibhausgasen zurückgeführt werden. In der polaren mittleren Stratosphäre wird ein positiver Beitrag zur Ozonänderung durch den Ozontransport gefunden. Die relativen Ozonänderungen durch den Ozontransport sind im Jahresmittel in der Südpolarregion größer als in der Nordpolarregion, was mit der Ausbildung des Ozonlochs zusammenhängt. Im Südfrühling und -sommer nimmt der Import von Ozon aus den mittleren Breiten stark zu. Trotz eines reduzierten Imports im Winter ist somit im Jahresmittel eine Ozonzunahme durch Transport zu verzeichnen.

In der Zukunft ist der negative Beitrag des Transports zur Ozonänderung in den Tropen deutlich größer und die Änderungen werden durch den Treibhausgaseneffekt, insbesondere den SST-Effekt, verursacht. Während in der Nordpolarregion Änderungen im Ozontransport wie in der Vergangenheit zu einer positiven Ozonänderung führen, wird in der Südpolarregion eine Ozonabnahme festgestellt. Anhand der Änderungen im Transport von Ozon, das in den Tropen produziert wurde, kann durch die Separierung des SST-Effekts die Signatur einer zukünftigen verstärkten BDC im Nordwinter gefunden werden: Während in der tropischen unteren Stratosphäre Ozon durch den Transport reduziert wird, nimmt in den polaren Breiten der Import von tropischem Ozon zu. Der Beitrag von Änderungen im Transport an den relativen Ozonänderungen sind in den Extratropen zwischen 2000 und 2095 im Vergleich zum Beitrag der Chemie gering. Wenn jedoch die ODS-Konzentrationen auf einem natürlichen niedrigen Level angekommen sind, werden die Änderungen durch den Transport für die Ozonentwick-

lung an Bedeutung zunehmen.

*Welchen Einfluss hat die Berücksichtigung von VSLs auf die Ozonentwicklung in der Vergangenheit?*

Es wird gezeigt, dass die zusätzlichen Emissionen von VSLs im Mittel zu einer  $Br_y$ -Zunahme von 6 pptv in der Stratosphäre führen und somit die Diskrepanz zwischen modellierten und beobachteten Bromwerten deutlich reduziert wird. Die Totalozonsäule nimmt dadurch im Mittel um 6-10 DU ab. Zudem wird die Reproduktion des antarktischen Ozonverlustes verbessert. Da die VSLs hauptsächlich aus natürlichen Emissionen der marinen Grenzschicht stammen, ist keine politische Regulierung möglich und ihre Bedeutung für die Ozonchemie wird in Zukunft zunehmen. Zudem besteht die Möglichkeit, dass durch erhöhte SSTs oder veränderte Windsysteme der Eintrag von VSLs in die Atmosphäre in der Zukunft verändert wird. Die Berücksichtigung von VSL-Emissionen in zukünftigen Studien mit CCMs ist daher sinnvoll.

*Wann erreicht Ozon Werte von vor 1980? Werden diese Werte bis zum Ende des 21. Jahrhunderts überschritten?*

Die Treibhausgaszunahme führt durch die beschriebenen Prozesse der Ozon-Klima-Wechselwirkungen in den Extratropen zu einer früheren Rückkehr der Ozonsäulen zu Werten von vor 1980, als dies durch die Reglementierung der ODSs zu erwarten ist. Die transiente SCN2d Simulation mit EMAC prognostiziert, dass die stratosphärische Ozonsäule in den südlichen Extratropen das Niveau von 1980 im Jahresmittel zwischen 2025 und 2030 und in den nördlichen Breiten etwa 10 Jahre früher erreicht. Da zu diesem Zeitpunkt die Halogenbelastung noch nicht auf das Niveau von 1980 abgenommen hat und die Treibhausgaskonzentrationen weiter ansteigen werden, bedeutet dies, dass auch die Zunahme der Ozonsäulen andauert und bis zum Ende des 21. Jahrhunderts eine Übererholung stattfinden wird. So kann in den Zeitscheibensimulationen für die Südpolarregion eine Übererholung von 20 DU gegenüber dem Niveau von 1960 festgestellt werden, in der Nordpolarregion entsteht sogar ein Unterschied von 50 DU.

Für die Tropen wird eine entgegengesetzte Entwicklung gefunden. Durch das verstärkte Aufsteigen in der Zukunft nimmt die Ozonsäule in der unteren Stratosphäre stark ab, sodass trotz Rückgang der Halogenbelastung das Niveau von 1980 in der gesamten stratosphärischen Säule bis 2100 nicht erreicht wird. In den Zeitscheibensimulationen tritt für 2095 eine um 10-20 DU geringere Ozonsäule gegenüber den Bedingungen von 1960 auf.

Durch die detaillierte und umfangreiche Untersuchung der Ursachen für die simulierten vergangenen und zukünftigen Ozonänderungen in der Stratosphäre trägt diese Arbeit zu einem verbesserten Verständnis der Prozesse und somit der Wechselwirkungen zwischen Ozon und dem Klima bei. Die hier gefundenen Ergebnisse basieren jedoch auf der Annahme, dass sich die Treibhausgasemissionen entsprechend dem moderaten A1B-Szenario des IPCC (2007) verändern. In diesem Szenario wird davon ausgegangen, dass die Weltbevölkerung Mitte des 21. Jahrhunderts ihr Maximum erreicht und danach wieder abnimmt. Ebenso wird eine schnelle Verbesserung der Technologien und ein annähernd ausgeglichenes Verhältnis der verschiedenen Energieträger angenommen. Es zeichnet sich jedoch ab, dass eine deutlich stärkere Änderung der atmosphärischen Konzentrationen von  $CO_2$ , aber auch von Methan und Lachgas bis zum Ende des 21.

Jahrhunderts eintreten wird als im A1B-Szenario prognostiziert. Wie die Ergebnisse in dieser Arbeit nahelegen, könnte durch entsprechend höhere SSTs eine schnellere Abnahme der Halogenbelastung erfolgen, sodass bis zum Ende des 21. Jahrhunderts auch in den mittleren und hohen Breiten die Werte von 1960 erreicht werden. Durch die beschleunigte Abnahme von Chlor und Brom in der Stratosphäre könnten andere Abbauzyklen früher an Bedeutung gewinnen, die eine stärkere Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen (z.B.  $O_x$ ), wodurch der Einfluss der Treibhausgase auf die Ozonentwicklung erhöht wird. Eine Übererholung der Ozonsäulen könnte so bereits zu einem früheren Zeitpunkt eintreten. Ob bei einer stärkeren Zunahme der Treibhausgase die Ozonänderungen zunehmen oder sich auch die beteiligten Prozesse verändern, ist eine wichtige Frage für zukünftige Studien und von Bedeutung für die Vorhersage der Ozonentwicklung im 21. Jahrhundert.

Die Separierung des Effektes von erhöhten SSTs in den Simulationen ist nur möglich, da die SSTs nicht interaktiv berechnet werden. Obwohl das Vorschreiben des SSTs und SICs somit Vorteile hat, stellt sich dennoch die Frage, ob und wie eine interaktive Respons des Ozeans die Ozonentwicklung beeinflusst und welche Prozesse dadurch verändert werden. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Erwärmung der Ozeane nicht nur Auswirkungen auf die Dynamik, sondern auch auf die stratosphärische Ozonchemie hat. Die Kopplung von EMAC an ein Ozeanmodell wird derzeit durchgeführt, sodass in Zukunft Simulationen mit einem interaktiven Ozean für die Auswertung zur Verfügung stehen werden.

Da die Ozonänderung, die sich durch die Zunahme der Treibhausgase einstellt, nicht unabhängig von der ODS-Änderung ist und die ODS-Abnahme auch von dem Treibhausgasanstieg beeinflusst wird, führt der lineare Ansatz zur Trennung der Anteile von ODS- und GHG+SST-Änderungen zu einer ungenauen Zuordnung. Die Quantifizierung des Anteils an den Ozonänderungen, der durch diese Nicht-Linearitäten entsteht, und die Untersuchung von dessen Entwicklung in der Zukunft, kann durch die Durchführung der Zeitscheibensimulationen GHG1960 (mit den ODS-Randbedingungen für das Jahr 2000 und den GHG+SST-Vorgaben für das Jahr 1960) und ODS2095 (mit den ODS-Randbedingungen für das Jahr 2095 und den GHG+SST-Vorgaben für das Jahr 2000) in zukünftigen Studien vorgenommen werden.

In dieser Arbeit wurde sich auf die Veränderungen von Ozon in der Stratosphäre konzentriert. Welche Auswirkungen die zukünftige Entwicklung für die Lebewesen am Erdboden haben können, war nicht Teil der Untersuchung. Neben der modifizierten Strahlungsintensität und der dadurch erforderlichen Anpassung von Fauna und Flora, wird in Zukunft auch ein verstärkter Eintrag von stratosphärischem Ozon eine Rolle spielen, wodurch die troposphärische Chemie beeinflusst wird. Die Untersuchung des Ozonaustauschs und der Kopplung von Stratosphäre und Troposphäre ist ebenfalls ein wichtiges Thema für zukünftige Studien. Die angefertigten Zeitscheibensimulationen bieten dafür eine hervorragende Datengrundlage, insbesondere durch die Implementierung der O3ORIG-Diagnostik.



