



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 1:
Stratosphärische Chemie

***Modell-Studien zur Chemie
der arktischen Stratosphäre:
Simulierte Ozonverlustraten
im Vergleich zu Ergebnissen
der Matchanalysen***

Gaby Becker

***Modell-Studien zur Chemie
der arktischen Stratosphäre:
Simulierte Ozonverlustraten
im Vergleich zu Ergebnissen
der Matchanalysen***

Gaby Becker

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3655
ISSN 0944-2952
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 1:
Stratosphärische Chemie Jül-3655
D5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
S 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Modell-Studien zur Chemie der arktischen Stratosphäre: Simulierte Ozonverlustraten im Vergleich zu Ergebnissen der Matchanalysen

Kurzzusammenfassung:

Ziel dieser Arbeit war ein quantitativer Test des derzeitigen Verständnisses der Ozonchemie in der winterlichen arktischen Stratosphäre. Dazu wurden Boxmodellstudien zu den Matchanalysen der Winter 1991/92 und 1994/95 durchgeführt. Die Matchtechnik erlaubt die Bestimmung des chemisch induzierten Ozonverlusts aus einer statistischen Analyse von Paaren von Ozonsondenmessungen, die zu verschiedenen Zeiten an zwei verschiedenen Orten einer berechneten Luftmassentrajektorie stattgefunden haben. Bei niedrigen Sonnenständen, wie sie typisch für den polaren Winter sind, variiert die Ozonabbaurate stark mit dem Sonnenzenitwinkel. Um quantitativ mit den Matchanalysen vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, war es daher erforderlich, den Ozonabbau längs jeder einzelnen Matchtrajektorie zu simulieren. Um Anfangswerte für diese Modellläufe zu bestimmen, wurde darüberhinaus die saisonale Entwicklung der relevanten Spurengasmischungsverhältnisse mit Hilfe von idealisierten Trajektorien simuliert.

Es konnte nachgewiesen werden, daß der Ozonabbau im Frühwinter durch das Modell signifikant unterschätzt wird. Der Matchdatensatz des Winters 1991/92 erlaubt nur auf dem 475 K Niveau der potentiellen Temperatur (≈ 19 km) einen zeitaufgelösten Vergleich der Ozonabbauraten. Die Ozonabbauraten ab Mitte Februar werden durch das Modell gut wiedergegeben. Während der Phase maximaler Ozonabbauraten, von Mitte Januar bis Mitte Februar, unterschreiten die simulierten Werte die Matchergebnisse jedoch erheblich. Umfassende Sensitivitätsstudien zeigen, daß diese Diskrepanz nicht auf Unsicherheiten der Modellparameter zurückgeführt werden kann. Für den Winter 1994/95 konnte auch die Höhenabhängigkeit der Ozonverlustraten untersucht werden. Die für den Frühwinters 1994/95 simulierten Ozonverlustraten stimmen für potentielle Temperaturen unterhalb von 475 K gut mit den Matchergebnissen überein, für potentielle Temperaturen oberhalb von 475 K unterschätzt das Modell die Ozonverlustraten jedoch um bis zu einen Faktor zwei.

Im Winter 1994/95 kam es nicht nur im Frühwinter, sondern auch während einer Kälteperiode im März zu erheblichem Ozonabbau und somit zu deutlich höherem akkumuliertem Ozonverlust als im Winter 1991/92. Die im März 1995 beobachteten Ozonverlustraten können durch das Modell nur bei Annahme einer erheblichen Denitrifizierung der Luftmassen im Polarwirbel erklärt werden. Darüberhinaus werden die für den März simulierten Ozonverlustraten auch durch die Annahmen zur exakten Temperaturgeschichte der Luftmassen, zur Dehydratisierung, zur Oberflächendichte des Hintergrundaerosols und zu HCl-produzierenden Reaktionskanälen stark beeinflusst.

Model studies on the chemistry of the Arctic stratosphere: Simulated ozone loss rates in comparison with results of the Match analyses

Abstract:

The aim of this thesis was a quantitative test of the current understanding of the stratospheric ozone chemistry in the Arctic winter. For that purpose box model studies corresponding to the Match analyses of the winters 1991/92 and 1994/95 were carried out. The Match technique allows the determination of the chemically induced ozone loss from a statistical analysis of pairs of ozonesonde measurements that took place at different times and locations of a calculated air mass trajectory. Under twilight conditions, as they are typical for the polar winter, the ozone loss rate strongly varies with the solar zenith angle. Thus it was necessary to simulate the ozone loss along each of the Match trajectories to obtain results quantitatively comparable to the Match analyses. In order to obtain initial values for these model runs the seasonal development of the relevant trace gas mixing ratios was simulated using idealized trajectories.

It could be shown that the model significantly underestimates the early winter ozone loss. The Match dataset of the winter 1991/92 allows a time dependent comparison of the ozone loss rates only on the 475 K potential temperature level (≈ 19 km). From mid February on the ozone loss rates are well reproduced by the model. But during the period of maximum ozone loss rates, from mid January to mid February, the modeled values are considerably lower than the Match results. Extensive sensitivity studies show that this discrepancy can not be explained by uncertainties of model parameters. For the winter 1994/95, the height dependence of the ozone loss rates could also be examined. The ozone loss rates simulated for early winter 1994/95 agree well with the Match results for potential temperatures below 475 K. But for potential temperatures above 475 K the model underestimates the ozone loss rates by up to a factor of two.

In the winter 1994/95 significant ozone loss occurred not only in early winter but also during a cold period in March. Therefore the ozone loss accumulated over the winter 1994/95 was considerably higher than the accumulated ozone loss of 1991/92. The ozone loss rates observed in March 1995 can only be explained by the model if a significant denitrification of the air masses inside the polar vortex is assumed. Additionally the ozone loss rates calculated for March strongly depend on the assumptions on the exact temperature history of the air masses, the dehydration, the background aerosol surface area and on HCl production channels.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Ozonchemie	6
2.1	Meteorologie der winterlichen polaren Stratosphäre	6
2.2	Die Bildung von polaren Stratosphärenwolken	7
2.3	Chlorchemie innerhalb des Polarwirbels	9
2.4	Katalytische Ozonabbauzyklen	12
3	Modellbeschreibung	15
3.1	Das Konzept des Lagrangeschen Box-Modells	15
3.2	Übersicht über die chemischen Reaktionen	15
3.3	Die heterogene Chemie	18
3.4	Berechnung der Photolysefrequenzen	22
4	Die Matchanalysen und ihre Modellierung	23
4.1	Methoden zur Bestimmung chemischen Ozonabbaus	23
4.2	Verlauf der Matchkampagnen	25
4.3	Auswertung der Ozonsondendaten	27
4.4	Methodik der Modellstudie	29
4.4.1	Initialisierung der Modellläufe entlang von Matchtrajektorien . .	30
4.4.2	Durchführung und Auswertung der Modellläufe entlang der Matchtra- jektorien	31
5	Der arktische Winter 1991/92	33
5.1	Modellläufe entlang von idealisierten Trajektorien	33
5.1.1	Konstruktion der Trajektorien und Initialisierung	33
5.1.2	Ergebnisse	36
5.2	Ozonverlustraten im Vergleich zu Matchergebnissen	36
5.3	Sensitivitätsstudien	38
5.4	Überblick über den gesamten Polarwirbel	41
5.5	Diskussion	44
6	Der arktische Winter 1994/95	47
6.1	Modellläufe entlang von idealisierter Trajektorien	47
6.1.1	Konstruktion der Trajektorien und Initialisierung	47

6.1.2	Denitrifizierung	49
6.1.3	Ergebnisse	50
6.2	Ozonverlustraten im Vergleich zu Matchergebnissen	54
6.3	Sensitivitätsstudien	60
6.3.1	Ozonverlustraten auf dem 490 K Niveau	60
6.3.2	Ozonverlustraten auf dem 440 K Niveau	62
6.4	Diskussion	64
7	Zusammenfassung und Ausblick	67
A	Meteorologische Grundbegriffe	70
A.1	Potentielle Temperatur	70
A.2	Potentielle Vorticity	70
B	Modifikationen des Photolyse-Programms	73

Abbildungsverzeichnis

1.1	Ozonsäulen im antarktischen und arktischen Frühjahr	2
1.2	Chemisch induzierter Ozonverlust im arktischen Winter 1995/96	4
2.1	Schema der Chlorchemie im polaren Winter und Frühjahr	10
2.2	Höhenabhängigkeit des Anteils der verschiedenen Zyklen am Gesamt- ozonverlust	13
3.1	Übersicht über die im Modell realisierbaren Phasenübergänge	20
3.2	Temperaturabhängigkeit verschiedener Eigenschaften von flüssigem Ae- rosol	21
4.1	Beispiel für das Zustandekommen eines Matches	25
4.2	Zenitwinkelabhängigkeit der Ozonverlustrate im Vergleich zum zeitli- chen Anteil der Matchtrajektorien, innerhalb dessen Sonnenzenitwinkel im jeweiligen Intervall auftreten	26
4.3	Lage der Ozonsondenstationen	27
4.4	Beispiel für die Bestimmung des Ozonverlusts pro sonnenbeschienener Zeit durch lineare Regression	29
5.1	Potentielle Vorticity am 13.1.92 und am 22.1.92	34
5.2	Modellauf entlang einer idealisierten Trajektorie für 1991/92	37
5.3	Zeitlicher Verlauf der Ozonverlustraten im Winter 1991/92	38
5.4	Sensitivitätsstudien für den Winter 1991/92	40
5.5	HCl, ClONO ₂ , und ClO Mischungsverhältnisse am 5.1.92 und am 2.7.92	42
5.6	MLS ClO am 5.1.1992	43
5.7	Über die gesamte Fläche des Polarwirbels gemittelte Ozonverlustraten .	44
6.1	Modellauf ohne Denitrifizierung entlang einer idealisierten Trajektorie für 1994/95	51
6.2	Modellauf mit Denitrifizierung entlang einer idealisierten Trajektorie für 1994/95	52
6.3	Mipas ClONO ₂ - und HNO ₃ -Profil im Vergleich zu Modellergebnissen .	53
6.4	HALOE (V18) HCl-Profile im Vergleich zu Modellergebnissen	54
6.5	Zeitlicher Verlauf des Ozonverlusts pro Sonnenzeit im Winter 1994/95 .	55
6.6	Zeitlicher Verlauf des Ozonverlusts pro Tag im Winter 1994/95	56
6.7	Höhen- und Zeitabhängigkeit des Ozonverlusts pro Sonnenzeit im Win- ter 1994/95 (Match)	58

6.8	Höhen- und Zeitabhängigkeit des Ozonverlusts pro Sonnenzeit im Winter 1994/95 (Modell)	58
6.9	Akkumulierter Ozonverlust im Winter 1994/95	59
6.10	Sensitivitätsstudien für den Winter 1994/95 und eine Höhe von 490 K .	61
6.11	Sensitivitätsstudien für den Winter 1994/95 und eine Höhe von 440 K .	62
A.1	Geometrische Höhe in Abhängigkeit von der potentiellen Temperatur .	71
B.1	Cl_2O_2 Photolysefrequenz in Abhängigkeit von der Anzahl der für die numerische Integration verwendeten Höhenschichten	75

Tabellenverzeichnis

3.1	Spurengase im Box-Modell	16
3.2	Gas-Phasen-Reaktionen im Box-Modell	16
3.3	Heterogene Reaktionen im Box-Modell	19
5.1	Fitparameter für $\Theta(t)$ im Winter 1991/92	34
5.2	Initialisierung der Modellläufe entlang idealisierter Trajektorien für 1991/92	35
6.1	Fitparameter für $\Theta(t)$ im Winter 1994/95	48
6.2	Initialisierung der Modellläufe entlang von idealisierten Trajektorien für 1994/95	48
6.3	NO _y am 11.2.95	49

Kapitel 1

Einleitung

In den vergangenen Jahrzehnten sind die Auswirkungen globaler Umweltveränderungen aufgrund menschlicher Aktivitäten zum Gegenstand wissenschaftlicher und politischer Diskussion geworden. Erhebliche Folgen für die Biosphäre könnte beispielsweise eine teilweise Zerstörung der atmosphärischen Ozonschicht haben. Ozon tritt in der Erdatmosphäre vor allem in dem Höhenbereich von etwa 12 km bis zu etwa 50 km, der sogenannten Stratosphäre, auf. Hier entsteht Ozon durch die Photolyse von Sauerstoffmolekülen, gefolgt von der Rekombination der entstandenen Sauerstoffatome mit Sauerstoffmolekülen [Chapman, 1930]. Dieser Prozeß ist jedoch nur in Äquatornähe und in großen Höhen effektiv. In die untere Stratosphäre höherer Breiten gelangt Ozon dagegen vor allem durch Transportprozesse. Andererseits kann Ozon durch Reaktion mit verschiedenen Radikalen, die durch die intensive UV-Strahlung in der Stratosphäre gebildet werden, zerstört werden. Ozon macht mit einem Mischungsverhältnis von einigen ppm nur einen winzigen Teil der Stratosphärenluft aus. Die Gesamt ozonmenge in der Atmosphäre würde bei Normaldruck und -temperatur nur eine etwa 3 mm dicke Schicht ergeben. Dennoch ist dieses Spurengas von entscheidender Bedeutung für den Strahlungshaushalt der Atmosphäre.

Ozon absorbiert ultraviolette Strahlung und trägt damit wesentlich zur Abschirmung der Erdoberfläche gegen den UV-Anteil der Sonneneinstrahlung bei. Der aus einer Abnahme der Ozonschichtdicke resultierende Anstieg der UV-Strahlung stellt ein Risiko für die Gesundheit der Menschen aber auch für die Stabilität der Ökosysteme dar. Die Absorption kurzwelliger Strahlung ist die Hauptenergiequelle der Stratosphäre. Sie verursacht einen Anstieg der Temperatur mit der Höhe, was zur Folge hat, daß Konvektion in der Stratosphäre stark unterdrückt wird. Änderungen der Ozonverteilung beeinflussen somit höchstwahrscheinlich die Dynamik der gesamten Atmosphäre. Darüberhinaus spielt Ozon eine wichtige Rolle für die Chemie der Spurengase in der Stratosphäre.

Angesichts der großen Bedeutung des Ozons wurden seit Ende der Fünfzigerjahre global regelmäßige Messungen der Ozonsäule durchgeführt. So konnte Anfang der Achtzigerjahre eine starke Abnahme der im Frühjahr über der Antarktisstation Halley Bay beobachteten Ozonsäule festgestellt werden [Farman *et al.*, 1985]. Kurz darauf konnte gezeigt werden, daß das Phänomen über dem gesamten antarktischen Kontinent auftritt [Stolarski *et al.*, 1986] (vgl. Beispiel in Abb. 1.1) und auf das nahezu

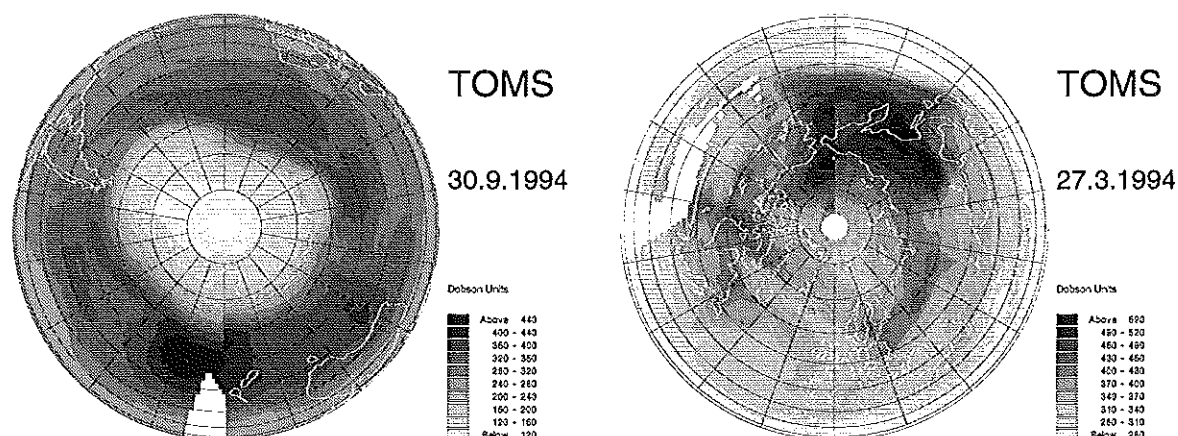


Abbildung 1.1: Ozonsäulendichten an zwei exemplarisch ausgewählten Tagen im antarktischen (links) und arktischen (rechts) Frühjahr. Die Daten wurden durch das Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) auf dem Meteor-3 Satelliten gemessen und durch das Norwegian Institute for Air Research zugänglich gemacht. Die Ozonsäulendichte ist in Dobson Einheiten (DU) angegeben, wobei 100 DU einer Säulenhöhe von 1 mm bei Standarddruck und -temperatur entsprechen.

vollständige Verschwinden des Ozons aus einer Schicht zwischen 15 und 20 km Höhe zurückzuführen ist [Hofmann *et al.*, 1987]. Die Entdeckung eines „Ozonlochs“ über der Antarktis kam zunächst völlig unerwartet. In den folgenden Jahren konnte jedoch durch ein umfassendes wissenschaftliches Programm aus Labor- und Feldexperimenten sowie numerischen Modellstudien ein qualitatives Bild der Entstehung des Ozonlochs entwickelt werden [Solomon, 1990; Anderson *et al.*, 1991]:

Verantwortlich für den Ozonabbau in der unteren polaren Stratosphäre sind katalytische Zyklen unter Beteiligung von Chlor- und Bromradikalen [Molina und Rowland, 1974; Solomon *et al.*, 1986; McElroy *et al.*, 1986; Molina und Molina, 1987]. Das Chlor in der Stratosphäre ist größtenteils anthropogenen Ursprungs. Es stammt aus Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW's), die vor allem für den Einsatz als Kühlmittel und Treibgase hergestellt wurden. Diese Verbindungen sind in der Troposphäre (der Schicht bis zu einer Höhe von etwa 12 km) äußerst stabil und werden erst durch die intensive UV-Strahlung in der Stratosphäre zerstört [Molina und Rowland, 1974]. Zusätzlich gelangen geringe Mengen an Brom in Form von Methylbromid und Halonen (bromhaltige Fluorkohlenwasserstoffe) in die Stratosphäre [WMO, 1995], wobei ersteres teilweise natürlichen Ursprungs ist. Unter normalen Umständen reagieren die durch die Photolyse von FCKW's freigesetzten Chlornitrate weiter zu Chlornitrat oder Salzsäure. Diese Reservoirs werden jedoch durch heterogene Reaktionen auf sogenannten polaren Stratosphärenwolken zerstört, für deren Bildung Temperaturen unterhalb von etwa 195 K, wie sie nur in der winterlichen polaren Stratosphäre auftreten, erforderlich sind. Somit treten im Winter und Frühling über der Antarktis stark erhöhte Konzentrationen photochemisch aktiver Chlorverbindungen (insbesondere ClO und Cl₂O₂) auf [Anderson *et al.*, 1991] und es kommt zur einer schnellen chemischen Ozonzerstörung. Eine

detaillierte Beschreibung der Ursachen des Ozonabbaus im polaren Winter findet sich in Kapitel 2.

Mit zunehmendem Ausmaß der Ozonzerstörung über der Antarktis wuchs die Besorgnis, daß auch über der dichter besiedelten Arktis ein Ozonloch entstehen könnte. Eine Abnahme des Ozons in der arktischen Stratosphäre hätte sogar Folgen für die Bevölkerung Mitteleuropas, da Luftmassen aus dem arktischen Polargebiet kurzzeitig bis über Mitteleuropa abdriften können. Die Winter in der arktischen Stratosphäre sind zwar typischerweise etwas wärmer als die antarktischen Winter, dennoch werden auch hier vereinzelt polare Stratosphärenwolken beobachtet [Stanford und Davis, 1974; McCormick *et al.*, 1982]. Erste Hinweise auf eine chemische Ozonzerstörung in der arktischen Stratosphäre ergaben sich für die Winter 1988/89 und 1989/90 [Hofmann *et al.*, 1989; Browell *et al.*, 1990b; Evans, 1990; Proffitt *et al.*, 1990; Schoeberl *et al.*, 1990; Hofmann und Deshler, 1991; Koike *et al.*, 1991; Kyrö *et al.*, 1992]. Die hohe natürliche Variabilität der Ozonschicht in den arktischen Regionen (vgl. Abb. 1.1) erschwert jedoch den eindeutigen Nachweis chemisch induzierten Ozonverlusts. Zur Quantifizierung der chemischen Ozonzerstörung war die Entwicklung spezieller Methoden erforderlich, die das chemische Signal von transportbedingten Änderungen der Ozonwerte isolieren (vgl. Abschnitt 4.1). Eine solche quantitative Bestimmung des Ozonverlusts erfolgte erstmalig für den Winter 1991/92 [von der Gathen *et al.*, 1995; Müller *et al.*, 1996; Rex *et al.*, 1998a]. Inzwischen konnte für den extrem kalten Winter 1995/96 sogar ein Ozonverlust vergleichbar mit dem Ausmaß des antarktischen Ozonlochs im Jahr 1985 nachgewiesen werden (Abb. 1.2) [Manney *et al.*, 1996b; Hansen *et al.*, 1997; Müller *et al.*, 1997; Rex *et al.*, 1998b].

Die Aufklärung des Zusammenhangs zwischen der Emission von halogenierten Kohlenwasserstoffen und der Zerstörung von Ozon in der Stratosphäre hatte bereits wenige Jahre nach der Entdeckung des Ozonlochs politische Konsequenzen. Das Montrealer Protokoll (1987) und seine Ergänzungen (London 1990, Kopenhagen 1992, Wien 1995 und Montreal 1997) begrenzen die weltweite Produktion von Substanzen, die zum Abbau der Ozonschicht beitragen [Rowlands, 1993]. Angesichts der weitreichenden ökologischen und wirtschaftlichen Folgen solcher Entscheidungen ist die Entwicklung von Modellen erforderlich, mit denen Szenarien für die Zukunft der Ozonschicht zuverlässig erstellt werden können. Darüberhinaus haben sich Modelle als wertvolles Hilfsmittel bei der Interpretation von Messungen erwiesen, die stets nur räumlich und zeitlich begrenzte Informationen liefern und nicht alle relevanten Parameter gleichzeitig erfassen können. Dazu ist jedoch zunächst zu klären, ob die aktuellen Modelle zur Chemie der Stratosphäre den derzeit beobachteten Ozonverlust quantitativ erklären.

Erste Modellstudien zur gestörten Ozonchemie über der Arktis wurden mit Hilfe sogenannter Lagrangescher Box-Modelle durchgeführt [McKenna *et al.*, 1990; Brune *et al.*, 1991]. Diese Modelle beschreiben die Prozesse innerhalb einzelner bewegter Luftpakete, wobei keine Austauschprozesse mit der umgebenden Luft berücksichtigt werden (vgl. Kapitel 3). Eulersche 2D-Modelle erlauben einen Überblick über die Höhen und Breitengradabhängigkeit der Spurengaskonzentrationen unter Berücksichtigung von Austauschprozessen, indem die Stratosphäre in unbewegte Boxen eingeteilt wird, die jeweils einen Mittelwert über alle Längen repräsentieren. Da jedoch insbeson-

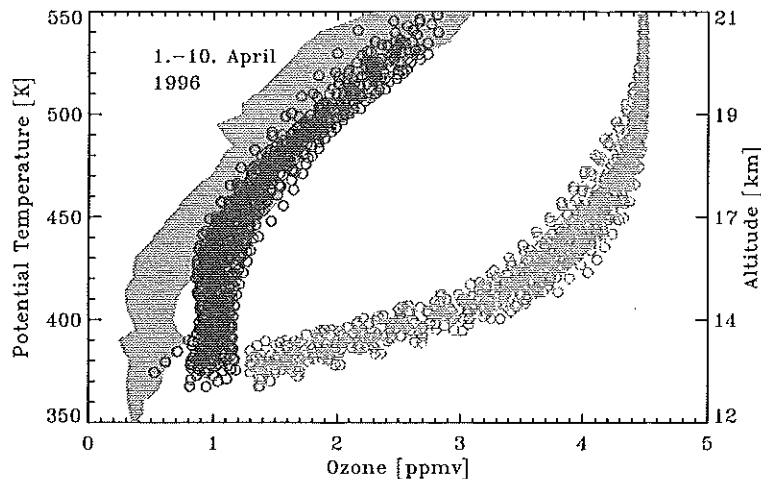


Abbildung 1.2: Chemische induzierter Ozonverlust im arktischen Winter 1995/96 (aus [Müller et al., 1997]): Die dunkleren Kreise entsprechen Anfang April 1996 durch das satellitengestützte Halogen Occultation Experiment (HALOE) gemessenen Ozonprofilen. Die helleren Kreise zeigen entsprechende Ozonprofile, wie sie in Abwesenheit chemischer Ozonzerstörung erwartet würden (die Methode zur Bestimmung dieser Profile wird in Abschnitt 4.1 erläutert). Die Differenz zwischen den durch helle und den durch dunkle Kreise gekennzeichneten Ozonmischungsverhältnissen bei konstanter potentieller Temperatur entspricht also dem chemische induzierten Ozonabbau. Die schattierte Fläche zeigt zum Vergleich die Bandbreite von Ozonsondenmessungen in der ersten Oktoberhälfte 1985 über der antarktischen Georg-Forster-Station. Die rechts als Höhenkoordinate aufgetragene potentielle Temperatur wird in Anhang A definiert, links ist näherungsweise die entsprechende geometrische Höhe angegeben.

dere in der arktischen Stratosphäre Effekte, die keine zonale Symmetrie (d. h. Symmetrie bezüglich Änderungen des Längengrades) aufweisen, eine erhebliche Rolle spielen, sind 2D-Modell-Studien zur arktischen Ozonzerstörung [Isaksen et al., 1990] nur bedingt aussagekräftig. Aufwendiger, aber besser geeignet, um Chemie und Transport in der arktischen Stratosphäre zu simulieren, sind dreidimensionale Modelle [Granier und Brasseur, 1991; Chipperfield et al., 1993, 1994; Lefèvre et al., 1994]. Da solche Modelle sehr rechenzeitintensiv sind, müssen sie im Gegensatz zu Box-Modellen auf eine vereinfachte Darstellung der chemischen, mikrophysikalischen und dynamischen Prozesse zurückgreifen. Darüberhinaus kann nach einer Studie von Edouard et al. [1996] die begrenzte räumliche Auflösung mehrdimensionaler Modelle den simulierten Ozonverlust erheblich beeinträchtigen. Die Ergebnisse dieser Studie scheinen jedoch nicht auf beliebige 3D-Modelle übertragbar zu sein [Searle et al., 1998a,b]. Ein komplementärer Ansatz, um einen Überblick über begrenzte Ausschnitte der polaren Stratosphäre zu erhalten, für den diese Einschränkungen nicht gelten, sind Box-Modell-Simulationen für ein Ensemble aus vielen Luftpaketen [Lutman et al., 1994, 1997].

In einer Vielzahl von Modellstudien konnte das oben kurz skizzierte Bild der Ursachen des Ozonabbaus in der polaren Stratosphäre qualitativ nachvollzogen werden. Ein

quantitativer Test des aktuellen Verständnisses des arktischen Ozonabbaus wurde jedoch erst in den letzten Jahren, mit der Entwicklung von Methoden zur Separation von Transportprozessen und chemisch induzierten Ozonänderungen, möglich. Inzwischen wurden verschiedene Studien veröffentlicht, die darauf hinweisen, daß 3D-Modelle den Ozonabbau über der Arktis deutlich unterschätzen [Hansen *et al.*, 1997; Deniel *et al.*, 1998; Goutail *et al.*, 1998]. Diese Studien betrachten jedoch den über Zeiträume von bis zu einigen Monaten integrierten Ozonverlust. Die Herkunft der betrachteten Luftmassen kann jedoch über solche Zeiträume nicht zuverlässig zurückverfolgt werden. Der durch die Modelle simulierte chemische Ozonabbau, der unter anderem durch die Sonneneinstrahlung bestimmt wird, ist daher mit erheblichen Unsicherheiten behaftet.

Mit der sogenannten „Match-Methode“ [von der Gathen *et al.*, 1995; Rex *et al.*, 1997, 1998a] werden dagegen Paare von Ozonsondenmessungen, die im Verlauf weniger Tage innerhalb der gleichen Luftmasse stattgefunden haben, ausgewertet (vgl. Kapitel 4). Um solche „Matche“ zu identifizieren, wurden die Trajektorien der untersuchten Luftpakete mit Hilfe von Windfeldern aus meteorologische Analysen über etwa 10 Tage verfolgt, so daß auch die Sonneneinstrahlung, der die Luftpakete ausgesetzt waren, im Detail bekannt ist. Aus einer statistischen Analyse vieler solcher Matche wurden höhen- und zeitaufgelöste Ozonverlustraten bestimmt, die sich hervorragend für einen quantitativen Vergleich mit Modellergebnissen eignen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Vorteile der Matchanalysen zu nutzen, um in einer Box-Modell-Studie das aktuelle Verständnis des Ozonabbaus über der Arktis zu testen. Um quantitativ vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, mußte der Ozonabbau entlang jeder einzelnen Trajektorie des jeweiligen Matchdatensatzes simuliert werden. Geeignete Anfangswerte für diese Modellläufe wurden aus Simulationen der Entwicklung über mehrere Monate in für die Verhältnisse des jeweiligen Winters typischen Luftmassen abgeleitet. Im folgenden werden Modellstudien für die Winter 1991/92 und 1994/95 vorgestellt. Für beide Winter konnte nachgewiesen werden, daß das Modell den Ozonabbau im Frühwinter erheblich unterschätzt, wobei umfassende Sensitivitätsstudien belegen, daß diese Diskrepanz nicht durch bekannte Unsicherheiten der Modellparameter erklärt werden kann.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 wird zunächst der derzeitige Wissensstand zur Ozonchemie in der polaren Stratosphäre zusammengefaßt. Kapitel 3 enthält eine Beschreibung des für die hier vorgestellten Simulationen verwendeten Box-Modells. In Kapitel 4 wird einerseits die Matchmethode näher vorgestellt. Andererseits wird in diesem Kapitel erläutert, wie die Matchkampagnen mit Hilfe des Modells nachvollzogen wurden. Die Modellergebnisse für die Winter 1991/92 und 1994/95 werden in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellt und mit den entsprechenden Resultaten der Matchanalysen verglichen. In Kapitel 7 werden schließlich die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt und Konsequenzen daraus diskutiert.

Kapitel 2

Grundlagen der Ozonchemie in der polaren Stratosphäre

In diesem Kapitel soll kurz umrissen werden, wie es in der winterlichen polaren Stratosphäre zu einer erheblichen Störung der Chemie, die sich letztlich in der beobachteten Ozonzerstörung äußert, kommen kann. Gleichzeitig werden einige Begriffe eingeführt, deren Kenntnis für das Verständnis der folgenden Kapitel erforderlich ist.

2.1 Meteorologie der winterlichen polaren Stratosphäre

Mit dem Nachlassen der Sonneneinstrahlung im Herbst kühlt sich die Luft im Polargebiet ab. Es bildet sich ein stratosphärisches Tiefdruckgebiet aus, das von einer ausgeprägten Westwindströmung eingeschlossen wird. Dieser sogenannte „Polar Night Jet“ bildet eine effektive Transportbarriere, so daß die Luft innerhalb des Polarwirbels während des Winters weitgehend isoliert bleibt.

Das durch das Strahlungsungleichgewicht bedingte diabatische Absinken der Luftmassen im Polarwirbel wird zusätzlich durch den Einfluß der Wellenaktivität in der gesamten extratropischen Stratosphäre verstärkt. Wellen, die von der Troposphäre in die Stratosphäre propagieren und dort brechen, stellen eine Impulskopplung zwischen beiden Schichten dar. Dadurch wird die Westwindströmung abgebremst und unter Einfluß der Corioliskraft entsteht ein polwärts gerichteter Fluß [Holton *et al.*, 1995]. Auf diese Weise werden Luftmassen aus äquatornahen Gebieten in die Polarregionen transportiert. Dort ergibt sich eine Abwärtsbewegung, durch die die Luft komprimiert und erwärmt wird, was einem Erreichen des Strahlungsgleichgewichtes entgegenwirkt. Die Wellenaktivität ist aufgrund der Verteilung der Landmassen in der Nordhemisphäre stärker ausgeprägt als in der Südhemisphäre. Die Luftmassen im antarktischen Polarwirbel sind also dem Strahlungsgleichgewicht näher und es werden geringere Temperaturen erreicht, als im arktischen Polarwirbel.

Planetare Wellen, die in die Stratosphäre propagieren, können darüberhinaus zu erheblichen Störungen der ansonsten etwa zonal symmetrischen Zirkulation führen. Während einer solchen „Stratosphärenenerwärmung“ wird der Polarwirbel deformiert

und seine Lage verschiebt sich vom Pol weg. In der Nordhemisphäre führte in einigen Wintern sogar eine Stratosphärenerwärmungen zum frühzeitigen Zusammenbruch des Polarwirbels [Naujokat und Labitzke, 1993].

Die diabatische Vertikalbewegung einer Luftmasse wird in dieser Arbeit mit Hilfe der potentiellen Temperatur (definiert in Anhang A) beschrieben. Zur Charakterisierung der Horizontalbewegung wird die potentielle Vorticity (Anhang A) herangezogen. Sie ist für adiabatische, reibungsfreie Bewegungen eine Erhaltungsgröße und ermöglicht es somit als „dynamischer Tracer“, die Bewegung einzelner Luftmassen auf Zeitskalen von einigen Tagen zu verfolgen.

2.2 Die Bildung von polaren Stratosphärenwolken

Innerhalb des Polarwirbels werden für die Stratosphäre ungewöhnlich tiefe Temperaturen erreicht. Dies hat weitreichende Konsequenzen für das stratosphärische Aerosol und damit für die auf den Oberflächen von Aerosolteilchen ablaufenden heterogenen Reaktionen. Eine Aerosolschicht, die sich über den Höhenbereich von 15 km bis zu 25 km erstreckt, (Junge-Schicht) wird zu allen Jahreszeiten und über dem gesamten Globus beobachtet [Turco *et al.*, 1982]. Dieses Hintergrundaerosol besteht aus flüssigen $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Tröpfchen mit Radien $< 1 \mu\text{m}$ [Thomason, 1991]. Die Oberflächendichte des Hintergrundaerosols beträgt typischerweise einige $\mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$, kann aber in Folge von Vulkanausbrüchen erheblich variieren [WMO, 1992].

Im polaren Winter, bei Temperaturen unterhalb von etwa 195 K, können jedoch sogenannte polare Stratosphärenwolken (engl. polar stratospheric clouds bzw. PSCs) aus wesentlich größeren Aerosolteilchen mit Radien von über einem μm entstehen [McCormick *et al.*, 1982; Poole und Pitts, 1994]. Da solche Teilchen bereits bei Temperaturen deutlich oberhalb des Frostpunktes beobachtet werden, wurde von Crutzen und Arnold [1986]; Toon *et al.* [1986] eine Zusammensetzung aus HNO_3 und H_2O vorgeschlagen, die später durch In-situ-Messungen in polaren Stratosphärenwolken bestätigt werden [Fahey *et al.*, 1989]. Durch LIDAR (Light Detection And Ranging)-Messungen ließ sich nachweisen, daß solche PSCs sowohl aus kristallinen als auch aus flüssigen Teilchen bestehen können [Browell *et al.*, 1990a; Toon *et al.*, 1990; Stebel *et al.*, 1998]. Man unterscheidet daher zwischen PSC-Teilchen vom Typ Ia, die als kristallines Salpetersäuretrihydrat (engl. nitric acid trihydrate bzw. NAT) interpretiert werden [Hanson und Mauersberger, 1988], und PSC-Teilchen vom Typ Ib, die als flüssige $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Tröpfchen interpretiert werden [Molina *et al.*, 1993]. Der Frostpunkt liegt in der extrem trockenen Stratosphäre etwa bei 188 K. Wird diese Temperatur unterschritten, so können sich Wassereisteilchen mit Radien von mehr als fünf μm bilden [Steele *et al.*, 1983]. Man spricht in diesem Fall von PSCs des Typs II. Schließlich ist auch das Auftreten von Schwefelsäuretetrahydrat-Teilchen (engl. sulfuric acid tetrahydrate bzw. SAT) denkbar, die kaum größer als die Tröpfchen des Hintergrundaerosols wären [Molina *et al.*, 1993]. Solche Teilchen schmelzen erst bei Temperaturen von etwa 210 K [Tabazadeh *et al.*, 1994]. Auf diese Weise lassen sich also auch Beobachtungen von kristallinem Aerosol bei Temperaturen, die keine Existenz von NAT-Teilchen im Gleichgewicht mit dem Gasphasen- HNO_3 erlauben, also

oberhalb der NAT-Gleichgewichtstemperatur, [Nagai *et al.*, 1997] erklären.

In der winterlichen polaren Stratosphäre wird also eine Vielzahl unterschiedlicher flüssiger und kristalliner Aerosolteilchen beobachtet. Eine Übersicht über die wichtigsten Teilchenarten und denkbare Phasenübergänge findet sich in Abb. 3.1. Bisher konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden, unter welchen Bedingungen die verschiedenen Teilchenarten gebildet werden. Das von Poole und McCormick [1988] vorgeschlagene Drei-Stufen-Konzept beginnt mit Tröpfchen aus unterkühlten $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen, deren Volumen bei fallender Temperatur durch die Aufnahme von H_2O zunimmt. Im nächsten Schritt entstehen Typ I PSC-Teilchen durch die Ablagerung von NAT auf einzelnen bereits durch homogene Nukleation gefrorenen Aerosolteilchen (nach heutigem Verständnis vermutlich SAT-Teilchen). Schließlich bilden sich unterhalb des Frostpunktes Typ II PSC-Teilchen durch das Ausfrieren von H_2O auf den bereits existierenden NAT-Teilchen.

