

***Untersuchungen zur Photochemie von
stratosphärischem Chlormonoxid und
seinem Einfluß auf den Ozonabbau in
mittleren und hohen Breiten***

Bärbel Vogel

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3947
ISSN 0944-2952
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut I: Stratosphäre Jül-3947
D 5 (Diss., Bonn, Univ., 2002)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Untersuchungen zur Photochemie von stratosphärischem Chlormonoxid und seinem Einfluß auf den Ozonabbau in mittleren und hohen Breiten

Zusammenfassung

Zielsetzung dieser Arbeit ist es offene Fragen bezüglich des stratosphärischen halogen-induzierten Ozonabbaus sowohl in mittleren als auch in polaren Breiten zu untersuchen. Es wurden in-situ Messungen von Chlormonoxid (ClO) mit dem Jülicher ballongetragenen ClO/BrO-Instrument in mittleren und hohen Breiten der Nordhemisphäre durchgeführt. Diese ClO-Beobachtungen wurden mit Hilfe von geeigneten Modellsimulationen der photochemischen Boxmodell-Version des Chemischen Lagrangeschen Modells der Stratosphäre (CLaMS) analysiert und interpretiert. Untersuchungsgegenstand ist die Rolle der ClO-Photochemie erstens bei den Unstimmigkeiten im derzeitigen quantitativen Verständnis der polaren Ozonchemie und zweitens bei den ungeklärten Ursachen des Ozonabbaus in mittleren Breiten. Die in der vorliegenden Arbeit präsentierten ClO-Messungen aus mittleren Breiten wurden am 14. November 1996 in Leon (Nordspanien) und am 3. Mai 1999 in Aire sur l'Adour (Südfrankreich) gewonnen. Die Durchführung der ClO-Messungen in hohen Breiten erfolgte am 27. Januar 2000 und am 1. März 2000 in Kiruna (Nordschweden).

Photochemische Studien zum tageszeitlichen Verhalten der ClO-Mischungsverhältnisse werden für alle vier untersuchten Flüge durchgeführt. Das beobachtete tageszeitliche Verhalten der ClO-Mischungsverhältnisse wird in Abhängigkeit von der Höhe mit Ergebnissen von Modellsimulationen verglichen. Es kann im Rahmen dieser Arbeit die stratosphärische ClO-Photochemie in mittleren Breiten bis in ca. 31 km Höhe und im arktischen Winter 1999/2000 für Höhen bis ca. 25 km durch Modellsimulationen überprüft und bestätigt werden.

Ferner werden **Langzeitstudien zur Untersuchung der zeitlichen Entwicklung sowohl der Chlorpartitionierung als auch der Chloraktivierung und des Ozonverlusts** im Laufe des arktischen Winters 1999/2000 durchgeführt, um zu untersuchen inwieweit gemessene ClO-Vertikalprofile und der gleichzeitig beobachtete Ozonverlust durch Modellsimulationen beschrieben werden können. Diese Modellsimulationen erstrecken sich über einen Zeitraum von Anfang Dezember 1999 bis zum 27. Januar 2000 bzw. bis zum 1. März 2000. An Hand von Sensitivitätstests wird der Einfluß von polaren Stratosphärenwolken und einer in diesem Winter beobachteten Denitrifizierung auf die Chloraktivierung untersucht. Ferner wird für große Höhen zusätzlich der Einfluß kosmischer Strahlen auf die stratosphärische Chlorchemie analysiert. Die Ergebnisse dieser Simulationen werden durch verschiedene in-situ und Satelliten-Messungen validiert. Die gemessenen ClO-Höhenprofile können im Rahmen ihrer Fehlergrenzen durch die Simulationen reproduziert werden. Die offene Frage inwieweit Modelle die vertikale Verteilung der ClO-Mischungsverhältnisse und den gleichzeitig beobachteten Ozonverlust im Verlauf des polaren Winters beschreiben können, kann für den arktischen Winter 1999/2000 positiv beantwortet werden.