# Literaturverzeichnis

- Andrews, D., J. Holton, und C. Leovy. Middle atmosphere dynamics. *Academic Press*, 1, 1987.
- Austin, J., und F. Li. On the relationship between the strength of the Brewer-Dobson circulation and the age of stratospheric air. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L17807, 2006. doi: 10.1029/2006GL026867.
- Austin, J., D. Shindell, S. Beagley, C. Brühl, M. Dameris, E. Manzini, T. Nagashima, P. Newman, S. Pawson, G. Pitari, E. Rozanov, C. Schnadt, und T. Sheperd. Uncertainties and assessments of chemistry-climate models of the stratosphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1–27, 2003.
- Austin, J., J. Scinocca, D. Plummer, L. Oman, D. Waugh, H. Akiyoshi, S. Bekki, P. Braesicke, N. Butchart, M. Chipperfield, D. Cugnet, M. Dameris, S. Dhomse, V. Eyring, S. Frith, R. R. Garcia, H. Garny, A. Gettelman, S. C. Hardiman, D. Kinnison, J. F. Lamarque, E. Mancini, M. Marchand, M. Michou, O. Morgenstern, T. Nakamura, S. Pawson, G. Pitari, J. Pyle, E. Rozanov, T. G. Shepherd, K. Shibata, H. Teyssedre, R. J. Wilson, und Y. Yamashita. Decline and recovery of total column ozone using a multimodel time series analysis. *J. Geophys. Res.*, 115, D00M10, 2010a. doi: 10.1029/2010JD013857.
- Austin, J., H. Struthers, J. Scinocca, D. A. Plummer, H. Akiyoshi, A. J. G. Baumgaertner, S. Bekki, G. E. Bodeker, P. Braesicke, C. Bruehl, N. Butchart, M. P. Chipperfield, D. Cugnet, M. Dameris, S. Dhomse, S. Frith, H. Garny, A. Gettelman, S. C. Hardiman, P. Joeckel, D. Kinnison, A. Kubin, J. F. Lamarque, U. Langematz, E. Mancini, M. Marchand, M. Michou, O. Morgenstern, T. Nakamura, J. E. Nielsen, G. Pitari, J. Pyle, E. Rozanov, T. G. Shepherd, K. Shibata, D. Smale, H. Teyssedre, und Y. Yamashita. Chemistry-climate model simulations of spring Antarctic ozone. *J. Geophys. Res.*, 115, D00M11, 2010b. doi: 10.1029/2009JD013577.
- Avallone, L. M., und M. J. Prather. Photochemical evolution of ozone in the lower tropical stratosphere. *J. Geophys. Res.*, 101 (D1), 1457–1461, 1996. doi: 10.1029/95JD03010.
- Ayarzagüena, B., U. Langematz, S. Oberländer, S. Meul, J. Abalichin, und A. Kubin. The role of different forcings in future changes in the timing of Major Stratospheric Warmings. Submitted to *Geophys. Res. Lett.*, 2013.
- Barnett, J. J., J. T. Houghton, und J. A. Pyle. The temperature dependence of the ozone concentration near the stratopause. *Q. J. R. Met. Soc.*, 101 (428), 245–257, 1975. doi: 10.1002/qj.49710142808.

- Bates, D., und M. Nicolet. The photochemistry of atmospheric water vapor. *J. Geophys. Res.*, 55(3), 301–327, 1950. doi: 10.1029/JZ055i003p00301.
- Bodeker, G., B. J. Connor, J. B. Liley, und W. A. Matthews. The global mass of ozone. *Geophys. Res. Lett.*, 28(14), 2819–2822, 2001.
- Bodeker, G., H. Shiona, und H. Eskes. Indicators of antarctic ozone depletion. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2603–2615, 2005.
- Brasseur, G., und S. Solomon. *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*, volume 257. Springer, 2005.
- Brewer, A. W. Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere. *Quart. J. R. Met. Soc.*, 75 (326), 351–363, 1949. doi: 10.1002/qj.49707532603.
- Burrows, J. P., A. Richter, A. Dehn, B. Deters, S. Himmelmann, S. Voigt, und J. Orphal. Atmospheric remote sensing reference data from GOME-2. Temperature-dependent absorption cross sections of O<sub>3</sub> in the 231–794 nm range. *J. Quant. Spectros. Radiative Transf.*, 61, 509–517, 1999.
- Butchart, N., und A. Scaife. Removal of chlorofluorocarbons by increased mass exchange between the stratosphere and the troposphere in a changing climate. *Nature*, 410, 799–802, 2001.
- Butchart, N., A. A. Scaife, M. Bourqui, J. de Grandpré, S. H. E. Hare, J. Kettleborough, U. Langematz, E. Manzini, F. Sassi, K. Shibata, D. Shindell, und M. Sigmund. Simulations of anthropogenic change in the strength of the Brewer-Dobson circulation. *Climate Dynamics*, 27 (7), 727–741, 2006. doi: 10.1007/s00382-006-0162-4.
- Butchart, N., I. Cionni, V. Eyring, T. G. Shepherd, D. W. Waugh, H. Akiyoshi, J. Austin, C. Brühl, M. P. Chipperfield, E. Cordero, M. Dameris, R. Deckert, S. Dhomse, S. M. Frith, R. R. Garcia, A. Gettelman, M. A. Giorgetta, D. E. Kinnison, F. Li, E. Mancini, C. McLandress, S. Pawson, G. Pitari, D. A. Plummer, E. Rozanov, F. Sassi, J. F. Scinocca, K. Shibata, B. Steil, und W. Tian. Chemistry-climate model simulations of 21 st century stratospheric climate and circulation changes. *Journal of Climate*, 2010. doi: 10.1175/2010JCLI3404.1.
- Bönisch, H., A. Engel, T. Birner, P. Hoor, D. W. Tarasick, und E. A. Ray. On the structural changes in the Brewer-Dobson circulation after 2000. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3937–3948, 2011.
- Camp, C. D., und K.-K. Tung. Stratospheric polar warming by ENSO in winter: A statistical study. *Geophys. Res. Lett.*, 34, L04809, 2007. doi: 10.1029/2006GL028521.
- Cariolle, D. The ozone budget in the stratosphere: Results of a one-dimensional photochemical model. *Planet. Space Sci.*, 31 (9), 1033–1052, 1983.
- CCMVal. SPARC report on the evaluation of chemistry-climate models, V. Eyring, T. G. Shepherd, D. W. Waugh (Eds.). *Stratospheric Processes And their Role in Climate (SPARC) Report No. 5, WCRP-132, WMO/TD-No. 1526*, 2010.
- Chapman, S. A Theory of Upper-Atmospheric Ozone. *Memoirs of the Royal Meteorological Society*, 3 (26), 103–125, 1930.

- Charlton, A. J., und L. M. Polvani. A new Look at Sudden Stratospheric Warmings. Part I: Climatology and Modeling Benchmarks. *J. Climate*, 20, 449–469, 2007.
- Charney, J. G., und P. G. Drazin. Propagation of planetary-scale disturbances from the lower into the upper atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 66 (1), 83–109, 1961.
- Cook, P. A., und H. K. Roscoe. Variability and trends in stratospheric NO<sub>2</sub> in Antarctic summer, and implications for stratospheric NO<sub>y</sub>. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9 (11), 3601–3612, 2009. doi: 10.5194/acp-9-3601-2009.
- Crutzen, P. J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 96, 320–325, 1970. doi: 10.1002/qj.49709640815.
- Crutzen, P. J. A review of upper atmospheric photochemistry. *Can. J. Chem.*, 52, 1569–1581, 1973.
- Crutzen, P. J. Estimates of possible future ozone reductions from continued use of fluoro-chloro-methanes (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFC13). *Geophys. Res. Lett.*, 1 (5), 205–208, 1974. doi: 10.1029/GL001i005p00205.
- Crutzen, P. J., und U. Schmailzl. Chemical Budgets of the Stratosphere. *Planet. Space Sci.*, 31 (9), 1009–1032, 1983.
- Crutzen, P. J., I. S. A. Isaksen, und G. C. Reid. Solar Proton Events: Stratospheric Sources of Nitric Oxide. *Science*, 189 (4201), 457–459, 1975. doi: 10.1126/science.189.4201.457.
- Dee, D., S. Uppala, A. Simmons, P. Berrisford, P. Poli, S. Kobayashi, U. Andrae, M. Balsameda, G. Balsamo, P. Bauer, P. Bechtold, A. Beljaars, L. van de Berg, J. Bidlot, N. Bormann, C. Delsol, R. Dragani, M. Fuentes, A. Geer, L. Haimberger, S. Healy, H. Hersbach, E. Holm, L. Isaksen, P. Kallberg, M. Köhler, M. Matricardi, A. McNally, B. Monge-Sanz, J.-J. Morcrette, B.-K. Park, C. Peubey, P. de Rosnay, C. Tavolato, J.-N. Thepaut, und F. Vitart. The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 137, 553–597, 2011. doi: 10.1002/qj.828.
- Dobson, G. M. B. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. *The Royal Society*, 236, 187–193, 1956.
- Dobson, G. M. B., D. N. Harrison, und J. Lawrence. Measurements of the Amount of Ozone in the Earth’s Atmosphere and Its Relation to Other Geophysical Conditions. Part III. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 122, 456–486, 1929. doi: 10.1098/rspa.1929.0034.
- Dorf, M., J. H. Butler, A. Butz, C. Camy-Peyret, M. P. Chipperfield, L. Kritten, S. A. Montzka, B. Simmes, F. Weidner, und K. Pfeilsticker. Long-term observations of stratospheric bromine reveal slow down in growth. *Geophys. Res. Lett.*, 33 (L24803), 2006. doi: 10.1029/2006GL027714.
- Douglass, A. R., R. S. Stolarski, S. E. Strahan, und L. D. Oman. Understanding differences in upper stratospheric ozone response to changes in chlorine and temperature as computed using CCMVal-2 models. *J. Geophys. Res.*, 117 (D16306), 2012. doi: 10.1029/2012JD017483.