Ein solches Szenario erklärt jedoch nicht die Beobachtungen von flüssigen PSC-Teilchen des Typs Ib. Gefrierexperimente zeigen, daß ein Frieren von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ - oder $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Tröpfchen oberhalb des Eis-Frostpunktes äußerst unwahrscheinlich ist [Koop *et al.*, 1995]. Darüberhinaus haben sich SAT-Kristalle als schlechte Grundlage für die NAT-Nukleation erwiesen [Beyer *et al.*, 1994]. Daraus ergibt sich folgendes Szenario der PSC-Bildung: Fällt die Temperatur, so erhöht sich zunächst der H_2O -Anteil des $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Hintergrundaerosols und bei Temperaturen unterhalb von 193 K wird zusätzlich HNO_3 aufgenommen (vgl. Abb. 3.2 I). Damit verbunden ist ein schnelles Anwachsen der Aerosolteilchen [Carslaw *et al.*, 1994]. Die so entstandenen PSC-Teilchen vom Typ 1b frieren erst unterhalb des Eis-Frostpunktes wobei PSCs vom Typ II entstehen. Auf der Oberfläche dieser Eisteilchen können NAT- und SAT-Kristalle durch heterogene Nukleation entstehen. Steigt die Temperatur wieder über den Frostpunkt so entstehen PSCs vom Typ 1a, steigt sie über die NAT-Gleichgewichtstemperatur, so bleiben schließlich SAT-Teilchen zurück.

Auch wenn ein solches Szenario sowohl flüssige als auch kristalline PSCs vorhersagt, ist es dennoch nicht geeignet um die PSC-Bildung im arktischen Winter zu simulieren. Obwohl die auf synoptischen Skalen analysierten Temperaturen nur äußerst selten den Frostpunkt erreichen, werden kristalline Aerosolteilchen im arktischen Polarwirbel häufig beobachtet. Eine Ursache für die Bildung solcher PSCs in der Arktis könnten mesoskaligen Temperaturfluktuationen sein, wie sie zum Beispiel in den häufig durch Berg-rücken ausgelösten Schwerewellen auftreten. Einerseits treten in solchen Schwerewellen häufig Temperaturen unterhalb des Frostpunktes auf, die die Bildung von kristallinen PSCs nach dem oben beschriebenen Szenario erlauben [Carslaw *et al.*, 1998]. Andererseits befinden sich die Aerosolteilchen bedingt durch die schnelle Abkühlung der Luftmassen in solchen Wellen nicht notwendigerweise im thermodynamischen Gleichgewicht. Unter solchen Bedingungen kann es zu einer erhöhten Aufnahme von HNO_3 in die Aerosoltröpfchen kommen, deren Zusammensetzung dann möglicherweise eine homogene Nukleation von NAT-Kristallen erlaubt [Meilinger *et al.*, 1995].

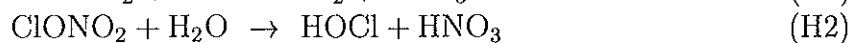
Da Chemiemodelle gewöhnlich auf synoptischen Skalen analysierte Temperaturen nutzen, können solche mesoskaligen Effekte jedoch nicht im Detail berücksichtigt werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen beruhen daher größtenteils auf

einem an das klassische 3-Stufen-Konzept angelehnten Szenario, das als effektive Beschreibung der PSC-Bildung im arktischen Polarwirbel gelten kann (vgl. Abschnitt 3.3). Heterogene Reaktionen, die auf den Oberflächen von flüssigen wie auch von kristallinen PSC-Teilchen ablaufen, haben einschneidende Folgen für die Chlorchemie im arktischen Winter, die im folgenden Abschnitt näher erläutert werden.

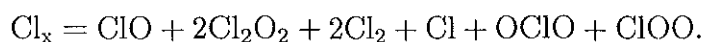
2.3 Chlorchemie innerhalb des Polarwirbels

Chlor gelangt fast ausschließlich über Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW's) anthropogenen Ursprungs in die Stratosphäre [Russell III et al., 1996]. Das einzige Quellgas mit teilweise natürlichem Ursprung, Methylchlorid, trägt nur etwa 0.6 ppb zu der Gesamtchlormenge von derzeit etwa 3.8 ppb bei [WMO, 1995]. Diese in der Troposphäre äußerst stabilen Substanzen werden durch die intensive UV-Strahlung in der Stratosphäre aufgespalten. Mit zunehmender Höhe nimmt daher auch der mit Cl_y bezeichnete Anteil des Chlors zu, der nicht in Form von organischen Quellgasen sondern in kurzlebigeren anorganischen Verbindungen vorliegt. Unter ungestörten Bedingungen setzt sich Cl_y fast ausschließlich aus den sogenannten Chlorreservoirs HCl und ClONO_2 zusammen, die selbst nicht mit Ozon reagieren.

Dieser Ausgangszustand wird jedoch erheblich gestört, wenn im polaren Winter erstmals PSCs auftreten (Abb. 2.1). Auf den Oberflächen von PSC-Teilchen laufen unter anderem folgende heterogene Reaktionen ab:

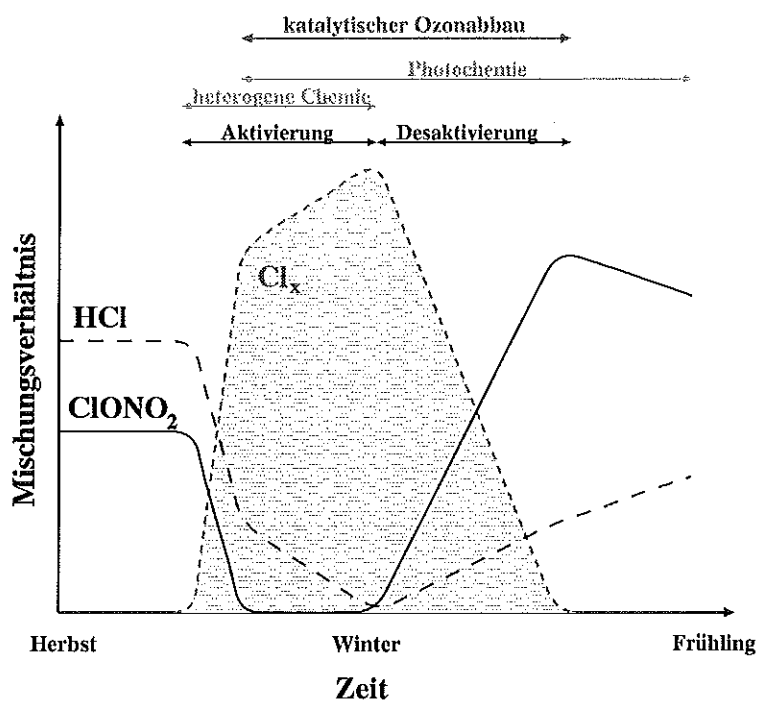


Sie haben eine schnelle Zerstörung der Chlorreservoirs zur Folge. Die resultierenden Chlorverbindungen werden bereits unter Einfluß äußerst geringer Sonneneinstrahlung photolysiert. Dabei entstehen zunächst Chloratome, die zu den verschiedenen in der Cl_x -Familie zusammengefaßten Substanzen weiterreagieren:

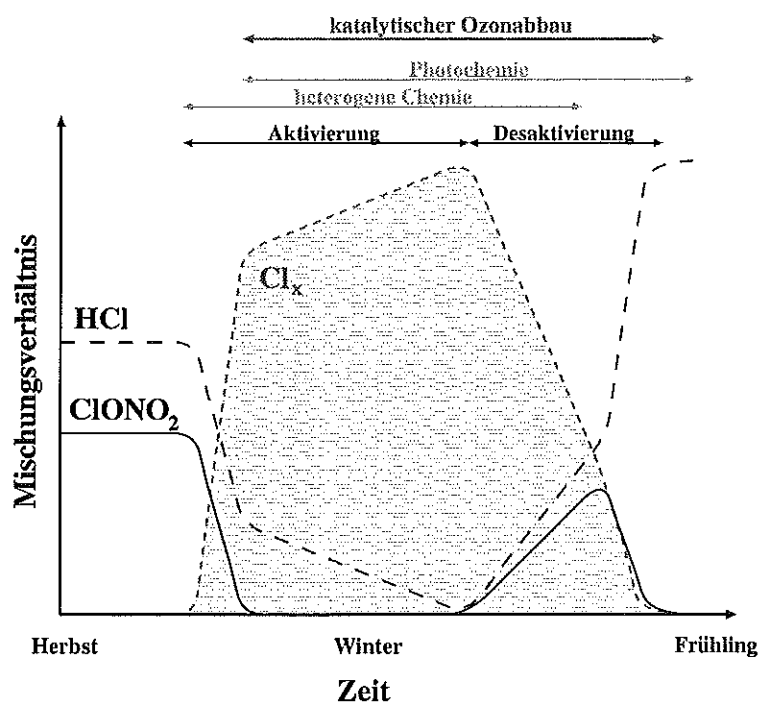


Den Hauptanteil dieses aktiven Chlors machen nachts typischerweise die Cl_2O_2 -Moleküle, tagsüber die ClO -Moleküle aus. Unter Einfluß von Sonnenlicht stellen katalytische Zyklen, in denen aktive Chlorverbindungen involviert sind, eine äußerst effiziente Senke für Ozon dar (siehe Abschnitt 2.4).

Die Umwandlung der Chlorreservoirs in aktive Chlorverbindungen erfolgt in zwei Schritten: Der größte Teil des anorganischen Chlors wird sehr schnell durch Reaktion (H1) aktiviert. Bereits innerhalb etwa eines Tages kann das Reservoir, das zu Beginn des Winters in geringerer Konzentration vorlag, vollständig abgebaut werden. In dem, im Hinblick auf die Ozonzerstörung, wichtigsten Höhenbereich liegt zu Beginn des



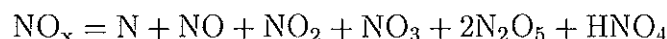
(a) Arktis



(b) Antarktis

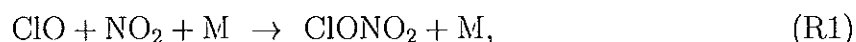
Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Phasen der Chlorchemie im arktischen (a) und antarktischen (b) Winter und Frühjahr

Winters HCl im Überschuß vor [Dessler *et al.*, 1995; Engel *et al.*, 1997], so daß dieses Reservoir zunächst nicht vollständig aktiviert wird. Gleichzeitig wird insbesondere durch Reaktion (H5) N_2O_5 , das zur Familie der kurzlebigen Stickstoffverbindungen

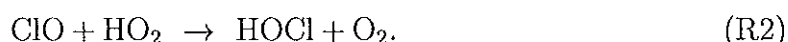


gezählt wird, in das wesentlich stabilere HNO_3 umgewandelt.

Eine Aktivierung des verbleibenden HCl's ist erst möglich, wenn geeignete Reaktionspartner nachgebildet werden. ClONO_2 entsteht durch die Reaktion

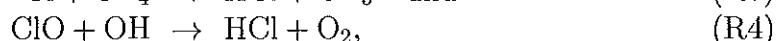


HOCl durch die Reaktion



Wurde bereits vor Beendigung des ersten Aktivierungsschrittes NO_x durch heterogene Reaktionen vollständig in HNO_3 umgewandelt, so steht NO_2 nur in dem Maße zur Verfügung, in dem NO_x durch die Photolyse von HNO_3 oder die Reaktion von HNO_3 mit OH nachgebildet wird. Auch $\text{HO}_x = \text{H} + \text{OH} + \text{HO}_2$ entsteht nur bei Sonneneinstrahlung. Da im Polarwirbel eingeschlossene Luftmassen während des Winters kaum von der Sonne beschienen werden, können ClONO_2 und HOCl zunächst nur langsam gebildet werden. Die vollständige Aktivierung kann daher typischerweise erst einige Wochen nach dem ersten Auftreten von PSCs erreicht werden.

Sobald kein HCl mehr vorhanden ist oder die Temperatur dauerhaft über der PSC-Schwelle bleibt kann die Chlordesaktivierung einsetzen. Das bedeutet, daß aktive Chlorverbindungen wieder in die Reservoirs umgewandelt werden und der Ozonabbau schließlich gestoppt wird. Die Bildung von ClONO_2 erfolgt, wie oben beschrieben, durch Reaktion (R1). HCl entsteht durch die Reaktionen



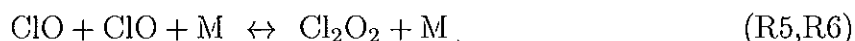
wobei (R4) mit einem Verzweungsverhältnis von etwa 6 % nur einen Nebenkanal der Reaktion von ClO mit OH darstellt. Im arktischen Polarwirbel erfolgt die Desaktivierung vor allem durch die Bildung von ClONO_2 . Über der Antarktis erlauben jedoch die tieferen Temperaturen das Auftreten von ausgedehnten PSCs des Typs II. Durch die Sedimentation großer Eisteilchen wird ein beträchtlicher Anteil des H_2O 's und des HNO_3 's aus dem für die Entstehung des Ozonlochs relevanten Höhenbereich entfernt [Fahey *et al.*, 1990; Kelly *et al.*, 1990]. Aufgrund der wesentlich geringeren HNO_3 -Konzentration erfolgt die ClONO_2 -Bildung deutlich langsamer als im arktischen Polarwirbel. Neben der länger andauernden PSC-Phase ist dies die Ursache für das auf der Südhalbkugel größere Ausmaß der Ozonzerstörung. Über der Antarktis wird das Ozon in der unteren Stratosphäre im Frühjahr nahezu vollständig zerstört. Dann verliert die Reaktion von Cl mit O_3 zu ClO an Bedeutung und das Cl/ClO-Verhältnis steigt stark an. Unter solchen Bedingungen wird durch Reaktion (R3) sehr schnell HCl gebildet, das nach wenigen Tagen fast die gesamte Cl_y -Menge ausmacht [Groß *et al.*, 1997].

Nicht nur Chlor- sondern auch Bromradikale tragen zum Ozonverlust in der winterlichen polaren Stratosphäre bei (vgl. Abschnitt 2.4). Derzeit gelangen in Form von Methylbromid und verschiedenen Halonen etwa 20 ppt Brom in die Stratosphäre, wovon etwa 70% anthropogenen Ursprungs sind [WMO, 1995]. Anorganische Bromverbindungen (Br_y) sind in der Stratosphäre bereits bei reiner Gasphasenchemie so instabil, daß die Bedeutung der heterogenen Reaktionen wesentlich geringer als im Fall der Chlorverbindungen ist [Lary, 1996; Lary et al., 1996].

2.4 Katalytische Ozonabbauzyklen

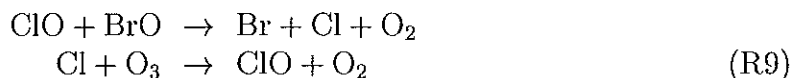
In den Polarwirbeln treten also stark erhöhte Konzentrationen aktiven Chlors auf. Katalytische Zyklen unter Beteiligung von Chlor- und Bromradikalen, die im folgenden vorgestellt werden, gelten heute als Ursache für die im polaren Winter und Frühjahr beobachtete chemische Ozonzerstörung [Solomon, 1990; Anderson et al., 1991].

Den größte Anteil an der Ozonzerstörung hat der ClO-Dimer-Zyklus [Molina und Molina, 1987]:



Die Rate der Ozonzerstörung durch diesen Zyklus wächst nichtlinear mit der Konzentration aktiven Chlors. Bei starker Sonneneinstrahlung wird seine Effizienz durch die Reaktionskonstante der Dimerbildung (R5) bestimmt. Bei niedrigen Sonnenständen, wie sie typisch für die Verhältnisse im polaren Winter sind, wird zusätzlich die Photolysefrequenz Dimers zum begrenzenden Faktor. Da die Rate von (R5) eine stärkere Druckabhängigkeit aufweist als die Raten von bimolekularen Reaktionen, verliert der ClO-Dimerzyklus mit zunehmender Höhe an Bedeutung (Abb. 2.2). Darüberhinaus stellt der thermische Dimerzerfall eine Konkurrenzreaktion zu (R7) dar, die den Zyklus bei Temperaturen oberhalb von etwa 225 K zum Erliegen bringt.

Obwohl die Brommenge in der Stratosphäre etwa 200 mal geringer als die Chlormenge ist, spielen aufgrund ihrer hohen Reaktivität auch Bromradikale eine bedeutende Rolle für die Ozonzerstörung in den Polarregionen. Der BrO-ClO-Zyklus [McElroy et al., 1986] trägt in der unteren Stratosphäre etwa 30% zum Gesamtozonverlust bei (Abb. 2.2):



Der erste Schritt steht dabei für die beiden Reaktionskanäle

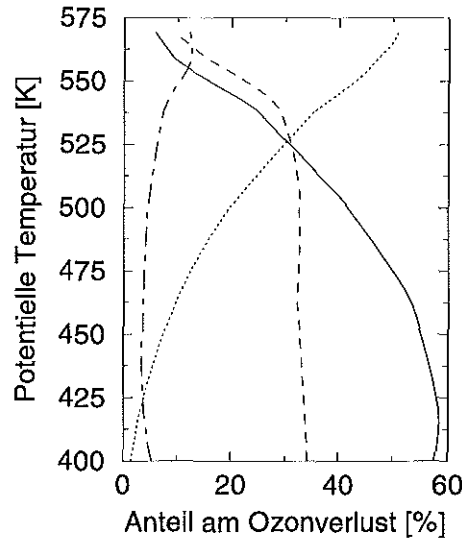
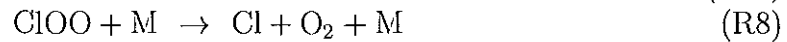
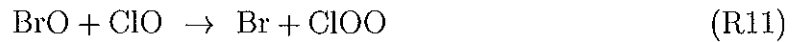


Abbildung 2.2: Höhenabhängigkeit der Anteile des ClO-Dimer-Zyklus (durchgezogene Linie), des ClO-BrO-Zyklus (gestrichelte Linie), des ClO-O-Zyklus (gepunktete Linie) und des HOCl-Zyklus (strich-punktierte Linie) am Gesamt Ozonverlust. Die hier gezeigten Anteile wurden durch eine Simulation des Tagesgangs der durch die einzelnen Zyklen verursachten Ozonabbauraten für den 60. Breitengrad am 25. Januar 1995 und eine Temperatur von 200 K bestimmt. Die Initialisierung der Modellläufe erfolgte mit den in Kapitel 6.1 für den Fall ohne Denitrifizierung vorgestellten Resultaten. Einen Eindruck der Höhenabhängigkeit der simulierten Gesamt Ozonverlusten vermittelt Abb. 6.8.



und



Ähnlich wie im Fall des ClO-Dimer-Zyklus begrenzt vor allem die Reaktion von ClO und BrO die Effektivität dieser Reaktionskette. Dabei ist zu berücksichtigen, daß neben (R11) und (R12) ein weiterer Reaktionskanal existiert, der nicht zur Ozonzerstörung beiträgt. Als Produkt dieses Kanals entsteht OClO, das zu ClO und O photolysiert, wobei letzteres mit O₂ zu Ozon weiterreagiert. Gleichzeitig ist eine ausreichende Sonneneinstrahlung erforderlich, da in Dunkelheit aktives Brom ausschließlich in Form von BrCl vorliegt und die Reaktion von ClO mit BrO somit zum Erliegen kommt.

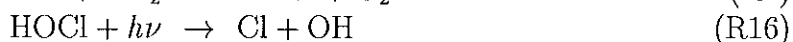
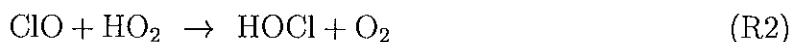
Noch vor der Entdeckung des Ozonlochs über der Antarktis wurde von [Molina und Rowland, 1974] die Gefahr einer Ozonzerstörung durch den ClO-O-Zyklus erkannt:





Im polaren Winter trägt dieser Zyklus vor allem in großen Höhen zum Ozonverlust bei, da der Photolyseschritt (R15) für die Wirksamkeit dieses Zyklus eine noch größere Bedeutung hat, als im Falle der Zyklen Z1 und Z2.

Schließlich trägt noch der HOCl-Zyklus [Solomon *et al.*, 1986] zum Ozonverlust im Polarwirbel bei:



Neben diesen auf Halogenverbindungen basierenden Zyklen sind weitere katalytische Ozonabbauzyklen unter Beteiligung von NO_x und HO_x bekannt [z.B. Brasseur und Solomon, 1984]. Sie spielen jedoch unter den in dieser Arbeit betrachteten Bedingungen keine Rolle, so daß an dieser Stelle auf eine Vorstellung dieser Zyklen verzichtet wird. Schließlich ist noch anzumerken, daß die verschiedenen Zyklen hier zwar unabhängig voneinander diskutiert wurden, in der Stratosphäre laufen jedoch alle Zyklen parallel ab und können sich gegenseitig beeinflussen.

Kapitel 3

Modellbeschreibung

3.1 Das Konzept des Lagrangeschen Box-Modells

Lagrangesche Box-Modelle beschreiben die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung einer abgeschlossen, homogenen Luftmasse. Im Gegensatz zu mehrdimensionalen Modellen, die besonders geeignet sind, um globale Entwicklungen zu untersuchen, ermöglichen solche nulldimensionalen Box-Modelle eine eingehende Betrachtung lokaler Abläufe. Sie erlauben eine detaillierte Beschreibung aller relevanten Prozesse, während globale Modelle nur eine begrenzte Auflösung haben und, um Rechenzeit zu sparen, meist auf Vereinfachungen zurückgreifen müssen.

Die Verteilung der verschiedenen Spurengase in der Stratosphäre wird nicht nur durch chemische Reaktionen, sondern auch durch Transportprozesse bestimmt. Letzteren wird in Lagrangeschen Modellen implizit Rechnung getragen, indem die chemische Zusammensetzung eines Luftpaketes während seiner Bewegung entlang einer vorgegebenen Trajektorie betrachtet wird. Lediglich Mischungsprozesse bleiben unberücksichtigt. Die für den Ablauf der chemischen Reaktionen relevanten Parameter Druck, Temperatur und der Sonnenzenitwinkel werden dem Modell, entsprechend dem Verlauf der Trajektorie, als Eingabeparameter übergeben.

Die zeitliche Entwicklung der Spurengaskonzentrationen wird, ausgehend von vorgegebenen Anfangswerten, durch ein gekoppeltes System gewöhnlicher Differentialgleichungen beschrieben. Da chemische Reaktionen, deren Zeitkonstanten sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden, berücksichtigt werden müssen, ergibt sich ein sogenanntes „steifes“ Differentialgleichungssystem, für dessen Lösung spezielle numerische Verfahren entwickelt wurden. In dem hier verwendeten Modell erfolgt die Lösung dieses Differentialgleichungssystems durch das Paket FACSIMILE. Der zugrundeliegende Algorithmus [Gear, 1971] erlaubt durch automatische Anpassung von Ordnung und Zeitschritt eine hohe Genauigkeit bei minimierter Rechenzeit.

3.2 Übersicht über die chemischen Reaktionen

Das in dieser Arbeit verwendete Modell basiert auf dem Mainzer Box-Modell [Crutzen et al., 1992; Müller et al., 1994; Müller, 1994; Grooß, 1996], das für diesen Zweck

O₃, O, O(¹D),
 CH₄, CH₃O₂, CH₃OH, CH₃O₂H, CH₃O₂NO₂, CH₂O, CO,
 H₂O, H₂, OH, HO₂, H₂O₂,
 HNO₃, N₂O₅, NO₃, NO₂, NO, HNO₄,
 HCl, ClONO₂, ClNO₂, HOCl, Cl₂, Cl, ClO, Cl₂O₂, OClO,
 BrCl, HBr, BrONO₂, HOBr, Br, BrO, Br₂

Tabelle 3.1: Liste aller Spurengase, deren Konzentration durch das Modell berechnet wird.

aktualisiert und um einige Reaktionen erweitert wurde. Das Modell bestimmt die Konzentrationen der in Tabelle 3.1 aufgelisteten Spurengase unter Berücksichtigung von 98 Gasphasenreaktionen (Tabelle 3.2) und 11 heterogenen Reaktionen (Tabelle 3.3). Die Geschwindigkeitskonstanten der Gasphasenreaktionen entsprechen den Empfehlungen von *DeMore et al.* [1997]. Eine Ausnahme bilden lediglich folgende Reaktionen: Abweichend von der in *DeMore et al.* [1997] verwendeten Parametrisierung der Druckabhängigkeit, wird die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion R91 gemäß [*Lightfoot et al.*, 1992] und die Geschwindigkeitskonstante von R40 gemäß [*Donahue et al.*, 1997] in Kombination mit der von *DeMore et al.* [1994] angegebenen Temperaturabhängigkeit berechnet. Die Geschwindigkeitskonstanten der nicht in *DeMore et al.* [1997] enthaltenen Reaktionen R4 und R98 wurden entsprechend der Messungen von *Lipson et al.* [1997] und *Wallington et al.* [1990] gewählt. Zusätzlich wird die Produktion von OH- und NO-Radikalen infolge von Ionisation von Luftmolekülen durch kosmische Strahlung berücksichtigt. In Luftmassen, die nahezu keine Sonneneinstrahlung erfahren, kann dieser Prozeß eine signifikante Quelle dieser Moleküle darstellen [*Müller und Crutzen*, 1993]. Die Berechnung der Photolysefrequenzen und der Raten der heterogenen Reaktionen wird in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

Tabelle 3.2:

Reaktion				Geschwindigkeitskonstante
R18		O ₂ + $h\nu$	→ 2O	7.3 10 ⁻¹⁵
R19	O ₃ + $h\nu$ ($\lambda < 310$ nm)		→ O(¹ D) + O ₂	4.3 10 ⁻⁶
R15		O ₃ + $h\nu$	→ O + O ₂	4.2 10 ⁻⁴
R20		O + O ₂ + M	→ O ₃ + M	2.8 10 ⁻¹⁵
R21		O + O ₃	→ 2O ₂	2.7 10 ⁻¹⁶
R22		O(¹ D) + O ₂	→ O + O ₂	4.5 10 ⁻¹¹
R23		O(¹ D) + N ₂	→ O + N ₂	3.1 10 ⁻¹¹
R24		O(¹ D) + H ₂ O	→ 2OH	2.2 10 ⁻¹⁰
R25		O(¹ D) + H ₂	→ OH + H(*)	1.1 10 ⁻¹⁰
R26		O(¹ D) + CH ₄	→ OH + CH ₃ (*)	1.5 10 ⁻¹⁰
R17		OH + O ₃	→ HO ₂ + O ₂	1.5 10 ⁻¹⁴
R27		OH + HO ₂	→ H ₂ O + O ₂	1.7 10 ⁻¹⁰
R28		HO ₂ + O ₃	→ OH + 2O ₂	9.0 10 ⁻¹⁶
R29		HO ₂ + HO ₂	→ H ₂ O ₂ + O ₂	5.1 10 ⁻¹²
R30		H ₂ O ₂ + $h\nu$	→ 2OH	4.2 10 ⁻⁶
R31		H ₂ O ₂ + OH	→ H ₂ O + HO ₂	1.3 10 ⁻¹²
R32		OH + CO	→ CO ₂ + H(*)	1.5 10 ⁻¹³

Tabelle 3.2: (Fortsetzung)

	Reaktion	Geschwindigkeitskonstante
R33	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3(*)$	$3.4 \cdot 10^{-16}$
R34	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.8 \cdot 10^{-15}$
R35	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$1.2 \cdot 10^{-11}$
R36	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$3.5 \cdot 10^{-11}$
R37	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$9.9 \cdot 10^{-3}$
R38	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$5.7 \cdot 10^{-19}$
R39	$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$1.2 \cdot 10^{-11}$
R40	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$6.6 \cdot 10^{-12}$
R41	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$1.4 \cdot 10^{-12}$
R42	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$6.7 \cdot 10^{-10}$
R43	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_4 + \text{M}$	$7.7 \cdot 10^{-13}$
R44	$\text{HNO}_4 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M}$	$7.9 \cdot 10^{-10}$
R45	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$	$1.7 \cdot 10^{-1}$
R46	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$2.4 \cdot 10^{-2}$
R47	$\text{NO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$2.2 \cdot 10^{-11}$
R48	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$3.5 \cdot 10^{-12}$
R49	$\text{N}_2\text{O}_5 + h\nu \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
R50	$\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$
R51	$\text{HNO}_4 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$4.3 \cdot 10^{-6}$
R52	$\text{HNO}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$8.7 \cdot 10^{-12}$
R53	$\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	$4.7 \cdot 10^{-13}$
R9	$\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$7.9 \cdot 10^{-12}$
R54	$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}(*)$	$3.7 \cdot 10^{-16}$
R55	$\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{OH}$	$4.3 \cdot 10^{-12}$
R56	$\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	$4.2 \cdot 10^{-11}$
R3	$\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3(*)$	$1.0 \cdot 10^{-14}$
R57	$\text{Cl} + \text{OCIO} \rightarrow 2\text{ClO}$	$7.6 \cdot 10^{-11}$
R58	$\text{Cl} + \text{Cl}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl} + \text{O}_2$	$1.0 \cdot 10^{-10}$
R59	$\text{Cl} + \text{HOCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{OH}$	$1.3 \cdot 10^{-12}$
R60	$\text{Cl} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NO}_3$	$1.3 \cdot 10^{-11}$
R61	$\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
R62	$\text{Cl}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}$	$1.6 \cdot 10^{-14}$
R14	$\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	$4.3 \cdot 10^{-11}$
R63	$\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{Cl} + \text{HO}_2$	$2.2 \cdot 10^{-11}$
R4	$\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	$1.4 \cdot 10^{-12}$
R2	$\text{ClO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$	$1.6 \cdot 10^{-11}$
R64	$\text{ClO} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}$	$2.7 \cdot 10^{-11}$
R1	$\text{ClO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClONO}_2 + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$
R5	$\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$1.2 \cdot 10^{-13}$
R6	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClO} + \text{ClO} + \text{M}$	$9.3 \cdot 10^{-6}$
R7	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{ClOO}(*)$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
R65	$\text{OCIO} + h\nu \rightarrow \text{ClO} + \text{O}$	$9.3 \cdot 10^{-2}$
R16	$\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{OH}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
R66	$\text{HOCl} + \text{OH} \rightarrow \text{ClO} + \text{HO}_2$	$2.5 \cdot 10^{-13}$
R67	$\text{ClNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$	$3.3 \cdot 10^{-4}$
R68	$\text{ClONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_3$	$3.5 \cdot 10^{-5}$
R69	$\text{HCl} + \text{OH} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$4.5 \cdot 10^{-13}$
R10	$\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$3.1 \cdot 10^{-13}$
R70	$\text{Br} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	$7.5 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 3.2: (Fortsetzung)

	Reaktion	Geschwindigkeitskonstante
R71	$\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Br}$	$3.8 \cdot 10^{-2}$
R72	$\text{BrO} + \text{O} \rightarrow \text{Br} + \text{O}_2$	$6.0 \cdot 10^{-11}$
R73	$\text{BrO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOBr} + \text{O}_2$	$5.1 \cdot 10^{-11}$
R74	$\text{BrO} + \text{NO} \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	$3.2 \cdot 10^{-11}$
R75	$\text{BrO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{BrONO}_2 + \text{M}$	$2.2 \cdot 10^{-12}$
R76	$\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Br} + \text{OClO}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$
R11	$\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Br} + \text{ClOO}(\ast)$	$8.7 \cdot 10^{-12}$
R12	$\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{BrCl} + \text{O}_2$	$1.4 \cdot 10^{-12}$
R77	$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow 2\text{Br} + \text{O}_2$	$4.7 \cdot 10^{-12}$
R78	$\text{HBr} + \text{OH} \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	$1.1 \cdot 10^{-11}$
R13	$\text{BrCl} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Cl}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
R79	$\text{BrONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{BrO} + \text{NO}_2$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
R80	$\text{HOBr} + \text{O} \rightarrow \text{BrO} + \text{OH}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$
R81	$\text{HOBr} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{OH}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$
R82	$\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$4.6 \cdot 10^{-5}$
R83	$\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{HCO}(\ast) + \text{H}(\ast)$	$2.2 \cdot 10^{-5}$
R84	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}(\ast)$	$1.0 \cdot 10^{-11}$
R85	$\text{CH}_2\text{O} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{HCO}(\ast)$	$7.0 \cdot 10^{-11}$
R86	$\text{CH}_2\text{O} + \text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{HCO}(\ast)$	$3.1 \cdot 10^{-13}$
R87	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}(\ast)$	$3.3 \cdot 10^{-13}$
R88	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\text{O}(\ast)$	$5.4 \cdot 10^{-11}$
R89	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$	$2.1 \cdot 10^{-11}$
R90	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}(\ast)$	$1.2 \cdot 10^{-11}$
R91	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{M}$	$3.2 \cdot 10^{-12}$
R92	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$2.2 \cdot 10^{-8}$
R93	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{ClO} \rightarrow \text{ClOO}(\ast) + \text{CH}_3\text{O}(\ast)$	$1.9 \cdot 10^{-12}$
R94	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	$6.5 \cdot 10^{-13}$
R95	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}(\ast)$	$4.6 \cdot 10^{-6}$
R96	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}(\ast)$	$7.2 \cdot 10^{-12}$
R97	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$3.1 \cdot 10^{-12}$
R98	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$7.9 \cdot 10^{-11}$
R99	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2$	$4.3 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 3.2: Liste aller im Modell berücksichtigten Gasphasenreaktionen. Im Modell wird angenommen, daß die mit $(\ast)$ gekennzeichneten Spurengase HCO , H , ClOO und CH_3 sofort zu $\text{CO} + \text{HO}_2$, HO_2 , $\text{Cl} + \text{O}_2$ und CH_3O_2 weiterreagieren. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in cm^3s^{-1} bzw. s^{-1} im Falle von thermischen Zerfallsreaktionen und Photolysereaktionen angeben und gelten für eine Temperatur von 200 K und einen Druck von 50 hPa. Die Photolysefrequenzen wurden für einen Zenitwinkel von 80° und eine Albedo von 0.7 unter Verwendung eines aus Messungen im arktischen Polarwirbel abgeleiteten Ozonprofiles berechnet.

3.3 Die heterogene Chemie

Die Raten der heterogenen Reaktionen werden durch ein von Ken Carslaw entwickeltes Programm berechnet [Carslaw et al., 1997]. Diese Routine bestimmt auch die Phasentübergänge zwischen flüssigem Aerosol, SAT, NAT und Eis. Es können verschiedene

Reaktion				γ			
				Liq	SAT	NAT	Eis
H1	$\text{ClONO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$	$\text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$		0.28(*)	0.064(*)	0.094(*)	0.3
H2	$\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{HOCl} + \text{HNO}_3$		0.004(*)	0.0028(*)	0.00053(*)	0.3
H3	$\text{HOCl} + \text{HCl} \rightarrow$	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$		0.72(*)	-	0.0004(*)	0.3
H4	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HCl} \rightarrow$	$\text{ClNO}_2 + \text{HNO}_3$		-	-	0.003	0.03
H5	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{HNO}_3 + \text{HNO}_3$		0.1	0.006	0.0003	0.01
H6	$\text{ClONO}_2 + \text{HBr} \rightarrow$	$\text{BrCl} + \text{HNO}_3$		-	-	0.3	0.3
H7	$\text{BrONO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$	$\text{BrCl} + \text{HNO}_3$		-	-	0.3	0.3
H8	$\text{HOCl} + \text{HBr} \rightarrow$	$\text{BrCl} + \text{H}_2\text{O}$		1.0(*)	-	0.3	0.3
H9	$\text{HOBr} + \text{HCl} \rightarrow$	$\text{BrCl} + \text{H}_2\text{O}$		0.98(*)	-	0.1	0.3
H10	$\text{HOBr} + \text{HBr} \rightarrow$	$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$		1.0(*)	-	0.1	0.1
H11	$\text{BrONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{HOBr} + \text{HNO}_3$		0.82(*)	-	0.001	0.3

Tabelle 3.3: Liste aller im Modell berücksichtigten heterogenen Reaktionen. Die mit (*) gekennzeichneten Reaktionswahrscheinlichkeiten sind stark temperaturabhängig und wurden hier exemplarisch für eine Temperatur von 192K, einen Druck von 50 hPa, 0.3 ppb H_2SO_4 , 5 ppm H_2O , 10 ppb HNO_3 , 1 ppb HCl , 0.2 ppb HOCl und 5 ppt HOBr berechnet. Dabei wurde angenommen, daß keine weitere Partikelart mit den betrachteten Aerosolen koexistiert.

Szenarien des Ausfrierens von Aerosolteilchen realisiert werden (Abb. 3.1), wobei verschiedene Teilchenarten miteinander koexistieren können. Welche Phasenübergänge in der Stratosphäre tatsächlich auftreten, ist Gegenstand aktueller Forschung (vgl. Kapitel 2.2). Den hier vorgestellten Simulationen zur Chemie im arktischen Polarwirbel liegt, soweit nicht anders angegeben, folgendes Standardszenario zugrunde (vgl. Abb. 3.1): Wie bereits in Kapitel 2.2 diskutiert ist ein Szenario, bei dem das flüssige Aerosol erst unterhalb des Eis-Frostpunktes ausfriert [Koop *et al.*, 1995], nicht dazu geeignet, die Häufigkeit von kristallinen Aerosolteilchen im arktischen Polarwirbel zu reproduzieren. Um auf der Basis von Analysetemperaturen das Auftreten von NAT-Teilchen realistisch wiedergeben zu können wird daher im Modell NAT bei 10-facher Übersättigung gegenüber dem Gleichgewichtsdampfdruck [Hanson und Mauersberger, 1988] gebildet, was etwa einer Unterkühlung von 3 K entspricht und damit die Häufigkeit von NAT-PSC's im arktischen Polarwirbel gut wiedergibt [Schlager *et al.*, 1990; Dye *et al.*, 1992; Schäfer *et al.*, 1994]. Dabei wird angenommen, daß nur jedes sechste Aerosolteilchen zu NAT gefriert und bei Erreichen des Frostpunktes nur eins von 600 Teilchen zu einem Eisteilchen heranwächst. Außerdem wird im Modell berücksichtigt, daß NAT-Teilchen höchstwahrscheinlich einen SAT-Kern enthalten, der beim Schmelzen der NAT-Teilchen freigesetzt wird. In verschiedenen Sensitivitätsstudien wurden weitere Szenarien getestet, die in den Beschreibungen der einzelnen Modellläufe erläutert werden.