Studies of photo-chemistry of stratospheric chlorine monoxide and its influence of ozone loss at mid and high latitudes

Abstract

The aim of this thesis is to study open questions regarding stratospheric halogen induced ozone loss at both mid and polar latitudes. In-situ measurements of chlorine monoxide (ClO) were performed employing the Jülich balloon-borne ClO/BrO instrument at mid and high latitudes of the northern hemisphere. These ClO observations were analyzed and interpreted by model simulations with the photo-chemical box-model version of the Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere (CLaMS). The importance of ClO photo-chemistry with respect to discrepancies in the present quantitative understanding of polar ozone chemistry and to unexplained causes for ozone loss at mid-latitudes is investigated. ClO measurements presented in this thesis were obtained at mid-latitudes on November 14, 1996 in Leon (North Spain) and on May 3, 1999 in Aire sur l'Adour (South France). At high latitudes ClO measurements were performed on January 27, 2000 and on March 1, 2000 in Kiruna (North Sweden).

Photo-chemical studies of diurnal variation of ClO mixing ratios are performed for all four flights investigated here. The observed diurnal variation of ClO mixing ratios as function of altitude is compared with results of model simulations. In the frame of this thesis the model reproduction of ClO photo-chemistry can be verified and is confirmed by the ClO measurements up to approximately 31 km altitude at mid-latitudes and up to approximately 25 km altitude in the Arctic winter 1999/2000.

Further **long term simulations are performed to study the temporal evolution of both chlorine partitioning and chlorine activation as well as chemical ozone loss** during the Arctic winter 1999/2000 to study how far simultaneously measured ClO vertical profiles and the observed ozone loss could be described by model simulations. These model simulations extend over a period between early December 1999 and January 27, 2000 and March 1, 2000, respectively. Performing sensitivity tests the influence of polar stratospheric clouds and of denitrification observed in this winter on chlorine activation is studied. Further for high altitudes the influence of cosmic rays on stratospheric chlorine chemistry is analyzed. Results of model simulations are validated with several in-situ and satellite measurements. The measured ClO vertical profile can be reproduced by model simulations within the error bars. The open question, if models can describe the vertical distribution of ClO mixing ratios and the simultaneously observed ozone loss, can be positively responded to the Arctic winter 1999/2000.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Ozonchemie	7
2.1	Chlorhaltige Spurengase	7
2.2	Ozonchemie in der polaren Stratosphäre	9
2.2.1	Der Polarwirbel	10
2.2.2	Polare Stratosphärenwolken	10
2.2.3	Chlorchemie innerhalb des Polarwirbels	14
2.3	Ozonverlustmechanismen in mittleren Breiten	19
2.4	Korrelationen zwischen Spurengasen	20
3	Experimentelle Grundlagen	23
3.1	Prinzip der ClO-Messung	23
3.2	Das Jülicher ClO/BrO-Instrument	25
3.3	Instrumentierung der TRIPLE-Gondel	28
4	Modellbeschreibung	31
5	Der arktische Winter 1999/2000	39
5.1	Experimentelle Ergebnisse	41
5.1.1	Die TRIPLE-Ballonflüge am 27. Januar und 1. März 2000	41
5.1.2	Bestimmung des Ozonverlusts	46
5.2	Modellstudien	48
5.2.1	Langzeitstudien	48
5.2.2	Photochemische Kurzzeitstudien	50
5.3	Modellergebnisse	55
5.3.1	Die aktivierte Schicht (I)	56
5.3.2	Die NO _x -determinierte Schicht (II)	61
5.3.3	Das höchste Modellniveau (III)	63
5.3.4	Die untere Schicht (IV)	63
5.3.5	Das Nachtphasen-ClO (V)	66

5.3.6	Der Ozonverlust	66
5.3.7	Vergleich mit HALOE: HCl und NO _x	69
5.4	Diskussion der Modellergebnisse	71
5.5	Zusammenfassung	74
6	Studien in mittleren Breiten	75
6.1	Experimentelle Ergebnisse	76
6.1.1	Meteorologische Situation	76
6.1.2	Flugprofile	78
6.1.3	ClO und O ₃ -Messungen	78
6.2	Modellstudien	81
6.2.1	Initialisierung: Leon 1996	81
6.2.2	Initialisierung: Aire sur l'Adour 1999	83
6.2.3	Modellergebnisse	84
6.3	Zusammenfassung und Diskussion	85
7	Zusammenfassung und Ausblick	89
A	Meteorologische Grundbegriffe	93
A.1	Potentielle Temperatur	93
A.2	Potentielle Vortizität	93
B	Initialisierungsdaten	95
B.1	MkIV-Messungen	95
B.2	Messungen des optischen Partikelzählers	99
B.3	HALOE-Messungen vom November 1996	100
B.4	Diverse Initialisierungsdaten	103