- Engel, A., T. Mobius, H. Bonisch, U. Schmidt, R. Heinz, I. Levin, E. Atlas, S. Aoki, T. Nakazawa, S. Sugawara, F. Moore, D. Hurst, J. Elkins, S. Schauffler, A. Andrews, und K. Boering. Age of stratospheric air unchanged within uncertainties over the past 30 years. *Nature Geoscience*, 2 (1), 28–31, 2009. doi: 10.1038/ngeo388.
- Eyring, V., N. Butchart, D. W. Waugh, H. Akiyoshi, J. Austin, S. Bekki, G. E. Bodeker, B. A. Boville, C. Brühl, M. P. Chipperfield, E. Cordero, M. Dameris, M. Deushi, V. E. Fioletov, S. M. Frith, R. R. Garcia, A. Gettelman, M. A. Giorgetta, V. Grewe, L. Jourdain, D. E. Kinnison, E. Mancini, E. Manzini, M. Marchand, D. R. Marsh, T. Nagashima, P. A. Newman, J. E. Nielsen, S. Pawson, G. Pitari, D. A. Plummer, E. Rozanov, M. Schraner, T. G. Shepherd, K. Shibata, R. S. Stolarski, H. Struthers, W. Tian, und M. Yoshiki. Assessment of temperature, trace species, and ozone in chemistry-climate model simulations of the recent past. *J. of Geophys. Res.*, 111 (D22308), 2006. doi: 10.1029/2006JD007327.
- Eyring, V., D. W. Waugh, G. E. Bodeker, E. Cordero, H. Akiyoshi, J. Austin, S. R. Beagley, B. A. Boville, P. Braesicke, C. Bruehl, N. Butchart, M. Chipperfield, M. P. and Dameris, R. Deckert, M. Deushi, S. M. Frith, R. R. Garcia, A. Gettelman, M. A. Giorgetta, D. E. Kinnison, E. Mancini, E. Manzini, D. R. Marsh, S. Matthes, P. A. Nagashima, T. and Newman, J. E. Nielsen, S. Pawson, G. Pitari, D. A. Plummer, E. Rozanov, M. Schraner, J. F. Scinocca, K. Semeniuk, T. G. Shepherd, K. Shibata, B. Steil, W. Stolarski, R. S. and Tian, und M. Yoshiki. Multimodel projections of stratospheric ozone in the 21st century. *J. Geophys. Res.*, 112, D16303, 2007. doi: 10.1029/2006JD008332.
- Eyring, V., M. Chipperfield, M. Giorgetta, D. Kinnison, E. Manzini, K. Matthes, P. Newman, S. Pawson, T. Sheperd, und D. Waugh. Overview of the new CCMVal reference and sensitivity simulations in support of upcoming ozone and climate assessments and the planned SPARC CCMVal. *SPARC Newsletter*, 30, 20–26, 2008.
- Eyring, V., I. Cionni, G. E. Bodeker, A. J. Charlton-Perez, D. E. Kinnison, J. F. Scinocca, D. W. Waugh, H. Akiyoshi, S. Bekki, M. P. Chipperfield, M. Dameris, S. M. Dhomse, S. and Frith, H. Garny, A. Gettelman, A. Kubin, U. Langematz, E. Mancini, M. Marchand, T. Nakamura, L. D. Oman, S. Pawson, G. Pitari, D. A. Plummer, E. Rozanov, T. G. Shepherd, K. Shibata, W. Tian, P. Braesicke, S. C. Hardiman, J. F. Lamarque, O. Morgenstern, J. A. Pyle, D. Smale, und Y. Yamashita. Multi-model assessment of stratospheric ozone return dates and ozone recovery in CCMVal-2 models. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9451–9472, 2010a. doi: 10.5194/acp-10-9451-2010.
- Eyring, V., I. Cionni, J. F. Lamarque, H. Akiyoshi, G. E. Bodeker, A. J. Charlton-Perez, S. M. Frith, A. Gettelman, D. E. Kinnison, T. Nakamura, L. D. Oman, S. Pawson, und Y. Yamashita. Sensitivity of 21st century stratospheric ozone to greenhouse gas. *Geophys. Res. Lett.*, 37, L16807, 2010b. doi: 10.1029/2010GL044443.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner, und J. D. Shanklin. Large losses of total ozone in antarctica reveal seasonal  $\text{ClO}_x/\text{NO}_x$  interaction. *Nature*, 315, 207–210, 1985.
- Fioletov, V. E., G. E. Bodeker, A. J. Miller, R. D. McPeters, und R. Stolarski. Global and zonal total ozone variations estimated from ground-based and satellite measurements: 1964–2000. *J. Geophys. Res.*, 107(D22), 4647, 2002. doi: 10.1029/2001JD001350.

- Fischer, H., M. Birk, C. Blom, B. Carli, M. Carlotti, T. von Clarmann, L. Delbouille, A. Dudhia, D. Ehhalt, M. Endemann, J. M. Flaud, R. Gessner, A. Kleinert, R. Kopman, J. Langen, M. López-Puertas, P. Mosner, H. Nett, H. Oelhaf, G. Perron, J. Remedios, M. Ridolfi, G. Stiller, und R. Zander. MIPAS: an instrument for atmospheric and climate research. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8 (8), 2151–2188, 2008. doi: 10.5194/acp-8-2151-2008.
- Fomichev, V. I., A. I. Jonsson, J. de Grandpré, S. R. Beagley, C. McLandress, K. Semeniuk, und T. G. Shepherd. Response of the middle atmosphere to CO<sub>2</sub> doubling: Results from the Canadian Middle Atmosphere Model. *J. Clim.*, 20, 1121–1144, 2007. doi: 10.1175/JCLI4030.1.
- Fouquart, Y., und B. Bonnel. Computations of solar heating of the earth’s atmosphere: A new parameterization. *Beitr. Phys. Atmos.*, 53, 35–62, 1980.
- Garcia, R. R., und S. Solomon. The effect of breaking gravity waves on the dynamics and chemical composition of the mesosphere and lower thermosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 90 (D2), 3850–3868, 1985. doi: 10.1029/JD090iD02p03850.
- Garny, H., M. Dameris, W. Randel, G. Bodeker, und R. Deckert. Dynamically Forced Increase of Tropical Upwelling in the Lower Stratosphere. *J. Atmos. Sci.*, 68, 1214–1233, 2011a. doi: 10.1175/2011JAS3701.1.
- Garny, H., V. Grewe, M. Dameris, G. Bodeker, und A. Stenke. Attribution of ozone changes to dynamical and chemical processes in CCMs and CTMs. *Geosci. Model Dev.*, 4, 271–286, 2011b. doi: 10.5194/gmd-4-271-2011.
- Grewe, V. The origin of ozone. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 1495–1511, 2006.
- Gribbin, J. *Hothouse Earth: The Greenhouse Effect and Gaia*. Grove Weidenfeld, New York, 1990.
- Groves, K. S., und A. F. Tuck. Stratospheric O<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> coupling in a photochemical-radiative column model. I: Without chlorine chemistry. *Quart. J. R. Met. Soc.*, 106 (447), 125–140, 1980. doi: 10.1002/qj.49710644709.
- Haigh, J. D., und J. A. Pyle. Ozone perturbation experiments in a two-dimensional circulation model. *Quart. J. R. Met. Soc.*, 108 (457), 551–574, 1982. doi: 10.1002/qj.49710845705.
- Hanson, D., und K. Mauersberger. Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: Implications for the south polar stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 15 (8), 855–858, 1988.
- Hines, C. O. Doppler-spread parameterization of gravity-wave momentum deposition in the middle atmosphere. Part 1: Basic formulation. *J. of Atmos. Solar-Terr. Phys.*, 594, 371–386, 1997a.
- Hines, C. O. Doppler-spread parameterization of gravity-wave momentum deposition in the middle atmosphere. Part 2: Broad and quasi monochromatic spectra, and implementation. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 594, 387–400, 1997b.

- Hintsala, E. J., P. A. Newman, H. H. Jonsson, C. R. Webster, R. D. May, R. L. Herman, L. R. Lait, M. R. Schoeberl, J. W. Elkins, P. R. Wamsley, G. S. Dutton, T. P. Bui, D. W. Kohn, und J. G. Anderson. Dehydration and denitrification in the Arctic Polar Vortex during the 1995-1996 winter. *Geophysical Research Letters*, 25 (4), 501–504, 1998. doi: 10.1029/98GL00115.
- Holton, J. R., und H.-C. Tan. The influence of the equatorial quasi-biennial oscillation on the global circulation at 50mb. *J. Atmos. Sci.*, 37, 2200–2208, 1980.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Climate change 2001: The scientific basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report, J.T. Houghton (Eds.). *Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA*, 2001.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Climate change 2007: The scientific basis. Technical Summary of the Working Group I Report. *Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA*, 2007.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Special report on emissions scenarios: a special report of Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *Cambridge University Press, Cambridge, U.K.*, 2000.
- IPCC/TEAP (Intergovernmental Panel on Climate Change /Technology and Economic Assessment Panel). IPCC/TEAP Special Report on Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System: Issues Related to Hydrofluorocarbons and Perfluorocarbons, edited by B. Metz, L. Kuijpers, S. Solomon, S. O. Andersen, O. Davidson, J. Pons, D. de Jager, T. Kestin, M. Manning and L. Meyer. *Cambridge University Press, New York, NY*, page 478 pp., 2005.
- Jacob, D. J. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press (pdf Version), 1999.
- Jakobi, H. W. *Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW): Verwendung u. Vermeidungsalternativen*. Schadstoffe und Umwelt; Bd. 3; Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1988.
- Jiang, X., S. J. Eichelberger, D. L. Hartmann, R. Shia, und Y. L. Yung. Influence of Doubled CO<sub>2</sub> on Ozone via Changes in the Brewer-Dobson Circulation. *J. Atmos. Sci.*, 64, 2751–2755, 2007. doi: 10.1175/JAS3969.1.
- Johnston, H., und D. Kinnison. Methane photooxidation in the atmosphere: Contrast between two methods of analysis. *J. of Geophys. Res.*, 103 (D17), 21967–21984, 1998. doi: 10.1029/98JD01213.
- Johnston, H. S. Reduction of Stratospheric Ozone by Nitrogen Oxide Catalysis deom Supersonic Transport Exhaust. *Science*, 173, 517–522, 1971.
- Johnston, H. S. Global ozone balance in the natural stratosphere. *Reviews of Geophysics*, 13 (5), 637–649, 1975. doi: 10.1029/RG013i005p00637.
- Johnston, H. S., und J. Podolske. Interpretations of Stratospheric Photochemistry. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 16 (4), 491–519, 1978.