Das flüssige Hintergrundaerosol kann bei Temperaturen unterhalb von 195 K zusätzliches Wasser und Salpetersäure aufnehmen, wodurch sich die Aerosoloberfläche stark vergrößert (Abb. 3.2). Im Modell wird die Zusammensetzung der resultierenden ternären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung gemäß Carslaw *et al.* [1995] berechnet und Volumen und Oberfläche werden unter Annahme einer logarithmischen Normalverteilung aus der

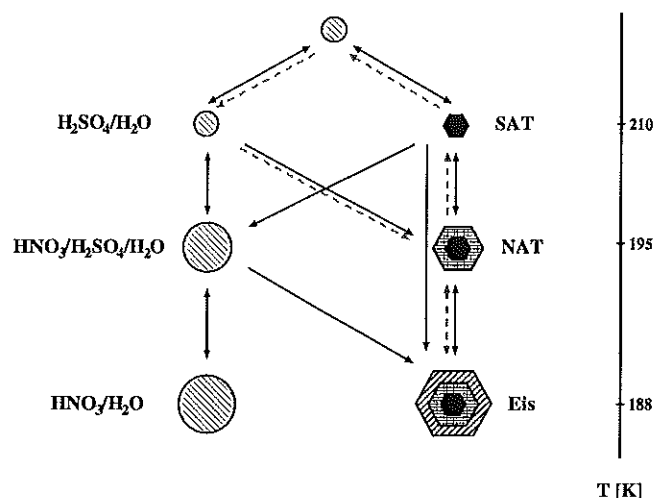


Abbildung 3.1: Übersicht über die im Modell realisierbaren Phasenübergänge. Durchgezogene Linien kennzeichnen mögliche Übergänge, gestrichelte Linien entsprechen dem Szenario, das als Standardfall für die Simulationen zur Arktischen Chemie angenommen wurde. Die rechts aufgetragenen Temperaturen geben etwa die Gleichgewichtstemperatur für die Bildung und das Verdampfen des jeweiligen kristallinen Aerosols wieder. Für die Bildung von kristallinen Aerosolteilchen kann zusätzlich eine Übersättigung gegenüber dem Gleichgewichtsdampfdruck gefordert werden. So wird im Standardszenario NAT erst bei einer Unterkühlung von etwa 3K gebildet.

Dichte der ternären Lösung [Luo et al., 1996] bestimmt. Darauf aufbauend können die Reaktionswahrscheinlichkeiten von H1 und H2 [Hanson und Ravishankara, 1994], H11 [Hanson et al., 1996] sowie von H3, H8, H9 und H10 [Hanson et al., 1994] für die ternären Lösungen bestimmt werden. Mit der Zusammensetzung des Aerosols zeigen auch die Reaktionswahrscheinlichkeiten eine starke Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 3.2) und den Konzentrationen der löslichen Substanzen (wazu auch HCl, HBr, HOCl und HOBr gehören). Im Falle von koexistierendem kristallinem Aerosol wird berücksichtigt, daß der gefrorene Anteil von H_2SO_4 , HNO_3 und H_2O nicht von dem flüssigen Aerosol aufgenommen werden kann.

Volumen und Oberfläche von SAT, NAT und Eis werden unter Annahme einer monodispersen Größenverteilung anhand der H_2SO_4 , HNO_3 oder H_2O Konzentration abzüglich der aus dem Gleichgewichtsdampfdruck [Hanson und Mauersberger, 1988] berechneten Gasphasenkonzentration von HNO_3 und H_2O bestimmt. Berücksichtigt man, daß die Reaktionswahrscheinlichkeiten von H1, H2 und H3 auf NAT und SAT stark von der Wasserdampfkonzentration abhängen, so weichen die Messungen verschiedener Laboratorien stark voneinander ab [Carlaw und Peter, 1997]. Die in dieser Arbeit verwendeten Reaktionswahrscheinlichkeiten [Carlaw et al., 1997, Szenario 1] geben die Obergrenze der beobachteten Werte wieder.

Alle als temperaturunabhängig betrachteten Reaktionswahrscheinlichkeiten entsprechen den Empfehlungen von DeMore et al. [1997], bzw. im Falle der Reaktionen H7-H11 auf NAT-Oberflächen sowie H8 auf Eis den Reaktionswahrscheinlichkeiten für

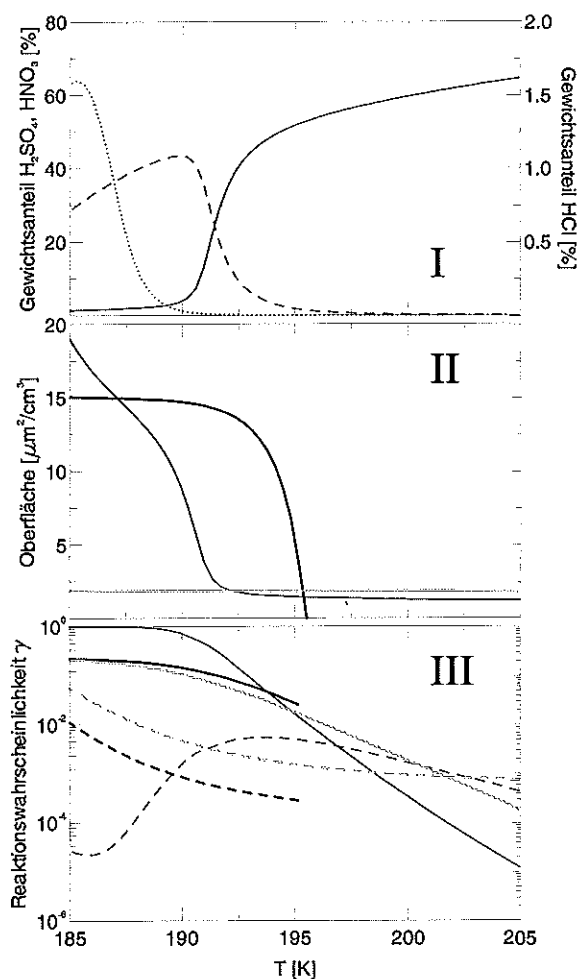


Abbildung 3.2: Temperaturabhängigkeit verschiedener Eigenschaften von flüssigen Aerosoltröpfchen (dünne Linien), NAT (dicke schwarze Linien) und SAT (dicke graue Linien), wobei in allen Fällen angenommen wurde, daß keine weitere Teilchenart koexistiert. Die Kurven wurden berechnet für einen Druck von 50 hPa, 0.3 ppb H_2SO_4 , 5 ppm H_2O , 10 ppb HNO_3 , 1 ppb HCl und eine Teilchendichte von 6 cm^{-3} . I: Zusammensetzung der flüssigen Aerosoltröpfchen: Die linke Achse zeigt den Gewichtsanteil von H_2SO_4 (durchgezogene Linie) und HNO_3 (gestrichelte Linie), die rechte Achse den Gewichtsanteil von HCl (gepunktete Linie). II: Oberflächendichte. III: Reaktionswahrscheinlichkeit γ für die Reaktion $\text{ClONO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$ (durchgezogene Linien) und die Reaktion $\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{HNO}_3$ (gestrichelte Linien).

die Reaktionen der entsprechenden Chlorverbindungen.

3.4 Berechnung der Photolysefrequenzen

Die Berechnung der Photolysefrequenzen erfolgt durch eine aktualisierte und verbesserte Version eines von *Lary und Pyle* [1991] entwickelten Moduls. Es bestimmt den Fluß der direkten und der diffusen Strahlung sowie die Bodenreflexion beider Beiträge in quasi-sphärischer Geometrie. Die Berücksichtigung der Erdkrümmung ermöglicht auch für Zenitwinkel $\gtrsim 90^\circ$, wie sie im polaren Winter während eines beträchtlichen Anteils der sonnenbeschienenen Zeit auftreten, eine zuverlässige Bestimmung der Photolysefrequenzen. Die zur Lösung der Strahlungstransfergleichung verwendete Methode und die im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgenommenen Verbesserungen sind in Anhang B dokumentiert. Die Randbedingung außerhalb der Atmosphäre wird entsprechend den Empfehlungen von *Nicolet et al.* [1982, 1989]; *WMO* [1986] festgelegt, wobei die Variation aufgrund des im Jahresverlauf schwankenden Erde-Sonne-Abstandes [*Madronich*, 1993] berücksichtigt werden kann. In der Atmosphäre wird Absorption durch O_2 und O_3 berücksichtigt. Dazu muß ein Ozonprofil vorgegeben werden. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Modellläufe wurde ein aus Messungen im Winter 1992 abgeleitetes, für den arktischen Polarwirbel typisches Ozonprofil, verwendet [*Müller*, 1994].

Die Photolysefrequenzen errechnen sich dann als das Integral über alle Wellenlängen des berechneten Flusses multipliziert mit dem Absorptionswirkungsquerschnitt der jeweiligen Substanz und gegebenenfalls der Quantenausbeute des jeweiligen Ausgangskanals. Die Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeuten wurden gemäß den Empfehlungen von *DeMore et al.* [1997] gewählt. Davon abweichend entsprechen die $O(^1D)$ Quantenausbeuten bei der O_3 -Photolyse der aktuelleren Messung von *Talukdar et al.* [1998]. Die Absorptionsquerschnitte von Br_2 und $CH_3O_2NO_2$ wurden in [*DeMore et al.*, 1997] nicht berücksichtigt. Erstere wurden [*Maric et al.*, 1994] entnommen und letztere wurden durch die Absorptionsquerschnitte von HNO_4 angenähert [*Bahta et al.*, 1982].

Kapitel 4

Die Matchanalysen und ihre Modellierung

4.1 Methoden zur Bestimmung chemischen Ozonabbaus

Eine quantitativer Test des Verständnisses chemischer Ozonzerstörung erfordert zunächst zum Vergleich mit Modellergebnissen geeignete Messungen. Von einer geeigneten Methode ist zu fordern, daß sie chemisch induzierten Ozonverlust isoliert von dynamisch bedingten Änderungen nachweisen kann. Durch Transportprozesse bedingte Änderungen der beobachteten Ozonwerte erfolgen typischerweise auf sehr viel kürzeren Zeitskalen (etwa ein Tag [Salby und Callahan, 1993]) als der nachzuweisende chemisch bedingte Ozonverlust in der winterlichen polaren Stratosphäre. Ein auffälliges Beispiel für dynamisch bedingte Ozonänderungen sind durch troposphärische Hochdrucksysteme verursachte extrem geringe Ozonsäulendichten. Solche sogenannten „Mini-Ozonlöcher“ bleiben nur wenige Tage stabil [McKenna et al., 1989; Petzoldt et al., 1994].

Eine Möglichkeit, einen Einfluß des Horizontaltransports weitgehend auszuschließen, stellt die Betrachtung von Mittelwerten über den gesamten Polarwirbel entlang einer Fläche konstanter potentieller Temperatur dar [Waters et al., 1993; Braathen et al., 1994]. Bei einer solchen Betrachtung wird allerdings die Wirkung diabatischer Prozesse vernachlässigt. Diese können durch das Absinken ozonreicher Luft innerhalb des Polarwirbels zu einer Erhöhung des Ozonmischungsverhältnisses auf Flächen konstanter potentieller Temperatur führen. Die Betrachtung von Mittelwerten eignet sich also zum qualitativen Nachweis chemischer Ozonzerstörung, da in einer Höhe, in der aufgrund des Vertikaltransports eine Zunahme des Ozonmischungsverhältnisses zu erwarten ist, statt dessen eine Abnahme beobachtet wurde. Zu einer quantitativen Bestimmung des Ozonverlusts ist sie jedoch nicht geeignet.

Die Beobachtung chemisch inerte Substanzen (sogenannter Tracer) ermöglicht dagegen eine Bestimmung des Vertikaltransports. So kombinierten Braathen et al. [1994]; Manney et al. [1994] eine Abschätzung des diabatischen Absinkens der Vortexluft aus N₂O-Messungen mit gemittelten Ozonmischungsverhältnissen, um chemische Ozonzerstörung qualitativ nachzuweisen. Quantitative Aussagen können durch die Auswer-

tung der Korrelation von Ozon mit gleichzeitig gemessenen inerten Spurengasen gewonnen werden [Proffitt *et al.*, 1993; Müller *et al.*, 1996, 1997]. Dabei werden Abweichungen von der zu Beginn des Winters kompakten, nahezu linearen Korrelation [Proffitt *et al.*, 1992] als Folge chemischer Reaktionen interpretiert. Woyke *et al.* [1997] haben gezeigt, daß der aus einer ballongestützten Ozonphotometermessung im Vergleich zu einer aus HALOE-Satellitendaten [Russell III *et al.*, 1993] abgeleiteten Korrelation [Müller *et al.*, 1996] bestimmte Ozonverlust durch entsprechende Modellrechnungen nicht reproduziert wird. Ein Nachteil bei einer solchen Vorgehensweise ist der lange Zeitraum, über den der integrierte Ozonverlust bestimmt wird. Dadurch ist es nicht möglich die Geschichte der betrachteten Luftmassen zuverlässig über den gesamten Zeitraum zurückzuverfolgen, was zum Beispiel aufgrund der starken Zenitwinkelabhängigkeit der Ozonverlustraten (Abb. 4.2) zu erheblichen Unsicherheiten führt.

Eine weitere Methode, die chemische Ozonzerstörung von transportbedingten Ozonänderungen zu isolieren, ist die modellgestützte Berechnung der Transportprozesse. So verglichen Goutail *et al.* [1998] Ergebnisse des mit MLS-Ozonmessungen [Barath *et al.*, 1993] initialisierten Transportmoduls des REPROBUS 3D-Chemie-Transport-Modells mit Messungen der SAOZ-Spektrometer um den chemischen Ozonverlust zu bestimmen. Ähnliche Studien wurden von Deniel *et al.* [1998] anhand von Messungen des satellitengestützten POAM II Instruments und von Hansen *et al.* [1997] anhand von LIDAR-Messungen durchgeführt. Zusätzlich wurden Modellläufe unter Berücksichtigung chemischer Prozesse durchgeführt, um analog den vom Modell vorhergesagten chemische Ozonverlust zu bestimmen. Der aus den Beobachtungen abgeleitete Ozonverlust wurde in allen drei Studien durch die Modelle unterschätzt. Die Aussagekraft solcher Untersuchungen hängt allerdings entscheidend von der Zuverlässigkeit des verwendeten Transportschemas ab. So kann zum Beispiel die numerische Diffusion sowohl den berechneten Ozontransport als auch den simulierten chemischen Ozonverlust beeinträchtigen [Edouard *et al.*, 1996].

Prinzipiell ausgeschlossen sind Diffusionsprozesse dagegen bei der Analyse der Transportprozesse mit Hilfe von Lagrangeschen Trajektorienrechnungen. So interpolierten Manney *et al.* [1995, 1996a,b] MLS-Ozonmessungen auf ein gleichmäßiges Gitter, auf dem Rückwärtstrajektorien initialisiert wurden. Die in Abwesenheit chemischer Prozesse erwarteten Ozonmischungsverhältnisse wurden aus einer Interpolation der MLS-Messungen auf die Positionen der Trajektorien zu einem einige Wochen früheren Zeitpunkt bestimmt. Gemessene und aufgrund der Trajektorienrechnungen erwartete Ozonwerte wurden jeweils gemittelt und verglichen. Die Aussagekraft dieser Methode ist jedoch durch die geringe vertikale Auflösung der MLS-Daten ($\gtrsim 4$ km [Froidevaux *et al.*, 1996]) begrenzt, die die typische Ausdehnung vertikaler Strukturen von Ozonprofilen deutlich überschreitet.

Die Match-Methode [von der Gathen *et al.*, 1995; Rex *et al.*, 1997, 1998a] verwendet Trajektorienrechnungen, um Paare von ballongetragenen Ozonsonden zu identifizieren, die zu verschiedenen Zeitpunkten die Ozonkonzentration innerhalb der gleichen Luftmasse gemessen haben (Abb. 4.1). Ozonsonden liefern einen Datensatz vergleichbarer Messungen hoher Genauigkeit (etwa 5% in der unteren Stratosphäre [Smit *et al.*, 1998; Harris *et al.*, 1998]) mit einer sehr guten vertikalen Auflösung (etwa 150 m [Harris

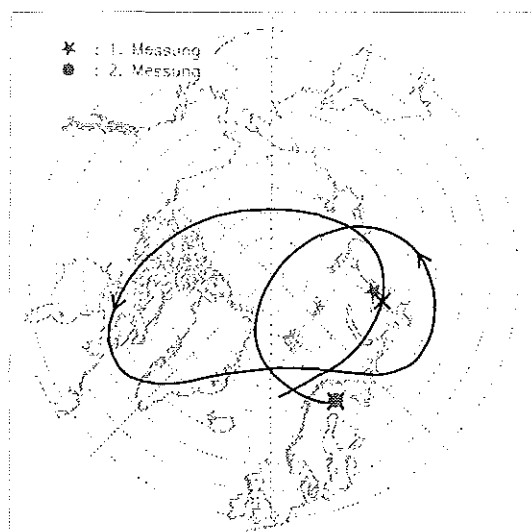


Abbildung 4.1: Beispiel für das Zustandekommen eines Matches. Die erste Ozonmessung erfolgte am 26.1.1992 durch eine von Dikson aus gestartete Sonde, die zweite Messung am 4.2.1992 durch eine von Sodankylä aus gestartete Sonde. Die Positionen der Trajektorie zu den Zeitpunkten der Messungen sind durch Kreuze gekennzeichnet. Die Summe der Abstände zwischen der Position der jeweiligen Ozonsonde und der entsprechenden Position der Trajektorie zu den Zeitpunkten der beiden Messungen ergibt den Matchradius

et al., 1998]). Auch bei der Match-Methode ist eine statistische Auswertung vieler Ozonsondenpaare (auch als „Matche“ bezeichnet) notwendig um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, da der für einen einzelnen Match bestimmte Ozonverlust mit erheblichen Unsicherheiten behaftet ist. Soweit eine ausreichende Anzahl von Matches vorliegt, können mit dieser Methode räumlich und zeitlich differenzierte Ozonverlustraten bestimmt werden. Mit den berechneten Trajektorien ist auch die Sonneneinstrahlung zwischen den beiden Ozonmessungen eines Matches bekannt. Daher sind die mit dieser Methode bestimmten Ozonverlustraten hervorragend für einen quantitativen Vergleich mit Modellergebnissen geeignet, die insbesondere unter Frühwinterbedingungen stark vom Verlauf des Sonnenzenitwinkels abhängen (Abb. 4.2).

4.2 Verlauf der Matchkampagnen

An dieser Stelle soll nur ein kurzer Überblick über den Ablauf der beiden Matchkampagnen 1991/92 und 1994/94 erfolgen. Eine detaillierte Beschreibung findet sich bei Rex [1993, 1997]. Eine Auswertung eines Ozonsondendatensatzes nach dem Match-Prinzip erfolgte erstmals für den Winter 1991/92. In diesem Winter wurden im Rahmen des European Arctic Stratospheric Ozone Experiment (EASOE) [EU, 1997] sowie von kanadischen Stationen insgesamt etwa 1200 Ozonsonden von 26 Stationen (Abb. 4.3 (a)) gestartet. Erst nach Abschluß der Messungen wurden die Ozonsondenaufstiege mit

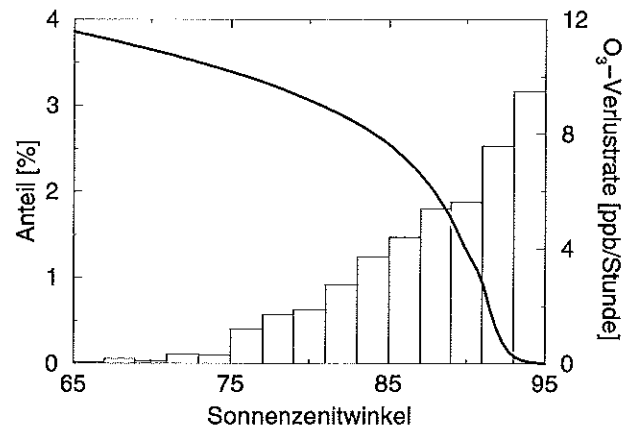
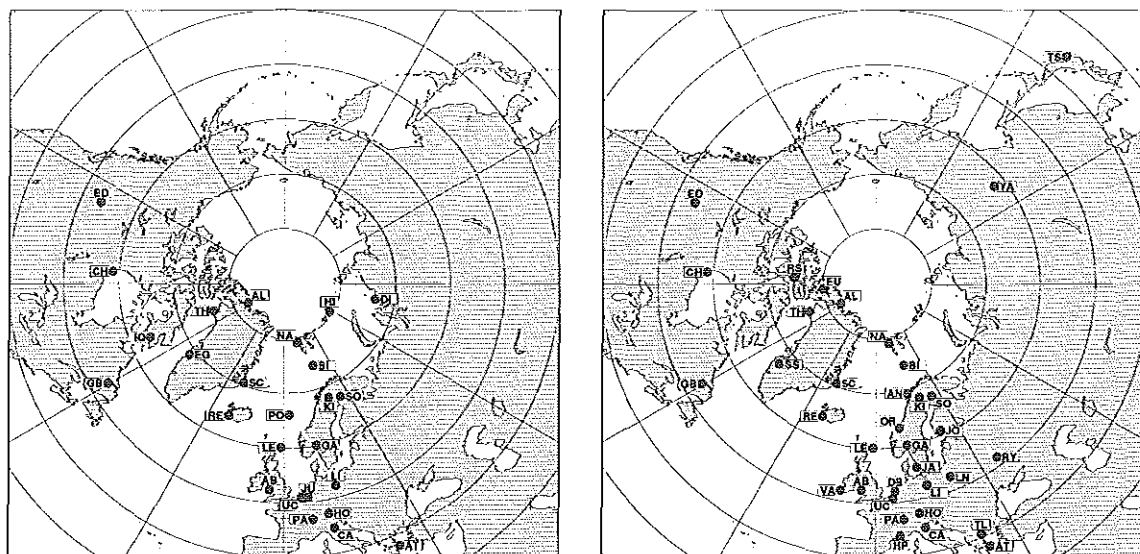


Abbildung 4.2: Zenitwinkelabhängigkeit der für eine Temperatur von 200 K und eine potentielle Temperatur von 475 K gemäß der in Kap. 5.1 beschriebenen Initialisierung für den 20. Jan 1992 berechneten Ozonverlustrate (durchgezogene Linie). Das Histogramm zeigt zusätzlich den zeitlichen Anteil der Matchtrajektorien für Matche zwischen dem 3. Januar und dem 14. Februar, innerhalb dessen Sonnenzenitwinkel im jeweiligen Intervall auftreten. Aus dem Vergleich beider Größen ist ersichtlich, daß bei für Frühwinterbedingungen typischen Sonnenständen der simulierte Ozonverlust stark mit dem Zenitwinkel variiert.

Hilfe von an den Sondenstationen endenden 10-Tage-Rückwärtstrajektorien [Knudsen und Carver, 1994] auf mögliche Matche hin untersucht.

Im Winter 1994/95 wurde im Rahmen des Second European Arctic and Mid-latitude Experiment (SESAME) [EU, 1997] die erste Match-Kampagne durchgeführt, bei der Ozonsondenstarts zur Optimierung der Zahl der Matche koordiniert wurden. Von den 35 teilnehmenden Stationen (Abb. 4.3 (b)) wurden insgesamt etwa 1000 Ozonsonden gestartet. Die Startzeiten wurden unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Startbereitschaftszeiten der einzelnen Stationen so vorgegeben, daß über den gesamten Winter und den gesamten Vortexbereich verteilt eine große Zahl von Matchen erzielt wurde.

Dazu war eine aufwendige Überwachung der Luftpakete, in denen bereits eine Messung stattgefunden hatte, erforderlich. Zunächst wurden die Daten erfolgreicher Ozonsondenstarts über die Datenbank des Norwegian Institute for Air Research (NILU) an die Match-Koordinierung in Potsdam übermittelt. Gruppen von Vorwärtstrajektorien mit Startpositionen entlang der Aufstiegswege aller Ozonsonden der vorhergehenden neun Tage wurden auf der Basis von ECMWF-Analyse und Vorhersage-Daten täglich durch Mitarbeiter der Freien Universität Berlin aktualisiert. Die zwei Tage in die Zukunft reichenden Trajektorien wurden dann in Potsdam zunächst computergestützt auf eine mögliche Annäherung an eine der teilnehmenden Stationen hin untersucht. Die endgültige Auswahl der geplanten Matche erfolgte dann per Hand. Mindestens 24 Stunden vor einem geplanten Sondaufstieg wurde die jeweilige Station benachrichtigt. Am darauffolgenden Tag wurde der Start gegebenenfalls bestätigt und die optimale Startzeit noch einmal aktualisiert.



(a) 1991/92

(b) 1994/95

Abbildung 4.3: Lage der Ozonsondenstationen, deren Messungen den Matchanalysen zugrunde liegen (aus [Rex, 1997]).

Weitere Matchkampagnen unterschiedlichen Umfangs wurden in darauffolgenden Wintern durchgeführt [z.B. Rex *et al.*, 1998b]. Sie sind jedoch nicht Gegenstand der hier vorgestellten Modellstudie.

4.3 Auswertung der Ozonsondendaten

Die endgültige Auswahl der in die Auswertung eingehenden Matche, die ebenfalls bei Rex [1993, 1997] im Detail beschrieben ist, erfolgte erst nach Ablauf der jeweiligen Kampagne. Dazu wurden zunächst Trajektorien auf der Basis von ECMWF-Analysedaten berechnet.

Für den Winter 1991/92 standen auf 11 Standardniveaus isentrope 10-Tage-Rückwärtstrajektorien mit Endpunkten oberhalb der Ozonsondenstationen zur Verfügung [Knudsen und Carver, 1994]. Zusätzlich wurden mit der gleichen Technik Trajektorien zwischen den Standardniveaus berechnet, wenn dort weitere Matche zu erwarten waren. Durch das Modell des UK Universities' Global Atmospheric Modeling Program (UGAMP) berechnete diabatische Erwärmungsraten wurden längs dieser isentropen Trajektorien integriert und die potentielle Temperatur der zweiten Messung eines Matches entsprechend korrigiert.

Für den Winter 1994/95 wurden diabatische Vorwärtstrajektorien auf 66 Niveaus mit 5 K Abstand und Startpunkten entlang der Aufstiegswege der Ozonsonden berechnet [Rex *et al.*, 1997]. Diesen Trajektorien liegen diabatische Erwärmungsraten zugrunde, die mit dem MIDRAD Strahlungstransportmodell [Shine, 1987; Shine und

Rickaby, 1989] innerhalb des SLIMCAT CTM berechnet wurden.

Zur Auswahl der in die Auswertung eingehenden Matche wurden die folgenden Kriterien herangezogen, wobei die erlaubten Grenzwerte der einzelnen Parameter höhenabhängig so gewählt wurden, daß der statistische Fehler der abgeleiteten Ozonabbauraten minimiert wird: Der Matchradius ist definiert als die Summe der horizontalen Abstände der beiden Sonden von der berechneten Trajektorie zum Zeitpunkt der jeweiligen Messung. Um den Fehler aufgrund horizontaler Gradienten im Ozonmischungsverhältnis möglichst gering zu halten, wurde der Matchradius auf maximal 500 km begrenzt. Das Auftreten großer vertikaler Gradienten bei einem der Ozonprofile verursacht eine erhöhte Sensitivität auf die diabatischen Korrekturen und mögliche Einflüsse vertikaler Diffusion (vgl. [Rex, 1993]). Daher wurde auch die Differenz zwischen maximalem und minimalem Ozonmischungsverhältnis auf etwa 15% in einem ± 2 K Intervall und auf etwa 25% in einem ± 5 K Intervall um das Matchniveau begrenzt. Weiterhin wurden Messungen, bei denen um das Matchniveau größere Datenlücken von mehr als 500 m auftreten, von der Auswertung ausgeschlossen. Die Differenz zwischen der maximalen und der minimalen potentiellen Vorticity entlang der Trajektorie wurde ebenfalls begrenzt, da Trajektorien, die große PV-Gradienten aufweisen, mit großen Unsicherheiten behaftet sind. Um die betrachteten Luftpakete noch zuverlässiger verfolgen zu können, wurden für die koordinierten Matchkampagnen um die entlang der Sondaufstiege startenden Trajektorien Cluster aus sechs weiteren Trajektorien berechnet, deren Startpunkte horizontal um 100 km oder vertikal um 5 K von den Startpunkten der zentralen Trajektorie abweichen. Um nur Matche zuzulassen, deren Schwarmtrajektorien über den gesamten Zeitraum zwischen den Messungen etwa den gleichen Verlauf zeigen, wurden die horizontalen Abstände der Schwarmtrajektorien von der zentralen Trajektorie zum Zeitpunkt der zweiten Messung begrenzt.

Aus dem nach diesen Kriterien ausgewählte Matchdatensatz können nun gemittelte Ozonverlustraten bestimmt werden. Da einzelne Matche mit beträchtlichen Fehlern behaftet sind, ist es zunächst notwendig eine ausreichende Anzahl von Matches zusammenzufassen, die dann statistisch ausgewertet werden. Um eine auf unabhängigen Daten beruhende Statistik zu erhalten, ist bei der Zusammenfassung mehrerer Höhenniveaus zu beachten, daß jeweils nur ein Match eines Ozonsondenpaares berücksichtigt werden darf. Dabei werden stets nur Matche innerhalb des Polarwirbels, dem alle Matche mit einer mittleren normierten potentiellen Vorticity von mehr als 36 s^{-1} zugeordnet werden (vgl. Anhang A), berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Matchkampagnen bestätigen, daß chemisch bedingter Ozonverlust nur unter Einfluß von Sonnenlicht auftritt [Rex *et al.*, 1998a, 1997]. Daher läßt sich der auf die sonnenbeschienene Zeit normierte Ozonverlust zuverlässiger aus den Matchmessungen bestimmen als der Ozonverlust pro Zeit, da ersterer weniger stark vom Verlauf der einzelnen Trajektorie abhängt. Die sonnenbeschienene Zeit zwischen zwei Ozonmessungen wurde als die Zeit definiert, während der der Mittelpunkt der Sonne von der Position des Luftpaketes aus sichtbar war. Die mittlere Ozonänderung pro Sonnenstunde ergibt sich aus einer linearen Regression zwischen der Differenz der von den beiden Sonden eines Matches gemessenen Ozonmischungsverhältnisse und der sonnenbeschienenen Zeit (Abb. 4.4). Der mittlere Ozonverlust pro Tag wird aus dem

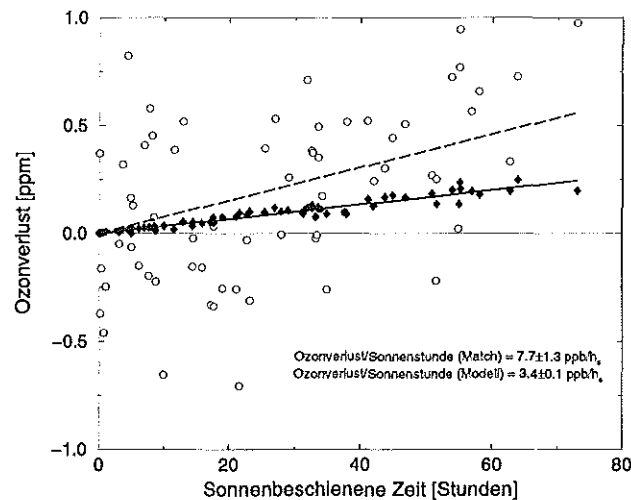


Abbildung 4.4: Beispiel für die Bestimmung des Ozonverlusts pro sonnenbeschienener Zeit durch lineare Regression. Aufgetragen ist der durch die Differenz der beiden Sondenmessungen bestimmte Ozonverlust gegen die Zeit, die das jeweilige Luftpaket zwischen den Messungen dem Sonnenlicht ausgesetzt war für alle Matche vom 22 Januar bis zum 4. Februar im Höhenbereich 470-490 K. Offene Kreise entsprechen einzelnen Matchen, gefüllte Rauten den entsprechenden Modellergebnissen. Die gestrichelte Linie ist das Resultat der linearen Regression über die Matchergebnisse, die durchgezogene Linie das Resultat der Regression über die Modellergebnisse

Ozonverlust pro Sonnenstunde durch Multiplikation mit der mittleren Sonnenzeit pro Tag bestimmt. Letztere ergibt sich durch Mittelung des von der Sonne beschienenen Flächenanteils des Polarwirbels über den betrachteten Zeitraum.

4.4 Methodik der Modellstudie

Um mit den Ergebnissen der Matchanalysen vergleichbare Ozonverlustraten zu erhalten, ist es erforderlich, den Ozonverlust längs jeder einzelnen Trajektorie des jeweiligen Matchdatensatzes zu simulieren. Diese Notwendigkeit ergibt sich bereits aus der starken Abhängigkeit der Ozonverlustraten vom Zenitwinkel (Abb. 4.2) und damit von der Position des betrachteten Luftpaketes. Darüberhinaus kann auch der Verlauf der Chloraktivierung und -desaktivierung entlang verschiedener Trajektorien variieren.

Die Modellrechnungen zur Matchanalyse des Winters 1991/92 [Becker *et al.*, 1998] beschränken sich auf die Matchtrajektorien im Bereich von 465-485 K potentieller Temperatur. In dieser Höhe erreichen die durch die Matchanalyse abgeleiteten Ozonverlustraten ihr Maximum und nur hier erlaubt der Umfang des Datensatzes eine Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Ozonverlustraten. Für den Winter 1994/95 war aufgrund des gezielten Einsatzes der Ozonsonden eine zeitaufgelöste Bestimmung des Ozonverlusts über den Bereich von 360-620 K möglich. Die Modellrechnungen zu diesem Winter erfassen daher alle Niveaus, auf denen die unten beschriebene Initialisierungsmethode

angewandt werden kann. Diese umfassen den gesamten Bereich, in dem das Modell signifikante Ozonverlusten vorhersagt.

4.4.1 Initialisierung der Modellläufe entlang von Matchtrajektorien

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Simulation des Ozonverlusts entlang der Matchtrajektorien ist die Initialisierung der chemischen Zusammensetzung der betrachteten Luftmasse. Eine einheitliche Initialisierungsmethode für alle Matchtrajektorien auf der Basis von Beobachtungen ist nicht realisierbar, da keine geeigneten Messungen mit der erforderlichen Kontinuität über den gesamten Winter vorliegen. Also muß bei der Initialisierung bereits auf Modellergebnisse zurückgegriffen werden. Hier wurden die Initialisierungswerte aus Modellläufen entlang von idealisierten Trajektorien abgeleitet, die sich von Mitte Dezember bis März erstrecken. Solche Trajektorien wurden bereits in früheren Studien [z.B. *Crutzen et al.*, 1992; *Müller und Crutzen*, 1993] erfolgreich genutzt, um die Entwicklung typischer Vortexluftmassen zu untersuchen.

Zur Konstruktion dieser idealisierten Trajektorien wurde zunächst das Ausmaß des diabatischen Absinkens der Vortexluft anhand von CH_4 - und N_2O -Messungen abgeschätzt. Diese Substanzen sind unter den hier betrachteten Bedingungen nahezu chemisch inert. Der zeitliche Verlauf der potentiellen Temperatur, bei der ein festgelegtes Mischungsverhältnis beobachtet wird, spiegelt also die Vertikalbewegung der Luftmassen wieder. Auf den resultierenden Niveaus werden das Minimum und der Mittelwert der Vortextemperaturen aus der Analyse des U.K. Meteorological Office (UK-MO) [*Swinbank und O'Neill*, 1994] bestimmt. Dabei wurde die Vortexgrenze wiederum bei 36 s^{-1} normierter potentieller Vorticity angesetzt. Entlang der idealisierten Trajektorien wurde nun eine sinusförmige Temperaturoszillation um die mittlere Temperatur angenommen, deren zeitabhängige Amplitude gleich der Differenz aus mittlerer und minimaler Temperatur gewählt wurde. Während des Umlaufs eines Luftpakets um den Pol durchläuft es nicht nur Gebiete wechselnder Temperatur sondern typischerweise variiert auch der Breitengrad seiner Position. Für die idealisierten Trajektorien wurde eine Oszillation des Breitengrades um 70°N angenommen, deren Amplitude in Übereinstimmung mit der Entwicklung des Polarwirbels im jeweiligen Winter festgelegt wurde. Temperaturminimum und südlichster Punkt der Trajektorien werden gleichzeitig über Nordeuropa erreicht, wie es im arktischen Winter häufig beobachtet wird [z.B. *Farman et al.*, 1994].

Da angenommen werden kann, daß bis zum 15. Dezember, dem Startzeitpunkt der idealisierten Trajektorien, noch keine heterogene Prozessierung stattgefunden hat, können zur Initialisierung der Modellläufe entlang von diesen Trajektorien auch Messungen, die nicht exakt zu diesem Zeitpunkt stattgefunden haben, herangezogen werden. Daher konnte diese Initialisierung anhand von verschiedenen In-situ-Messungen und HALOE-Profilen innerhalb des Polarwirbels erfolgen.

Modellläufe entlang von idealisierten Trajektorien wurden für verschiedene Anfangsniveaus der Trajektorien durchgeführt, wobei der maximale Abstand zweier benachbarter Trajektorien etwa 50 K in potentieller Temperatur beträgt. Während dieser

Modellläufe wurde für jeden Tag die chemische Zusammensetzung des Luftpaketes um etwa 24 Uhr lokaler Zeit gespeichert. Initialisierungswerte für die Modellläufe entlang der Matchtrajektorien konnten dann durch lineare Interpolation bezüglich der potentiellen Temperatur aus diesen Resultaten abgeleitet werden. Da die Modellläufe entlang der idealisierten Trajektorien einen guten Überblick über den Verlauf des jeweiligen Winters bieten, werden sie gemeinsam mit restlichen Ergebnissen in den Kapiteln 5.1 und 6.1 im Detail diskutiert.