Abbildungsverzeichnis

1.1	Antikorrelation von O_3 und ClO im antarktischen Polarwirbel	3
1.2	Relativer Trend im Gesamt ozongehalt in nördlichen mittleren Breiten .	4
2.1	Höhenprofile verschiedener Chlorsubstanzen	9
2.2	Mögliche PSC-Bildungsmechanismen	13
2.3	Merkmale des Ozonabbaus im Polarwirbel	18
2.4	Vertikaler Ozonverlust in mittleren Breiten	19
2.5	Chemischer Ozonverlust im arktischen Polarwirbel ermittelt aus Tracer- Tracer-Korrelationen	21
3.1	Prinzip der ClO-Messung	24
3.2	NO-Zugabezyklen	26
3.3	Aufbau des Jülicher in-situ ClO/BrO-Instruments	27
4.1	Das CLaMS-Modellsystem	32
5.1	Mittlere Temperaturen im arktischen Polarwirbel 1999/2000	40
5.2	PV am 27.01.00 und am 01.03.00 auf der 450 K Isentropenfläche	42
5.3	Meteorologische Parameter für den 27.01.00 und 01.03.00	43
5.4	Beobachtete vertikale ClO und O_3 -Profile für den 27.01.00 und den 01.03.00	45
5.5	Beobachteter Ozonverlust im Winter 1999/2000	47
5.6	MM5-Simulationen zum 27.01.00 und 01.03.00	54
5.7	Simulierte ClO-Mischungsverhältnisse der Langzeitstudien als Funktion von Θ	58
5.8	Simulierte ClO-Mischungsverhältnisse der Langzeitstudien als Funktion des SZW	59
5.9	Simulierte ClO-Mischungsverhältnisse der Langzeitstudien für Cluster von Trajektorien	60
5.10	Simulierte ClO-Mischungsverhältnisse der photochemischen Kurzzeit- studien als Funktion von Θ	64
5.11	Simulierte ClO-Mischungsverhältnisse der photochemischen Kurzzeit- studien als Funktion des SZW	65

5.12	Solver-Vergleich zwischen SVODE und IMPACT	67
5.13	Vergleich zwischen beobachtetem und simuliertem Ozonverlust im arktischen Winter 1999/2000	68
5.14	Vergleich der Modellsimulationen für den 1.03.00 mit HALOE HCl und NO _x	70
6.1	PV am 14.11.96 und am 03.05.99 auf der 700 K Isentropenfläche	77
6.2	Meteorologische Parameter für den 14.11.96 und 05.03.99	79
6.3	Beobachtete ClO und O ₃ -Höhenprofile für den 14.11.96 und den 03.05.99	80
6.4	Simulierte ClO-Höhenprofile für den 14.11.96 und den 3.05.99	86
6.5	ClO-Modellergebnisse als Funktion des SZW für den 14.11.96 und den 3.05.99	87
A.1	Potentielle Temperatur als Funktion der geometrischen Höhe	94
B.1	MkIV-Messungen vom 3. Dezember 1999	96
B.2	Fortsetzung: MkIV-Messungen vom 3. Dezember 1999	97
B.3	N ₂ O – NO _y und CH ₄ – NO _y – Korrelationen ermittelt aus MkIV-Messungen vom 3.12.99 im arktischen Polarwirbel	98
B.4	Oberflächendichten ermittelt aus Messungen des optischen Partikelzähler im arktischen Polarwirbel 1999/2000	99
B.5	HALOE-Messungen im November 1996 in mittleren Breiten	101
B.6	HALOE-Messungen im November 1996 innerhalb der Polarwirbels	102