- Jonsson, A. I., J. de Grandpré, V. Fomichev, J. McConnell, und S. Beagley. Doubled CO<sub>2</sub>-induced cooling in the middle atmosphere: photochemical analysis of the ozone radiative feedback. *Journal of Geophysical Research*, 109, D24103, 2004. doi: 10.1029/2004JD005093.
- Jonsson, A. I., V. I. Fomichev, und T. G. Shepherd. The effect of nonlinearity in CO<sub>2</sub> heating rates on the attribution of stratospheric ozone and temperature changes. *Atmos. Chem. Phys.*, 9 (21), 8447–8452, 2009. doi: 10.5194/acp-9-8447-2009.
- Jungclaus, J. H., M. Botzet, H. Haak, N. Keenlyside, J. J. Luo, M. Latif, J. Marotzke, U. Mikolajewicz, und E. Roeckner. Ocean circulation and tropical variability in the coupled model ECHAM5/MPI-OM. *Journal of Climate*, 19, 3952–3972, 2006. doi: 10.1175/JCLI3827.1.
- Jöckel, P., R. Sander, A. Kerkweg, H. Tost, und J. Lelieveld. Technical Note: The Modular Earth Submodel System (MESSy) - a new approach towards Earth System Modeling. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 433–444, 2005.
- Jöckel, P., H. Tost, A. Pozzer, C. Brühl, J. Buchholz, L. Ganzeveld, P. Hoor, A. Kerkweg, M. G. Lawrence, R. Sander, B. Steil, G. Stiller, M. Tanarhte, D. Taraborrelli, J. van Aardenne, und J. Lelieveld. The atmospheric chemistry general circulation model ECHAM5/MESSy1: consistent simulation of ozone from the surface to the mesosphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5067–5104, 2006.
- Jöckel, P., A. Kerkweg, J. Buchholz-Dietsch, H. Tost, R. Sander, und A. Pozzer. Technical Note: Coupling of chemical processes with the Modular Earth Submodel System (MESSy) submodel TRACER. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1677–1687, 2008.
- Keeling, C. D. The Concentration and Isotopic Abundances of Carbon Dioxide in the Atmosphere. *Tellus*, 12, 200–203, 1960.
- Kerkweg, A., P. Jöckel, N. Warwick, S. Gebhardt, C. A. M. Brenninkmeijer, und J. Lelieveld. Consistent simulation of bromine chemistry from the marine boundary layer to the stratosphere. Part 2: Bromocarbons. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5919–5939, 2008.
- Kinnison, D., H. Johnston, und D. Wuebbles. Ozone calculations with large nitrous oxide and chlorine changes. *J. of Geophys. Res.*, 93 (D11), 14165–14175, 1988. doi: 10.1029/JD093iD11p14165.
- Kirner, O., R. Ruhnke, J. Buchholz-Dietsch, P. Jöckel, C. Brühl, und B. Steil. Simulation of polar stratospheric clouds in the chemistry-climate-model EMAC via the submodel PSC. *Geosci. Model Dev.*, 4, 169–182, 2011.
- Labitzke, K., und H. van Loon. Associations between the 11-year solar cycle, the qbo and the atmosphere. Part I: the troposphere and stratosphere in the northern hemisphere in winter. *J. Atmos. Terr. Phys.*, 50 (3), 197–206, 1988.
- Lamarque, J.-F., D. E. Kinnison, P. G. Hess, und F. M. Vitt. Simulated lower stratospheric trends between 1970 and 2005: Identifying the role of climate and composition changes. *J. of Geophys. Res.*, 113, D12301, 2008. doi: 10.1029/2007JD009277.
- Lamarque, J.-F., T. Bond, V. Eyring, C. Granier, A. Heil, D. L. Klimont, C. Lioussé, A. Mieville, B. Owen, M. Schultz, D. Shindell, E. Stehfest, J. Van Aardenne,

- O. Cooper, M. Kainuma, N. Mahowald, J. McConnell, V. Naik, K. Riahi, und D. van Vuuren. Historical (1850-2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7017–7039, 2010.
- Langematz, U., und M. Kunze. An update on dynamical changes in the Arctic and Antarctic stratospheric polar vortices. *Clim. Dyn.*, 27, 647–660, 2006. doi: 10.1007/s00382-006-0156-2.
- Le Texier, H., S. Solomon, und R. R. Garcia. The role of molecular hydrogen and methane oxidation in the water vapour budget of the stratosphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 114, 281–295, 1988.
- Lean, J., G. Rottman, J. Harder, und G. Kopp. SORCE contributions to new understanding of global change and solar variability. *Solar Phys.*, 230, 27–53, 2005.
- Li, F., J. Austin, und J. Wilson. The Strength of the Brewer Dobson Circulation in a Changing Climate: Coupled Chemistry Climate Model Simulations. *Journal of Climate*, 21, 2008. doi: 10.1175/2007JCLI1663.1.
- Li, F., R. Stolarski, und P. Newman. Stratospheric ozone in the post-CFC era. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2207–2213, 2009.
- Lin, S.-J., und R. Rood. Multidimensional Flux-Form Semi-Lagrangian Transport Schemes. *Mon. Weather Rev.*, 124, 2046–2070, 1996.
- Lott, F. Alleviation of Stationary Biases in a GCM through a Mountain Drag Parameterization Scheme and a Simple Representation of Mountain Lift Forces. *Monthly Weather Review*, 127, 788–801, 1999.
- Lott, F., und M. J. Miller. A new subgrid-scale orographic drag parametrization: Its formulation and testing. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 123, 101–127, 1997.
- Manney, G. I., M. L. Santee, M. Rex, N. J. Livesey, M. C. Pitts, P. Veefkind, E. R. Nash, I. Wohltmann, R. Lehmann, L. Froidevaux, L. R. Poole, M. R. Schoeberl, D. P. Haffner, J. Davies, V. Dorokhov, H. Gernandt, B. Johnson, R. Kivi, E. Kyro, N. Larsen, P. F. Levelt, A. Makshtas, C. T. McElroy, H. Nakajima, M. C. Parrondo, D. W. Tarasick, P. von der Gathen, K. A. Walker, und N. S. Zinoviev. Unprecedented Arctic ozone loss in 2011. *Nature*, 478, 469–475, 2011. doi: 10.1038/nature10556.
- Marti, J., und K. Mauersberger. A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250k. *Geophys. Res. Lett.*, 20 (5), 363–366, 1993. doi: 10.1029/93GL00105.
- Maslin, M. *Global Warming, a very short introduction*. Oxford University Press, Oxford, 2004.
- McConnell, J., und J. Jin. Stratospheric Ozone Chemistry. *ATMOSPHERE-OCEAN*, 46, 69–92, 2008. doi: 10.3137/ao.460104.
- McCormick, M. P., H. M. Steele, P. Hamill, W. P. Chu, und T. J. Swissler. Polar Stratospheric Cloud Sightings by SAM II. *J. Atmos. Sci.*, 39, 1387–1397, 1982.

- McElroy, M. B., und R. J. Salawitch. Changing Composition of the Global Stratosphere. *Science*, 243, 763–770, 1989. doi: 10.1126/science.243.4892.763.
- McElroy, M. B., R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, und J. A. Logan. Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine. *Nature*, 321, 759–762, 1986. doi: 10.1038/321759a0.
- McIntyre, M. E., und T. N. Palmer. Breaking planetary waves in the stratosphere. *Nature*, 305, 593–600, 1983.
- McIntyre, M. E., und T. N. Palmer. The surf zone in the stratosphere. *J. Atmos. Terr. Phys.*, 46 (9), 825–849, 1984.
- Miller, M. J., T. N. Palmer, und R. Swinbank. Parametrization and Influence of Sub-grid-scale Orography in General Circulation and Numerical Weather Prediction Models. *Meteorol. Atmos. Phys.*, 40, 84–109, 1989.
- Milz, M., T. von Clarmann, H. Fischer, N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden, G. M. Tsidu, T. Steck, G. P. Stiller, B. Funke, M. Lopez-Puertas, und M. E. Koukouli. Water vapor distributions measured with the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding on board Envisat (MIPAS/Envisat). *J. Geophys. Res.*, 110, D24307, 2005. doi: 10.1029/2005JD005973.
- Mlawer, E. J., S. J. Taubman, P. D. Brown, M. J. Iacono, und S. A. Clough. Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres: RRTM, a validated correlated-k model for the longwave. *J. of Geophys. Res.*, 102 (D14), 16663–16682, 1997. doi: 10.1029/97JD00237.
- Molina, L. T., und M. J. Molina. Production of Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from the Self-Reaction of the ClO Radical. *J. Phys. Chem.*, 91, 433–436, 1987.
- Molina, M. J., und F. S. Rowland. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249, 810–812, 1974. doi: 10.1038/249810a0.
- Mote, P. W., K. H. Rosenlof, M. E. McIntyre, E. S. Carr, J. C. Gille, J. R. Holton, J. S. Kinnerson, H. C. Pumphrey, J. M. R. III, und J. W. Waters. An atmospheric tape recorder: The imprint of tropical tropopause temperatures on stratospheric water vapor. *J. Geophys. Res.*, 101(D2), 3989–4006, 1996. doi: 10.1029/95JD03422.
- Newman, P. A., J. S. Daniel, D. W. Waugh, und E. R. Nash. A new formulation of equivalent effective stratospheric chlorine (EESC). *Atmos. Chem. Phys.*, 7 (17), 4537–4552, 2007. doi: 10.5194/acp-7-4537-2007.
- Nissen, K., K. Matthes, U. Langematz, und B. Mayer. Towards a better representation of the solar cycle in general circulation models. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5391–5400, 2007.
- Oberländer, S., U. Langematz, und S. Meul. Unravelling impact factors for future changes of the Brewer-Dobson Circulation. Submitted to *J. of Geophys. Res.*, 2013.
- Oman, L. D., D. Plummer, D. Waugh, J. Austin, J. Scinocca, A. Douglass, R. Salawitch, T. Canty, H. Akiyoshi, S. Bekki, P. Braesicke, N. Butchart, M. Chipperfield,