4.4.2 Durchführung und Auswertung der Modellläufe entlang der Matchtrajektorien

Die Trajektorien der Matchdatensätze mußten zunächst für die Durchführung von Modellläufen aufbereitet werden. Die für die Matchanalyse des Winters 1991/92 auf den Standardniveaus verwendeten Trajektorien enden um 12.00 UT oberhalb der jeweiligen Ozonsondenstation. Die zusätzlich zwischen den Standardniveaus berechneten Trajektorien enden etwa zum Zeitpunkt der zweiten Messung des jeweiligen Matches. Trajektorien, die bereits vor dem Zeitpunkt der zweiten Messung, die in etwa 75% der Fälle zwischen 11.00 und 13.00 UT stattfand, enden, wurden bis zu diesem Zeitpunkt durch ein Polynom dritten Grades extrapoliert. Der Extrapolationszeitraum betrug jedoch nur bei etwa 10% aller Matchtrajektorien mehr als eine Stunde. Auch wenn die erste Messung eines Matchpaares nicht notwendigerweise am Anfang der 10-Tage-Trajektorien stattgefunden hat, wurde die gesamte Länge der Trajektorien für die Modellrechnungen genutzt. Dadurch kann eine Anpassung der simulierten Spurengaskonzentrationen an die Bedingungen der jeweiligen Trajektorie erfolgen, bevor ab dem Zeitpunkt der ersten Messung der Ozonverlust bestimmt wird. Für eine Sensitivitätsstudie wurden die Trajektorien um weitere 10 Tage verlängert. Dazu wurden auf der Basis der UKMO-Analysen isentrope Rückwärtstrajektorien berechnet, deren Endpunkte mit den Anfangspunkten der Matchtrajektorien übereinstimmen. Damit die Initialisierung für Trajektorien unterschiedlicher Länge konsistent erfolgt, wurde auch entlang der Matchtrajektorien ein diabatisches Absinken der Luftmassen gemäß den für die Konstruktion der idealisierten Trajektorien abgeschätzten Absinkraten angenommen. Die anhand von 10-Tage-Trajektorien simulierten Ozonverluststraten zeigen allerdings keine signifikante Sensitivität auf die diabatischen Korrekturen.

Die für die Matchanalyse des Winters 1994/95 berechneten Trajektorien starten an den Positionen der Ozonmessungen. Um auch bei den Modellläufen für diesen Winter eine Anpassungsphase vor der Bestimmung des Ozonverlusts zu ermöglichen und Sensitivitätsstudien mit Trajektorien unterschiedlicher Länge durchführen zu können, wurden diese Trajektorien durch mit gleicher Technik am Alfred Wegener Institut berechnete diabatische Rückwärtstrajektorien verlängert. Soweit nicht anders angegeben, wurden die Matchtrajektorien durch Trajektorienstücke von fünf Tagen Länge ergänzt. Damit erstrecken sich die zusammengesetzten Trajektorien im Mittel etwa über 10 Tage, wie auch die für den Winter 1991/92 verwendeten Trajektorien. Über längere Zeiträume ist eine zuverlässige Berechnung von Trajektorien kaum möglich. Eine weitere Verlängerung der Trajektorien ermöglicht daher nur einen geringen Informationsgewinn und ist

somit aufgrund des hohen Rechenzeitbedarfs für die Modellläufe nur im Rahmen von einzelnen Sensitivitätsstudien sinnvoll. Wenn im Folgenden von Matchtrajektorien die Rede ist, so sind stets die für die Modellstudie aufbereiteten Trajektorien gemeint.

Die Matchanalyse eines Winters wurde mit dem Boxmodell nachvollzogen, indem für jede Trajektorie des entsprechenden Matchdatensatzes die Initialisierung der chemischen Zusammensetzung wie oben beschrieben bestimmt wurde und alle relevanten Ergebnisse des anschließend durchgeführten Modellaufs gespeichert wurden. Um mit den Ergebnissen der Matchanalysen vergleichbare Ozonverlustraten zu erhalten, wurden die für die Zeitpunkte der Sondenmessungen simulierten Ozonmischungsverhältnisse analog zu den gemessenen Werten ausgewertet. Das heißt, gemittelte Ozonverlustraten wurden durch lineare Regression zwischen dem simulierten Ozonverlust und der sonnenbeschienenen Zeit aller Matche, die innerhalb des betrachteten Zeitraums im jeweiligen Bereich des Polarwirbels erzielt wurden, bestimmt (vgl. Abb. 4.4). Da die sonnenbeschienene Zeit weitaus stärker als der simulierte Ozonabbau von den exakten Annahmen bei der Berechnung des Sonnenstandes abhängt, wurden für die Auswertung der Modellergebnisse die Sonnenzeiten des Matchdatensatzes übernommen, um die Vergleichbarkeit mit den Matchergebnissen sicherzustellen.

Kapitel 5

Der arktische Winter 1991/92

Der Beginn des Winters 1991/92 war gekennzeichnet durch einen starken, kalten Polarwirbel. Anfang Dezember erreichte die Minimaltemperatur in der unteren Stratosphäre bereits die NAT-Gleichgewichtstemperatur, um dann gegen Ende Dezember bis unter 190 K abzusinken [Naujokat *et al.*, 1992; O'Neill *et al.*, 1994]. Mitte Januar verschob eine Stratosphärenenerwärmung den Polarwirbel in Richtung Nordeuropa und Asien. Gleichzeitig verursachte ein troposphärisches Hochdruckgebiet über dem Atlantik ein ausgeprägtes Temperaturminimum über Nordwesteuropa. Gegen Ende Januar führte dieses Hochdruckgebiet zu einer starken Deformation des Polarwirbels (Abb. 5.1). Ab Anfang Februar blieben die Temperaturen im Polarwirbel deutlich oberhalb der NAT-Gleichgewichtstemperatur. Der endgültige Zusammenbruch des Polarwirbels begann schließlich Mitte März in der oberen Stratosphäre.

5.1 Modellläufe entlang von idealisierten Trajektorien

5.1.1 Konstruktion der Trajektorien und Initialisierung

Für die Initialisierung der Matchtrajektorien des Winters 1991/92 wurden drei idealisierte Trajektorien verwendet, die das 475 K Niveau während des für die Modellierung der Matchanalyse relevanten Zeitraumes einschließen. Zur Konstruktion dieser Trajektorien wurde zunächst das Ausmaß des diabatischen Absinkens der Vortexluft aus einer Serie von N₂O Messungen im Polarwirbel [Bauer *et al.*, 1994] abgeschätzt: Die zeitliche Entwicklung der potentiellen Temperatur der i 'ten Trajektorie wird näherungsweise durch die Funktion

$$\Theta_i(t) = A_i + B_i \cdot t^4 \quad \text{Tag} - 91 \leq t \leq \text{Tag} 0 \quad (5.1)$$

beschrieben, wobei der Nullpunkt der Zeit t mit dem Ende der Trajektorie am 15. März zusammenfällt. Die Fitparameter A_i und B_i sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die entsprechenden N₂O-Mischungsverhältnisse, sowie Anfangs- und Endniveaus der Trajektorien finden sich in Tabelle 5.1.1. Die Temperaturen längs der Trajektorien wurden wie bereits in Kapitel 4.4.1 beschrieben aus UKMO-Analysedaten bestimmt. Entsprechend

PV am 13.1.1992 12:00 UT auf 475K

PV am 22.1.1992 12:00 UT auf 475K

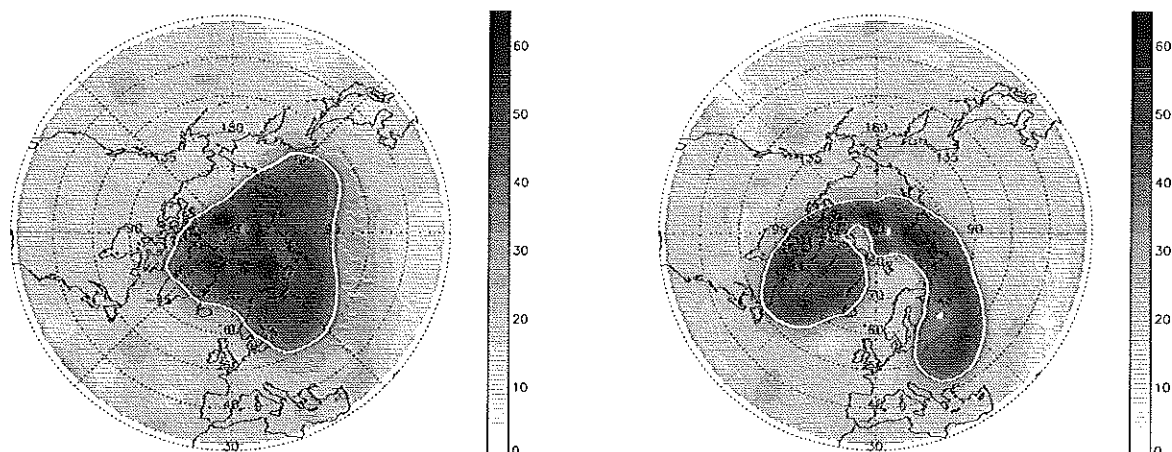


Abbildung 5.1: UKMO-Analyse der potentiellen Vorticity (in PVU) auf dem 475 K Niveau am 13.1.1992 und 22.1.1992. Die Vortexgrenze bei 36 PVU ist als weiße Linie gekennzeichnet.

Trajektorie	1	2	3
A_i [K]	417.6	465.6	476.1
B_i [K Tag ⁻⁴]	$1.254 \cdot 10^{-6}$	$1.283 \cdot 10^{-6}$	$1.283 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 5.1: Parameter zur Berechnung von $\Theta_i(t)$ gemäß Formel 5.1

der Entwicklung der Polarwirbels im Winter 1991/92 wurde außerdem angenommen, daß die Amplitude der Breitengradoszillation zwischen dem 1. und dem 10. Januar kontinuierlich von etwa 5° auf etwa 15° ansteigt.

Darauf aufbauend konnten die Anfangswerte der Spurengasmischungsverhältnisse festgelegt werden: Zwischen den Mischungsverhältnissen der beiden langlebigen Spurengasen N_2O und CH_4 wird eine lineare Korrelation beobachtet [Müller et al., 1996], die hier zur Bestimmung des CH_4 -Mischungsverhältnisses genutzt wurde. Die Initialisierung von O_3 , HCl und H_2O erfolgte anhand von je einem Profil, das von HALOE am 4. Dezember im Polarwirbel gemessen wurde [Müller et al., 1996]. Die Mischungsverhältnisse wurden dabei anhand des ebenfalls von HALOE gemessenen CH_4 -Mischungsverhältnisses auf die CH_4 -Niveaus der idealisierten Luftpakete interpoliert. Die verwendeten Daten basieren auf der Version 18 des HALOE-Auswertalgorithmus. Das Mischungsverhältnis des insgesamt verfügbaren anorganischen Chlors (Cl_y) wurde für die hier betrachteten N_2O -Mischungsverhältnisse aus den Resultaten mehrerer Flüge ballongetragener Luftprobensammler im Winter 1991/92 [Schmidt et al., 1994] bestimmt. Es kann angenommen werden, daß zum Zeitpunkt der Initialisierung noch keine heterogene Prozessierung der Luftmassen stattgefunden hat. Das heißt nur ein vernachlässigbarer Anteil des anorganischen Chlors liegt nicht in Form von HCl oder

Trajektorie	1	2	3
Θ_{Start} [K]	504	554	564
Θ_{Ende} [K]	418	466	476
N_2O [ppb]	120	80	67
CH_4 [ppm]	0.98	0.82	0.77
O_3 [ppm]	3.86	3.94	3.97
Cl_y [ppb]	2.80	2.93	2.97
HCl [ppb]	1.61	1.79	1.85
$ClONO_2$ [ppb]	1.19	1.14	1.12
Br_y [ppt]	20	20	20
NO_y [ppb]	11.5	12.5	13.0
HNO_3 [ppb]	9.85	10.52	10.87
N_2O_5 [ppb]	0.05	0.24	0.32
H_2O [ppm]	5.42	5.58	5.69

Tabelle 5.2: *Initialisierung der Modellläufe entlang idealisierter Trajektorien für den Winter 1991/92. Neben den Anfangsmischungsverhältnissen der wichtigsten im Modell berücksichtigten Spurengase sind die potentiellen Temperaturen der betrachteten Luftmassen für den Beginn der Modellläufe am 15. Dezember (Θ_{Start}) und das Ende der Modellläufe am 15. März (Θ_{Ende}) sowie das entsprechende N_2O Mischungsverhältnis angegeben.*

$ClONO_2$ vor. Das $ClONO_2$ -Mischungsverhältnis wurde also mit der Differenz aus dem Cl_y - und dem HCl -Mischungsverhältnis initialisiert. Weiterhin wurde für die Summe des anorganischen Broms (Br_y) ein Mischungsverhältnis von 20 ppt angenommen. Dies entspricht etwa den troposphärischen Quellgas-mischungsverhältnissen [WMO, 1995] und kann daher als Obergrenze für die Br_y -Menge in der Stratosphäre betrachtet werden. Aufgrund der kurzen Lebensdauern der anorganischen Bromverbindungen in der Stratosphäre [Lary, 1996; Lary et al., 1996] kann die Anfangspartitionierung beliebig gewählt werden. Die Gesamtstickstoffmenge im Modell wurde entsprechend einer aus Ballonmessungen abgeleiteten Korrelation von NO_y mit N_2O [Kondo et al., 1994] festgelegt. Die NO_y -Partitionierung erfolgte gemäß Ergebnissen des Mainzer 2D-Modells [Groß, 1997]. Ebenfalls den 2D-Modell-Resultaten entnommen wurden die Mischungsverhältnisse von CO , CH_2O , H_2O_2 und H_2 . In Tabelle 5.1.1 sind die Anfangsmischungsverhältnisse der wichtigsten Substanzen zusammengefaßt.

Zusätzlich zu den Anfangsmischungsverhältnissen der Substanzen, deren chemische Reaktionen simuliert werden, muß auch das H_2SO_4 -Mischungsverhältnis in der flüssigen Phase für jeden Modelllauf vorgegeben werden. Es bestimmt die Oberfläche der Sulfataerosole und beeinflußt damit die Raten der heterogenen Reaktionen auf diesen Aerosolen. Das H_2SO_4 -Mischungsverhältnis wurde daher durch Anpassung der simulierten Aerosoloberflächen an gemessene Werte [Deshler, 1994] festgelegt.

5.1.2 Ergebnisse

In Abb. 5.2 sind exemplarisch Ergebnisse des Modellaufs entlang der mittleren, von 554 K auf 466 K absinkenden, idealisierten Trajektorie dargestellt. Entlang der beiden anderen Trajektorien ergaben sich ähnliche Resultate.

Die Chloraktivierung und -desaktivierung verläuft wie bereits in Kapitel 2.3 erläutert: Sobald die Temperatur die NAT-Gleichgewichtstemperatur deutlich unterschreitet, erfolgt eine schnelle Chloraktivierung durch die heterogene Reaktion von HCl mit ClONO₂ (H1). ClONO₂ und HOCl werden unter Einfluß von Sonnenlicht durch die Reaktionen $\text{ClO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClONO}_2 + \text{M}$ (R1) und $\text{ClO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$ (R2) nachgebildet. So kann auch der zunächst verbleibende Überschuß an HCl durch heterogene Reaktion mit neu gebildetem ClONO₂ und HOCl weiter abgebaut werden. Auf diese Weise wird etwa zwischen Tag 10 und 20 eine nahezu vollständige Chloraktivierung erreicht. Die hier zur Initialisierung der Matchtrajektorien angewandte Methode kann den Grad der Chloraktivierung in dieser Periode also lediglich überschätzen.

Infolge des Abbaus von N₂O₅ und ClONO₂ durch heterogene Reaktionen (vor allem H5 und H1) liegt bereits früh im Winter fast der gesamte verfügbare Stickstoff in Form von HNO₃ vor. Erst nachdem ein Anstieg der ClONO₂-Konzentration nicht mehr durch heterogene Reaktionen unterdrückt wird, werden die durch die HNO₃-Photolyse und die Reaktion von HNO₃ mit OH (R50, R53) freigesetzten NO_x-Moleküle in ClONO₂ umgesetzt. Dieser Prozeß ist unter den hier untersuchten Bedingungen hauptverantwortlich für die Chlordesaktivierung, deren Geschwindigkeit somit in erster Linie durch die HNO₃-Konzentration und den Lichteinfall längs der Trajektorie bestimmt wird.

Die Ergebnisse der Modellläufe entlang idealisierter Trajektorien, und damit auch die Anfangswerte der Modellläufe entlang der Matchtrajektorien, sind konsistent mit Messungen des ballongetragenen MIPAS Instruments [von Clarmann *et al.*, 1993] und der Instrumente MLS, CLAES und HALOE auf dem UARS-Satelliten [Douglass *et al.*, 1995; Müller *et al.*, 1996] (vgl. Abb. 5.2).

5.2 Ozonverlustraten im Vergleich zu den Ergebnissen der Matchanalyse

Wie in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, wurden durch Modellläufe entlang aller Trajektorien des Matchdatensatzes mit den Matchergebnissen vergleichbare Ozonverlustraten bestimmt (Abb. 5.3). Der zeitliche Verlauf der simulierten Ozonverlustraten folgt in erster Linie dem Grad der Chloraktivierung. Aber auch die Bedeutung der Sonneneinstrahlung ist sichtbar. Die Zunahme der mittleren Sonnenzeit pro Tag zum Frühjahr hin führt dazu, daß der Ozonverlust pro Tag nicht so schnell abnimmt wie der Ozonverlust pro Sonnenzeit. Die Bedeutung der Zenitwinkelverteilung ist zum Beispiel aus der Zunahme des berechneten Ozonverlusts pro Sonnenzeit von Tag 31 nach Tag 38 ersichtlich. Die Ozonverlustrate für Ende Januar ist geringer, da während dieser Phase mit stark deformiertem Wirbel nur Matche mit relativ dunklen Trajektorien im Wirbelzentrum gefunden wurden.

Während die vom Modell berechneten Ozonverlustraten ab Mitte Februar gut mit

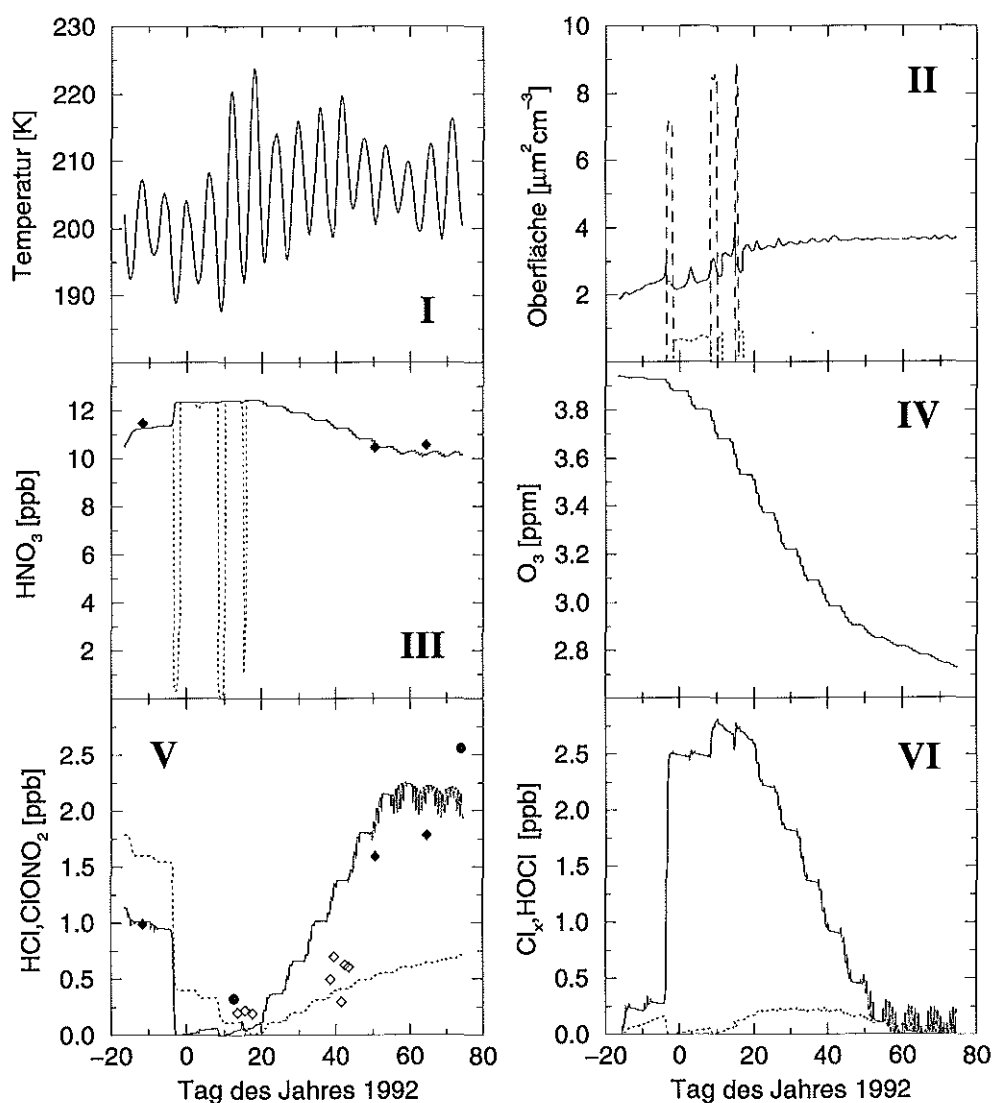


Abbildung 5.2: Ergebnisse des Modellaufs entlang der mittleren idealisierten Trajektorie: I: Temperaturverlauf. II: Oberfläche der flüssigen Aerosolteilchen (durchgezogene Linie), der SAT- (gepunktete Linie) und der NAT-Teilchen (gestrichelte Linie). III: Gesamt-HNO₃- (durchgezogene Linie) und Gasphasen-HNO₃-Mischungsverhältnis (gepunktete Linie). Die Rauten entsprechen dem Mittelwert über alle CLAES (V8) HNO₃-Profile im Polarwirbel. IV: Ozonmischungsverhältnis. V: ClONO₂- (durchgezogene Linie) und HCl-Mischungsverhältnis (gepunktete Linie). Die Kreise entsprechen MIPAS ClONO₂-Messungen, die gefüllten Rauten zeigen Mittelwert über alle CLAES ClONO₂-Profile im Polarwirbel und die offenen Rauten entsprechen HALOE HCl-Messungen. VI: Cl_x- (durchgezogene Linie) und HOCl-Mischungsverhältnis (gepunktete Linie). Cl_x = ClO + 2Cl₂O₂ + 2Cl₂ + Cl + OCIO bezeichnet die Menge aktiven Chlors.

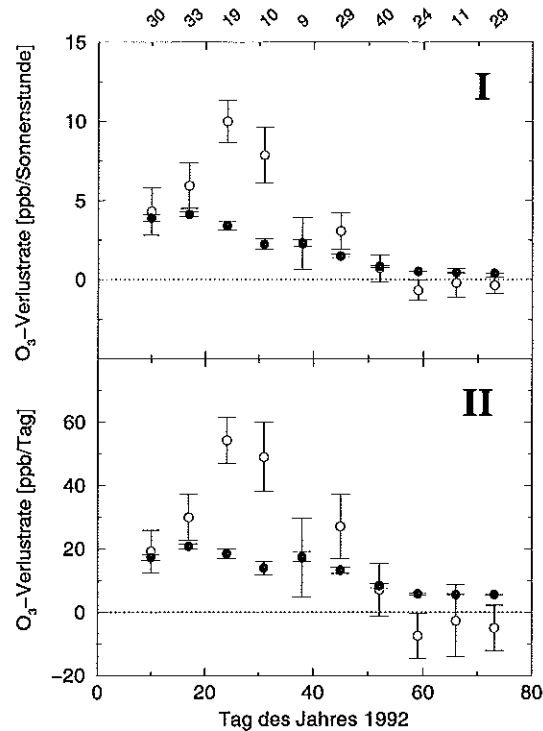


Abbildung 5.3: Zeitlicher Verlauf der Ozonverlustraten im Winter 1991/92 im Höhenbereich von 465-485 K potentieller Temperatur. Ergebnisse der Matchanalyse [Rex et al., 1998a] (offene Kreise) im Vergleich mit den entsprechenden Modellergebnissen (gefüllte Kreise). I: Ozonverlust pro sonnenbeschienener Zeit. II: Ozonverlust pro Tag. Zu jedem Punkt tragen Matche aus einem ± 7 Tage Intervall bei, deren Anzahl am oberen Rand der Abbildung angegeben ist. Die Fehlerbalken entsprechen der 1σ Unsicherheit der linearen Regression zur Bestimmung des Ozonverlusts pro sonnenbeschienener Zeit.

den Ergebnissen der Matchanalyse übereinstimmen, werden die Ozonverlustraten im Frühwinter deutlich unterschätzt. Diese Periode trägt jedoch erheblich zu dem über den gesamten Winter integrierten Ozonverlust bei. So wurde anhand von Matchergebnissen abgeschätzt, daß innerhalb einer Luftmasse, die von einer potentiellen Temperatur von 500 K am 1. Jan. auf 460 K am 28. Feb. absinkt, bereits Ende Januar mehr als 50 % des akkumulierten Ozonverlusts erreicht werden [Rex et al., 1998a]. Der Ozonverlust im arktischen Polarwirbel wird durch das Modell also nur unvollständig wiedergegeben. Ob sich die Diskrepanz zwischen Match- und Modellergebnissen durch Unsicherheiten der Modellparameter erklären läßt, wird im folgenden Kapitel untersucht.

5.3 Sensitivitätsstudien

Zunächst ist die Frage zu stellen, inwiefern die Annahmen über die idealisierten Trajektorien die berechneten Ozonverlustraten beeinflussen. Modellläufe, die anhand von

idealisierten Trajektorien ohne Breitenvariation initialisiert wurden, zeigen, daß die Ozonverlustraten im Frühwinter nur sehr schwach von dem exakten Verlauf der idealisierten Trajektorien abhängen (Abb. 5.4). Erst ab Anfang Februar wird der Einfluß der Sonnenscheindauer auf die Chlordesaktivierung und damit das Nachlassen des Ozonverlusts gegen Ende des Winters sichtbar. Der Verlauf der Chlordesaktivierung wird außerdem durch die NO_y -Menge, mit der die idealisierten Trajektorien initialisiert wurden, beeinflusst. Die Frühwinter-Ozonverlustraten sind aber lediglich sensitiv auf das Cl_y - und Br_y -Mischungsverhältnis. Eine Obergrenze für das Cl_y -Mischungsverhältnis bildet das troposphärische Mischungsverhältnis organischen Chlors, daß 1991 etwa 3.6 ppb betrug [Schmidt *et al.*, 1994]. Aber auch bei Annahme eines solchen Cl_y -Wertes reichen die simulierten Ozonverlustraten nicht an die Matchergebnisse für Ende Januar heran. Statt dessen sind beispielsweise 8 ppb Cl_y oder 100 ppt Br_y erforderlich um Ozonverlustraten von etwa 10 ppb pro Sonnenstunde zu erreichen. Der zeitliche Verlauf der Ozonverlustraten stimmt aber in diesen sicherlich unrealistischen Fällen nicht mit den Beobachtungen überein.

Nachdem die Gesamtmenge des zur Verfügung stehenden Chlors betrachtet wurde, stellt sich die Frage, ob das Modell den Anteil aktiver Chlorsubstanzen unterschätzt. Wie bereits in Abschnitt 5.1.2 gezeigt, ergibt sich bei den Modellläufen entlang der idealisierten Trajektorien Mitte Januar eine vollständige Chloraktivierung. Die für die Initialisierung der Matchtrajektorien verwendete Methode kann den Grad der Aktivierung während dieser Phase also lediglich überschätzen. Dies wird bestätigt durch die Verringerung der Ozonabbauraten, die sich bei der Verwendung von um 10 Tage verlängerten Matchtrajektorien ergibt. Weiterhin wurden Modellläufe unter verschiedenen Annahmen zur Aerosolpartikelbildung durchgeführt, wie zum Beispiel die beiden Extremfälle vollständiger Kristallisation des Hintergrundaerosols bereits am SAT-Gleichgewichtspunkt und keinerlei Ausfrierens von kristallinen Aerosolteilchen, also einer Aktivierung auf unterkühlten Flüssigaerosoltröpfchen. In allen Fällen ergab sich ein ähnlicher Verlauf des Ozonverlusts. Offensichtlich kann auch entlang der Matchtrajektorien auf diese Weise keine zusätzliche Chloraktivierung erreicht werden. Die Oberfläche des Hintergrundaerosols hat keinen signifikanten Einfluß auf die Chloraktivierung im Frühwinter, die hauptsächlich auf PSC's stattfindet, und auch die Desaktivierung wird erst bei stark erhöhten Sulfataerosol-Oberflächen sichtbar verlangsamt. Auch durch eine Absenkung der Temperaturen entlang der Matchtrajektorien um 5 K, was typische Abweichungen der Analysetemperaturen von Radiosondenmessungen bereits deutlich überschreitet [Knudsen, 1996], können die Frühwinter-Ozonverlustraten nur unwesentlich erhöht werden. Berücksichtigt man, daß durch die Temperaturniedrigung zusätzlich die Effizienz des ClO-Dimer-Zyklus erhöht wird, bestätigen diese Resultate, daß bereits im Standardfall eine nahezu vollständige Chloraktivierung erreicht wird. Um auszuschließen, daß eine schnelle Chlordesaktivierung den Ozonverlust entlang der Matchtrajektorien begrenzt, wurden weiterhin Modellläufe durchgeführt, bei denen keine HCl- oder ClONO_2 -Bildung längs der Matchtrajektorien zugelassen wurde (d.h. die Reaktionen R1, R3 und R4 wurden nicht berücksichtigt). Auch in diesem Fall ergab sich keine signifikante Erhöhung der für den Januar berechneten Ozonverlustraten. Insgesamt kann also festgestellt werden, daß die Diskrepanz zwischen Match- und

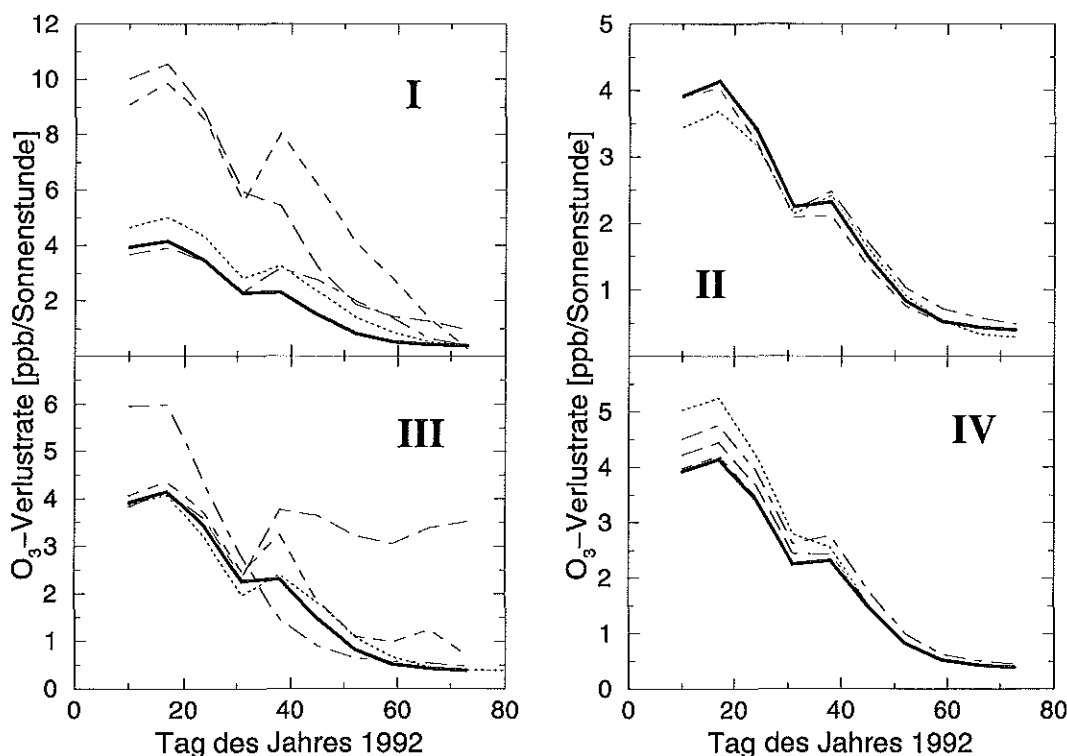


Abbildung 5.4: Sensitivität der simulierten Ozonverlustraten auf Änderungen verschiedener Modellparameter. Die dickeren Linien entsprechen dem im Kap. 5.2 vorgestellten Referenzfall. I: Resultate bei Initialisierung anhand von idealisierten Trajektorien ohne Breitenvariation (strich-punktierte Linie), bei Initialisierung mit 3.6 ppb Cl_y (gepunktete Linie), mit 8 ppb Cl_y (gestrichelte Linie) bzw. mit 100 ppt Br_y (lang gestrichelte Linie). II: Resultate von Modellläufen mit SAT-Bildung am Gleichgewichtspunkt (gepunktete Linie), ausschließlich flüssigem Aerosol (gestrichelte Linie), mit verdoppelter Oberfläche des Sulfataerosols (strich-punktierte Linie). III: Resultate von Modellläufen entlang von um 10 Tage verlängerten Matchtrajektorien (gepunktete Linie) sowie entlang von Matchtrajektorien, deren Temperatur um 5 K verringert wurde (gestrichelte Linie), von Modellläufen bei denen entlang der Matchtrajektorien keine Chlordesaktivierung zugelassen wurde (lang gestrichelte Linie) und von Läufen bei denen alle Photolyseraten verdoppelt wurden (strich-punktierte Linie). IV: Resultate von Modellläufen mit verdoppelter Cl_2O_2 -Photolyserate (gepunktete Linie), mit einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante der Cl_2O_2 -Bildung auf die Obergrenze aus [DeMore et al., 1997] (gestrichelte Linie), mit verdoppelter BrCl -Photolyserate (lang gestrichelte Linie) bzw. mit einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen $\text{ClO} + \text{BrO} \rightarrow \text{BrCl} + \text{O}_2$ / $\text{Br} + \text{ClOO}$ auf die Obergrenze aus [DeMore et al., 1997] (strich-punktierte Linie).

Modellergebnissen nicht auf einen Mangel an aktivem Chlor zurückzuführen ist.

Als mögliche Fehlerquellen verbleiben also lediglich die kinetischen Parameter, die die Effizienz der katalytischen Ozonabbauzyklen bestimmen. Unter den hier betrachteten Bedingungen wird der Ozonabbau durch den ClO-Dimer- und den ClO-BrO-Zyklus dominiert. Daher wurden für weitere Sensitivitätsstudien die für die Effizienz dieser Zyklen entscheidenden Geschwindigkeitskonstanten auf die jeweilige Obergrenze des Unsicherheitsbereiches gemäß [DeMore *et al.*, 1997] erhöht, sowie die Raten der beteiligten Photolysereaktionen verdoppelt. In keinem dieser Fälle traten mit den Frühjahrsergebnissen der Matchanalyse vergleichbare Ozonverlustraten auf. Um maximale Ozonverlustraten von etwa 9 ppb pro Sonnenstunde zu erhalten, müßten zum Beispiel die Rate der Dimerbildung und die Dimerphotolyserate gleichzeitig vervierfacht werden. Neben den Unsicherheiten der im Labor gemessenen kinetischen Parameter sind auch Ungenauigkeiten bei der Berechnung des Strahlungsflusses durch den Photolysocode, die alle Photolysraten des Modells beeinflussen, denkbar. Eine Verdopplung aller Photolysraten erhöht zwar die für Anfang Januar berechneten Ozonverlustraten, die schnellere Chlordesaktivierung gleicht die erhöhte Effizienz der Ozonabbauzyklen aber bis Ende Januar wieder aus.

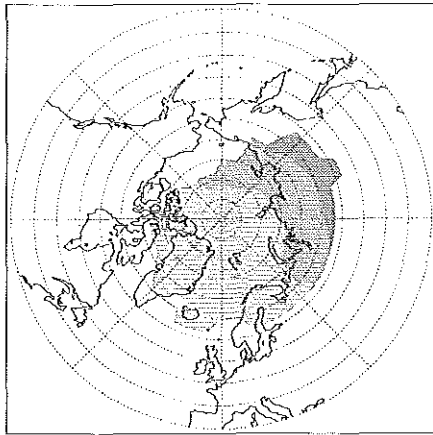
Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß die bekannten Unsicherheiten der Modellergebnisse nicht ausreichen, um die Diskrepanz zwischen den simulierten Ozonverlustraten und den Matchergebnissen zu erklären.