Tabellenverzeichnis

2.1	Partikeleigenschaften	12
4.1	Liste alle Gasphasen- und Photolysereaktionen in CLaMS	38
4.2	Liste aller heterogenen Reaktionen in CLaMS	38
5.1	Oberflächendichten der SSA-Partikel (A_{SSA})	51
5.2	Details zur Initialisierung der photochemischen Kurzzeitstudien	53
B.1	Initialisierung der Simulationen der photochemischen Studien für den 3. Mai 1999	103
B.2	Initialisierung der Simulationen der photochemischen Studien für den 14. November 1996	104
B.3	Initialisierung der Simulationen der photochemischen Studien für den 27. Januar 2000	105
B.4	Initialisierung der Simulationen der photochemischen Studien für den 1. März 2000	106

Kapitel 1

Einleitung

Naturwissenschaftliche Fragestellungen im Bereich der atmosphärischen Wissenschaften sind seit einigen Jahrzehnten von gesellschaftlichem Interesse und werden rege in einer breiten Öffentlichkeit diskutiert. Phänomene wie das antarktische Ozonloch oder die globale Erwärmung der Erdatmosphäre wurden maßgeblich als eine Folge der industriellen Entwicklung erkannt. Natürliche Phänomene wie El Niño, oder andere Atmosphären-Ozean-Kopplungen, können durch Temperaturänderungen aufgrund beispielsweise der Emission von Treibhausgasen empfindlich gestört werden, und so tiefgreifende Auswirkungen auf das globale Wettergeschehen haben. Diese gegenseitige Beeinflussung von biogenen und anthropogenen Faktoren erinnert daran, daß die Erdatmosphäre als ein komplexes, wechselwirkendes System begriffen werden muß. Ein Paradebeispiel für den Einfluß des Menschen auf dieses komplexe System ist die substantielle Zerstörung der atmosphärischen Ozonschicht und ihre Folgen für die Biosphäre.

Ozon (O_3) kommt in der Atmosphäre in allen Höhen vor. Die sogenannte Ozonschicht befindet sich in Höhen zwischen ca. 15–40 km und bezeichnet die Höhe maximalen Ozongehalts. Das meiste Ozon wird in den Tropen in einer Höhe von ca. 30 km gebildet. Sauerstoffmoleküle (O_2) werden durch die solare UV-Strahlung (bei Wellenlängen von $\lambda < 242$ nm) photodissoziiert und bilden atomaren Sauerstoff (O), der sich mit molekularem Sauerstoff (O_2) zu Ozon verbindet. Das entstandene Ozon wird dann aus seinem Entstehungsgebiet abwärts und in Richtung der mittleren Breiten transportiert. Damit kommt es zu einer Akkumulation dieses Spurengases in den mittleren und höheren Breiten. Ozon hat die Eigenschaft die solare UV-Strahlung in Wellenlängen zwischen 190–310 nm zu absorbieren, was zu einer Erwärmung der entsprechenden Luftmassen führt. Der dadurch verursachte Anstieg der Temperatur bis in eine Höhe von ca. 50 km charakterisiert die Stratosphäre und unterscheidet sie von der unteren Schicht der Atmosphäre (Troposphäre, von der Erdoberfläche bis ca. 7–18 km Höhe), die durch eine mit der Höhe sinkende Temperatur gekennzeichnet ist. Die Ozonschicht ist also die wesentliche Ursache für die Existenz der Stratosphäre und schützt darüber hinaus die Biosphäre vor der für sie schädlichen UV-Strahlung. Die

Ozonschicht ist folglich nicht nur entscheidend für die Schichtung der Atmosphäre, sondern auch für die Existenz des Lebens auf der Erde selbst.

Trotz dieser essentiellen Eigenschaften liegt Ozon in der Stratosphäre nur in geringen Mischungsverhältnissen von einigen ppmv (*part per million by volume*) vor. Unter Standardbedingungen (0° C, 1013 hPa) würde die Gesamtmenge des atmosphärischen Ozongehalts im Mittel die Erdoberfläche nur mit einer etwa 3 mm dicken Schicht bedecken. Aufgrund der atmosphärischen Dynamik ist das natürliche Ozonmischungsverhältnis sehr variabel in seiner räumlichen und zeitlichen Verteilung. Zu einer Störung der natürlichen Ozonverteilung kam es in den letzten Jahrzehnten durch anthropogene Emissionen von insbesondere Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs).