- D. Cugnet, S. Dhomse, V. Eyring, S. Frith, S. Hardiman, D. Kinnison, J. Lamarque, E. Mancini, M. Marchand, M. Michou, O. Morgenstern, T. Nakamura, J. Nielsen, D. Olivie, G. Pitari, J. Pyle, E. Rozanov, T. Shepherd, K. Shibata, R. Stolarski, H. Teyssedre, W. Tian, Y. Yamashita, and J. Ziemke. Multi-model assessment of the factors driving stratospheric ozone evolution over the 21st century. *J. Geophys. Res.*, 115, D24306, 2010a. doi: 10.1029/2010JD014362.
- Oman, L. D., D. W. Waugh, S. R. Kawa, R. S. Stolarski, A. R. Douglass, and P. A. Newman. Mechanisms and feedback causing changes in upper stratospheric ozone in the 21st century. *J. Geophys. Res.*, 115, D05303, 2010b. doi: 10.1029/2009JD012397.
- Palmer, T. N., G. J. Shutts, and R. Swinbank. Alleviation of a systematic westerly bias in general circulation and numerical weather prediction models through an orographic gravity wave drag parametrization. *Quart. J. R. Met. Soc.*, 112, 1001–1039, 1986.
- Pawson, S., K. Krüger, R. Swinbank, M. Bailey, and O’Neill. Intercomparison of two stratospheric analyses: temperatures relevant to polar stratospheric cloud formation. *J. Geophys. Res.*, 104, 2041–2050, 1999.
- Peter, T. Microphysics and heterogeneous chemistry of polar stratospheric clouds. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48, 785–822, 1997.
- Plumb, R. A. A ‘tropical pipe’ model of stratospheric transport. *J. Geophys. Res.*, 101 (D2), 3957–3972, 1996.
- Plumb, R. A. Stratospheric transport. *J. Meteor. Soc. Japan*, 80, 793–809, 2002.
- Polvani, L. M., D. W. Waugh, and R. A. Plumb. On the Subtropical Edge of the Stratospheric Surf Zone. *J. Atmos. Sci.*, 52 (9), 1288–1309, 1995.
- Portmann, R. W., and S. Solomon. Indirect radiative forcing of the ozone layer during the 21st century. *Geophys. Res. Lett.*, 34, L02813, 2007. doi: 10.1029/2006GL028252.
- Randel, W. J., and F. Wu. Isolation of the Ozone QBO in SAGE II Data by Singular-Value decomposition. *J. Atmos. Sci.*, 53 (17), 2546–2559, 1996.
- Randel, W. J., F. Wu, H. Vömel, G. E. Nedoluha, and P. Forster. Decreases in stratospheric water vapor after 2001: Links to changes in the tropical tropopause and the Brewer-Dobson circulation. *J. Geophys. Res.*, 111, D12312, 2006. doi: 10.1029/2005JD006744.
- Ravishankara, A. R., J. S. Daniel, and R. W. Portmann. Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science*, 326, 123–125, 2009. doi: 10.1126/science.1176985.
- Rayner, N. A., D. E. Parker, E. B. Horton, C. K. Folland, L. V. Alexander, D. P. Rowell, E. C. Kent, and A. Kaplan. Global analyses of sea surface temperatures, sea ice, and night marine air temperature since the late nineteenth century. *J. Geophys. Res.*, 108, 4407, 2003. doi: 10.1029/2002JD002670.
- Revell, L. E., G. E. Bodeker, D. Smale, R. Lehmann, P. E. Huck, B. E. Williamson, E. Rozanov, and H. Struthers. The effectiveness of N<sub>2</sub>O in depleting stratospheric ozone. *Geophys. Res. Lett.*, 39, L15806, 2012. doi: 10.1029/2012GL052143.

- Roeckner, E., G. Bäuml, L. Bonaventura, R. Brokopf, M. Esch, M. Giorgetta, S. Hagemann, I. Kirchner, L. Kornblueh, E. Manzini, A. Rhodin, U. Schlese, U. Schulzweida, und A. Tompkins. The atmospheric general circulation model ECHAM 5. PART I: Model description. *MPI Report*, 349, 2003.
- Roeckner, E., R. Brokopf, M. Esch, M. Giorgetta, S. Hagemann, L. Kornblueh, E. Manzini, U. Schlese, und U. Schulzweida. Sensitivity of Simulated Climate to Horizontal and Vertical Resolution in the ECHAM5 Atmosphere Model. *J. Climate*, 19, 3771–3791, 2006. doi: 10.1175/JCLI3824.1.
- Rohs, S., C. Schiller, M. Riese, A. Engel, U. Schmidt, T. Wetter, I. Levin, T. Nakazawa, und S. Aoki. Long-term changes of methane and hydrogen in the stratosphere in the period 1978-2003 and their impact on the abundance of stratospheric water vapor. *J. of Geophys. Res.*, 111 (D14), 2006. doi: 10.1029/2005JD006877.
- Rosenfield, J. E., und A. R. Douglass. Doubled CO<sub>2</sub> effects on NO<sub>y</sub> in a coupled 2D model. *Geophys. Res. Lett.*, 25 (23), 4381–4384, 1998.
- Sander, R., A. Kerkweg, P. Jöckel, und J. Lelieveld. Technical Note: The new comprehensive atmospheric chemistry module MECCA. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 445–450, 2005.
- Sander, S. P., A. R. Ravishankara, D. M. Golden, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, M. J. Molina, G. K. Moortgat, B. J. Finlayson-Pitts, P. H. Wine, und R. E. Huie. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15. *JPL Publication 06-2, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena*, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>, 2006.
- Sandu, A., und R. Sander. Technical note: Simulating chemical systems in Fortran90 and Matlab with the Kinetic PreProcessor KPP-2.1. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 187–195, 2006.
- Sandu, A., J. G. Verwer, J. G. Blom, E. J. Spee, G. R. Carmichael, und F. A. Potra. Benchmarking stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems II: Rosenbrock solvers. *Atmos. Environ.*, 31, 3459–3472, 1997.
- Scaife, A. A., T. Spanghel, D. R. Fereday, U. Cubasch, U. Langematz, H. Akiyoshi, S. Bekki, P. Braesicke, N. Butchart, M. P. Chipperfield, A. Gettelman, S. C. Hardiman, M. Michou, E. Rozanov, und T. G. Shepherd. Climate change projections and stratosphere-troposphere interaction. *Clim. Dyn.*, 2011. doi: 10.1007/s00382-011-1080-7.
- Schultz, M., S. Rast, M. van het Bolscher, T. Pulles, R. Brand, J. Pereira, B. Mota, A. Spessa, A. Dalsren, T. van Noije, , und S. Szopa. Emission data sets and 975 methodologies for estimating emissions, REanalysis of the TROpospheric chemical composition over the past 40 years, A long-term global modeling study of tropospheric chemistry funded under the 5th EU framework programme. *EU-Contract, EVK2-CT-2002-00170.*, 2007.
- Seidel, D. J., N. P. Gillett, J. R. Lanzante, K. P. Shine, und P. W. Thorne. Stratospheric temperature trends: our evolving understanding. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change*, 2 (4), 592–616, 2011. doi: 10.1002/wcc.125.

- Seinfeld, J. H., und S. N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, volume 2. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
- Shaw, J. Solar Radiation. *Ohio J. Sci.*, 53, 258–271, 1953.
- Shepherd, T. G., und A. I. Jonsson. On the attribution of stratospheric ozone and temperature changes to changes in ozone-depleting substances and well-mixed greenhouse gases. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1435–1444, 2008.
- Shine, K., M. Bourqui, P. Forster, S. Hare, U. Langematz, P. Braesicke, V. Grewe, M. Ponater, C. Schnadt, C. Smiths, J. Haighs, J. Austin, N. Butchart, D. Shindell, W. Randels, T. Nagashima, R. Portmann, S. Solomon, D. Seidel, J. Lanzante, S. Klein, V. Ramaswamy, und M. Schwarzkopf. A comparison of model-simulated trends in stratospheric temperatures. *Quart. J. R. Met. Soc.*, 129, 1565–1588, 2003. doi: 10.1256/qj.02.186.
- Sigmond, M., P. Siegmund, H. Kelder, und E. Manzini. A simulation of the separate climate effects of middle atmospheric and tropospheric CO<sub>2</sub> doubling. *J. Climate*, 17 (12), 2352–2367, 2004.
- Sinnhuber, B.-M., N. Sheode, M. Sinnhuber, M. P. Chipperfield, und W. Feng. The contribution of anthropogenic bromine emissions to past stratospheric ozone trends: a modelling study. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2863–2871, 2009.
- Solomon, S., und D. L. Albritton. Time-dependent ozone depletion potentials for short- and long-term forecasts. *Nature*, 357 (6373), 33–37, 1992.
- Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland, und D. J. Wuebbles. On the depletion of Antarctic ozone. *Nature*, 321, 755–758, 1986. doi: 10.1038/321755a0.
- SPARC. SPARC Assessment of Stratospheric Aerosol Properties (ASAP). *SPARC Report No. 4*, WCRP-124 (WMO/TD-No. 1295), 2006.
- Steinbrecht, W., H. Claude, F. Schöenborn, I. McDermid, T. Leblanc, S. Godin, T. Song, D. Swart, Y. Meijer, G. Bodeker, B. Connor, N. Kämpfer, K. Hocke, Y. Calisesi, N. Schneider, J. de la Nöe, A. Parrish, I. Boyd, C. Brühl, B. Steil, M. Giorgetta, E. Manzini, L. Thomason, J. Zawodny, M. McCormick, J. Russell, P. Bharti, R. Stolarski, und S. Hollandsworth-Frith. Long-term evolution of upper stratospheric ozone at selected stations of the Network for the Detection of Stratospheric Change (ND-SC). *J. Geophys. Res.*, 111, D10308, 2006. doi: 10.1029/2005JD006454.
- Stolarski, R. S., und A. R. Douglass. Parameterization of the Photochemistry of Stratospheric Ozone Including Catalytic Loss Processes. *J. of Geophys. Res.*, 90(D6), 10,709–10,718, 1985.
- Stolarski, R. S., A. R. R. Douglass, E. E. Remsberg, N. J. Livesey, und J. C. Gille. Ozone temperature correlations in the upper stratosphere as a measure of chlorine content. *J. Geophys. Res.*, 117, D10305, 2012. doi: 10.1029/2012JD017456.
- Tanre, D., J.-F. Geleyn, und J. Slingo. First results of the introduction of an advanced aerosol-radiation interaction in the ECMWF low resolution global model. In: *Aerosols and their Climatic Effects*, H. Gerber and A. Deepak (Eds.), 133–177, A. Deepak, Hampton, Virginia. 1984.