5.4 Überblick über den gesamten Polarwirbel

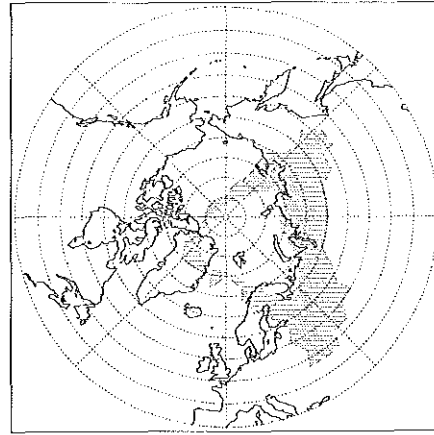
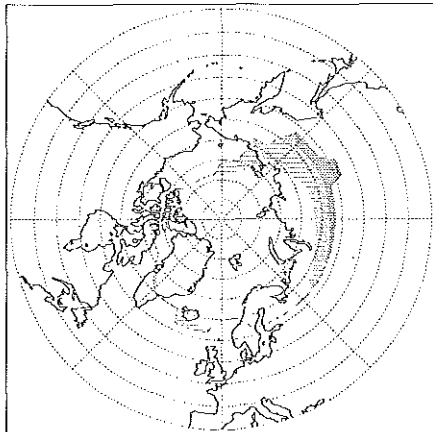
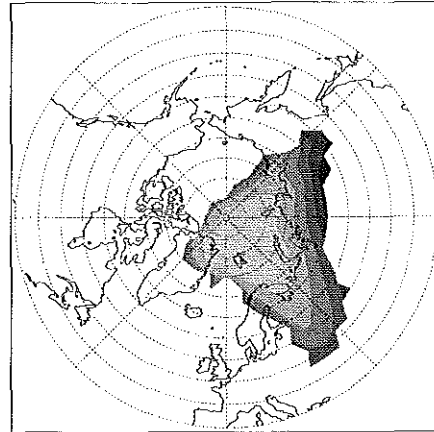
Um Inhomogenitäten innerhalb des Polarwirbels und ihre Bedeutung für die simulierten Ozonverlustraten abzuschätzen, wurden ergänzend Modellläufe entlang gleichmäßig über die Wirbelfläche verteilten Trajektorien durchgeführt. Dazu wurden auf dem 475 K Niveau adiabatische 10-Tage Trajektorien berechnet, wobei der Druck analog zur Behandlung der Matchtrajektorien dieses Winters gemäß den diabatischen Absinkraten der idealisierten Trajektorien angepaßt wurde. Die Endpunkte der Trajektorien wurden so gewählt, daß sie gleiche Anteile der Wirbelfläche repräsentieren. Für jeden dritten Tag wurden auf diese Weise zwischen 94 und 154 Trajektorien berechnet. Das ClO-Mischungsverhältnis zeigt einen deutlichen Tagesgang. Daher wurden für die Bestimmung der in Abb. 5.5 gezeigten ClO-Werte zusätzlich Trajektorien berechnet, die nicht gleichzeitig um 12:00 UT enden, sondern um 12:00 lokaler Zeit. Die Initialisierung und Durchführung der Modellläufe entlang dieser Trajektorien erfolgte analog zu der Simulation der Matchanalyse.

In Abb. 5.5 sind die Mischungsverhältnisse der wichtigsten Chlorsubstanzen an den Endpunkten der Trajektorien für je einen Tag der Aktivierungs- und der Desaktivierungsphase dargestellt. Die Initialisierung der am 5. Januar endenden Modellläufe ähnelt noch stark den ungestörten Verhältnissen zu Beginn des Winters. Die Chloraktivierung erfolgt also größtenteils entlang von realistischen Trajektorien. Dennoch stimmen die Resultate, mit Ausnahme des Vortexrandbereichs über Sibirien, gut mit den Ergebnissen der Modellläufe entlang der idealisierten Trajektorien ($\text{HCl} \approx 0.3$ ppb und ClONO_2 nahe null) überein. Das ClO-Mischungsverhältnis und damit auch die

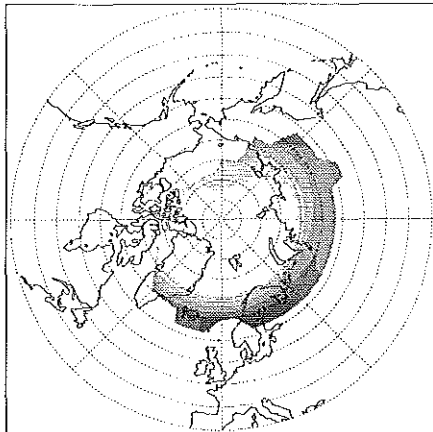
HCl [ppb] um 12 UT am 05/01/1992



HCl [ppb] um 12 UT am 07/02/1992

ClONO₂ [ppb] um 12 UT am 05/01/1992ClONO₂ [ppb] um 12 UT am 07/02/1992

ClO [ppb] um 12 LT am 05/01/1992



ClO [ppb] um 12 LT am 07/02/1992

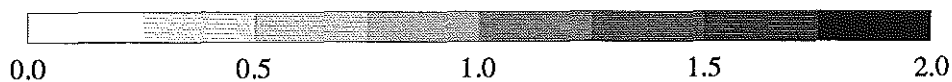
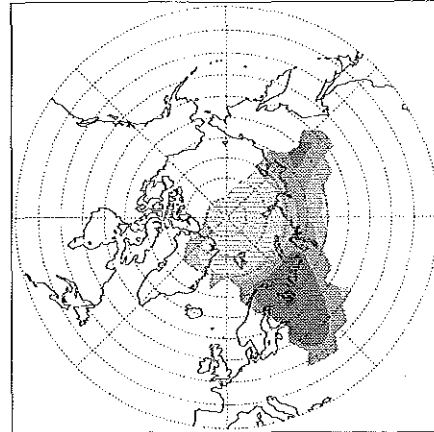


Abbildung 5.5: Für den 5.1.1992 und den 2.7.1992 auf 475 K simulierte HCl, ClONO₂, und ClO Mischungsverhältnisse.

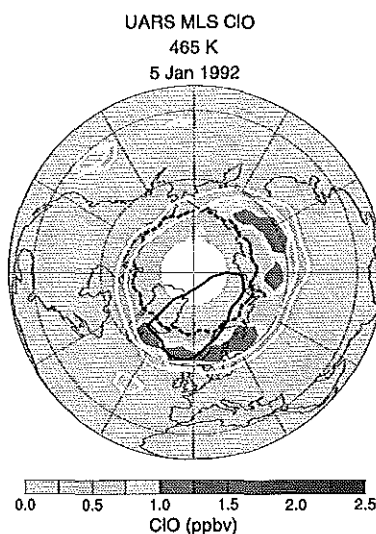


Abbildung 5.6: *ClO*-Mischungsverhältnis auf 465 K am 5.1.1992, gemessen etwa um 12 lokaler Zeit durch den Microwave Limb Sounder [Santee, 1998]. Die weißen Linien entsprechen der 28.1 s^{-1} und der 33.6 s^{-1} nPV-Isolinie, sie liegen also nach der in dieser Arbeit verwendeten Definition bereits außerhalb des Wirbelrandes. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt, an welche Messungen bei Sonnenzenitwinkeln oberhalb von 94° , also in Dunkelheit, stattfanden. Die durchgezogene schwarze Linie zeigt die 195 K Temperatur-Isolinie gemäß der UKMO-Analyse.

Geschwindigkeit des Ozonabbaus wird nicht nur durch den Grad der Chloraktivierung bestimmt. Sehr gut erkennbar ist auch die Abnahme des Mischungsverhältnisses in Richtung Norden aufgrund des tiefer werdenden Sonnenstandes. Das Gebiet nördlich des 72° Breitengrades wird nicht von der Sonne beschienen. Hier kann ClO nur aus dem thermischen Dimerzerfall entstehen und es wird somit kein Ozon abgebaut. Die simulierten ClO-Mischungsverhältnisse stimmen gut mit den Messungen des Microwave Limb Sounders für diesen Tag überein (Abb. 5.6). Sowohl die Chloraktivierung als auch die Partitionierung des aktiven Chlors in ClO und Cl_2O_2 werden vom Modell also gut wiedergegeben.

Die Ergebnisse für den 7. Feb. zeigen eine Momentaufnahme aus der Desaktivierungsphase. Das HCl-Mischungsverhältnis ist über die gesamte Wirbelfläche relativ konstant und stimmt gut mit dem anhand der idealisierten Trajektorien abgeleiteten Wert ($\approx 0.3 \text{ ppb}$) überein. Das ClONO_2 -Mischungsverhältnis nimmt dagegen zum Vortexrand hin deutlich zu, da die ClONO_2 -Bildung hier durch die stärkere Sonneneinstrahlung begünstigt wird. Ein solcher „Chlornitratkragen“ ergab sich auch bei Simulationen mit 3D-Modellen [Lefèvre et al., 1994; Chipperfield et al., 1997]. Im Mittel stimmt das ClONO_2 -Mischungsverhältnis jedoch ebenfalls gut mit dem entlang der idealisierten Trajektorien bestimmten Wert ($\approx 1.1 \text{ ppb}$) überein. Das ClO-Mischungsverhältnis zeigt eine ausgeprägte Struktur mit geringen ClO-Werten in Polnähe aufgrund mangelnder Sonneneinstrahlung und geringen ClO-Werten im Vortexrandbereich aufgrund der hier bereits weit fortgeschrittenen Desaktivierung.

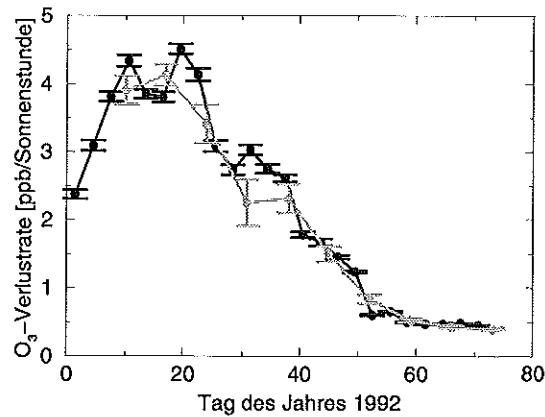


Abbildung 5.7: Über die gesamte Fläche des Polarwirbels gemittelte Ozonverlustraten (schwarze Kreise) im Vergleich zu den in Abschnitt 5.2 vorgestellten, über die Matchtrajektorien gemittelten Ozonverlustraten (graue Kreise). Erstere wurden aus den Ozonänderungen innerhalb der letzten sechs Tage eines Satzes gleichzeitig endender Trajektorien bestimmt.

Weiterhin wurde der Ozonverlust innerhalb der letzten sechs Tage aller Trajektorien bestimmt, um daraus analog zur Matchauswertung über den Polarwirbel gemittelte Ozonverlustraten zu bestimmen. Die Resultate stimmen gut mit den für die Matchtrajektorien bestimmten Ozonverlustraten überein (Abb. 5.7). Lediglich für Ende Januar ergibt sich mit dem größeren Trajektoriensatz eine etwas höhere Ozonabbaurate. Wie bereits in Kapitel 5.2 erläutert, decken in die Matchtrajektorien in dieser Phase den Wirbelbereich nicht vollständig ab, sondern repräsentieren eher den Vortexkernbereich. Die entlang der Matchtrajektorien simulierten Ozonverlustraten können dennoch als weitgehend repräsentativ für den Polarwirbel dieses Winters betrachtet werden. Somit kann auch ausgeschlossen werden, daß die Differenz zwischen den Matchergebnissen und den für den Frühwinter simulierten Ozonverlustraten durch spezifische Eigenschaften der Matchtrajektorien verursacht wird.

5.5 Diskussion

Die hier zur Simulation der Matchkampagnen angewandte Methode, Modellläufe entlang von 10-Tage-Trajektorien mit Resultaten von Modellläufen entlang von idealisierten Trajektorien zu initialisieren, stellt eine Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse dar. Vergleiche von Mischungsverhältnissen der für die Bestimmung der Ozonverlustraten relevanten Substanzen mit Messungen (Abb. 5.2) und mit Modellläufen entlang realistischer Trajektorien (Abb. 5.5) zeigen jedoch, daß sich mit Hilfe der idealisierten Trajektorien Mittelwerte über typische Vortexluftmassen gut annähern lassen. Die Inhomogenität innerhalb des Wirbels wird zwar bei der Initialisierung der Matchtrajektorien nicht berücksichtigt, Modellläufe entlang von realistischen Trajektorien liefern jedoch bereits nach 10 Tagen eine recht gute Beschreibung der Strukturen innerhalb

des Wirbels. Daß die hier verwendete Initialisierungsmethode für die Bestimmung von über viele Matchtrajektorien gemittelten Ozonverlustraten gut geeignet ist, läßt sich auch an der geringen Sensitivität der Ozonverlustraten auf die Länge der Matchtrajektorien ablesen (Abb. 5.4). Sie hat außerdem den Vorteil, daß die resultierenden Initialisierungswerte überschaubar und einfach zu variieren sind. Daher konnte hier eine wesentlich ausführlichere Untersuchung möglicher Fehlerquellen erfolgen, als zum Beispiel im Rahmen der verschiedenen 3D-Modell-Studien, die Abweichungen zwischen simulierten und gemessenen Ozonwerten gefunden haben [Hansen *et al.*, 1997; Deniel *et al.*, 1998; Goutail *et al.*, 1998].

Die für den Zeitraum von Mitte Februar bis Mitte März simulierten Ozonverlustraten stimmen zwar gut mit den entsprechenden Ergebnissen der Matchanalyse überein, die Matchergebnisse für die Periode maximaler Ozonverlustraten von Mitte Januar bis Mitte Februar werden jedoch durch das Modell deutlich unterschätzt. Umfassende Sensitivitätsstudien zeigen, daß sich diese Diskrepanz nicht durch bekannte Unsicherheiten der Modellparameter erklären läßt: Während des Frühwinters ist das anorganische Chlor im Modell nahezu vollständig aktiviert. Die für diese Phase simulierten Ozonverlustraten können also weder durch eine schnellere Chloraktivierung, zum Beispiel durch mesoskalige Schwerewellen [Carslaw *et al.*, 1998], noch durch eine Verlangsamung der Chlordesaktivierung weiter erhöht werden. Da das Modell außerdem selbst bei Annahme von Obergrenzen für die Menge anorganischen Chlors und Broms die Matchergebnisse für Ende Januar um mehr als einen Faktor zwei unterschätzt, ist ein Mangel an aktiven Chlor- oder Bromverbindungen als Ursache für die Diskrepanz zwischen Match- und Modellergebnissen ebenso auszuschließen. Schließlich konnte gezeigt werden, daß auch die Unsicherheiten der Geschwindigkeitskonstanten und Photolyseraten, die die Effizienz der bekannten Ozonverlustzyklen bestimmen, die Differenz zwischen Match- und Modellergebnissen nicht erklären können.

Auf der anderen Seite müssen auch mögliche systematische Fehler der Matchanalyse, die nicht durch die Fehlerbalken in Abb. 5.3 erfaßt werden, in Betracht gezogen werden. So würde beispielsweise der chemische Ozonverlust überschätzt, wenn die in die Auswertung eingehenden diabatischen Absinkraten zu hoch wären, da in dem hier betrachteten Höhenbereich das Ozonmischungsverhältnis mit der Höhe zunimmt. Aber selbst wenn diabatisches Absinken völlig vernachlässigt wird, ergibt sich noch eine maximale Ozonverlustrate von mehr als 40 ppb/Tag. Eine detaillierte Fehlerdiskussion findet sich bei Rex *et al.* [1998a]. Auch die bekannten Unsicherheiten der Matchanalyse können die erhebliche Abweichung von den Modellergebnissen nicht erklären. Darüberhinaus ist der aus den Matchdaten abgeschätzte akkumulierte Ozonverlust konsistent mit den Ergebnissen anderer Studien [Browell *et al.*, 1993; Müller *et al.*, 1996].

Aus den hier vorgestellten Ergebnissen muß also gefolgert werden, daß der Ozonverlust im arktischen Polarwirbel gegenwärtig nur unvollständig verstanden ist. Die Ursache der Diskrepanz zwischen simulierten Ozonverlustraten und den Ergebnissen der Matchanalyse kann anhand von diesen Ergebnissen nicht identifiziert werden. Die Vergleiche von Modellergebnissen mit Messungen verschiedener Chlorverbindungen liefern beispielsweise keinerlei Hinweise darauf, daß die Chlorchemie durch das Modell nicht korrekt beschrieben wird. Weitere Hinweise auf die Natur des Problems könnten sich

aus einer differenzierteren Betrachtung, wie sie durch einen größeren Matchdatensatz ermöglicht wird, ergeben. Daher wurde auch zur Matchanalyse des Winters 1994/95 eine entsprechende Modellstudie durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

Kapitel 6

Der arktische Winter 1994/95

Der arktische Winter 1994/95 war außergewöhnlich kalt [Naujokat *et al.*, 1995; Naujokat und Pawson, 1996]. Ab Mitte Dezember wurden innerhalb des starken Polarwirbels große Gebiete mit Temperaturen unterhalb der NAT-Gleichgewichtstemperatur beobachtet. Eine Stratosphärenenerwärmung von Mitte Januar bis Mitte Februar führte zu einem Wiederanstieg der Temperaturen im Wirbel, so daß die Minimaltemperatur ab Anfang Februar oberhalb der PSC-Schwelle verlief. Gleichzeitig wurde das Zentrum des Polarwirbels bis über Sibirien verschoben. Obwohl Anfang Februar ein deutlicher Substanzverlust auftrat konnte der Polarwirbel sich wieder stabilisieren und die Minimaltemperatur sank Anfang März wieder unter die NAT-Gleichgewichtstemperatur. Die Frühjahrserwärmung begann schließlich Mitte März. Der Übergang zur Sommerzirkulation erfolgte aber langsam und war erst Ende April abgeschlossen.

6.1 Modellläufe entlang von idealisierter Trajektorien

6.1.1 Konstruktion der Trajektorien und Initialisierung

Da der Matchdatensatz des Winters 1994/95 eine zeit- und höhenaufgelöste Betrachtung der Ozonverlustraten für potentielle Temperaturen zwischen 360 und 620 K erlaubt, wurden für diesen Winter neun idealisierte Trajektorien konstruiert, um den mit den hier verwendeten Methoden beschreibbaren Höhenbereich vollständig abzudecken. Zur Abschätzung des diabatischen Absinkens der Vortexluftmassen in diesem Winter wurden HALOE-Methanprofile [Müller *et al.*, 1996], und N₂O Messungen ballongetrager Luftprobensammler [Engel, 1996] herangezogen. Die Zuordnung von CH₄-Werten zu N₂O-Mischungsverhältnissen erfolgte mit Hilfe der N₂O/CH₄-Korrelation aus [Müller *et al.*, 1996]. Die an diese Daten angepaßte potentielle Temperatur der *i*'ten Trajektorie wird beschrieben durch:

$$\Theta_i(t) = A_i + B_i \cdot \exp(-t/106 \text{ Tage}) \quad \text{Tag} - 106 \leq t \leq \text{Tag} 0, \quad (6.1)$$

wobei der Nullpunkt der Zeit *t* mit dem Ende der Trajektorien am 31. März zusammenfällt. Die Parameter *A_i* und *B_i* sind in Tabelle 6.1, die entsprechenden CH₄- und

Trajektorie	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A_i [K]	357.6	355.8	357.3	357.5	361.3	362.5	370.6	371.4	384.0
B_i [K]	10.5	23.1	32.7	43.9	55.6	75.2	91.8	100.6	101.3

Tabelle 6.1: Parameter zur Berechnung von $\Theta_i(t)$ gemäß Formel 6.1.

N_2O -Mischungsverhältnisse und die Anfangs- und Endniveaus der Trajektorien in Tabelle 6.1.1 zusammengestellt. Entsprechend der Dynamik dieses Winters wurde die Amplitude der Breitengradvariation wie folgt festgelegt: Bis zum 20. Januar beträgt die Amplitude 10° . Sie steigt dann auf 20° an, fällt um den 12. Februar wieder auf 10° und schließlich am 26. Februar weiter auf 5° ab.

Die Initialisierung der Spurengasmischungsverhältnisse erfolgte ähnlich wie für den Winter 1991/92 (vgl. Kapitel 5.1): Die Mischungsverhältnisse von O_3 , HCl und H_2O für die einzelnen CH_4 -Niveaus wurden aus je vier HALOE (Version 18) Profilen, die zwischen dem 19. und dem 22. November innerhalb des Polarwirbels gemessen wurden [Müller *et al.*, 1996], bestimmt. Die Gesamtmenge anorganischen Chlors wurde entsprechend einer Korrelation mit N_2O , die aus Ergebnissen von vier Flügen ballongetragener Luftprobensammler im Winter 1994/95 [Engel, 1996] abgeleitet wurde [Woyke, 1998], festgelegt. Die nach Abzug des bereits bestimmten HCl -Mischungsverhältnisses verbleibende Cl_y -Menge wurde als ClONO_2 initialisiert. Um die Höhenabhängigkeit der Ozonverlustraten untersuchen zu können, muß die Variation des Br_y -Mischungsverhältnisses mit der Höhe berücksichtigt werden. Die Br_y -Initialisierung erfolgte daher anhand der von Wamsley *et al.* [1998] bestimmten Korrelation mit N_2O . Eine aus Messungen des

Trajektorie	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Θ_{Start} [K]	386	419	446	477	512	567	620	645	659
Θ_{Ende} [K]	368	379	390	401	417	438	462	472	485
N_2O [ppb]	270	210	180	150	120	90	60	45	30
CH_4 [ppm]	1.55	1.32	1.20	1.09	0.98	0.86	0.75	0.69	0.63
O_3 [ppm]	0.57	1.16	1.85	2.69	3.15	3.61	3.89	3.97	4.01
Cl_y [ppb]	1.15	2.12	2.50	2.81	3.05	3.22	3.32	3.35	3.36
HCl [ppb]	0.34	0.79	1.19	1.44	1.62	1.83	2.02	2.17	2.20
ClONO_2 [ppb]	0.81	1.33	1.31	1.37	1.43	1.39	1.30	1.18	1.16
Br_y [ppt]	6.5	12.8	14.7	15.7	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9
NO_y [ppb]	3.3	7.0	9.1	11.3	13.3	15.2	16.5	16.8	16.2
HNO_3 [ppb]	2.43	5.53	7.58	9.61	11.32	12.48	11.26	9.74	8.51
N_2O_5 [ppb]	0.003	0.006	0.01	0.03	0.08	0.45	1.72	2.47	2.76
H_2O [ppm]	4.41	4.05	4.46	4.83	4.93	5.10	5.36	5.49	5.65

Tabelle 6.2: Initialisierung der Modellläufe entlang von idealisierten Trajektorien für den Winter 1994/94. Wie Tab. 5.1.1; Θ_{Start} und Θ_{Ende} sind hier die potentiellen Temperaturen der betrachteten Luftmassen am 15. Dezember und am 31. März.

ATLAS-Instruments im November 1994 von Bord des Space Shuttles abgeleitete Korrelation von NO_y mit N_2O [Sugita et al., 1998] wurde zur Initialisierung der Trajektorien 2 bis 9 herangezogen. Das NO_y -Mischungsverhältnis der 1. Trajektorie, die außerhalb des Gültigkeitsbereichs dieser Korrelation verläuft, wurde entsprechend der von Loewenstein et al. [1993] aus ER-2-Flugzeugmessungen bestimmten Korrelation mit N_2O festgelegt. Die NO_y -Partitionierung sowie die Mischungsverhältnisse von CO , CH_2O , H_2O_2 und H_2 wurden Resultaten des Mainzer 2D-Modells [Grooß, 1997] entnommen. Schließlich wurde das H_2SO_4 -Mischungsverhältnis so angepaßt, daß die simulierten Sulfataerosoloberflächen die von Deshler und Oltmans [1998] im Polarwirbel gemessenen Oberflächen annähern. Im Winter 1994/95 wurden deutlich geringere Hintergrund-aerosoloberflächen gemessen als im Winter 1991/92, in dem die H_2SO_4 -Konzentration in der Stratosphäre infolge des Ausbruchs des Vulkans Pinatubo stark erhöht war.

6.1.2 Denitrifizierung

Im März 1995 wurden im Bereich des Polarwirbels in einer Höhe von etwa 12 km deutlich höhere HNO_3 -Mischungsverhältnisse gemessen, als aufgrund von im Herbst gemessenen Tracerkorrelationen und Beobachtungen im Winter 1991/92 erwartet wurden [Fischer et al., 1997; Arnold et al., 1998]. In größeren Höhen wurden dagegen im Februar und März HNO_3 - und NO_y -Mischungsverhältnisse unterhalb der zu erwartenden Werte gemessen [Arnold et al., 1998; Sugita et al., 1998; Oelhaf, 1998]. Diese Beobachtungen lassen sich als Folge der Sedimentation von großen Aerosolpartikeln (mit Radien $\lesssim 5 \mu\text{m}$) erklären, die kondensiertes HNO_3 in tiefere Schichten transportieren, wo es bei höheren Temperaturen wieder verdampft. Es kann also angenommen werden, daß die Denitrifizierung während des Frühwinters, in dem für arktische Verhältnisse außergewöhnlich tiefe Temperaturen erreicht wurden, stattfand. Der exakte zeitliche Verlauf der Denitrifizierung ist für die Ergebnisse der hier vorgestellten Modellläufe von untergeordneter Bedeutung, da Änderungen der HNO_3 -Konzentration während des Frühwinters nur geringen Einfluß auf die Ozonchemie haben (vgl. Abschnitt 6.1.3 und 6.2). Daher wurde eine lineare Abnahme des HNO_3 -Mischungsverhältnisses während der NAT-Phasen angenommen, auch wenn der Verlauf des Prozesses in der Realität vermutlich komplexer ist [Waibel et al., 1998]. Die beobachtete Denitrifizierung muß nicht repräsentativ für den gesamten Polarwirbel sein. Im folgenden werden daher sowohl Resultate von Modellläufen ohne Denitrifizierung vorgestellt, als auch Resultate von Modellläufen, bei denen die Denitrifizierungsrate so gewählt wurde, daß die von Sugita et al. [1998] Anfang Februar gemessenen NO_y -Werte (Tabelle 6.3) reproduziert werden.

Trajektorie	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NO_y	4.3	5.5	5.9	6.5	5.3	5.0	7.4	8.7	10.3

Tabelle 6.3: NO_y am 11.2.95 gemäß der Messung von Sugita et al. [1998].

6.1.3 Ergebnisse

Analog zu Abb. 5.2 zeigen Abb. 6.1 und Abb. 6.2 Resultate von Modellläufen entlang der sechsten idealisierten Trajektorie. Anhand von dieser Trajektorie, die von 567 K potentieller Temperatur am 15. Dezember auf 438 K am 31. März absinkt, können die für diese Studie wichtigsten Aspekte der Chemie im Winter 1994/95 erläutert werden:

Die ungewöhnlich tiefen Temperaturen im Dezember führen in diesem Winter zu einer sehr frühen Chloraktivierung. Das zu Beginn des Winters im Überschuß vorliegende HCl wird beim ersten Auftreten von NAT-Teilchen vollständig abgebaut, das heißt, die Chloraktivierung ist bereits zu diesem Zeitpunkt abgeschlossen. Es entsteht sogar bereits im Frühwinter eine geringe Menge ClONO₂. Diese ClONO₂-Bildung ist darauf zurückzuführen, daß bis zum Beginn der NAT-Phase noch keine vollständige Umwandlung der reaktiven Stickstoffverbindungen in HNO₃ erfolgt ist. Noch vorhandenes N₂O₅ kann heterogen mit HCl zu ClNO₂ und HNO₃ reagieren (H4), wobei ersteres zu NO₂ und Cl photolysiert wird (R67). Oder N₂O₅ wird direkt zu NO₂ und NO₃ photolysiert (R49). N₂O₅ stellt also eine Quelle für NO₂ dar, das dann mit ClO zu ClONO₂ weiterreagiert. Danach bleibt, ähnlich wie im Winter 1991/92, während des Frühwinters ein sehr hoher Anteil des anorganischen Chlors aktiviert. Das Ausmaß der Denitrifizierung hat in dieser Phase kaum Einfluß auf die Modellergebnisse.

Die Geschwindigkeit der ab Ende Januar einsetzenden Chlordesaktivierung wird dagegen entscheidend von der HNO₃-Konzentration beeinflusst. Ohne Denitrifizierung wird der Ozonabbau aufgrund der schnelleren ClONO₂-Bildung (R1) deutlich früher gestoppt. Eine Besonderheit des Winters 1994/95 ist ein starkes Absinken der Temperaturen im März, das eine Reaktivierung des anorganischen Chlors erlaubt und damit einen zusätzlichen Ozonverlust verursacht. Auch in dieser Phase spielt die Denitrifizierung eine entscheidende Rolle. Sie bestimmt beispielsweise das ClONO₂/HCl-Verhältnis vor Beginn der Reaktivierung. Ohne Denitrifizierung entsteht ein erheblicher ClONO₂-Überschuß, so daß durch die heterogene Reaktion von ClONO₂ mit HCl (H1) nur ein geringer Anteil des Gesamtchlors wieder aktiviert werden kann. Darüberhinaus ist in diesem Fall eine schnelle Rückbildung des ClONO₂'s möglich, da bis zum März bereits wieder N₂O₅ akkumuliert wurde. Eine bereits im Frühwinter aufgetretene Denitrifizierung kann also den Ozonverlust während der kalten Periode im März erheblich verstärken.

An dieser Stelle ist noch anzumerken, daß laut UKMO-Analyse im März 1995 nur für einen Zeitraum von etwa drei Tagen und geringen Anteil der Wirbelfläche Temperaturen deutlich unterhalb der NAT-Gleichgewichtstemperatur erreicht wurden. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein beliebiges Luftpaket innerhalb des Polarwirbels Analysetemperaturen erreicht, die eine Chlorreaktivierung zulassen, ist also gering. Dennoch weisen HCl- und OCIO-Messungen [Müller *et al.*, 1996; Payan *et al.*, 1998; Otten *et al.*, 1998] auf eine Reaktivierung im März hin (vgl. Abb. 6.4). Da gegen Ende des Winters Aktivierung und Desaktivierung innerhalb weniger Tage erfolgen, ist es für die Simulation der Matchanalyse kaum von Bedeutung, ob entlang der idealisierten Trajektorien eine Reaktivierung erreicht wird. Den Temperaturen der Matchtrajektorien wird dagegen besondere Beachtung zu schenken sein.

Die hier am Beispiel einer Trajektorie erläuterten Effekte bestimmen auch die Mo-

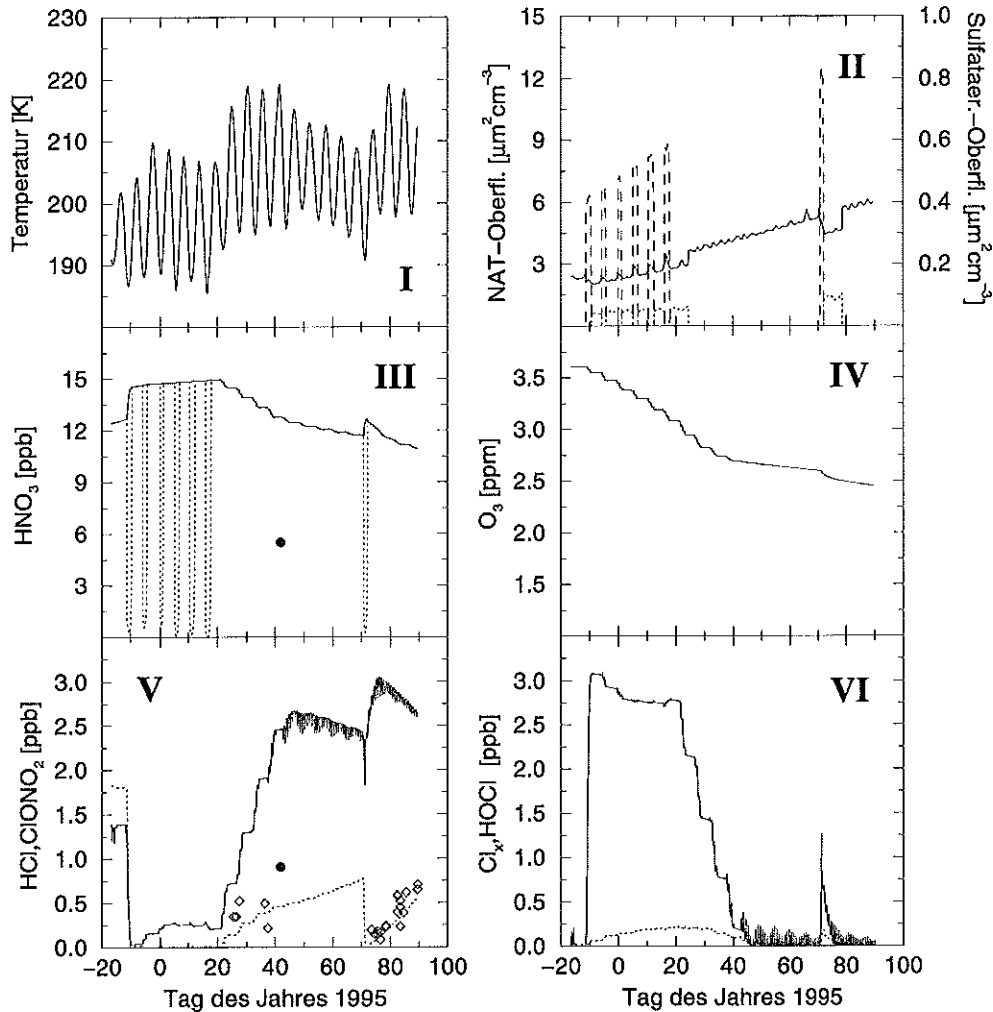


Abbildung 6.1: Ergebnisse des Modellaufs ohne Denitrifizierung entlang der sechsten idealisierten Trajektorie: I: Temperaturverlauf. II: Auf der linken Achse ist die Oberfläche der NAT-Teilchen (gestrichelte Linie) aufgetragen, auf der rechten Achse die Oberfläche der flüssigen Aerosolteilchen (durchgezogene Linie) und der SAT-Teilchen (gepunktete Linie). III: Gesamt- HNO_3 - (durchgezogene Linie) und Gasphasen- HNO_3 -Mischungsverhältnis (gepunktete Linie), der Kreis entspricht einer MIPAS HNO_3 -Messung [Oelhaf, 1998]. IV: Ozonmischungsverhältnis. V: ClONO_2 - (durchgezogene Linie) und HCl -Mischungsverhältnis (gepunktete Linie), der Kreis entspricht einer MIPAS ClONO_2 -Messung [von Clarmann et al., 1997], die Rauten zeigen HALOE HCl -Messungen. VI: Cl_x - (durchgezogene Linie) und HOCl -Mischungsverhältnis (gepunktete Linie).

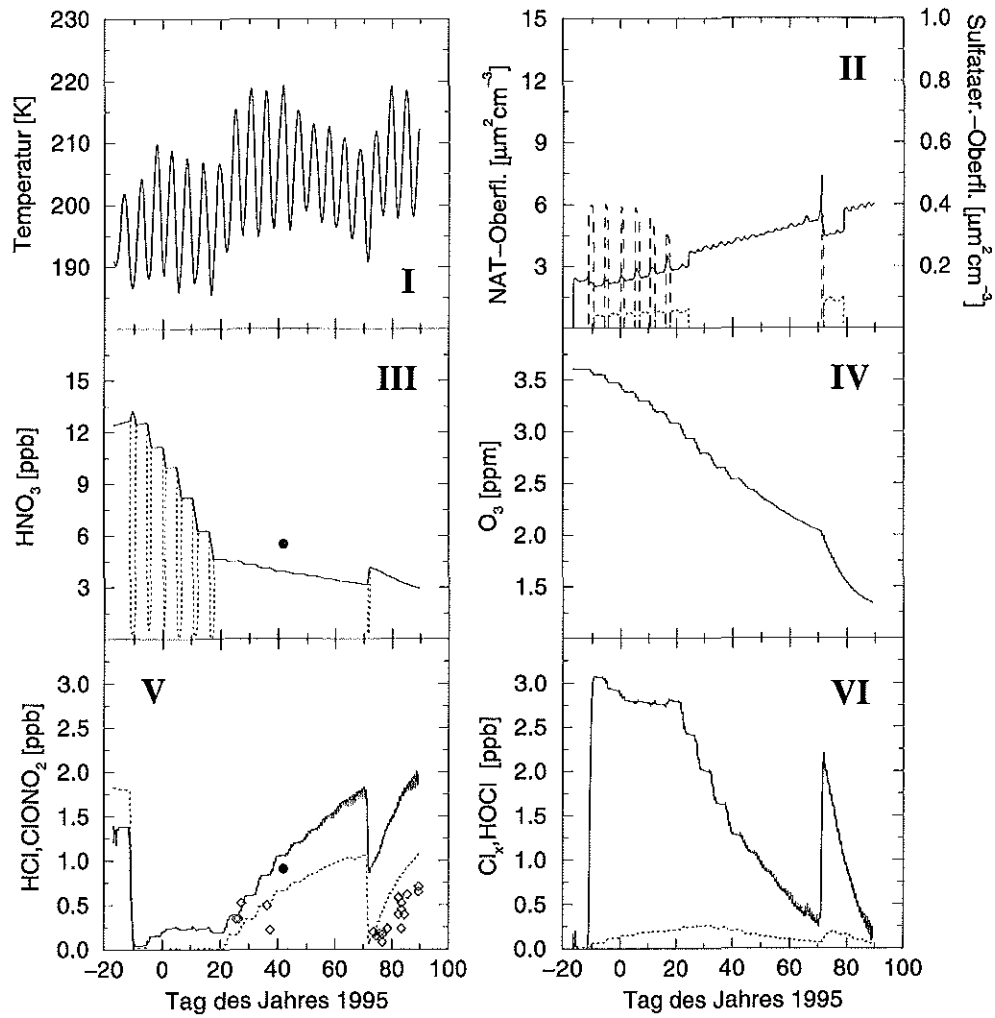


Abbildung 6.2: Wie Abb. 6.1 jedoch für den Modellauf mit Denitrifizierung.