- Tost, H., P. Jöckel, A. Kerkweg, R. Sander, und J. Lelieveld. Technical note: A new comprehensive SCAVenging submodel for global atmospheric chemistry modelling. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 565–574, 2006.
- Tung, K.-K., M. K. W. Ko, J. M. Rodriguez, und N. D. Sze. Are Antarctic ozone variations a manifestation of dynamics or chemistry? *Nature*, 322 (6082), 811–814, 1986.
- von Clarmann, T., B. Funke, N. Glatthor, S. Kellmann, M. Kiefer, O. Kirner, B.-M. Sinnhuber, und G. P. Stiller. The MIPAS HOCl climatology. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1965–1977, 2012. doi: 10.5194/acp-12-1965-2012.
- Warwick, N. J., J. A. Pyle, G. D. Carver, X. Yang, N. H. Savage, F. M. O’Connor, und R. A. Cox. Global modeling of biogenic bromocarbons. *J. Geophys. Res.*, 111, D24305, 2006.
- Waugh, D. W., S. E. Strahan, und P. A. Newman. Sensitivity of stratospheric inorganic chlorine to differences in transport. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4935–4941, 2007.
- Waugh, D. W., L. Oman, S. R. Kawa, R. S. Stolarski, S. Pawson, A. R. Douglass, P. A. Newman, und J. E. Nielsen. Impacts of climate change on stratospheric ozone recovery. *Geophys. Res. Lett.*, 36, L03805, 2009. doi: 10.1029/2008GL036223.
- Weber, M., S. Dikty, J. P. Burrows, H. Garny, M. Dameris, A. Kubin, J. Abalichin, und U. Langematz. The Brewer-Dobson circulation and total ozone from seasonal to decadal time scales. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11221–11235, 2011. doi: 10.5194/acp-11-11221-2011.
- Wilks, D. S. Statistical Methods in the Atmospheric Sciences. *International Geophysics Series*, 91, 2006.
- WMO. Twenty Questions and Answers about the Ozone Layer: 2010 Update, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Fahey, D. W. and M. I. Hegglin (Coord. Lead Authors). *World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland*, 2010.
- WMO (World Meteorological Organization). Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994. *Global Ozone Research and Monitoring Project - Report Nr. 37, Geneva*, 1995.
- WMO (World Meteorological Organization). Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006. *Global Ozone Research and Monitoring Project - Report Nr. 50, Geneva*, 2007.
- WMO (World Meteorological Organization). Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010. *Global Ozone Research and Monitoring Project - Report Nr. 52, Geneva*, 2011.



# Anhang A

## Abkürzungsverzeichnis

BDC	Brewer-Dobson Circulation	NOCAR	National Oceanic and Atmospheric Administration and National Center for Atmospheric Research
BSTCO	Bodeker Scientific Total Column Ozone	NHTS	North. hemisphere troposphere
CCM	Chemistry Climate Model	NMLM	North. mid-latitude lower mesosphere
CCMVal	Chemistry Climate Model Validation	NMMS	North. mid-latitude middle stratosphere
CMAM	Canadian Middle Atmosphere Model	NMUS	North. mid-latitude upper stratosphere
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt	NPLM	North. polar lower mesosphere
DJF	Dezember, Januar, Februar	NPMS	North. polar middle stratosphere
DU	Dobson Units	NPUS	North. polar upper stratosphere
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecast	ODP	Ozone depleting Potential
ECHAM	European Centre Hamburg model	ODS	Ozone depleting Substance
EMAC	ECHAM5/MESSy Atmospheric Chemistry	PSC	Polar Stratospheric Cloud
ERA	ECMWF Re-Analysis	PV	Potentielle Vorticity
E39C-A	ECHAM4.L39(DLR)/CHEM/ATTILA	ppbv	parts per billion by volume ( $10^{-9}$ )
FCK	Fluor-Chlor-Kohlenstoffe	ppmv	parts per million by volume ( $10^{-6}$ )
FCKW	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe	pptv	parts per trillion by volume ( $10^{-12}$ )
GCM	General Circulation Model	QBO	Quasi-biennial Oscillation
GEOS CCM	Goddard Chemistry Climate Model	RETRO	Reanalysis of the Tropospheric chemical composition
GHG	Greenhouse Gas	SBUV	Solar Backscatter Ultra Violet
GWP	Global Warming Potential	SHARP	Stratospheric Change and its Role for Climate Prediction
HALOE	Halogen Occultation Experiment	SHTS	South. Hemisphere Troposphere
hPa	Hektopascal	SIC	Sea Ice Concentration
IIASA	International Institute for Applied Systems Analysis	SMLM	South. mid-latitude lower Mesosphere
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change	SMMS	South. mid-latitude middle Stratosphere
JJA	Juni, Juli, August	SMUS	South. mid-latitude upper Stratosphere
K	Kelvin	SON	September, Oktober, November
Kg	Kilogramm	SOCOL	Solar Climate Ozone Links, Modell
KIT	Karlsruhe Institut für Technologie	SPARC	Stratospheric Processes and their Role in Climate
Km	Kilometer	SPLM	South. polar lower Mesosphere
MAM	März, April, Mai	SPMS	South. polar middle Stratosphere
MESSy	Modular Earth Submodel System	SPUS	South. polar upper Stratosphere
MIPAS	Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding	SST	Sea Surface Temperature
MMM	Multi-Modell-Mittel	TBr	Gesamt brom
MPI	Max-Planck-Institut	TCl	Gesamt chlor
NCAR	National Center for Atmospheric Research	TOMS	Total Ozone Mapping Spectrometer
NCC	Non climate change	UTLS	Upper Troposphere Lower Stratosphere
NCEP	National Centers for Environmental Prediction	VSLs	Very short-lived Substance
NIWA	National Institute of Water and Atmospheric research	WMO	World Meteorological Organization
NIWA-SOCOL	modifizierte Version des SOCOL-Modells		



## Anhang B

# Chemische Formeln und Nomenklatur

Zusammenstellung der verwendeten Substanzen.

O	atomarer Sauerstoff	H	atomarer Wasserstoff
O( <sup>3</sup> P)	atomarer Sauerstoff (Grundzustand)	H <sub>2</sub>	molekularer Wasserstoff
O( <sup>1</sup> D)	atomarer Sauerstoff (angeregter Zustand)	OH	Hydroxyl Radikal
O <sub>2</sub>	molekularer Sauerstoff	HO <sub>2</sub>	Wasserstoffdioxid
O <sub>3</sub>	Ozon	H <sub>2</sub> O	Wasser
O <sub>x</sub>	ungerader Sauerstoff (O( <sup>3</sup> P)+O( <sup>1</sup> D)+O <sub>3</sub> )	HO <sub>x</sub>	Wasserstoffoxidradikale
N	atomarer Stickstoff	S	atomarer Schwefel
N <sub>2</sub>	molekularer Stickstoff	SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
N <sub>2</sub> O	Lachgas	SO <sub>4</sub>	Gruppe der Sulfate
NO	Stickstoffmonoxid	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid	C	atomarer Kohlenstoff
NO <sub>3</sub>	Nitrat	CO	Kohlenstoffmonoxid
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Distickstoffpentoxid	CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
NO <sub>x</sub>	Stickoxidradikale	CH <sub>4</sub>	Methan
NO <sub>y</sub>	Stickoxide	CH <sub>2</sub> O, HCHO	Formaldehyd
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Methylperoxy Radikal
HNO <sub>4</sub>	Peroxosalpetersäure	I	atomares Jod
NAD	“Nitric acid dihydrate” (HNO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	F	atomares Fluor
NAT	“Nitric acid trihydrate” (HNO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	Br	atomares Brom
NAP	“Nitric acid pentahydrate” (HNO <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O)	Br <sub>2</sub>	molekulares Brom
Cl	atomares Chlor	BrO	Brommonoxid
Cl <sub>2</sub>	molekulares Chlor	BrO <sub>x</sub>	Bromoxidradikale
ClO	Chlormonoxid	BrONO <sub>2</sub> , BrNO <sub>3</sub>	Bromnitrat
ClO <sub>x</sub>	Chlor Radikale	HBr	Bromwasserstoff
OCIO, ClOO	Chlordioxid	HOBr	Hypobromige Säure
Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ClOOCl	ClO-Dimer	Br <sub>y</sub>	inorganisches Brom
		CBr <sub>y</sub>	organisches Brom

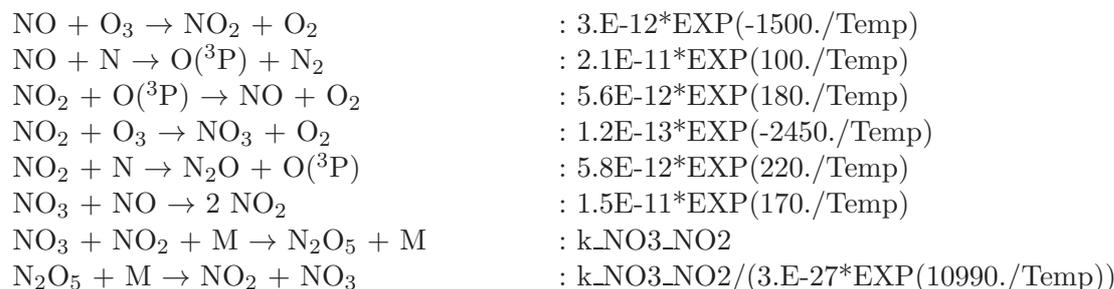
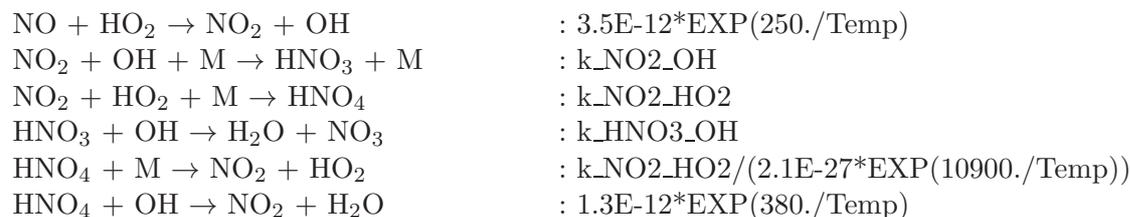
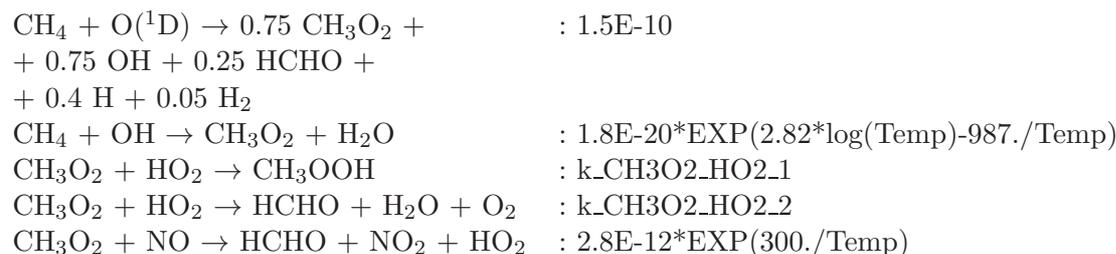
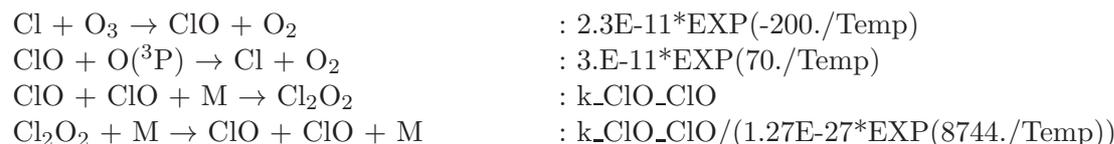
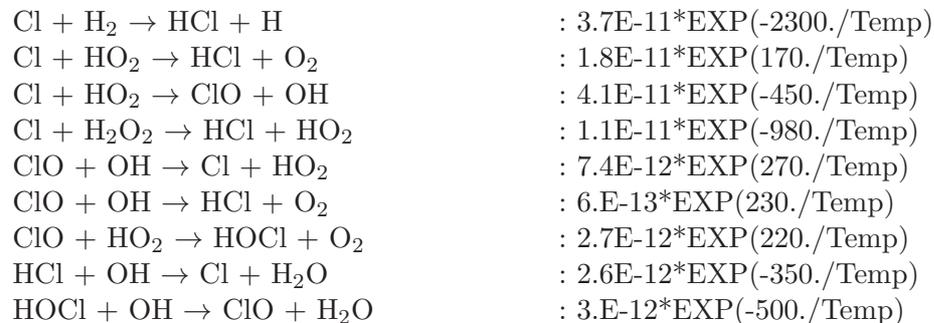
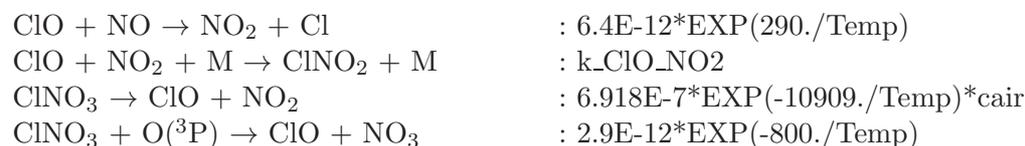
$\text{ClONO}_2, \text{ClNO}_3$	Chlornitrat	$\text{CHBr}_3$	Bromoform
$\text{HCl}$	Chlorwasserstoff	$\text{CHClBr}_2$	Dibromchlormethan
$\text{HOCl}$	Hypochlorige Säure	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	Bromdichlormethan
$\text{Cl}_y$	inorganisches Chlor	$\text{CH}_2\text{BrCl}$	Bromchlormethan
$\text{CCl}_y$	organisches Chlor	$\text{CH}_2\text{Br}_2$	Methylenbromid
$\text{BrCl}$	Bromchlorid		

## Anhang C

# Reaktionsgleichungen und Ratenkoeffizienten

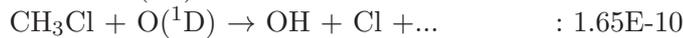
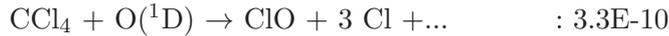
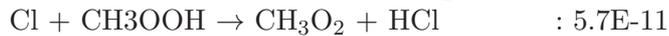
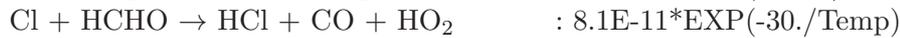
Auszug aus den Reaktionsgleichungen, die im Chemiemodell MECCA enthalten und für die stratosphärische Chemie relevant sind. M steht für einen beliebigen Stoßpartner (z.B. N<sub>2</sub>). cair ist definiert nach Gleichung 6.9. Die Ratenkoeffizienten entsprechen den Empfehlungen von JPL2006 und sind in der Arrhenius-Form (Gl. 2.3) angegeben.

<u>Reaktion</u>	<u>Ratenkoeffizient</u>
<u>O:</u>	
O <sub>2</sub> + O( <sup>1</sup> D) → O( <sup>3</sup> P) + O <sub>2</sub>	: 3.2E-11*EXP(70./Temp)
O <sub>2</sub> + O( <sup>3</sup> P) + M → O <sub>3</sub> + M	: 6.E-34*((Temp/300.)**(-2.4))*cair
O <sub>3</sub> + O( <sup>1</sup> D) → 2 O <sub>2</sub>	: 1.2E-10
O <sub>3</sub> + O( <sup>3</sup> P) → 2 O <sub>2</sub>	: 8.E-12*EXP(-2060./Temp)
<u>H + O:</u>	
H + O <sub>2</sub> + M → HO <sub>2</sub>	: k_H_O2
H + O <sub>3</sub> → OH + O <sub>2</sub>	: 1.4E-10*EXP(-470./Temp)
H <sub>2</sub> + O( <sup>1</sup> D) → OH	: 1.1E-10
OH + O( <sup>3</sup> P) → H + O <sub>2</sub>	: 2.2E-11*EXP(120./Temp)
OH + O <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	: 1.7E-12*EXP(-940./Temp)
HO <sub>2</sub> + O( <sup>3</sup> P) → OH + O <sub>2</sub>	: 3.E-11*EXP(200./Temp)
HO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → OH + 2 O <sub>2</sub>	: 1.E-14*EXP(-490./Temp)
HO <sub>2</sub> + H → 2 OH	: 0.69*8.1E-11
HO <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	: 0.29*8.1E-11
HO <sub>2</sub> + H → O( <sup>3</sup> P) + H <sub>2</sub> O	: 0.02*8.1E-11
HO <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	: 4.8E-11*EXP(250./Temp)
H <sub>2</sub> O + O( <sup>1</sup> D) → 2 OH	: 2.2E-10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	: 2.9E-12*EXP(-160./Temp)
<u>N + O:</u>	
N + O <sub>2</sub> → NO + O( <sup>3</sup> P)	: 1.5E-11*EXP(-3600./Temp)
N <sub>2</sub> + O( <sup>1</sup> D) → O( <sup>3</sup> P) + N <sub>2</sub>	: 1.8E-11*EXP(110./Temp)
N <sub>2</sub> O + O( <sup>1</sup> D) → 2 NO	: 6.7E-11
N <sub>2</sub> O + O( <sup>1</sup> D) → N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	: 4.9E-11

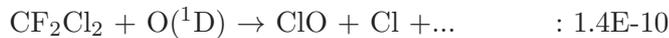
N + H:C:Cl + O:Cl + H:Cl + N:



Cl + C:



Cl + F:



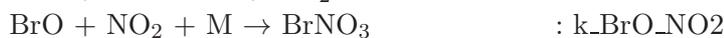
Br + O:



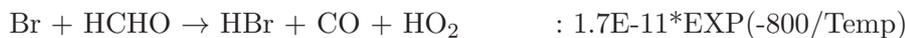
Br + H:



Br + N:



Br + C:



Br + Cl:



mit:

$$k_{\text{CH}_3\text{O}_2\text{HO}_2\text{.1}} = 4.1\text{E-}13*\text{EXP}(750./\text{Temp})/(1.+1./497.7*\text{EXP}(1160./\text{Temp}))$$

$$k_{\text{CH}_3\text{O}_2\text{HO}_2\text{.2}} = 4.1\text{E-}13*\text{EXP}(750./\text{Temp})/(1.+497.7*\text{EXP}(-1160./\text{Temp}))$$

$$k_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_{\text{3rd}}(\text{Temp}, \text{cair}, 5.7\text{E-}32, 1.6, 7.5\text{E-}11, 0., 0.6)$$

$$\begin{aligned}k_{\text{NO}_3\text{NO}_2} &= k_{\text{3rd}}(\text{Temp}, \text{cair}, 2.\text{E-}30, 4.4, 1.4\text{E-}12, 0.7, 0.6) \\k_{\text{NO}_2\text{OH}} &= k_{\text{3rd}}(\text{Temp}, \text{cair}, 2.\text{E-}30, 3., 2.5\text{E-}11, 0., 0.6) \\k_{\text{NO}_2\text{HO}_2} &= k_{\text{3rd}}(\text{Temp}, \text{cair}, 1.8\text{E-}31, 3.2, 4.7\text{E-}12, 1.4, 0.6) \\k_{\text{HNO}_3\text{OH}} &= 2.4\text{E-}14*\text{EXP}(460./\text{Temp}) + \\&+ 1./(1./(6.5\text{E-}34*\text{EXP}(1335./\text{Temp})*\text{cair}) + \\&+ 1./(2.7\text{E-}17*\text{EXP}(2199./\text{Temp}))) \\k_{\text{ClO}_2\text{ClO}} &= k_{\text{3rdIupac}}(\text{Temp}, \text{cair}, 2.\text{E-}32, 4., 1.\text{E-}11, 0., 0.45) \\k_{\text{ClO}_2\text{NO}_2} &= k_{\text{3rd}}(\text{Temp}, \text{cair}, 1.8\text{E-}31, 3.4, 1.5\text{E-}11, 1.9, 0.6) \\k_{\text{BrO}_2\text{NO}_2} &= k_{\text{3rd}}(\text{Temp}, \text{cair}, 5.2\text{E-}31, 3.2, 6.9\text{E-}12, 2.9, 0.6)\end{aligned}$$

Für die Funktionen  $k_{\text{3rd}}$  bzw.  $k_{\text{3rdIupac}}(\text{Temp}, \text{cair}, k_{0\text{-}300\text{K}}, n, k_{\text{inf-}300\text{K}}, m, fc)$  gilt:

$$k_{\text{3rd}} = k_{0\text{-}T} / (1 + k_{\text{ratio}}) * fc^{**} (1. / (1. + \text{LOG}10(k_{\text{ratio}})^{**}2))$$

$$k_{\text{3rdIupac}} = k_{0\text{-}T} / (1 + k_{\text{ratio}}) * fc^{**} (1. / (1. + (\text{LOG}10(k_{\text{ratio}}) / \text{nu})^{**}2)),$$

mit:

$$k_{0\text{-}T} = k_{0\text{-}300\text{K}} * (300./\text{Temp})^n * \text{cair}$$

$$k_{\text{inf-}300\text{K}} = k_{\text{inf-}300\text{K}} * (300./\text{Temp})^m$$

$$k_{\text{ratio}} = k_{0\text{-}T} / k_{\text{inf-}300\text{K}}$$

$$\text{nu} = 0.75 - 1.27 * \text{LOG}10(fc).$$

# Anhang D

## Prod und Loss

Siehe [http://www.pa.op.dlr.de/~VolkerGrewe/EMAC\\_VG.htm#ProdLoss](http://www.pa.op.dlr.de/~VolkerGrewe/EMAC_VG.htm#ProdLoss).