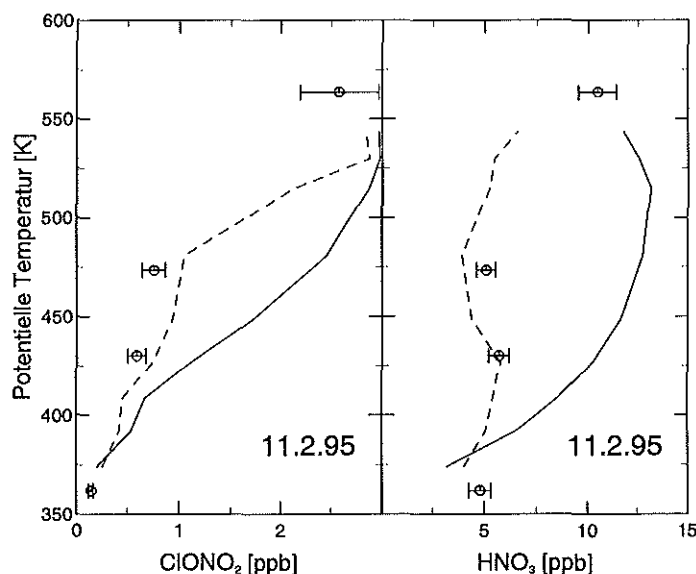


Abbildung 6.3: Durch das MIPAS-Instrument am 11. Februar 1995 im Polarwirbel gemessenes ClONO_2 - [von Clarmann et al., 1997] und HNO_3 -Profil [Oelhaf, 1998] im Vergleich zu den Resultaten der Modellläufe ohne Denitrifizierung (durchgezogene Linie) und mit Denitrifizierung (gestrichelte Linie).

dellergesultate für die restlichen idealisierten Trajektorien. Die höheren Temperaturen und der geringere Druck der Trajektorien sieben bis neun erlauben erst im Januar die Bildung von PSC's. Die oberste hier berücksichtigte Trajektorie bildet auch etwa die Obergrenze des Bereichs, in dem das Modell PSC's vorhersagt. In dem Maße, in dem das NO_x -Anfangsmischungsverhältnis mit der Höhe zunimmt, erhöht sich die bereits während des Frühwinters zurückgebildete ClONO_2 -Menge. Für die Frühwinteraktivierung entlang von Trajektorien unterhalb des hier diskutierten Höhenbereichs spielt N_2O_5 dagegen keine Rolle. Hier liegen HCl und ClONO_2 zu Beginn des Winters etwa in gleicher Konzentration vor, so daß eine nahezu vollständige Aktivierung bereits mit dem ersten Auftreten von NAT-Teilchen erreicht wird. Im März erlauben die Temperaturen im Fall mit Denitrifizierung längs der obersten drei – im Fall ohne Denitrifizierung längs der obersten zwei – Trajektorien keine Reaktivierung der Chlorreservoirs. Die Variation der Aktivierungsobergrenze verdeutlicht die Bedeutung der HNO_3 -Konzentration für die NAT-Bildungstemperatur.

Die Resultate der Modellläufe unter Berücksichtigung der Denitrifizierung stimmen gut mit ClONO_2 - und HNO_3 -Messungen des MIPAS-Instruments am 11. Februar [von Clarmann et al., 1997; Oelhaf, 1998] (Abb. 6.3), sowie mit HCl -Messungen des HALOE-Instruments gegen Ende Januar [Müller et al., 1996] (Abb. 6.4) überein. Lediglich für potentielle Temperaturen oberhalb von 500 K scheint das $\text{ClONO}_2/\text{HCl}$ -Verhältnis durch das Modell leicht überschätzt zu werden. Ursache dafür könnte ein zu hoher N_2O_5 -Anfangswert oder ein für die beobachteten Luftmassen nicht repräsentativer Verlauf der heterogenen Prozessierung entlang von den idealisierten Trajektorien sein. Bei Vernachlässigung der Denitrifizierung werden die gemessenen ClONO_2 -

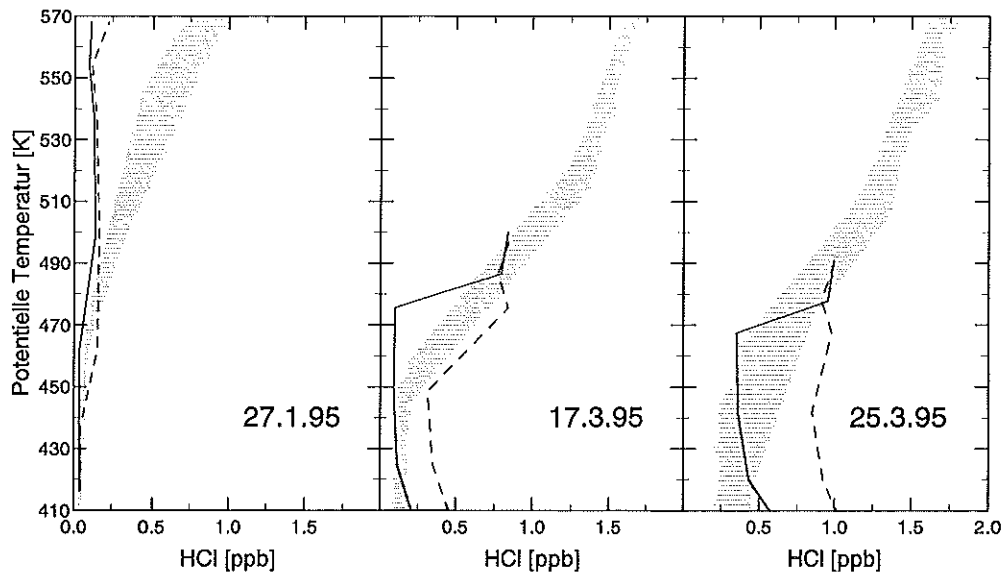


Abbildung 6.4: Durch das HALOE-Instrument gemessene HCl-Profile [Müller et al., 1996] (grau schattierter Bereich) im Vergleich zu Resultaten der Modellläufe ohne Denitrifizierung (durchgezogene Linie) und mit Denitrifizierung (gestrichelte Linie). Der schattierte Bereich gibt die Bandbreite aller HCl-Profile, die zwischen dem 26. und 28. Januar (3 Profile), dem 15. und dem 18. März (6 Profile) bzw. dem 24. und dem 27. März (8 Profile) im Polarwirbel gemessenen wurden, wieder [Müller et al., 1996].

und HNO_3 -Werte dagegen deutlich überschätzt. Gegen Ende März wurden von HALOE unterhalb von 460 K sehr geringe HCl-Konzentrationen, vergleichbar mit den Frühwinterwerten, gemessen (Abb. 6.4). Diese Beobachtungen lassen sich nur durch eine Reaktivierung des HCl's während der Kälteperiode Mitte März erklären. Obwohl die idealisierten Trajektorien nicht speziell zur Beschreibung der von HALOE beobachteten Luftmassen konstruiert wurden, wird die HCl-Reaktivierung durch beide Modellszenarien recht gut wiedergegeben.

6.2 Ozonverlustraten im Vergleich zu den Ergebnissen der Matchanalyse

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erläutert, müssen zur Simulation der Matchanalyse dieses Winters zunächst die Temperaturen der Matchtrajektorien betrachtet werden. Während der Kälteperiode Mitte März erreichen die Matchtrajektorien typischerweise Minimaltemperaturen nahe der NAT-Gleichgewichtstemperatur. NAT wird im Modell jedoch, in Anlehnung an Beobachtungen, erst bei 10-facher Übersättigung gegenüber dem Gleichgewichtsdampfdruck gebildet (vgl. Abschnitt 3.3). Die Analysetemperaturen erlauben also, im Widerspruch zu den Beobachtungen, für den größten Teil der betrachteten Luftpakete keine Chlorreaktivierung. Durch Vergleiche von Analysetemperaturen mit Radiosondenmessungen konnte gezeigt werden, daß die Ana-

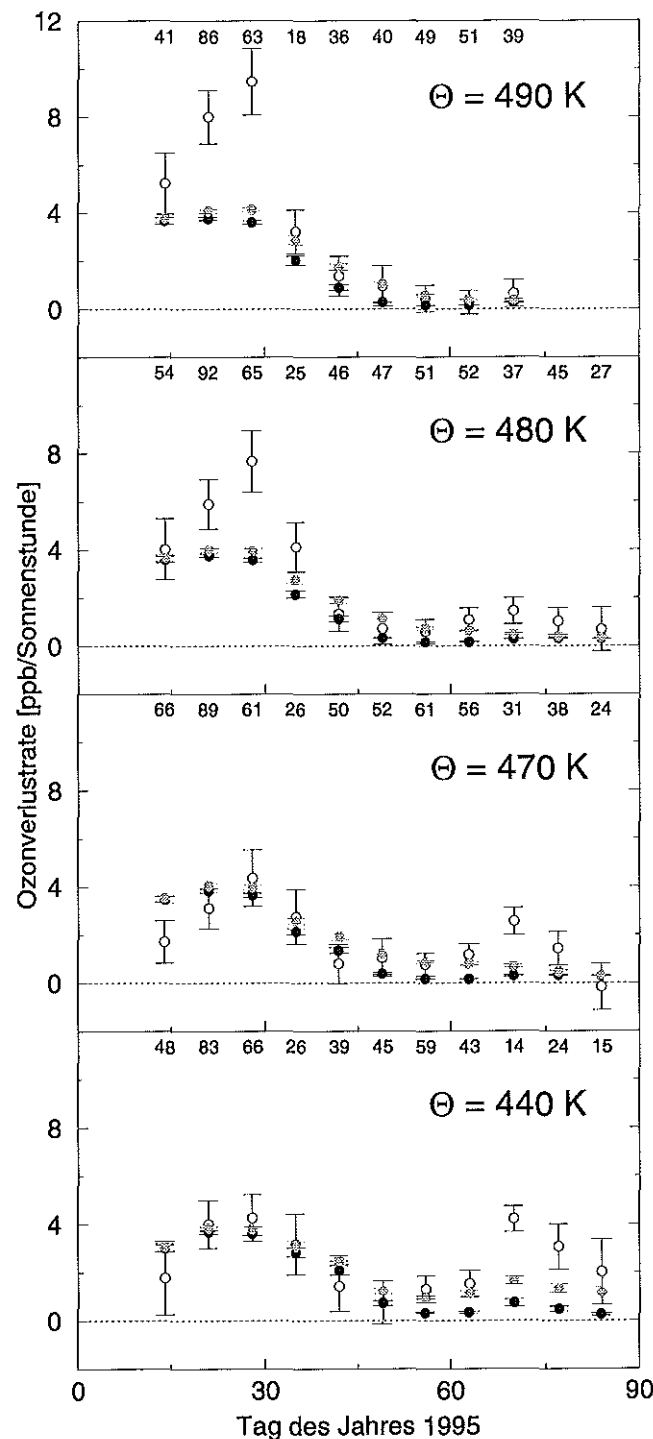


Abbildung 6.5: Zeitlicher Verlauf des Ozonverlusts pro Sonnenzeit im Winter 1994/95 für verschiedenen potentielle Temperaturen. Ergebnisse der Matchanalyse [Rex et al., 1997] (offene Kreise) im Vergleich mit entsprechenden Modellergebnissen bei Initialisierung ohne Denitrifizierung (schwarz gefüllte Kreise) und mit Denitrifizierung (grau gefüllte Kreise). Zu jedem Punkt tragen Matche aus einem Zeitintervall von ± 7 Tagen und einem Höhenintervall von ± 10 K bei, deren Anzahl am oberen Rand der jeweiligen Teilabbildung angegeben ist. Die Fehlerbalken entsprechen der 1σ Unsicherheit der linearen Regression.

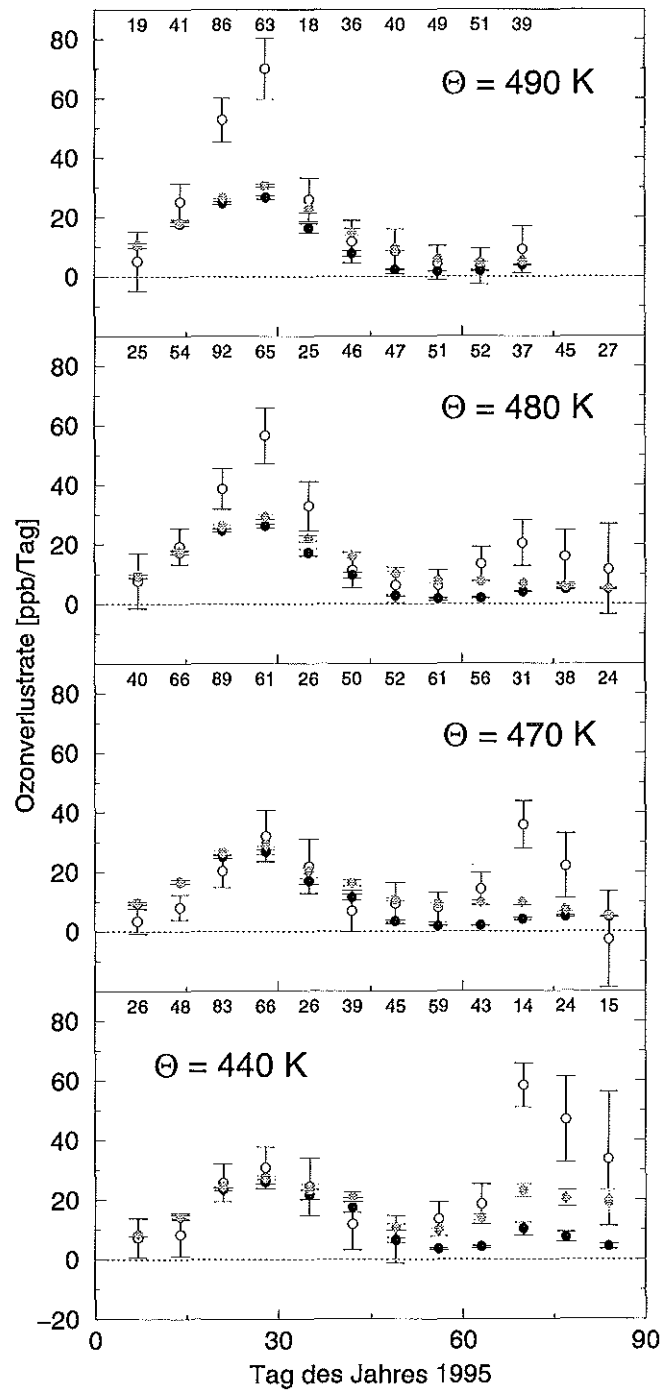


Abbildung 6.6: Wie Abb. 6.6, jedoch für den Ozonverlust pro Tag.

lysen die gemessenen Temperaturen in der Nähe der NAT-Gleichgewichtstemperatur systematisch um bis zu 2 K unterschätzen [Knudsen, 1996; Pullen und Jones, 1997]. Darüberhinaus ergab sich eine erhebliche Streuung der Meßwerte bei konstanter Analysetemperatur, die sich durch mesoskalige Temperaturfluktuationen zum Beispiel aufgrund von Schwerewellen erklären läßt. Die Auswirkungen einer systematische Temperaturabsenkung auf die simulierten Ozonverlustraten unterscheiden sich kaum von dem Effekt kurzzeitiger Temperaturfluktuationen (vgl. Abschnitt 6.3). Um eine realistische Minimaltemperatur zu erreichen, wurden daher die Temperaturen der Matchtrajektorien gleichmäßig um 2 K abgesenkt, wobei der Druck so korrigiert wurde, daß die potentielle Temperatur unverändert blieb.

Eine mögliche Denitrifizierung wirkt sich nicht sofort, sondern erst nach Beendigung der Frühwinter-PSC-Phase signifikant auf die simulierten Ozonverlustraten aus (vgl. Abb. 6.1 und 6.2). Es ist also ausreichend, das Ausmaß der Denitrifizierung nur durch die Initialisierung der Modellläufe entlang der Matchtrajektorien zu berücksichtigen. Die Abbildungen 6.5 und 6.6 zeigen sowohl mit als auch ohne Denitrifizierung simulierte Ozonverlustraten für die Niveaus, die durch vergleichsweise geringe statistische Fehler der Matchergebnisse gekennzeichnet sind. Einen Überblick über den gesamten im Rahmen dieser Studie betrachteten Höhenbereich geben die Abbildungen 6.7 und 6.8.

Sowohl die Match- als auch die Modellergebnisse zeigen zwei Phasen stark erhöhter Ozonverlustraten. Das Maximum der auf die Sonnenzeit normierten Ozonverlustraten wird, ähnlich wie im Winter 1991/92, im Frühwinter erreicht. Die simulierten Ozonverlustraten weisen in dieser Phase nur eine geringe Höhenabhängigkeit auf. Lediglich unterhalb von 430 K, wo das Cl_y -Mischungsverhältnis erheblich geringer wird, und oberhalb von 525 K, wo im Modell nur ein geringer Aktivierungsgrad erreicht wird, nehmen die simulierten Ozonverlustraten deutlich ab. Die aus der Matchanalyse bestimmten Ozonverlustraten steigen dagegen bei etwa 475 K stark mit der Höhe an. Oberhalb von 475 K treten daher wieder erhebliche Diskrepanzen zwischen Match- und Modellergebnissen auf, die auf dem 490 K Niveau eine ähnliche Größenordnung wie im Winter 1991/92 auf 475 K erreichen. Die Denitrifizierung hat nahezu keinen Einfluß auf den für den Frühwinter simulierten Ozonverlust. Erst für den Februar, während der Desaktivierungsphase, ergeben sich bei Berücksichtigung der Denitrifizierung deutlich höhere Ozonverlustraten als im Fall ohne Denitrifizierung. Sowohl mit als auch ohne Denitrifizierung simulierte Ozonverlustraten sind jedoch in dieser Phase innerhalb der Fehlerbalken konsistent mit den Matchergebnissen.

Im März treten noch einmal deutlich erhöhte Ozonverlustraten auf. Im Modell erlauben die Temperaturen in dieser Phase oberhalb von etwa 450 K keine Reaktivierung des Chlors und somit keinen Wiederanstieg der Ozonverlustraten. Die Matchanalyse ergibt dagegen für potentielle Temperaturen bis zu 470 K einen erheblichen Ozonabbau. Generell unterschätzt das Modell auch die Matchergebnisse für den März. Für diese Phase sind die Unsicherheiten der simulierten Ozonverlustraten jedoch erheblich größer als für den Frühwinter (vgl. Abschnitt 6.3). So sind die Ozonverlustraten für den Fall mit Denitrifizierung aus den bereits in Abschnitt 6.1.3 diskutierten Gründen mehr als doppelt so hoch wie die Raten für den Fall ohne Denitrifizierung. Die im Ver-

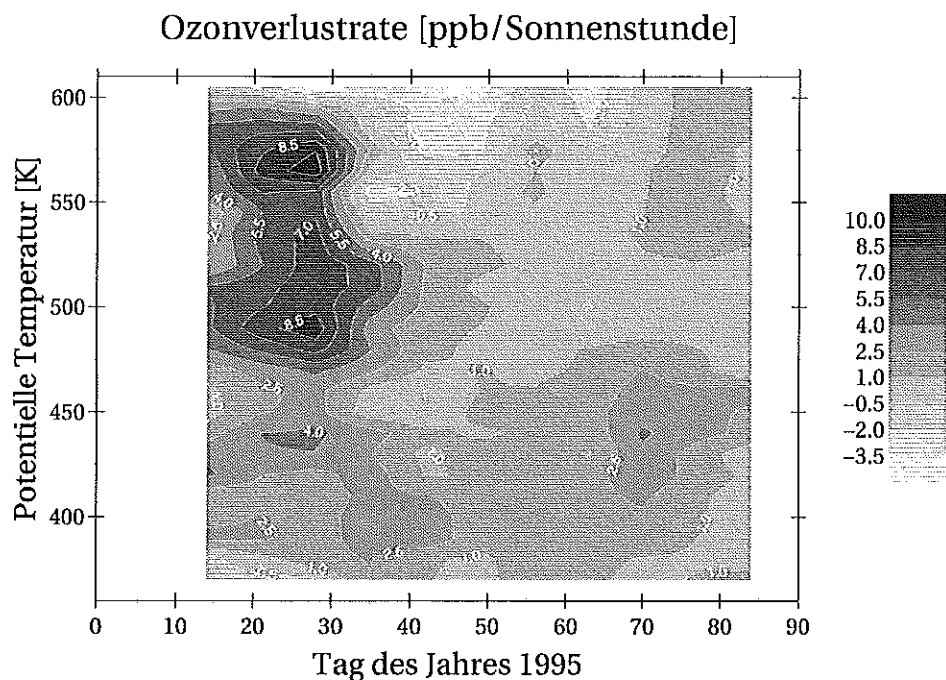


Abbildung 6.7: Höhen und Zeitabhängigkeit des durch die Matchanalyse bestimmten Ozonverlusts pro Sonnenzeit im Winter 1994/95. Die Raten wurden durch lineare Regression über Matche aus Zeitintervallen von ± 7 Tagen und Höhenintervallen von ± 10 K für Niveaus von 370-520 K und ± 15 K für Niveaus von 535-605 K bestimmt.

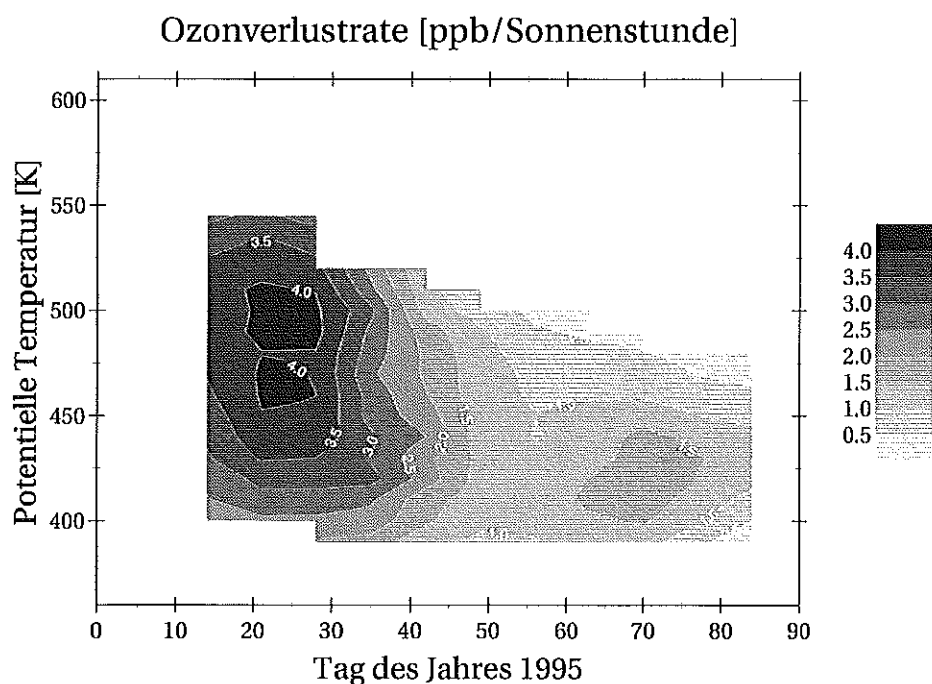


Abbildung 6.8: Wie Abb. 6.7, jedoch für die entsprechenden Modellergebnisse bei Initialisierung mit Denitrifizierung. Die Graustufenskala wurde gegenüber Abb. 6.7 geändert.

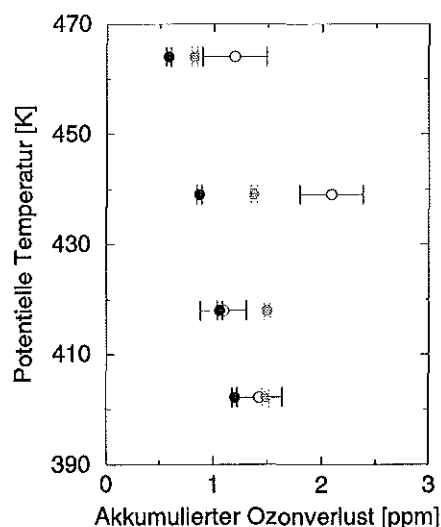


Abbildung 6.9: Zwischen dem 1. Januar und dem 25. März akkumulierter Ozonverlust, bestimmt aus Matchergebnissen (offene Kreise), aus Modellergebnissen bei Initialisierung ohne Denitrifizierung (schwarz gefüllte Kreise) und aus Modellergebnissen bei Initialisierung mit Denitrifizierung (grau gefüllte Kreise). Der Ozonverlust wurde entlang der potentiellen Temperaturen der idealisierten Trajektorien 4-7 integriert. Auf der y-Achse ist die Endhöhe der betrachteten Luftmassen aufgetragen. Die Fehlerbalken enthalten lediglich die Streuung der Ozonverlustraten.

gleich zum Frühwinter erheblich angestiegene mittlere Tageslänge erlaubt eine schnelle Chlordeaktivierung, was dazu beiträgt, daß der für den März simulierte Ozonverlust pro Sonnenzeit nicht an die Werte des Frühwinters heranreicht. Gleichzeitig erhöht sie jedoch den Ozonverlust pro Tag, so daß diese zweite Ozonabbauphase erheblich zum akkumulierten Ozonverlust beiträgt.

Um abzuschätzen, wie sich die bereits erläuterten Abweichungen der simulierten Ozonverlustraten von den Matchergebnissen auf den über den gesamten Winter akkumulierten Ozonverlust auswirken, wurde der Ozonverlust pro Tag längs der potentiellen Temperaturen der idealisierten Trajektorien integriert (Abb. 6.9). Die größte Differenz zwischen dem über die Matchergebnisse integrierten Ozonverlust und den entsprechenden Modellergebnissen tritt bei einer Endhöhe von 440 K auf. Obwohl sich die in diesem Fall betrachtete Luftmasse im Frühwinter in dem Höhenbereich mit deutlichen Abweichungen des Modells von den Matchergebnissen befand, resultiert die Differenz des akkumulierten Ozonverlusts vor allem aus der zweiten Ozonverlustperiode. Der Ozonverlust im Frühjahr trägt für diese Luftmasse nahezu 50 % zum Integral über die Matchergebnisse bei. Unterhalb dieses Niveaus stimmen Match- und Modellergebnisse recht gut überein. In diesem Fall werden die Unterschiede im März durch einen Überschuß des simulierten Ozonverlusts im Januar und Februar ausgeglichen. Für die oberste der hier betrachteten Luftmasse spielt der Ozonabbau im März nur eine untergeordnete Rolle. Die hier auftretenden Diskrepanzen entstehen also vor allem während der Frühwinterperiode.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß das Modell auch den akkumulierten Ozonverlust für Luftmassen mit Endhöhen oberhalb von 430 K deutlich unterschätzt. Dabei ergeben die Modellläufe unter Berücksichtigung der Denitrifizierung einen deutlich höheren akkumulierten Ozonverlust als die Läufe ohne Denitrifizierung. Die zeitliche Integration verschleiert jedoch auch einen Teil der nur kurzzeitig auftretenden Diskrepanzen.

6.3 Sensitivitätsstudien

Auch die Simulationen zum Winter 1994/95 unterschätzen also die aus der Matchanalyse abgeleiteten Ozonverlusten erheblich. Signifikante Abweichungen ergeben sich zum einen für den Frühwinter bei potentiellen Temperaturen oberhalb von 475 K, zum anderen für den März bei potentielle Temperaturen unterhalb von 475 K. Da sich die Hauptursachen von Unsicherheiten der Modellergebnisse für diese beiden Perioden unterscheiden, werden im folgenden Sensitivitätsstudien für beide Phasen getrennt anhand von zwei exemplarisch ausgewählten Niveaus diskutiert. Als Referenzfall wurden die in den vorhergehenden Abschnitten vorgestellten Modellläufe unter Berücksichtigung der Denitrifizierung gewählt.

6.3.1 Ozonverlusten auf dem 490 K Niveau

Im Frühwinter 1994/95 treten auf dem 490 K Niveau ähnliche Verhältnisse auf wie in dem bereits in Kapitel 5 betrachteten Winter 1991/92 auf dem 475 K Niveau. Die bereits für den Winter 1991/92 untersuchten Sensitivitäten werden daher für den hier betrachteten Fall nicht nochmals diskutiert. Bedingt durch die größere Höhe ergeben sich jedoch einige zusätzliche Fehlerquellen. Wie bereits in Abschnitt 6.1.3 diskutiert, wird im Referenzfall aufgrund des in dieser Höhe größeren NO_x -Anfangsmischungsverhältnisses keine vollständige Chloraktivierung während des Frühwinters erreicht. Daher wurden zusätzliche Modellläufe mit einem N_2O_5 -Anfangswert von null durchgeführt, wobei das HNO_3 -Mischungsverhältnis so erhöht wurde, daß die NO_y -Menge erhalten blieb. In diesem Fall werden die Chlorreservoirs in dem hier relevanten Höhenbereich vollständig aktiviert. Ähnliche Ergebnisse würden sich beispielsweise ergeben, wenn Temperaturen erreicht würden, die die Bildung von Eisteilchen und somit eine effiziente Hydrolyse des überschüssigen ClONO_2 's (H_2) erlauben. Da auch in diesem Fall die resultierenden Ozonverlusten 4.5 ppb/Sonnenstunde nicht überschreiten (Abb. 6.10), kann ein Mangel an aktivem Chlor auch für den Frühwinter 1994/95 als Ursache für die Diskrepanz zwischen Match- und Modellergebnissen ausgeschlossen werden. Modellläufe entlang von verlängerten Matchtrajektorien weisen darüberhinaus darauf hin, daß die Modellläufe entlang der idealisierten Trajektorien den Aktivierungsgrad im Frühwinter sogar überschätzen.

Mit zunehmender Höhe wächst die Bedeutung des ClO-O-Zyklus für den Ozonabbau (Abb. 2.2). Daher wurden für weitere Sensitivitätsstudien die für die Effizienz dieses Zyklus bestimmenden Parameter, zu denen auch die Ozonkonzentration zählt, variiert. Doch ähnlich wie bei der Betrachtung des ClO-Dimer und des ClO-BrO-Zyklus

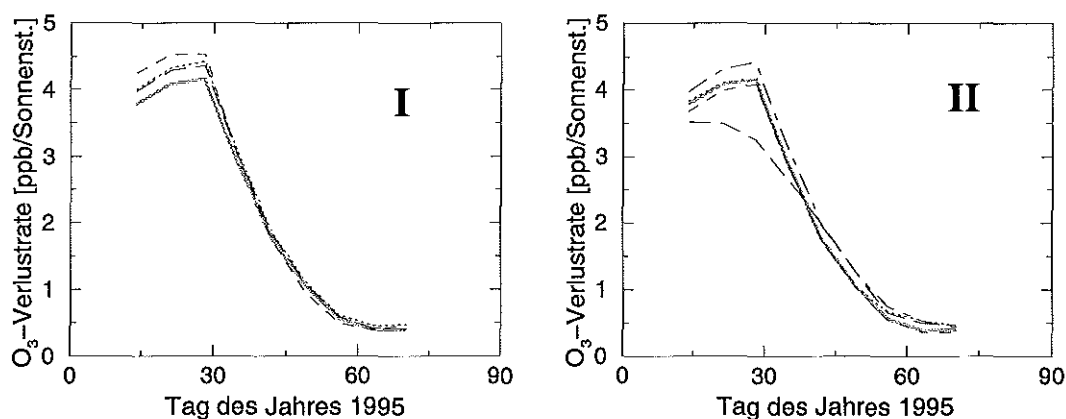


Abbildung 6.10: Sensitivität der für das 490 K Niveau simulierten Ozonverlustraten auf Änderungen verschiedener Modellparameter. Die dickeren, grauen Linien entsprechen dem im Kap. 6.2 vorgestellten Referenzfall mit Denitrifizierung. I: Resultate bei Initialisierung der Modellläufe entlang der idealisierten Trajektorien mit um 1 ppm erhöhtem O_3 -Mischungsverhältnis (gepunktete Linie), bei Verdopplung der O_3 -Photolyserate (gestrichelte Linie) und bei Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$ auf die Obergrenze aus [DeMore et al., 1997] (lang gestrichelte Linie). II: Resultate bei Initialisierung der Modellläufe entlang der idealisierten Trajektorien ohne N_2O_5 (strich-punktierte Linie), Resultate von Läufen entlang von um 10 Tage verlängerten Matchtrajektorien (lang gestrichelte Linie), entlang von Matchtrajektorien, deren Temperatur nicht korrigiert wurde (gestrichelte Linie), sowie entlang von Trajektorien mit kurzzeitiger Temperaturabsenkung um 10 K (gepunktete Linie).

(Abb. 5.40) ergibt sich ein im Vergleich zu der Differenz zwischen Match- und Modellergebnissen unbedeutender Anstieg der Ozonverlustraten.

Außerdem wurde die Sensitivität der simulierten Ozonverlustraten auf die Temperaturen der Matchtrajektorien überprüft. Neben Modellläufen ohne Korrektur der Temperaturen wurden Modellläufe mit kurzzeitigen Temperaturfluktuationen durchgeführt, wie sie in an Bergrücken induzierten Schwerewellen beobachtet werden [z.B. Gary, 1989]. Um zu überprüfen, ob sich die Auswirkungen solcher Temperaturfluktuationen auf die simulierten Ozonverlustraten prinzipiell von der Wirkung einer konstanten Temperaturabsenkung unterscheiden, wurde die Temperatur für Längengrade zwischen 338° und $342^\circ E$ um 10 K abgesenkt. Die resultierende Dauer der Temperaturabsenkung beträgt in den meisten Fällen zwischen einer und zwei Stunden. Die für die Sensitivitätsstudie gewählte Position der Temperaturfluktuationen entspricht etwa der Lee-Seite Grönlands, wo Modellrechnungen zufolge häufig Schwerewellen auftreten [Carslaw et al., 1998]. Während der Kälteperiode im März ist Grönland die für die Entstehung von Schwerewellen bedeutendste Erhebung, die vom Polarwirbel überdeckt wird. Für die Ozonverlustraten auf dem 490 K Niveau sind die exakten Temperaturen der Matchtrajektorien nur von geringer Bedeutung (Abb. 6.10). Insbesondere sind die Ergebnisse der Modellläufe mit kurzzeitiger Temperaturabsenkung um 10 K von denen

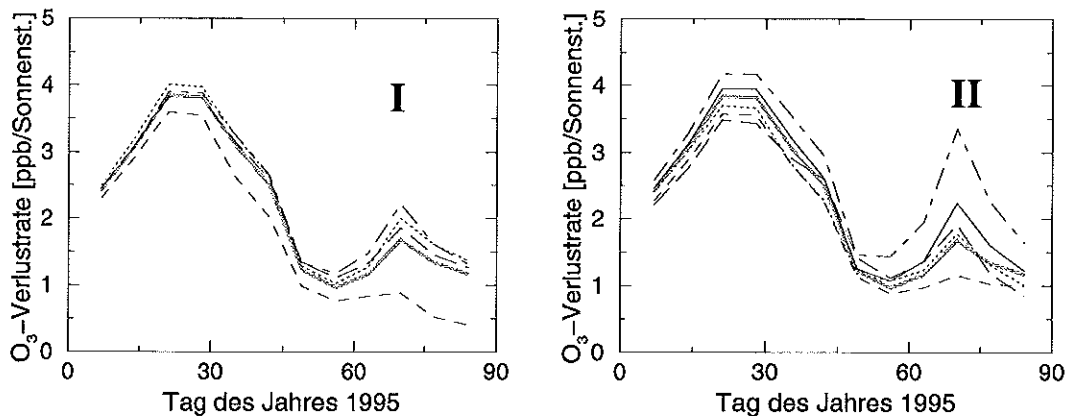


Abbildung 6.11: Sensitivität der für das 440 K Niveau simulierten Ozonverlustraten auf Änderungen verschiedener Modellparameter. Die dickeren, grauen Linien entsprechen dem im Kap. 6.2 vorgestellten Referenzfall mit Denitrifizierung. I: Resultate bei Berücksichtigung des Reaktionkanals $\text{ClO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_3$ mit einem Verzweigungsverhältnis von 3 % (gepunktete Linie), bei Annahme einer Dehydratisierung auf 3 ppm H_2O (gestrichelte Linie), bei Initialisierung anhand von idealisierten Trajektorien mit um 5° verringerter Amplitude der Breitengradoszillation (lang gestrichelte Linie) sowie bei verdoppelter Sulfataerosoloberfläche (strich-punktierte Linie). II: Resultate von Läufen entlang von um 10 Tage verlängerten Matchtrajektorien (lang gestrichelte Linie), entlang von Matchtrajektorien, deren Temperatur nicht korrigiert wurde (gestrichelte Linie), entlang von Trajektorien mit kurzzeitiger Temperaturabsenkung um 10 K (gepunktete Linie), entlang von Trajektorien deren Temperatur um 3 K gegenüber den Analysewerten abgesenkt wurde (durchgezogene Linie) sowie Resultate bei gleichzeitiger Absenkung der Temperatur um 3 K, Verdopplung der Aerosoloberfläche und Berücksichtigung des Reaktionkanals $\text{ClO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_3$ einem Verzweigungsverhältnis von 3 % (strich-punktierte Linie).

mit konstanter Temperaturabsenkung um 2 K kaum zu unterscheiden.

Die Diskrepanz zwischen den für den Frühwinter 1994/95 und potentielle Temperaturen oberhalb von 475 K simulierten Ozonverlustraten und den entsprechenden Matchergebnissen läßt sich also, wie auch im Falle des Frühwinterozonverlusts im Winter 1991/92, nicht durch bekannte Unsicherheiten der Modellparameter erklären.

6.3.2 Ozonverlustraten auf dem 440 K Niveau

Die Frühwinterergebnisse zeigen, daß die simulierten Ozonverlustraten bei nahezu vollständiger Chloraktivierung durchaus eine Größenordnung von etwa 4 ppb/Sonnenstunde erreichen können. Zur Beantwortung der Frage, ob das aus der Matchanalyse abgeleitete Auftreten solcher Ozonverlustraten im März 1995 im Rahmen der Modellunsicherheiten erklärbar ist, müssen also vor allem die Parameter, die den im Modell erreichten Aktivierungsgrad bestimmen, betrachtet werden.

Da die Matchtrajektorien für Mitte März typischerweise Minimaltemperaturen nahe

der NAT-Gleichgewichtstemperatur erreichen, ist der in dieser Phase erreichte Aktivierungsgrad äußerst sensitiv auf Temperaturvariationen. Werden die Analysetemperaturen nicht korrigiert, so ergibt sich bei dem hier gewählten PSC-Szenario nahezu kein Wiederanstieg der simulierten Ozonverlustraten (Abb. 6.11). Im Referenzfall erlauben die um 2 K verringerten Temperaturen einiger, aber nicht aller Matchtrajektorien die Bildung von NAT. Daher lassen sich die für März simulierten Ozonverlustraten durch eine stärkere Absenkung der Temperatur weiter erhöhen. Bei Annahme von kurzzeitigen Temperaturfluktuationen um 10 K (siehe Abschnitt 6.3.1) ergeben sich mit den Resultaten bei gleichmäßiger Temperaturabsenkung um 2 K vergleichbare Ergebnisse.