% Automatically generated Prod and loss terms for the family defined below

% Used program: prod\_loss.f90 (V. Grewe)

% Input: equationfile gas.eqn

% Family: O3 =

%	1.000000	x O3
%	+ 1.000000	x O3P
%	+ 1.000000	x O1D
%	+ 1.000000	x ClO
%	+ 1.000000	x HOCl
%	+ 2.000000	x Cl2O2
%	+ 1.000000	x OCIO
%	+ 1.000000	x NO2
%	+ 1.000000	x HNO3
%	+ 2.000000	x NO3
%	+ 3.000000	x N2O5
%	+ 1.000000	x HNO4
%	+ 1.000000	x PAN
%	+ 1.000000	x NACA
%	+ 1.000000	x MPAN
%	+ 1.000000	x ISON
%	+ 2.000000	x ClNO3
%	+ 1.000000	x BrO
%	+ 1.000000	x HOBr
%	+ 2.000000	x BrNO3

% fu\_sm\_21042011: Auswahl der Reaktionen entsprechend 30) EVALUATION: ((Tr && G &&

!Cl && !Br && !I) || St || Diag)

{#G1002}	&	2.000000	LossO3 & O3 + O1D = 2 O2 :
{#G1003}	&	2.000000	LossO3 & O3 + O3P = 2 O2 :
{#G2101}	&	1.000000	LossO3 & H + O3 = OH :
{#G2102}	&	1.000000	LossO3 & H2 + O1D = H + OH :
{#G2103}	&	1.000000	LossO3 & OH + O3P = H :
{#G2104}	&	1.000000	LossO3 & OH + O3 = HO2 :
{#G2106}	&	1.000000	LossO3 & HO2 + O3P = OH :
{#G2107}	&	1.000000	LossO3 & HO2 + O3 = OH :
{#G2108ca}	&	1.000000	ProdO3 & HO2 + H = O3P + H2O :
{#G2111}	&	1.000000	LossO3 & H2O + O1D = 2 OH :
{#G3100}	&	1.000000	ProdO3 & N + O2 = NO + O3P :
{#G3102a}	&	1.000000	LossO3 & N2O + O1D = 2 NO :
{#G3102b}	&	1.000000	LossO3 & N2O + O1D = N2 + O2 :
{#G3104}	&	1.000000	ProdO3 & NO + N = O3P + N2 :
{#G3105}	&	2.000000	LossO3 & NO2 + O3P = NO + O2 :
{#G3201}	&	1.000000	ProdO3 & NO + HO2 = NO2 + OH :
{#G3204}	&	1.000000	LossO3 & NO3 + HO2 = NO2 + OH + O2 :
{#G3205}	&	1.000000	ProdO3 & HONO + OH = NO2 + H2O :
{#G3206}	&	1.000000	ProdO3 & HNO3 + OH = H2O + NO3 :
{#G4100}	&	1.000000	LossO3 & CH4 + O1D = .75 CH3O2 + .75 OH + .25 HCHO + .4 H + .05 H2 :
{#G4104}	&	1.000000	ProdO3 & CH3O2 + NO = HCHO + NO2 + HO2 :
{#G4105}	&	1.000000	LossO3 & CH3O2 + NO3 = HCHO + HO2 + NO2 :
{#G4109}	&	1.000000	LossO3 & HCHO + NO3 = HNO3 + CO + HO2 :
{#G4201}	&	1.000000	LossO3 & C2H4 + O3 = HCHO + .22 HO2 + .12 OH + .23 CO + .54 HCOOH + .1 H2 :
{#G4204}	&	1.000000	ProdO3 & EtO2 + NO = CH3CHO + HO2 + NO2 :
{#G4205}	&	1.000000	LossO3 & EtO2 + NO3 = CH3CHO + HO2 + NO2 :
{#G4209}	&	1.000000	LossO3 & CH3CHO + NO3 = PA + HNO3 :
{#G4211b}	&	1.000000	ProdO3 & PA + HO2 = CH3COOH + O3 :
{#G4212}	&	1.000000	ProdO3 & PA + NO = CH3O2 + NO2 :
{#G4214}	&	1.000000	LossO3 & PA + NO3 = CH3O2 + NO2 :
{#G4313}	&	1.000000	ProdO3 & ACETO2 + NO = NO2 + PA + HCHO :
{#G6101}	&	2.000000	LossO3 & ClO + O3P = Cl :
{#G6201b}	&	1.000000	ProdO3 & Cl + HO2 = ClO + OH :
{#G6203a}	&	1.000000	LossO3 & ClO + OH = Cl + HO2 :
{#G6203b}	&	1.000000	LossO3 & ClO + OH = HCl :
{#G6403}	&	1.000000	LossO3 & ClO + CH3O2 = HO2 + Cl + HCHO :
{#G6405}	&	1.000000	LossO3 & CH3Cl + O1D = OH + Cl {+...} :

{#G6407}	&	1.000000	LossO3 & CH3CCl3 + O1D = OH + 3 Cl {+...} :
{#G7101}	&	2.000000	LossO3 & BrO + O3P = Br + O2 :
{#G7203}	&	1.000000	LossO3 & HOBr + O3P = OH + BrO :
{#G7603a}	&	1.000000	LossO3 & BrO + ClO = Br + OClO :
{#G7603b}	&	2.000000	LossO3 & BrO + ClO = Br + Cl :
{#G7603c}	&	2.000000	LossO3 & BrO + ClO = BrCl :
{#G9401}	&	1.000000	LossO3 & DMS + NO3 = CH3SO2 + HNO3 + HCHO {-O3}:
{#G9404}	&	1.000000	LossO3 & CH3SO2 + O3 = CH3SO3 :
{#J1000}	&	2.000000	ProdO3 & O2 + hv = O3P + O3P :
{#J3100}	&	1.000000	ProdO3 & N2O + hv = O1D :
{#J3102}	&	1.000000	ProdO3 & NO + hv = N + O3P :
{#J3103b}	&	2.000000	LossO3 & NO3 + hv = NO :
{#J3202}	&	0.3330000	ProdO3 & HNO4 + hv = .667 NO2 + .667 HO2 + .333 NO3 + .333 OH :
{#J4102}	&	1.000000	ProdO3 & CO2 + hv = CO + O3P :
{#J6100}	&	2.000000	LossO3 & Cl2O2 + hv = 2 Cl :
{#J6101}	&	1.000000	ProdO3 & OClO + hv = ClO + O3P :
{#J6201}	&	1.000000	LossO3 & HOCl + hv = OH + Cl :
{#J7200}	&	1.000000	LossO3 & HOBr + hv = Br + OH :
{#PSC200}	&	1.000000	LossO3 & N2O5 + H2O = HNO3 + HNO3 :
{#PSC410}	&	1.000000	LossO3 & HOCl + HCl = Cl2 + H2O :
{#PSC420}	&	1.000000	LossO3 & ClNO3 + HCl = Cl2 + HNO3 :
{#PSC541}	&	1.000000	LossO3 & BrNO3 + HCl = BrCl + HNO3 :
{#PSC543}	&	1.000000	LossO3 & HOBr + HCl = BrCl + H2O :



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben:

Prof. Dr. Ulrike Langematz für die Betreuung der Dissertation, die Möglichkeit, weitgehend unabhängig und selbstständig zu arbeiten und die Gelegenheit an nationalen und internationalen Konferenzen teilzunehmen.

Prof. Dr. Martin Dameris (DLR Oberpfaffenhofen) für das Korrekturlesen und das Übernehmen des Zweitgutachtens.

Der gesamten Arbeitsgruppe für die Unterstützung und Hilfsbereitschaft, insbesondere Dr. Anne Kubin für die Starthilfe mit EMAC und die Durchführung der transienten Simulationen, Markus Kunze für die Bereitstellung und Erklärung von zahlreichen Routinen zur Datennachbearbeitung und der Beantwortung aller programmiertechnischen Fragen, Janna Abalichin für das Verlängern der REF1960 und ODS1960 Zeitscheibensimulationen und die vielen Tipps für die Datenbearbeitung und Sophie Oberländer für die hervorragende Zusammenarbeit und die vielen fruchtbaren Diskussionen.

Dr. Björn-Martin Sinnhuber (KIT Karlsruhe) für die Unterstützung beim Durchführen und Auswerten der VLS-Simulation und die vielen lehrreichen Diskussionen.

Dr. Christoph Brühl (MPI Mainz) für die stets prompte Beantwortung meiner unzähligen Fragen zur Stratosphärenchemie und EMAC.

Dr. Volker Grewe und Dr. Patrick Jöckel (DLR Oberpfaffenhofen) für die Bereitstellung von den Routinen der O3ORIG-Diagnostik und StratO3Bud und insbesondere Volker Grewe für die Unterstützung beim Implementieren in EMAC 1.7 sowie beim Suchen und Beheben von Fehlern.

Dr. Andreas Kerschbaumer für die Zusammenarbeit und technische Unterstützung beim Implementieren der O3ORIG-Diagnostik.

Dr. Hella Garny (DLR Oberpfaffenhofen) für die Unterstützung bei der Auswertung der O3ORIG-Diagnostik, die Bereitstellung der Daten von E39C-A und die zahlreichen hilfreichen Diskussionen.

Dr. Greg Bodeker (Bodeker Scientific) für die Bereitstellung des BSTCO-Datensatzes.

Dr. Stefan Lossow (KIT Karlsruhe) für die schnelle und unkomplizierte Bereitstellung von MIPAS Beobachtungsdaten.

Dr. Matthias Läuter für die hervorragende Betreuung am Rechenzentrum.

Dr. Theresa Runde (DLR Oberpfaffenhofen) für das Korrekturlesen und die hilfreichen Anmerkungen.

Lukas Schmidt (AWI Potsdam) für das Korrekturlesen, die Diskussionen und die Un-

terstützung in den letzten Jahren.

Dem Norddeutschen Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnern (HLRN) für Rechenzeit und Unterstützung.

Der Deutschen Forschergruppe (DFG) für die Finanzierung des Projektes SHARP, in dessen Rahmen diese Arbeit angefertigt wurde.

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt zu haben.

Es wurden keine anderen als die im Text aufgeführten Hilfsmittel und Quellen verwendet.

Ein Promotionsverfahren wurde zu keinem früheren Zeitpunkt an einer anderen Hochschule oder bei einem anderen Fachbereich beantragt.

Stefanie Meul, Berlin, April 2013