Entlang von Matchtrajektorien, deren Minimaltemperatur keine NAT-Bildung erlaubt, kann eine teilweise Chloraktivierung auf flüssigen Aerosoltröpfchen, deren Oberfläche nur unwesentlich gegenüber dem Hintergrundwert erhöht ist, erfolgen. Daher sind auch die Annahmen über die Hintergrundaerosoloberfläche von großer Bedeutung für die simulierten Ozonverlustraten (Abb. 6.3.1). Von geringer Bedeutung ist dagegen ob bei 10-facher Übersättigung gegenüber dem Gleichgewichtsdampfdruck NAT gebildet wird, oder die Sulfataerosoltröpfchen zu $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Tröpfchen anwachsen. Sowohl für die Bildung von NAT-Teilchen als auch für das starke Anwachsen der Flüssigaerosoltröpfchen sind neben der Temperatur die Konzentrationen von HNO_3 und H_2O entscheidend. Da die im Winter 1994/95 beobachtete Denitrifizierung auf die Sedimentation großer, wahrscheinlich hauptsächlich Eis enthaltender Aerosolteilchen zurückgeführt wird [Waibel *et al.*, 1998], ist die Vermutung naheliegend, daß gleichzeitig H_2O aus den hier betrachteten Luftmassen entfernt wurde. Es wurde allerdings kein eindeutiges Signal einer Dehydratisierung beobachtet [Ovarlez und Ovarlez, 1996]. Wird im Modell dennoch, analog zu der Beschreibung der Denitrifizierung, eine starke Dehydratisierung auf 3 ppm H_2O angenommen, so tritt im März nahezu keine heterogene Prozessierung auf (Abb. 6.11). Während die Berücksichtigung der Denitrifizierung die simulierten Ozonverlustraten deutlich erhöht (vgl. Abschnitt 6.2), kann eine gleichzeitig auftretende Dehydratisierung diesem Effekt also entgegen wirken. Ist dagegen die Bildung von NAT oder stark unterkühlten ternären Lösungen möglich, so wird, wie bereits in Abschnitt 6.1.3 erläutert das Ausmaß der Chloraktivierung vor allem durch das für Anfang März simulierte $\text{ClONO}_2/\text{HCl}$ -Verhältnis bestimmt. Daher ergibt sich eine Erhöhung der Ozonverlustraten, wenn als weiterer Ausgangskanal der Reaktion von ClO mit HO_2 (R2) die Bildung von HCl und O_3 zugelassen wird, deren Verzweigungsverhältnis allerdings für die hier relevanten Drücke bisher nicht direkt gemessen wurde und daher nur grob abgeschätzt werden kann [Finkbeiner *et al.*, 1995].

Schließlich muß bei der Betrachtung von für den Frühling simulierten Ozonverlustraten berücksichtigt werden, daß mögliche Fehler bei der für die Initialisierung erforderlichen Abschätzung der vorherigen Geschichte der betrachteten Luftmassen über einen Zeitraum von mehreren Monaten aufintegriert wurden. Daher wurden zusätzlich Modellläufe durchgeführt, deren Initialisierung auf idealisierten Trajektorien mit einer um 5° verringerten Amplitude der Breitengradoszillation basiert. Modellläufe entlang von um 10 Tage verlängerten Matchtrajektorien lassen ebenfalls Rückschlüsse darauf zu, wie gut die idealisierten Trajektorien die realen Verhältnisse wiedergeben. Die Abweichungen der so bestimmten Ozonverlustraten von den Ergebnissen des Refe-

renzfalls sind jedoch gegenüber den restlichen in diesem Abschnitt diskutierten Unsicherheiten der Modellergebnisse vernachlässigbar. Bei der hier zur Initialisierung der Modellläufe entlang der Matchtrajektorien angewandten Methode wird darüberhinaus die Möglichkeit einer Einmischung von Luft aus mittleren Breiten in den Polarwirbel vernachlässigt. Da die Luft in mittleren Breiten jedoch im Gegensatz zu den Luftmassen im Wirbel nicht diabatisch abgesunken ist, würde in einem solchen Fall Cl_y -ärmere Luft in den Wirbel gelangen. Eine Berücksichtigung solcher Mischungsprozesse würde die simulierten Ozonabbauraten also weiter verringern.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß die für den März 1995 simulierten Ozonverlustraten mit erheblichen Unsicherheiten behaftet sind. Da in dieser Phase Minimaltemperaturen nahe der NAT-Gleichgewichtstemperatur erreicht werden, kann insbesondere der Chloraktivierungsgrad nur sehr ungenau simuliert werden. Daher kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß die durch die Matchanalyse bestimmten Ozonverlustraten mit dem heutigen Verständnis der Ozonchemie im Polarwirbel vereinbar sind. Wird beispielsweise die Analysetemperatur längs der Matchtrajektorien um 3 K abgesenkt, die Hintergrundaerosoloberfläche verdoppelt und der Reaktionskanal $\text{ClO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_3$ berücksichtigt, so ergeben sich Ozonverlustraten, die nur geringfügig von den Matchergebnissen abweichen (Abb. 6.11).

Die Resultate der hier vorgestellten Sensitivitätsstudien können im Hinblick auf andere Modellstudien zur Chemie im arktischen Polarwirbel verallgemeinert werden: Im Falle des Auftretens von Temperaturen, die eine Chloraktivierung spät im Winter oder im Frühjahr erlauben, sind Denitrifizierung, Dehydratisierung und die Annahmen über HCl produzierenden Reaktionen von entscheidender Bedeutung für die simulierten Ozonverlustraten.

6.4 Diskussion

Im Gegensatz zum Winter 1991/92, in dem der chemische Ozonabbau bereits Mitte Februar weitgehend abgeschlossen war, kam es im Winter 1994/95 auch im März noch zu erheblichem Ozonverlust. Möglich war dies aufgrund von für arktische Verhältnisse im Frühjahr ungewöhnlich tiefen Temperaturen in Verbindung mit der bereits aus der Kälteperiode im Frühwinter herrührenden Denitrifizierung der Luftmassen im Polarwirbel. Im arktischen Winter 1994/95 treten also Bedingungen auf, die eher für die Verhältnisse im antarktischen Polarwirbel charakteristisch sind. Der über den Winter 1994/95 akkumulierte Ozonverlust war dementsprechend mit bis zu etwa 2 ppm für die Nordhemisphäre ungewöhnlich hoch [Müller *et al.*, 1996; Rex *et al.*, 1997].

Portmann *et al.* [1996] kamen in einer 2D-Modell-Studie zu dem Ergebnis, daß die Denitrifizierung nicht wesentlich für die nahezu vollständige Ozonzerstörung im antarktischen Polarwirbel ist. Sie folgerten, daß in der Arktis bei bis in den Frühling anhaltenden tiefen Temperaturen ein ähnlich ausgeprägter Ozonverlust auch ohne das Auftreten einer signifikanten Denitrifizierung möglich sein könnte. Die in den vorhergehenden Abschnitten vorgestellten Modellergebnisse zeigen jedoch, daß unter Bedingungen wie im arktischen Winter 1994/95 die Denitrifizierung von entscheidender Bedeutung für den Ozonverlust im Frühjahr ist. Auch der akkumulierte Ozonverlust wird durch die

Berücksichtigung der Denitrifizierung beträchtlich erhöht (vgl. Abb. 6.9). Dieser Widerspruch dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei *Portmann et al.* [1996] HCl fast während des gesamten Winters das im Überschuß vorliegende Chlorreservoir ist. Denn solange HCl im Überschuß vorliegt kann nachgebildetes ClONO₂ durch heterogene Reaktion mit HCl (H1) wieder zerstört werden und somit sogar zu einer Erhöhung des Aktivierungsgrades führen. In den hier vorgestellten Modellläufen ist dagegen, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen im arktischen Polarwirbel, ClONO₂ das dominante Chlorreservoir. Neben der Denitrifizierung beeinflussen auch die exakten Minimaltemperaturen, die Hintergrundaerosoloberfläche und die Annahmen über HCl produzierende Reaktionen die für den März 1995 simulierten Ozonverlusten erheblich.

Der Vergleich der simulierten Ozonverlusten mit den Matchergebnissen ergab auch für Frühwinter 1994/95 erhebliche Diskrepanzen. Für potentielle Temperaturen unterhalb von 475 K stimmen Match- und Modellergebnisse gut überein. Der starke Anstieg der Match-Ozonverlusten bei etwa 475 K kann durch das Modell jedoch nicht erklärt werden. Die Ozonverlusten für potentielle Temperaturen oberhalb von 475 K werden also, vergleichbar mit den Ergebnissen für den Frühwinter 1991/92, durch das Modell signifikant unterschätzt. Prinzipiell wäre vorstellbar, daß die gute Übereinstimmung unterhalb von 475 K lediglich durch ein Überschätzen des Chloraktivierungsgrades durch das Modell vorgetäuscht wird. Da HCl und ClONO₂-Messungen gut mit den Modellergebnissen für diesen Höhenbereich übereinstimmen (Abb. 6.3 und 6.4) und MLS Messungen Anfang Februar sogar eine Abnahme des ClO-Mischungsverhältnisses mit der Höhe anzeigen [*Manney et al.*, 1996a], ist diese Hypothese jedoch nicht plausibel. Die Diskrepanz zwischen den Frühwinter-Matchergebnissen und den simulierten Ozonverlusten muß also durch einen stark höhenabhängigen Effekt hervorgerufen werden. Auch der gemäß der Matchanalyse im März auftretende Ozonverlust wird durch das Modell deutlich unterschätzt. Im Gegensatz zu der Situation im Frühwinter sind die Unsicherheiten der Modellergebnisse für diese Ozonverlustperiode jedoch zu groß, um daraus zweifelsfrei folgern zu können, daß die Matchergebnisse nicht mit dem derzeitigen Verständnis der Chemie im Polarwirbel vereinbar sind.

Der chemische Ozonabbau im Winter 1994/95 wurde mit verschiedenen unabhängigen Methoden (vgl. Abschnitt 4.1) abgeschätzt. Die Ergebnisse der Matchanalyse stimmen gut mit dem Verlauf des für das 465 K Niveau aus MLS-Daten bestimmten Ozonverlusts [*Manney et al.*, 1996a] überein. Auch die mit Hilfe von Matchdaten abgeschätzte chemisch bedingte Verringerung der Ozonsäule bis Ende März stimmt mit 127 ± 14 DU [*Rex et al.*, 1997] recht gut mit den Ergebnissen anderer Studien (85 ± 16 DU [*Müller et al.*, 1996], 160 ± 20 DU [*Goutail et al.*, 1998] bzw. 108 ± 5 DU [*Deniel et al.*, 1998]) überein, wobei berücksichtigt werden muß, daß die Höhenbereiche, über die die Ozonsäulen der verschiedenen Studien integriert wurden, nicht exakt übereinstimmen. Die Höhenabhängigkeit der aus der Matchanalyse abgeleiteten Ozonverlusten ist etwa konsistent mit den Resultaten von *Goutail et al.* [1998], die einzelne durch das SAOZ-Ballongerät gemessenen Ozonprofile mit den Ergebnissen von mit MLS-Daten initialisierten Transportrechnungen verglichen haben. Auch der aus HALOE-Ozon- und Methan-Messungen mit für März und April abgeleitete akku-

multierte chemische Ozonverlust [Müller *et al.*, 1996] zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die entsprechenden Matchergebnisse. Für Endhöhen oberhalb von 450 K ergibt sich aus der Analyse von [Müller *et al.*, 1996] sogar ein höherer Ozonverlust als aus der Matchanalyse.

Auch verschiedene Vergleiche von Modellergebnissen mit dem für den Winter 1994/95 abgeleiteten chemischen Ozonverlust stehen nicht im Widerspruch zu den in dieser Arbeit vorgestellten Resultaten. So unterschätzt das REPROBUS 3D-Modell den aus SAOZ-Ozonsäulenmessungen für den Frühwinter 1994/95 abgeleiteten Ozonverlust [Goutail *et al.*, 1998] und den aus POAM-Messungen bestimmten Frühwinterozonverlust auf dem 470 K Niveau sowie den Ozonverlust im März auf dem 430 K Niveau [Deniel *et al.*, 1998]. In diesen Studien wurden jedoch keine Sensitivitätsstudien durchgeführt, so daß nicht ausgeschlossen werden kann, daß zum Beispiel eine unzureichende Chloraktivierung im Modell zu diesen Diskrepanzen beigetragen hat. Darüberhinaus zeigten [Woyke *et al.*, 1997], daß das auch in der hier vorgestellten Studie verwendete Box-Modell den bis zum 3. Februar auf 480 K akkumulierten Ozonverlust, der mit Hilfe von Ozon-Methan-Korrelationen abgeleitet wurde, etwa um einen Faktor zwei unterschätzt. Ein gleichzeitig gemessenes ClO-Profil wird dagegen durch das Modell gut wiedergegeben.

Die Ergebnisse der Matchanalyse und der hier vorgestellten Modellstudie werden also durch die Resultate von auf unabhängigen Techniken beruhenden Studien unterstützt. Aus diesem Grunde ist es unwahrscheinlich, daß die hier aufgezeigten Diskrepanzen zwischen den aus den Matchanalysen der Winter 1991/92 und 1994/95 für den Frühwinter abgeleiteten Ozonverlusten und den entsprechenden Modellergebnissen ausschließlich auf bisher unterschätzte Unsicherheiten der Matchanalyse zurückzuführen sind. Vielmehr muß in Betracht gezogen werden, daß in den aktuellen Modellen nicht korrekt wiedergegebene Prozesse zum Ozonverlust im arktischen Polarwirbel beitragen. Dabei schränkt die Höhenabhängigkeit der Differenz zwischen Match- und Modellergebnissen mögliche Ursachen des noch unverstandenen Anteils des Ozonverlusts erheblich ein.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Modellstudien zu den Matchanalysen der Winter 1991/92 und 1994/95 [Rex *et al.*, 1998a, 1997] vorgestellt. Ziel der Arbeit war ein quantitativer Vergleich der simulierten Ozonverlustraten mit den aus Ozonsondenmessungen abgeleiteten Matchergebnissen. Die Matchmethode erlaubt die Bestimmung von chemisch bedingten Ozonverlustraten aus einer statistischen Analyse von Paaren von Ozonsondenmessungen, die an zwei verschiedenen Orten längs einer berechneten Trajektorie stattgefunden haben [von der Gathen *et al.*, 1995]. Da die simulierten Ozonabbauraten nicht nur von der Zeit, die das betrachtete Luftpaket im Sonnenlicht verbracht hat, sondern auch von den exakten Werten des Sonnenzenitwinkels abhängen, wurde der Ozonabbau entlang der einzelnen Trajektorien der betrachteten Matchdatensätze simuliert. Um Anfangswerte für diese Modellläufe zu bestimmen, wurde die saisonale Entwicklung der Spurengasmischungsverhältnisse mit Hilfe von idealisierten Trajektorien simuliert, die typische Vortexluftmassen repräsentieren. Diese Initialisierungsmethode wurde durch Vergleiche der längs der idealisierten Trajektorien simulierten Spurengasmischungsverhältnisse mit Messungen und mit Resultaten von Modellläufen längs realistischer Trajektorien validiert.

Wichtigstes Ergebnis der hier vorgestellten Studie ist der Nachweis, daß der Ozonabbau im Frühwinter durch das Modell signifikant unterschätzt wird. Der geringe Umfang des Matchdatensatzes für den Winter 1991/92 erlaubt nur auf dem 475 K Niveau eine zeitaufgelöste Betrachtung der Ozonverlustraten. Hier werden die Ozonabbauraten für Ende Januar um bis zu einen Faktor drei unterschätzt. Durch umfassende Sensitivitätsstudien konnte gezeigt werden, daß Diskrepanzen dieser Größenordnung nicht durch die bekannten Unsicherheiten der Modellparameter erklärt werden können. Der Matchdatensatz des Winters 1994/95 erlaubt zusätzlich eine Untersuchung der Höhenabhängigkeit der Ozonabbauraten. Die Ozonverlustraten des Frühwinters 1994/95 werden für potentielle Temperaturen unterhalb von 475 K durch das Modell gut wiedergegeben. Die Matchergebnisse für potentielle Temperaturen oberhalb von 475 K werden dagegen durch das Modell deutlich, teilweise um mehr als einen Faktor zwei, unterschätzt.

Prinzipiell kommen als Ursache dieser Diskrepanzen sowohl Unzulänglichkeiten des Modells als auch der Matchanalysen in Frage. Ein wichtiges Indiz dafür, daß photochemisch bedingte Ozonänderungen durch die Matchmethode erfolgreich von Ozonänderungen aufgrund von Transportprozessen isoliert werden, ist die Tatsache, daß sich für

Zeiträume ohne Sonneneinstrahlung keine signifikanten Ozonänderungen ergeben [Rex *et al.*, 1998a, 1997]. Darüberhinaus sind die Matchergebnisse weitgehend konsistent mit Ergebnissen von Studien, die auf unabhängigen Techniken beruhen. Es muß also davon ausgegangen werden, daß die Matchanalysen den chemischen Ozonverlust korrekt wiedergeben und somit die Ozonchemie im arktischen Polarwirbel durch das Modell nur unvollständig beschrieben wird. Erste Ergebnisse eines im Rahmen des deutschen Ozonforschungsprogramms durchgeführten Modellvergleichs zeigen, daß die hier aufgezeigten Diskrepanzen nicht auf spezifische Eigenschaften des hier verwendeten Modells zurückzuführen sind [Krämer, 1998]. Sie weisen auf grundsätzliche Probleme hin, den aus Beobachtungen abgeleiteten Ozonverlust auf der Basis der bekannten Ozonabbau-mechanismen quantitativ zu beschreiben.

Bisher kann über die Natur der von den Modellen nicht korrekt beschriebenen Ozon-abbaumechanismen nur spekuliert werden. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Vergleiche von Modellergebnissen mit Beobachtungen verschiedener Chlorverbindungen, insbesondere mit ClO-Messungen durch das MLS-Instrument, legen den Schluß nahe, daß die Chlorchemie durch das Modell gut wiedergegeben wird. Ergänzungen der Chlorchemie im Modell müssen also der Randbedingung gehorchen, daß sie nur geringen Einfluß auf die Partitionierung der Chlorverbindungen haben dürfen. Darüberhinaus schränkt die im Rahmen der hier vorgestellten Studie aufgezeigte Höhen- und Zeitabhängigkeit der Diskrepanzen zwischen Match- und Modellergebnissen mögliche Erklärungsansätze erheblich ein.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der hier vorgestellten Modellstudie ist die Möglichkeit, im Rahmen der bekannten Ozonchemie zu untersuchen, welche Faktoren zu einer Verstärkung des Ozonabbaus im arktischen Polarwirbel führen können. Der über den Winter 1994/95 akkumulierte Ozonverlust war deutlich größer als der Ozonverlust des Winters 1991/92. Denn während der Ozonabbau im Winter 1991/92 bereits Mitte Februar weitgehend abgeschlossen war, kam es während einer Kälteperiode im März 1995 noch zu erheblichem Ozonverlust. Hauptursache für diesen Unterschied waren die im März 1995 im Vergleich zu den Verhältnissen im Jahr 1992 deutlich niedrigeren Temperaturen, die eine Reaktivierung der Chlorreservoirs erlaubten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die im März 1995 beobachteten Ozonabbauraten nur bei Annahme einer erheblichen Denitrifizierung der Luftmassen im Polarwirbel erklärt werden können. Somit waren als Ursache für die Denitrifizierung auch die extrem tiefen Temperaturen im Frühwinter von Bedeutung für die erhöhten Ozonverlustraten im März 1995. Eine gleichzeitig auftretende substanzielle Dehydratisierung würde allerdings der Erhöhung des Ozonverlusts durch die Denitrifizierung entgegenwirken. Weiterhin wird der für Bedingungen wie im März 1995 simulierte Ozonabbau erheblich durch die Oberflächendichte des Hintergrundaerosols, und die exakten Annahmen zu HCl-produzierenden Reaktionskanälen beeinflusst. Die tiefen Temperaturen im Winter 1994/95 waren eher untypisch für arktische Verhältnisse. Für die Zukunft wird jedoch aufgrund der Zunahme von Treibhausgasen in der Atmosphäre eine Abkühlung des arktischen Polarwirbels vorhergesagt [z.B. Dameris *et al.*, 1998; Shindell *et al.*, 1998], so daß eine höhere Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines erheblichen Ozonabbaus durch die hier aufgezeigten Mechanismen erwartet

werden kann.

Im Rahmen der vorliegenden Studie konnten wesentliche Lücken im derzeitigen Verständnis des Ozonabbaus in der polaren Stratosphäre aufgedeckt werden. Um diese Lücken zu schließen, ist sowohl weitere experimentelle als auch theoretische Forschung notwendig. Die Matchtechnik wird auch in den kommenden Jahren ein wertvolles Hilfsmittel zur Untersuchung der Ozonchemie darstellen. Denkbar ist eine Anwendung der Methode auf weitere Datensätze, beispielsweise auf LIDAR-Messungen oder satellitengestützte Beobachtungen. Damit eröffnet sich auch die Möglichkeit, weitere Spurengase auf diese Weise zu untersuchen. Darüberhinaus wäre es wünschenswert, eine quantitative Analyse der Ozonverlustraten auch für die Antarktis durchzuführen. Solche Analysen sollten auch weiterhin durch Modellstudien begleitet werden. Bereits jetzt liegen Ergebnisse weiterer Matchkampagnen mit koordinierten Ozonsondenstarts vor. Es wurden sowohl extrem kalte als auch ein sehr warmer Winter untersucht, so daß ein Vergleich der Matchergebnisse mit simulierten Ozonverlustraten auch für diese Winter durchaus lohnend erscheint. Schließlich sollte sowohl im Laborexperiment als auch in theoretischen Studien nach Prozessen gesucht werden, die zu einer Erhöhung des Ozonabbaus in der Stratosphäre beitragen können.

Anhang A

Meteorologische Grundbegriffe

An dieser Stelle werden einige Größen kurz erläutert, mit deren Hilfe in dieser Arbeit die Bewegung einer Luftmasse charakterisiert wird. Eine detaillierte Beschreibung der Dynamik der Atmosphäre findet man beispielsweise bei *Holton* [1992].

A.1 Potentielle Temperatur

Die potentielle Temperatur Θ einer Luftmasse der Temperatur T bei dem Druck p ist definiert als die Temperatur, die sie nach trockenadiabatischer Kompression auf einen Druck von $p_0 = 1000$ hPa erreichen würde. Das heißt:

$$\Theta = T \left(\frac{p_0}{p} \right)^\kappa, \quad (\text{A.1})$$

wobei $\kappa = R/c_p \approx 2/7$ sich aus der allgemeinen Gaskonstante R und der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p ergibt.

In der Stratosphäre nimmt Θ monoton mit der Höhe zu. Das bedeutet, daß beispielsweise ein Luftpaket, das nach oben ausgelenkt wird, eine größere Dichte aufweist als die umgebende Luft und daher eine rücktreibende Kraft erfährt. Die Stratosphäre ist also stabil geschichtet. Die monotone Zunahme von Θ mit der Höher erlaubt es, Θ anstelle der geometrischen Höhe oder des Drucks als Vertikalkoordinate zu verwenden (Abb. A.1). Wie aus der Definition der potentiellen Temperatur ersichtlich ist, bleibt diese Größe bei adiabatischen Zustandsänderungen der Luftmasse erhalten. Die Bewegung eines Luftpaketes erfolgt also auf Zeitskalen von einigen Tagen näherungsweise innerhalb einer Ebene konstanter potentieller Temperatur. Daher wird in dieser Arbeit in den meisten Fällen Θ als Vertikalkoordinate verwendet.

A.2 Potentielle Vorticity

Die Ertelsche potentielle Vorticity PV ist definiert als:

$$PV = -g(\zeta_\Theta + f) \frac{\partial \Theta}{\partial p}. \quad (\text{A.2})$$

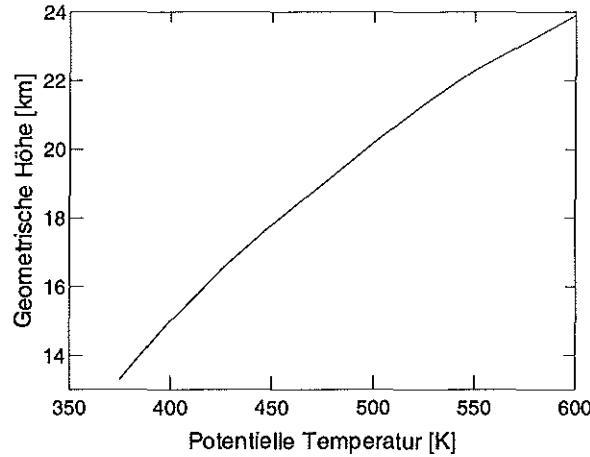


Abbildung A.1: Mittlere geometrische Höhe in Abhängigkeit von der potentiellen Temperatur aus Ozonsondenaufstiegen im arktischen Polarwirbel im Februar 1992 gemäß Rex [1997].

Dabei bezeichnet g die Erdbeschleunigung, ζ_Θ die Θ -Komponente der Rotation des Windfeldes und $f = 2\Omega \sin \phi$ den Coriolisparameter, der aus der Winkelgeschwindigkeit der Erdrotation Ω und dem Breitengrad ϕ bestimmt wird. Die potentielle Vorticity wird häufig in PVU (Potential Vorticity Unit) angegeben, wobei $1 \text{ PVU} = 10^{-6} \text{ Km}^2\text{s}^{-1}\text{kg}^{-1}$.

Die potentielle Vorticity ist für adiabatische, reibungsfreie Bewegungen ebenfalls eine Erhaltungsgröße. Sie kann daher als dynamischer Tracer verwendet werden, um Transportprozesse in der Stratosphäre zu analysieren [z. B. Bujok, 1998]. Die Polarwirbel sind durch ein Maximum des Betrages der potentiellen Vorticity gekennzeichnet. Rummukainen et al. [1994] haben gezeigt, daß die Wirbelgrenze durch die PV-Isolinie, die mit dem maximalen PV-Gradienten innerhalb einer Isentropenfläche zusammenfällt, beschrieben werden kann.

Der Betrag der potentiellen Vorticity entlang der Vortexgrenze nimmt jedoch mit der Höhe zu. Eine höhenunabhängige Definition der Vortexgrenze kann analog mit Hilfe der **skalierten potentiellen Vorticity** erfolgen [Dunkerton und Delisi, 1986]. Die skalierte potentielle Vorticity (sPV) ist definiert als:

$$sPV = \frac{1}{g} \frac{\partial \bar{p}(\Theta)}{\partial \Theta} PV, \quad (\text{A.3})$$

wobei $\bar{p}(\Theta)$ ein gemittelter Wert des Drucks auf dem jeweiligen Θ -Niveau ist. Eine für die Zwecke dieser Arbeit geeignete Parametrisierung von $\bar{p}$ wurde von Rex et al. [1997] aus etwa 500 Radiosondenaufstiegen über Ny-Ålesund bestimmt:

$$\bar{p} = p_0 e^{a_0 + a_1 \Theta + a_2 \Theta^2 + a_3 \Theta^3} \quad \forall \Theta \in [350, 700] \text{ K}, \quad (\text{A.4})$$

mit $a_0 = 12.48$, $a_1 = -3.2127 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$, $a_2 = 3.7087 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-2}$, $a_3 = -1.6277 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-3}$ und $p_0 = 1 \text{ hPa}$.

Um eine besser mit der PV vergleichbare Größe zu erhalten, wird die sPV mit dem Normierungsfaktor $k = 2,65 \cdot 10^5$ multipliziert um die **normierte potentielle**

Vorticity (nPV) zu bestimmen. Die normierte potentielle Vorticity in s^{-1} nimmt auf dem 475 K Niveau den gleichen Zahlenwert an, wie die potentielle Vorticity in PVU. Von *Rex* [1997] wurde gezeigt, daß für die in dieser Arbeit behandelten Winter die Vortexgrenze näherungsweise durch die $36 s^{-1}$ nPV -Isolinie beschreiben werden kann.

Anhang B

Modifikationen des Photolyse-Programms

Zur Bestimmung der Photolysefrequenzen ist es notwendig, den Strahlungsfluß innerhalb der Atmosphäre zu berechnen. Für eine planparallele Atmosphäre und isotorpe, elastische Streuung kann der Strahlungsfluß für jede einzelne Wellenlänge durch die Strahlungstransfergleichung:

$$S(\tau) = \exp(-[\tau + t]/\mu_0) + 2A\mu_0 \exp(-[\tau_g + t_g]/\mu_0)E_2(\Delta_g) + \int S(\tau') \left[\frac{E_1(\Delta')}{2} + AE_2(\Delta_g)E_2(\Delta'_g) \right] d\tau', \quad (\text{B.1})$$

bestimmt werden [Meier *et al.*, 1982]. Dabei ist S der über alle Raumwinkel integrierte und auf den Fluß oberhalb der Atmosphäre normierte Strahlungsfluß, A die Bodenalbedo und μ_0 der Cosinus des Sonnenzenitwinkels. Anstelle der geometrischen Höhe z wird die vertikale optische Weglänge für reine Streuung als Höhenkoordinate verwendet

$$\tau = \int_z^\infty \sigma^{\text{Streuung}} n(z) dz \quad (\text{B.2})$$

wobei n die Dichte und σ^{Streuung} der Streuwirkungsquerschnitt ist. Die entsprechende optische Weglänge für reine Absorption wird als t bezeichnet. Die vertikalen optischen Weglängen bis zur Erdoberfläche sind als t_g und τ_g gekennzeichnet. E_n bezeichnet das n 'te Exponential-Integral

$$E_n(z) = \int_1^\infty \frac{e^{-zt}}{t^n} dt \quad (\text{B.3})$$

und

$$\Delta' = |\tau - \tau'| + |t - t'| \quad (\text{B.4})$$

$$\Delta_g = |\tau_g - \tau| + |t_g - t| \quad (\text{B.5})$$

$$\Delta'_g = |\tau_g - \tau'| + |t_g - t'|. \quad (\text{B.6})$$

Der erste Term in Gl. B.1 entspricht der direkten, beim Durchgang durch die Atmosphäre abgeschwächten, Sonneneinstrahlung und der zweite Term der Bodenreflexion

der direkten Strahlung. Das Integral beschreibt die diffuse Strahlung und ihre Bodenreflexion. Um der Erdkrümmung Rechnung zu tragen, werden die optischen Weglängen $[\tau + t]/\mu_0$ und $[\tau_\nu + t_\nu]/\mu_0$ durch in sphärischer Geometrie berechnete Weglängen ersetzt. Die Annahme einer isotropen, elastischen Streuung wurde durch *Anderson und Meier* [1979] gerechtfertigt.

Durch Quadratur des Integrals unter Verwendung von N Höhenintervallen erhält man aus B.1 eine Matrixgleichung der Form

$$S_m = S_{0m} + \sum_{n=1}^N M_{mn} S_n, \quad (\text{B.7})$$

die durch numerische Matrixinversion gelöst werden kann. Unter Verwendung von

$$E_{n-1}(x)dx = -dE_n(x) \quad (\text{B.8})$$

[*Abramowitz und Stegun*, 1965] erhielten *Meier et al.* [1982] für die Matrix M :

$$\begin{aligned} M_{mn} = \frac{1}{2} & |E_2(|\tau_m - \tau_n + \frac{\Delta\tau_n}{2}| + |t_m - t_n|) - E_2(|\tau_m - \tau_n - \frac{\Delta\tau_n}{2}| + |t_m - t_n|)| \\ & + AE_2(\tau_g - \tau_m + t_g - t_m) |E_3(\tau_g - \tau_n + \frac{\Delta\tau_n}{2} + t_g - t_n) - \\ & E_3(\tau_g - \tau_n - \frac{\Delta\tau_n}{2} + t_g - t_n)|. \quad (\text{B.9}) \end{aligned}$$

Dabei bezeichnet τ_n den Mittelpunkt und $\Delta\tau_n$ die Breite des n 'ten Höhenintervalls.

Dieser auch von *Lary und Pyle* [1991] verwendete Ausdruck ist jedoch nicht gültig für $m = n$, da $E_2(|x|)$ an der Stelle $x = 0$ nicht differenzierbar ist. $E_1(\Delta')$ divergiert wenn $\Delta' \rightarrow 0$. Daher sollte der erste Term in Gl. (B.9) für $m = n$ nicht den Wert null sondern seinen Maximalwert erreichen. Wegen der Nähe Divergenz von E_1 kann darüberhinaus die Näherung, t im Argument von E_2 als konstant anzunehmen während τ zwischen $\tau_n - \Delta\tau_n$ und $\tau_n + \Delta\tau_n$ variiert, beträchtliche Fehler verursachen wenn $n \approx m$. Aus diesen Gründen ist es sinnvoller, $\tau + t$ als Integrationsvariable zu verwenden und M_{mn} folgendermaßen zu berechnen:

$$\begin{aligned} M_{mn} = \frac{1}{2} J(\tau_n) & |E_2(|\tau_m - \tau'_n + t_m - t'_n|) - E_2(|\tau_m - \tau'_{n+1} + t_m - t'_{n+1}|)| \\ & + AJ(\tau_n)E_2(\tau_g - \tau_m + t_g - t_m) \\ & |E_3(\tau_g - \tau'_n + t_g - t'_n) - E_3(\tau_g - \tau'_{n+1} + t_g - t'_{n+1})| \quad (\text{B.10}) \end{aligned}$$

wenn $n \neq m$, und

$$\begin{aligned} M_{mm} = \frac{1}{2} J(\tau_m) & |2 - E_2(|\tau_m - \tau'_m + t_m - t'_m|) - E_2(|\tau_m - \tau'_{m+1} + t_m - t'_{m+1}|)| \\ & + AJ(\tau_m)E_2(\tau_g - \tau_m + t_g - t_m) \\ & |E_3(\tau_g - \tau'_m + t_g - t'_m) - E_3(\tau_g - \tau'_{m+1} + t_g - t'_{m+1})|. \quad (\text{B.11}) \end{aligned}$$

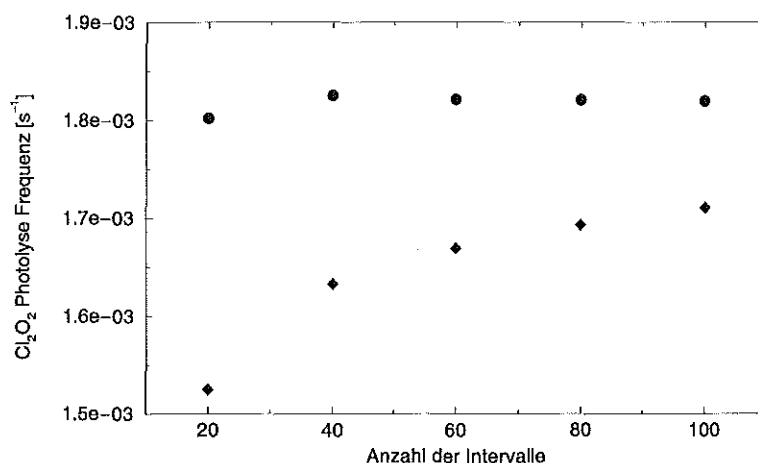


Abbildung B.1: Cl_2O_2 Photolysefrequenz für einen Sonnenzenitwinkel von 80° und einen Druck von 80 hPa (dies entspricht etwa einer Höhe von 17 km) in Abhängigkeit von der Anzahl der für die numerische Integration verwendeten Höhenintervalle N ; Vergleich der Ergebnisse von Gl. (B.9) (Rauten) mit Ergebnissen von Gl. (B.10) und (B.11) (Kreise). Den hier gezeigten Photolysefrequenzen liegen die von Burkholder et al. [1990] gemessenen Wirkungsquerschnitte und ein antarktisches Ozonprofil zugrunde.

Hier bezeichnen τ'_n und t'_n die optischen Weglängen bis zum Unterrand des n 'ten Höhenintervalls, also $\tau'_n = \tau_n - \Delta\tau_n/2$.

$$J(\tau) = \left| \frac{d\tau}{d(\tau + t)} \right| = \left| 1 + \frac{\sum_i \sigma_i^{\text{Absorption}} n_i(\tau)}{\sigma^{\text{Streuung}}_n(\tau)} \right|^{-1}, \quad (\text{B.12})$$

wobei der Index i die verschiedenen Spurengase, die kurzwellige Strahlung absorbieren, kennzeichnet.

Diese Modifikationen verbessern die Konvergenz der Photolysefrequenzen mit zunehmendem N deutlich (Abb. B.1), was insbesondere die Genauigkeit der für die untere Stratosphäre berechneten Photolysefrequenzen erhöht. Die Korrektur eines Programmfehlers bei der Berechnung der optischen Weglängen hatte zwar kaum Einfluß auf die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse, verringerte jedoch die für die obere Stratosphäre berechneten Photolysefrequenzen spürbar [Groß et al., 1999].

Literaturverzeichnis

- Abramowitz, M., und I. A. Stegun, Hrsg., *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, New York, 1965.
- Anderson, D. E., und R. R. Meier, The effects of anisotropic multiple scattering on solar radiation in the troposphere and stratosphere, *Appl. Optics*, *18*, 1955, 1979.
- Anderson, J. G., D. W. Toohey, und W. H. Brune, Free radicals within the Antarctic vortex: The role of CFCs in Antarctic ozone loss, *Science*, *251*, 39–46, 1991.
- Arnold, F., V. Bürger, K. Gollinger, M. Roncossek, J. Schneider, und S. Spreng, Observations of nitric acid perturbations in the winter Arctic stratosphere: Evidence for PSC sedimentation, *J. Atm. Chem.*, *30*, 49–59, 1998.
- Bahta, A., R. Simonaitis, und J. Heicklen, Thermal decomposition kinetics of $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$, *J. Phys. Chem.*, *86*, 1849–1853, 1982.
- Barath, F. T., et al., The Upper Atmosphere Research Sattelite microwave limb sounder instrument, *J. Geophys. Res.*, *98*, 10751–10762, 1993.
- Bauer, R., A. Engel, H. Franken, E. Klein, G. Kulesa, C. Schiller, und U. Schmidt, Monitoring the vertical structure of the Arctic polar vortex over northern Scandinavia during EASOE: Regular N_2O profile observations, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1211–1214, 1994.
- Becker, G., R. Müller, D. S. McKenna, M. Rex, und K. S. Carslaw, Ozone loss rates in the Arctic stratosphere in the winter 1991/92: Model calculations compared with Match results, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 4325–4328, 1998.
- Beyer, K. D., S. W. Seago, H. Y. Chang, und M. J. Molina, Composition and freezing of aqueous $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ solutions under polar stratospheric conditions, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 871–874, 1994.
- Braathén, G. O., et al., Temporal development of ozone within the Arctic vortex during the winter of 1991/92, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1407–1410, 1994.
- Brasseur, G., und S. Solomon, *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, Reidel Publishing Company, Dordrecht, NL, 1984.

- Browell, E. V., C. F. Butler, S. Ismail, P. A. Robinette, A. F. Carter, N. S. Higdon, O. B. Toon, M. Schoeberl, und A. F. Tuck, Airborne LIDAR observations in the wintertime Arctic stratosphere: Polar stratospheric clouds, *Geophys. Res. Lett.*, *17*, 385–388, 1990a.
- Browell, E. V., C. F. Butler, M. A. Fenn, W. B. Grant, S. Ismail, M. Schoeberl, O. B. Toon, M. Loewenstein, und J. R. Podolske, Ozone and aerosol changes during the 1991-1992 Airborne Arctic Stratospheric Expedition, *Science*, *261*, 1155–1158, 1993.
- Browell, E. V., et al., Airborne LIDAR observations in the wintertime Arctic stratosphere: Ozone, *Geophys. Res. Lett.*, *17*, 325–328, 1990b.
- Brune, W. H., J. G. Anderson, D. W. Toohey, D. W. Fahey, S. R. Kawa, R. L. Jones, D. S. McKenna, und L. R. Poole, The potential for ozone depletion in the Arctic polar stratosphere, *Science*, *252*, 1260–1266, 1991.
- Bujok, O., In-situ-Messung langlebiger Spurengase in der untersten Stratosphäre: Entwicklung und Anwendung einer flugzeuggestützten gaschromatographischen Nachweismethode, Dissertation, Universität Bonn, 1998.
- Burkholder, J. B., J. J. Orlando, und C. J. Howard, Ultraviolet absorption cross section of Cl_2O_2 between 210 and 410 nm, *J. Phys. Chem.*, *94*, 687–695, 1990.
- Carslaw, K. S., und T. Peter, Uncertainties in reactive uptake coefficients for solid stratospheric particles - 1. Surface chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 1743–1746, 1997.
- Carslaw, K. S., B. P. Luo, S. L. Clegg, T. Peter, P. Brimblecombe, und P. J. Crutzen, Stratospheric aerosol growth and HNO_3 gas phase depletion from coupled HNO_3 and water uptake by liquid particles, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 2479–2482, 1994.
- Carslaw, K. S., B. P. Luo, und T. Peter, An analytical expression for the composition of aqueous HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O stratospheric aerosols including gas phase removal of HNO_3 , *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 1877–1880, 1995.
- Carslaw, K. S., T. Peter, und R. Müller, Uncertainties in reactive uptake coefficients for solid stratospheric particles - 2. Effect on ozone depletion, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 1747–1750, 1997.
- Carslaw, K. S., et al., Increased stratospheric ozone depletion due to mountain-induced atmospheric waves, *Nature*, *391*, 675–678, 1998.
- Chapman, S., A theory of upper atmospheric ozone, *Mem. Roy. Soc.*, *3*, 103–109, 1930.
- Chipperfield, M. P., D. Cariolle, P. Simon, R. Ramaroson, und D. J. Lary, A three-dimensional modeling study of trace species in the Arctic lower stratosphere during winter 1989-1990, *J. Geophys. Res.*, *98*, 7199–7218, 1993.

- Chipperfield, M. P., D. Cariolle, und P. Simon, A 3D transport model study of chlorine activation during EASOE, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1467–1470, 1994.
- Chipperfield, M. P., E. R. Lutman, J. A. Kettleborough, und J. A. Pyle, Model studies of chlorine deactivation and formation of ClONO₂ collar in the Arctic polar vortex, *J. Geophys. Res.*, *102*, 1467–1478, 1997.
- Crutzen, P. J., und F. Arnold, Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: A major cause for the springtime 'ozone hole', *Nature*, *342*, 651–655, 1986.
- Crutzen, P. J., R. Müller, C. Brühl, und T. Peter, On the potential importance of the gas phase reaction $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{ClO} \rightarrow \text{ClOO} + \text{CH}_3\text{O}$ and the heterogeneous reaction $\text{HOCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ in "ozone hole" chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, *19*, 1113–1116, 1992.
- Dameris, M., V. Grewe, R. Hein, C. Schnadt, C. Brühl, und B. Steil, Assessment of the future development of the ozone layer, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 3579–3582, 1998.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, und M. J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, JPL Publication 94-26, 1994.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, und M. J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, JPL publication 97-4, 1997.
- Deniel, C., R. M. Bevilacqua, J. P. Pommereau, und F. Lefèvre, Arctic chemical ozone depletion during the 1994-95 winter deduced from POAM II satellite observations and the REPROBUS three-dimensional model, *J. Geophys. Res.*, *103*, 19231–19244, 1998.
- Deshler, T., In situ measurements of Pinatubo aerosol over Kiruna on four days between 18 January and 13 February 1992, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1323–1326, 1994.
- Deshler, T., und S. J. Oltmans, Vertical profiles of volcanic aerosol and polar stratospheric clouds above Kiruna, Sweden: Winters 1993 and 1995, *J. Atm. Chem.*, *30*, 11–23, 1998.
- Dessler, A. E., et al., Correlated observations of HCl and ClONO₂ from UARS and implications for stratospheric chlorine partitioning, *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 1721–1724, 1995.
- Donahue, N. M., M. K. Dubey, R. Mohrschladt, K. L. Demerjian, und J. G. Anderson, High-pressure flow study of the reactions $\text{OH} + \text{NO}_x \rightarrow \text{HONO}_x$: Errors in the falloff region, *J. Geophys. Res.*, *102*, 6159–6168, 1997.
- Douglass, A. R., M. R. Schoeberl, R. S. Stolarski, J. W. Waters, J. M. Russell III, A. E. Roche, und S. T. Massie, Interhemispheric differences in springtime production of HCl and ClONO₂ in the polar vortices, *J. Geophys. Res.*, *100*, 13967–13978, 1995.

- Dunkerton, T. J., und D. P. Delisi, Evolution of potential vorticity in the winter stratosphere of January-February 1979, *J. Geophys. Res.*, *91*, 1199–1208, 1986.
- Dye, J. E., D. Baumgardner, B. W. Gandrud, S. R. Kawa, K. K. Kelly, M. Loewenstein, G. V. Ferry, K. R. Chan, und B. L. Gary, Particle size distributions in Arctic polar stratospheric clouds, growth and freezing of sulfuric acid droplets and implications for cloud formation, *J. Geophys. Res.*, *97*, 8015–8034, 1992.
- Edouard, S., B. Legras, F. Lefevre, und R. Eymard, The effect of small-scale inhomogeneities on ozone depletion in the Arctic, *Nature*, *384*, 444–447, 1996.
- Engel, A., private Mitteilung, 1996.
- Engel, A., U. Schmidt, und R. A. Stachnik, Partitioning between chlorine reservoir species deduced from observations in the Arctic winter stratosphere, *J. Atm. Chem.*, *27*, 107–126, 1997.
- EU, *European research in the stratosphere: The contribution of EASOE and SESAME to our current understanding of the ozone layer*, EUR 16986, Luxembourg, 1997.
- Evans, W. F. J., Ozone depletion in the Arctic vortex at Alert during February 1989, *Geophys. Res. Lett.*, *17*, 167–170, 1990.
- Fahey, D. W., K. K. Kelly, G. V. Ferry, L. R. Poole, J. C. Wilson, D. M. Murphy, M. Loewenstein, und K. R. Chan, In situ measurements of total reactive nitrogen, total water, and aerosol in a polar stratospheric cloud in the Antarctic, *J. Geophys. Res.*, *11299–11315*, 11299–11315, 1989.
- Fahey, D. W., K. K. Kelly, S. R. Kawa, A. F. Tuck, M. Loewenstein, K. R. Chan, und L. E. Heid, Observations of denitrification and dehydration in the winter polar stratosphere, *Nature*, *344*, 321–324, 1990.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner, und J. D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, *315*, 207–210, 1985.
- Farman, J. C., A. O'Neill, und R. Swinbank, The dynamics of the Arctic polar vortex during the EASOE campaign, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1195–1198, 1994.
- Finkbeiner, M., J. N. Crowley, O. Horie, R. Müller, G. K. Moortgat, und P. J. Crutzen, The reaction between HO_2 and ClO : Product formation between 210 K and 300 K, *J. Phys. Chem.*, *99*, 16264–16275, 1995.
- Fischer, H., et al., Observations of high concentrations of total reactive nitrogen (NO_y) and nitric acid (HNO_3) in the lower Arctic stratosphere during the Stratosphere-Troposphere Experiment by Aircraft Measurements (STREAM) II campaign in February 1995, *J. Geophys. Res.*, *102*, 23559–23571, 1997.
- Froidevaux, L., et al., Validation of UARS Microwave Limb Sounder ozone measurements, *J. Geophys. Res.*, *101*, 10017–10060, 1996.

- Gary, B. L., Observational results using the Microwave Temperature Profiler during the Airborne Antarctic Ozone Experiment, *J. Geophys. Res.*, *94*, 11223–11231, 1989.
- Gear, C. W., The automatic integration of ordinary differential equations, *Numer. Math.*, *14*, 176–179, 1971.
- Goutail, F., et al., Total ozone depletion in the Arctic during the winters of 1993-94 and 1994-95, *in press*, *J. Atm. Chem.*, 1998.
- Granier, C., und G. Brasseur, Ozone and other trace gases in the Arctic and Antarctic regions: Three-dimensional model simulations, *J. Geophys. Res.*, *96*, 2995–3011, 1991.
- Groß, J.-U., Modelling of stratospheric chemistry based on HALOE/UARS satellite data, Dissertation, Universität Mainz, 1996.
- Groß, J.-U., private Mitteilung, 1997.
- Groß, J.-U., R. B. Pierce, P. J. Crutzen, W. L. Grose, und J. M. Russell III, Reformation of chlorine reservoirs in southern hemisphere polar spring, *J. Geophys. Res.*, *102*, 13141–13152, 1997.
- Groß, J.-U., R. Müller, G. Becker, D. S. McKenna, und P. J. Crutzen, An update of the upper stratospheric ozone budget calculations based on HALOE data, *J. Atm. Chem.*, *in press*, 1999.
- Hansen, G., T. Svenøe, M. P. Chipperfield, A. Dahlback, und U.-P. Hoppe, Evidence of substantial ozone depletion in winter 1995/96 over Northern Norway, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 799–802, 1997.
- Hanson, D. R., und K. Mauersberger, Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: Implications for the south polar stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *15*, 855–858, 1988.
- Hanson, D. R., und A. R. Ravishankara, Reactive uptake of ClONO_2 onto sulfuric acid due to reaction with HCl and H_2O , *J. Phys. Chem.*, *98*, 5728–5735, 1994.
- Hanson, D. R., A. R. Ravishankara, und S. Solomon, Heterogeneous reactions in sulfuric acid aerosols: A framework for model calculations, *J. Geophys. Res.*, *99*, 3615–3629, 1994.
- Hanson, D. R., A. R. Ravishankara, und E. R. Lovejoy, Reaction of BrONO_2 with H_2O on submicron sulfuric acid aerosol and the implications for the lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, *101*, 9063–9069, 1996.
- Harris, N., R. Hudson, und C. Phillips, Hrsg., *Assessment of Trends in the Vertical Distribution of Ozone*, SPARC Report No. 1, WMO, 1998.
- Hofmann, D. J., und T. L. Deshler, Evidence from balloon measurements for chemical depletion of stratospheric ozone in the Arctic winter of 1989-90, *Nature*, *349*, 300–305, 1991.

- Hofmann, D. J., J. W. Harder, S. R. Rolf, und J. M. Rosen, Balloonborne observations of the temporal development and vertical structure of the Antarctic ozone hole in 1986, *Nature*, *326*, 59–62, 1987.
- Hofmann, D. J., T. L. Deshler, P. Amedieu, W. A. Matthews, P. V. Johnston, Y. Kondo, W. R. S. G. J. Byrne, und J. R. Benbrook, Stratospheric clouds and ozone depletion in the Arctic during January 1989, *Nature*, *340*, 117–121, 1989.
- Holton, J. R., *An Introduction to Dynamic Meteorology*, Academic Press, London, 1992.
- Holton, J. R., P. Haynes, M. E. McIntyre, A. R. Douglass, R. B. Rood, und L. Pfister, Stratosphere-troposphere exchange, *Rev. of Geophys.*, *33*, 403–439, 1995.
- Isaksen, I. S. A., B. Rogenrud, F. Stordal, M. T. Coffey, und W. G. Mankin, Studies of Arctic stratospheric ozone in a 2-D model including some effects of zonal asymmetries, *Geophys. Res. Lett.*, *17*, 557–560, 1990.
- Kelly, K. K., A. F. Tuck, L. E. Heidt, M. Loewenstein, J. R. Podolske, S. E. Strahan, und J. F. Vedder, A comparison of ER-2 measurements of stratospheric water vapor between the 1987 Antarctic and 1989 Arctic airborne missions, *Geophys. Res. Lett.*, *17*, 465–468, 1990.
- Knudsen, B. M., Accuracy of Arctic stratospheric temperature analyses and the implications for the prediction of polar stratospheric clouds, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 3747–3750, 1996.
- Knudsen, B. M., und G. D. Carver, Accuracy of the isentropic trajectories calculated for the EASOE campaign, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1299–1202, 1994.
- Koike, M., Y. Kondo, H. Hayashi, Y. Iwasaka, P. A. Newman, M. Helten, und P. Amedieu, Depletion of Arctic ozone in the winter 1990, *Geophys. Res. Lett.*, *18*, 791–794, 1991.
- Kondo, Y., U. Schmidt, T. Sugita, P. Amedieu, M. Koike, H. Ziereis, und Y. Iwasaka, Total reactive nitrogen, N₂O, and ozone in the winter Arctic stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1247–1250, 1994.
- Koop, T., U. M. Biermann, W. Raber, B. P. Luo, P. J. Crutzen, und T. Peter, Do stratospheric aerosol droplets freeze above the ice frost point?, *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 917–920, 1995.
- Krämer, M., private Mitteilung, 1998.
- Kyrö, E., et al., Analysis of the ozone soundings made during the first quarter of 1989 in the Arctic, *J. Geophys. Res.*, *97*, 8083–8091, 1992.
- Lary, D. J., Gas phase atmospheric bromine photochemistry, *J. Geophys. Res.*, *101*, 1505–1516, 1996.

- Lary, D. J., und J. A. Pyle, Diffuse radiation, twilight, and photochemistry - I, *J. Atmos. Chem.*, *13*, 373–406, 1991.
- Lary, D. J., M. P. Chipperfield, R. Toumi, und T. Lenton, Heterogeneous atmospheric bromine chemistry, *J. Geophys. Res.*, *101*, 1489–1504, 1996.
- Lefèvre, F., G. P. Brasseur, I. Folkins, A. K. Smith, und P. Simon, Chemistry of the 1991-92 stratospheric winter: Three-dimensional model simulations, *J. Geophys. Res.*, *99*, 8183–8195, 1994.
- Lightfoot, P. D., R. A. Cox, J. N. Crowley, M. Destriau, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. K. Moortgat, und F. Zabel, Organic peroxy radicals: Kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry, *Atmos. Env.*, *26A*(10), 1992.
- Lipson, J. B., M. J. Elrond, T. W. Beiderhase, L. T. Molina, und M. J. Molina, Temperature dependence of the rate constant and branching ratio for the OH + ClO reaction, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, *93*, 2665–2673, 1997.
- Loewenstein, M., et al., New observations of the NO_y/N₂O correlation in the lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *20*, 2531–2534, 1993.
- Luo, B., U. K. Krieger, und T. Peter, Densities and refractive indices of H₂SO₄/HNO₃/H₂O solutions to stratospheric temperatures, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 3707–3710, 1996.
- Lutman, E. R., J. A. Pyle, R. L. Jones, D. J. Lary, A. R. MacKenzie, I. Kilbane-Dawe, N. Larsen, und B. Knudsen, Trajectory model studies of ClO_x activation during the 1991/92 northern hemispheric winter, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1419–1422, 1994.
- Lutman, E. R., J. A. Pyle, M. P. Chipperfield, D. J. Lary, I. Kilbane-Dawe, J. W. Waters, und N. Larsen, Three-dimensional studies of the 1991/1992 northern hemisphere winter using domain-filling trajectories with chemistry, *J. Geophys. Res.*, *102*, 1479–1488, 1997.
- Madronich, S., *The Atmosphere and UV-B Radiation at Ground Level*, Environmental UV Photobiology, New York, 1993.
- Manney, G. L., R. W. Zurek, L. Froidevaux, und J. W. Waters, Evidence for Arctic ozone depletion in late February and early March 1994, *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 2941–2944, 1995.
- Manney, G. L., L. Froidevaux, J. W. Waters, M. L. Santee, W. G. Read, D. A. Flower, R. F. Jarnot, und R. W. Zurek, Arctic ozone depletion observed by UARS MLS during the 1994-95 winter, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 85–88, 1996a.
- Manney, G. L., M. L. Santee, L. Froidevaux, J. W. Waters, und R. W. Zurek, Polar vortex conditions during the 1995-96 Arctic winter: Meteorology and MLS ozone, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 3203–3206, 1996b.

- Manney, G. L., et al., Chemical depletion of ozone in the Arctic lower stratosphere during winter 1992-93, *Nature*, *370*, 429-434, 1994.
- Maric, D., J. P. Burrows, and G. K. Moortgat, A study of the UV-visible absorption spectra of Br₂ and BrCl, *J. Photochem. Photobiol.*, *83*, 179-192, 1994.
- McCormick, M. P., H. M. Steele, P. Hamill, W. P. Chu, and T. Swissler, Polar stratospheric cloud sightings by SAM II, *J. Atmos. Sci.*, *39*, 1387-1397, 1982.
- McElroy, M. B., R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, and J. A. Logan, Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine, *Nature*, *321*, 759-762, 1986.
- McKenna, D. S., R. L. Jones, J. Austin, E. V. Browell, M. P. McCormick, A. J. Krueger, and A. F. Tuck, Diagnostic studies of the Antarctic vortex during the 1987 Airborne Antarctic Ozone Experiment: Ozone miniholes, *J. Geophys. Res.*, *94*, 11641-11668, 1989.
- McKenna, D. S., et al., Calculations of ozone destruction during the 1988/89 Arctic winter, *Geophys. Res. Lett.*, *17*, 553-556, 1990.
- Meier, R. R., D. E. Anderson Jr., and M. Nicolet, Radiation Field in the Troposphere and Stratosphere from 240-1000 nm - I General Analysis, *Planet. Space Sci.*, *30*, 923-933, 1982.
- Meilinger, S., K. Koop, B. P. Luo, T. Huthwelker, K. S. Carslaw, U. Krieger, P. J. Crutzen, and T. Peter, Size-dependent stratospheric droplet composition in lee wave temperature fluctuations and their potential role in PSC freezing, *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 3031-3034, 1995.
- Molina, L. T., and M. J. Molina, Production of Cl₂O₂ from the selfreaction of the ClO radical, *J. Phys. Chem.*, *91*, 433-436, 1987.
- Molina, M. J., and F. S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalysed destruction of ozone, *Nature*, *249*, 810-812, 1974.
- Molina, M. J., R. Zhang, P. J. Wooldridge, J. R. McMahon, J. E. Kim, H. Y. Chang, and K. D. Beyer, Physical chemistry of the H₂SO₄/HNO₃/H₂O system: Implications for polar stratospheric clouds, *Science*, *261*, 1418-1423, 1993.
- Müller, R., Die Chemie des Ozons in der Polaren Stratosphäre, Dissertation, FU Berlin, 1994.
- Müller, R., and P. J. Crutzen, A possible role of galactic cosmic rays in chlorine activation during polar night, *J. Geophys. Res.*, *98*, 20483-20490, 1993.
- Müller, R., P. J. Crutzen, H. Oelhaf, G. P. Adrian, T. v. Clarmann, A. Wegner, U. Schmidt, and D. Lary, Chlorine chemistry and the potential for ozone depletion in the Arctic stratosphere in the winter of 1991/92, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1427-1430, 1994.

- Müller, R., P. J. Crutzen, J.-U. Groöf, C. Brühl, J. M. Russel III, und A. F. Tuck, Chlorine activation and ozone depletion in the Arctic vortex: Observations by the Halogen Occultation Experiment on the Upper Atmosphere Research Satellite, *J. Geophys. Res.*, *101*, 12531-12554, 1996.
- Müller, R., P. J. Crutzen, J.-U. Groöf, C. Brühl, J. M. Russel III, H. Gernandt, D. S. McKenna, und A. F. Tuck, Severe chemical ozone loss in the Arctic during the winter of 1995-96, *Nature*, *389*, 709-712, 1997.
- Nagai, T., O. Uchino, T. Itabe, T. Shibata, K. Mizutani, und T. Fujimoto, Polar stratospheric clouds observed at Eureka (80°N, 86°W) in the Canadian Arctic during the 1994/1995 winter, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 2243-2246, 1997.
- Naujokat, B., und K. Labitzke, Hrsg., *Collection of reports on the stratospheric circulation during the winters 1974/75-1991/92*, STEP, 1993.
- Naujokat, B., und S. Pawson, The cold stratospheric winters 1994/95 and 1995/96, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 3703-3706, 1996.
- Naujokat, B., K. Petzold, K. Labitzke, R. Lenschow, B. Rajewski, M. Wiesner, und R. Wohlfart, The stratospheric winter 1991/92, the winter of the European Arctic Stratospheric Ozone Experiment, *Beilage zur Berliner Wetterkarte*, Freie Universität Berlin, 1992.
- Naujokat, B., K. Labitzke, R. Lenschow, B. Rajewski, M. Wiesner, und R. Wohlfart, The stratospheric winter 1994/95: A cold winter with a strong minor warming, *Beilage zur Berliner Wetterkarte*, Freie Universität Berlin, 1995.
- Nicolet, M., R. R. Meier, und D. E. Anderson Jr., Radiation field in the troposphere and stratosphere from 240-1000 nm - II. numerical analysis, *Planet. Space Sci.*, *30*, 935-983, 1982.
- Nicolet, M., S. Cieslik, und R. Kennes, Aeronomic problems of molecular oxygen photodissociation - V predissociation in the Schumann-Runge bands of oxygen, *Planet. Space Sci.*, *37*, 427-458, 1989.
- Oelhaf, H., private Mitteilung, 1998.
- O'Neill, A., W. L. Grose, V. D. Pope, H. Maclean, und R. Swinbank, Evolution of the stratosphere during northern winter 1991/92 as diagnosed from U.K. Meteorological Office analyses, *J. Atm. Sci.*, *51*, 2800-2817, 1994.
- Otten, C., F. Ferlemann, U. Platt, T. Wagner, und P. Pfeilsticker, groundbased DOAS UV/visible measurements at Kiruna (Sweden) during the SESAME winters 1993/94 and 1994/95, *J. Atm. Chem.*, *30*, 141-162, 1998.
- Ovarlez, J., und H. Ovarlez, Water vapour and aerosols measurements during SESAME, and the observation of low water vapour content layers, in *Polar stratospheric ozone*, herausgegeben von J. A. Pyle, N. R. P. Harris, und G. T. Amanatidis, Proceedings of the third European workshop 1995, Schliersee, S. 205-208, 1996.

- Payan, S., C. Camy-Peyret, P. Jeseck, T. Hawat, und D. Durry, First direct simultaneous HCl and ClONO₂ profile measurements in the Arctic vortex, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 2663–2666, 1998.
- Petzoldt, K., B. Naujokat, und K. Neugebahren, Correlation between stratospheric temperature, total ozone and tropospheric weather systems, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 1203–1206, 1994.
- Poole, L. R., und M. P. McCormick, Polar stratospheric clouds and the Antarctic ozone hole, *J. Geophys. Res.*, **93**, 8423–8430, 1988.
- Poole, L. R., und M. C. Pitts, Polar stratospheric cloud climatology based on Stratospheric Aerosol Measurement II observations from 1978 to 1989, *J. Geophys. Res.*, **99**, 13083–13089, 1994.
- Portmann, R. W., S. Solomon, R. R. Garcia, L. W. Thomason, L. R. Poole, und M. P. McCormick, Role of aerosol variations in anthropogenic ozone depletion in the polar regions, *J. Geophys. Res.*, **101**, 22991–23006, 1996.
- Proffitt, M. H., J. J. Margitan, K. K. Kelly, M. Loewenstein, J. R. Podolske, und K. R. Chan, Ozone loss in the Arctic polar vortex inferred from high altitude aircraft measurements, *Nature*, **347**, 31–36, 1990.
- Proffitt, M. H., S. Solomon, und M. Loewenstein, Comparison of 2-D model simulations of ozone and nitrous oxide at high latitudes with stratospheric measurements, *J. Geophys. Res.*, **97**, 939–944, 1992.
- Proffitt, M. H., K. Aikin, J. J. Margitan, M. Loewenstein, J. R. Podolske, A. Weaver, K. R. Chan, H. Fast, und J. W. Elkins, Ozone loss inside the northern polar vortex during the 1991–1992 winter, *Science*, **261**, 1150–1154, 1993.
- Pullen, S., und R. L. Jones, Accuracy of temperatures from UKMO analyses of 1994/95 in the Arctic winter stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 845–848, 1997.
- Rex, M., Stratosphärische Ozonabbauraten aus den Ozonsondendaten der EASOE-Kampagne, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1993.
- Rex, M., Der Ozonabbau in der arktischen Stratosphäre: Ergebnisse einer neuen Meßstrategie (Match), Dissertation, Universität Berlin, 1997.
- Rex, M., et al., Chemical ozone loss in the arctic winter 1994/95 as determined by the Match technique, *J. Atm. Chem.*, *in press*, 1997.
- Rex, M., et al., In situ measurements of stratospheric ozone depletion rates in the Arctic winter 1991/92: A lagrangian approach, *J. Geophys. Res.*, **103**, 5843–5853, 1998a.
- Rex, M., et al., Prolonged stratospheric ozone loss in the 1995/96 Arctic winter, 1998b, eingereicht bei Nature.

- Rowlands, I. H., The fourth meeting of the parties to the Montreal Protocol: Report and reflection, *Environment*, 35, 25–34, 1993.
- Rummukainen, M., B. Knudsen, und P. von der Gathen, Dynamical diagnostics of the edges fo the polar vortices, *Ann. Geophysicae*, 12, 1114–1118, 1994.
- Russell III, J. M., L. L. Gordley, J. H. Park, S. R. Drayson, A. F. Tuck, J. E. Harries, R. J. Cicerone, P. J. Crutzen, und J. E. Frederick, The Halogen Occultation Experiment, *J. Geophys. Res.*, 98, 10777–10797, 1993.
- Russell III, J. M., M. Luo, R. J. Cicerone, und L. E. Deaver, Satellite confirmation of the dominance of chloroflouorocarbons in the global stratospheric chlorine budget, *Nature*, 379, 526–529, 1996.
- Salby, M. L., und P. F. Callahan, Fluctuations of total ozone and their relationship to stratorpheric air motions, *J. Geophys. Res.*, 98, 2715–2727, 1993.
- Santee, M., private Mitteilung, 1998.
- Schäfer, H. J., P. Scheuch, M. Langer, K. H. Fricke, U. von Zahn, und B. M. Knudsen, Lidar observations of polar stratospheric clouds at Andøya, Norway, in January 1992, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1307–1310, 1994.
- Schlager, H., F. Arnold, D. J. Hofmann, und T. Deshler, Balloon observations of nitric acid aerosol formation in the Arctic stratosphere: I gaseous nitric acid, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 1275–1278, 1990.
- Schmidt, U., R. Bauer, A. Engel, R. Borchers, und J. Lee, The variation of available chlorine Cl_y in the Arctic polar vortex during EASOE, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1215–1218, 1994.
- Schoeberl, M. R., et al., Stratospheric constituent trends from ER-2 profile data, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 469–472, 1990.
- Searle, K. R., M. P. Chipperfield, S. Bekki, und J. A. Pyle, The impact of spatial averaging on calculated polar ozone loss: I. Model experiments, *J. Geophys. Res.*, 103, 25397–25408, 1998a.
- Searle, K. R., M. P. Chipperfield, S. Bekki, und J. A. Pyle, The impact of spatial averaging on calculated polar ozone loss: I. Theoretical analysis, *J. Geophys. Res.*, 103, 25409–25416, 1998b.
- Shindell, D. T., D. Rind, und P. Lonergan, Increased polar stratospheric ozone losses and delayed eventual recovery owing to increasing greenhouse-gas concentrations, *Nature*, 392, 589–592, 1998.
- Shine, K. P., The middle atmosphere in the absence of dynamical heat fluxes, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 113, 603–633, 1987.

- Shine, K. P., und J. A. Rickaby, Solar radiative heating due to absorption by ozone, in *Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium*, herausgegeben von A. Deepak, S. 597–600, Hampton, Va, 1989.
- Smit, H. G. R., et al., JOSIE: The 1996 WMO international intercomparison of ozonesondes under quasi flight conditions in the environmental simulation chamber at Jülich, in *Atmospheric Ozone, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium 1996*, L'Aquila, S. 971–974, 1998.
- Solomon, S., Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion, *Nature*, *347*, 347–354, 1990.
- Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland, und D. J. Wuebbles, On the depletion of Antarctic ozone, *Nature*, *321*, 755–758, 1986.
- Stanford, J. L., und J. S. Davis, A century of stratospheric cloud reports: 1870–1972, *Bulletin Am. Met. Soc.*, *55*, 213–219, 1974.
- Stebel, K., et al., Polar stratospheric clouds over Spitsbergen, in *Atmospheric Ozone, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium 1996*, L'Aquila, S. 607–610, 1998.
- Steele, H. M., P. Hamill, M. P. McCormick, und T. J. Swissler, The formation of polar stratospheric clouds, *J. Atm. Sci.*, *40*, 2055–2067, 1983.
- Stolarski, R. S., A. J. Krueger, M. R. Schoeberl, R. D. McPeters, P. A. Newman, und J. C. Alpert, Nimbus 7 satellite measurements of the springtime Antarctic ozone decrease, *Nature*, *322*, 808–811, 1986.
- Sugita, T., Y. Kondo, H. Nakajima, U. Schmidt, A. Engel, H. Oelhaf, G. Wetzel, M. Koike, und P. A. Newman, Denitrification observed inside the Arctic vortex in February 1995, *J. Geophys. Res.*, *103*, 16221–16233, 1998.
- Swinbank, R., und A. O'Neill, A stratosphere-troposphere data assimilation system, *Mon. Wea. Rev.*, *122*, 686–702, 1994.
- Tabazadeh, A., R. P. Turco, K. Drdla, M. Z. Jacobson, und O. B. Toon, A study of type I polar stratospheric cloud formation, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1619–1622, 1994.
- Talukdar, R. K., C. A. Longfellow, M. K. Gilles, und A. R. Ravishankara, Quantum yields of O(¹D) in the photolysis of ozone between 289 and 329 nm as a function of temperature, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 143–146, 1998.
- Thomason, L. W., A diagnostic stratospheric aerosol size distribution inferred from SAGE II measurements, *J. Geophys. Res.*, *96*, 22501–22508, 1991.
- Toon, O. B., P. Hamil, R. P. Turco, und J. Pinto, Condensation of HNO₃ and HCl in winter polar stratospheres, *Geophys. Res. Lett.*, *13*, 1284–1287, 1986.
- Toon, O. B., E. V. Browell, S. Kinne, und J. Jordan, An analysis of LIDAR observations of polar stratospheric clouds, *Geophys. Res. Lett.*, *17*, 393–396, 1990.

- Turco, R. P., R. C. Whitten, und O. B. Toon, Stratospheric aerosols: Observation and theory, *Rev. of Geophys. and Space Phys.*, *20*, 233–279, 1982.
- von Clarmann, T., H. Fischer, F. Friedl-Vallon, A. Linden, H. Oelhaf, C. Piesch, und M. Seefeldner, Retrieval of stratospheric O₃, HNO₃ and ClONO₂ profiles from 1992 MIPAS-B limb emission spectra: Method, results, and error analysis, *J. Geophys. Res.*, *98*, 20495–20506, 1993.
- von Clarmann, T., G. Wetzell, H. Oelhaf, F. Friedl-Vallon, A. Linden, G. Maucher, M. Seefeldner, O. Trieschmann, und F. Lefèvre, ClONO₂ vertical profile and estimated mixing ratios of ClO and HOCl in winter Arctic stratosphere from Michelson interferometer for passive atmospheric sounding limb emission spectra, *J. Geophys. Res.*, *102*, 16157–16168, 1997.
- von der Gathen, P., et al., Observational evidence for chemical ozone depletion over the Arctic in winter 1991–92, *Nature*, *375*, 131–134, 1995.
- Waibel, A. E., H. Fischer, M. Welling, F. G. Wienhold, T. Peter, K. S. Carslaw, C. Brühl, J.-U. Groö, und P. J. Crutzen, Nitrification and denitrification of the Arctic stratosphere during winter 1994–1995 due to ice particle sedimentation, in *Atmospheric Ozone*, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium 1996, L'Aquila, S. 233–236, 1998.
- Wallington, T., J. M. Andino, J. C. Ball, und S. M. Japar, Fourier transform infrared studies of the reaction of Cl atoms with PAN, PPN, CH₃OOH, HCOOH, CH₃COCH₃ and CH₃COC₂H₅ at 295 ± 2 K, *J. Atm. Chem.*, *10*, 301–313, 1990.
- Wamsley, P. R., et al., Distribution of halon-1211 in the upper troposphere and lower stratosphere and the 1994 total bromine budget, *J. Geophys. Res.*, *103*, 1513–1526, 1998.
- Waters, J. W., L. Froidevaux, W. G. Read, G. L. Manney, L. S. Elson, D. A. Flower, R. F. Jarnot, und R. S. Harwood, Stratospheric ClO and ozone from the Microwave Limb Sounder on the Upper Atmosphere Research Satellite, *Nature*, *362*, 597–602, 1993.
- WMO, *Scientific assessment of ozone depletion: 1985*, Report No. 16, Geneva, 1986.
- WMO, *Scientific assessment of ozone depletion: 1991*, Report No. 25, Geneva, 1992.
- WMO, *Scientific assessment of ozone depletion: 1994*, Report No. 37, Geneva, 1995.
- Woyke, T., In-Situ Messung von Halogenoxiden in der polaren Stratosphäre: Untersuchungen zur Ozonchemie im Winter 1994/95, Dissertation, Universität Bonn, 1998.
- Woyke, T., F. Stroh, R. Müller, D. McKenna, D. Toohey, J. Margitan, A. Engel, und U. Schmidt, In-situ measurements of ClO, BrO and O₃ in the Arctic polar vortex: A test of our understanding of the ozone chemistry in the polar region., *Fourth European Symposium on Polar Stratospheric Ozone*, Schliersee, 1997.

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Daniel S. McKenna für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 1 – Stratosphärische Chemie des Forschungszentrums Jülich durchführen zu können. Herrn Prof. Dr. Klaus Wandelt vom Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich Wilhelms Universität Bonn danke ich für die Übernahme des Koreferats. Entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat die Betreuung durch Herrn Dr. Rolf Müller, dem ich außerdem dafür danke, daß er auch in schwierigen Phasen die nötige Ruhe verbreitet hat.

Stellvertretend für alle, die an den Match-Kampagnen beteiligt waren danke ich Herrn Dr. Markus Rex vom Alfred Wegener Institut in Potsdam. Ihm habe ich nicht nur für die Bereitstellung der Match-Daten zu danken, sondern auch für unzähligen E-Mails mit wissenschaftlichen Anregungen und Erläuterungen zu den Match-Analysen, ohne die die Entstehung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Allen Mitarbeitern des ICG 1 danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und vielfältige Hilfestellungen. Insbesondere die Diskussionen mit Herrn Dr. Thomas Woyke lieferten wichtige Anregungen und halfen mir, so manches Tief zu überwinden. Herrn Dr. Jens-Uwe Grooß danke ich ebenfalls für viele wertvolle Tips. Frau Nicole Thomas, Frau Daniela Jünemann und Herrn Reimar Bauer gilt mein Dank für tatkräftige Unterstützung im täglichen Kampf mit den Tücken der Computertechnik.

Ich danke allen, die an der Entwicklung des in dieser Arbeit verwendeten Box-Modells beteiligt waren. Hier sind insbesondere Herr Dr. Rolf Müller, Herr Dr. Thomas Peter, Herr Dr. Ken Carslaw und Herr. Dr. David Lary zu nennen. Herrn Holger Deckelmann danke ich für die Berechnung von Trajektorien für den Winter 1994/95. Herrn Dr. Andreas Engel, Herrn Dr. Hermann Oelhaf und Frau Dr. Michelle Santee danke ich dafür, daß Sie mir unveröffentlichte Meßdaten zur Verfügung gestellt haben. Für die Bereitstellung von Daten danke ich darüberhinaus dem U.K. Meteorological Office, dem Goddard Distributed Active Archive Center und dem Norwegian Insitute for Air Research.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3655
Mai 1999
ISSN 0944-2952