Es hat sich gezeigt, daß der erstmals in den achtziger Jahren im antarktischen Frühjahr gemessene Ozonverlust über dem Südpol [Farman *et al.*, 1985; Stolarski *et al.*, 1986] durch halogeninduzierte katalytische Abbauzyklen verursacht wird. Dieses Phänomen ist heute weitgehend als „Ozonloch“ bekannt. Die Beteiligung von Chlor- und Bromradikalen am Ozonabbau der Stratosphäre während des antarktischen Winters wurde bereits in den achtziger Jahren formuliert [z. B. Solomon *et al.*, 1986; McElroy *et al.*, 1986; Crutzen und Arnold, 1986; Molina und Molina, 1987; Solomon, 1988, 1990; Anderson *et al.*, 1991]. Ein entscheidendes Indiz hierfür war das antikorrelierte Verhalten von niedrigen O₃-Mischungsverhältnissen zu hohen Chlormonoxid-Mischungsverhältnissen (ClO) in der winterlichen Stratosphäre der Antarktis, wie in Abbildung 1.1 gezeigt ist.

In der arktischen Stratosphäre konnte ein analoger halogeninduzierter Ozonverlust erstmalig für den Winter 1988/89 nachgewiesen werden, wurde dann aber auch in darauffolgenden Jahren beobachtet [z. B. 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]. Dieser arktische Ozonverlust ist jedoch aufgrund der zwischen der Arktis und Antarktis unterschiedlichen atmosphärischen Dynamik in der Regel deutlich schwächer ausgeprägt und tritt in einzelnen Wintern überhaupt nicht auf. Die Unterschiede in der atmosphärischen Dynamik sind hier hauptsächlich durch die verschiedenen orographischen Verhältnisse bestimmt. Nichtsdestotrotz konnte ein mit dem antarktischen Ozonloch von 1985 vergleichbarer Ozonverlust in der Arktis im extrem kalten Winter 1995/96 beobachtet werden [z. B. Manney *et al.*, 1996; Hansen *et al.*, 1997; Müller *et al.*, 1997].

Bei diesen polaren Ozonverlustmechanismen spielt Chlormonoxid (ClO) eine Schlüsselrolle (s. Abb. 1.1). Das in der Stratosphäre verfügbare ClO ist hauptsächlich anthropogenen Ursprungs und stammt zum größten Teil aus Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs). Die wesentlichen Mechanismen des polaren Ozonverlusts scheinen verstanden zu sein. Dennoch gibt es immer noch offene Fragen insbesondere bezüglich des quantitativen Verständnisses, als essentielle Voraussetzung für zukünftige Prognosen des zu erwartenden Ozonabbaus. So zeigen Vergleiche zwischen Beobachtungen und Modellsimulationen zum arktischen Ozonverlust nach wie vor große Diskrepanzen [z. B.

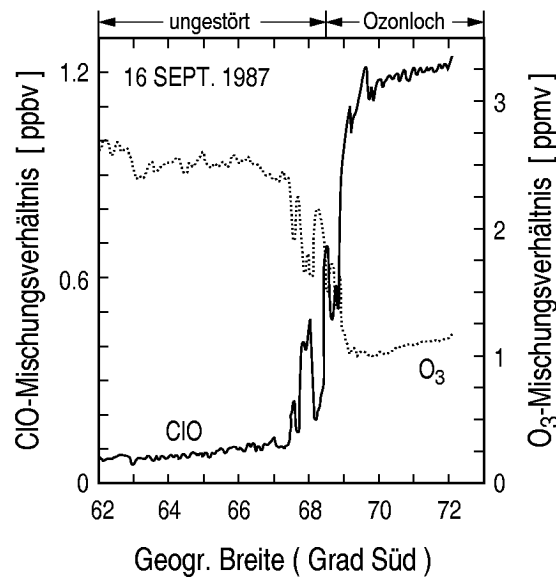


Abbildung 1.1: Die bei einem Meßflug des amerikanischen Höhenforschungsflugzeugs ER-2 am 16. September 1987 im antarktischen Winter in einer Höhe von 19 km gemessene Abhängigkeit der O_3 und ClO-Mischungsverhältnisse von der geogr. Breite [Anderson et al., 1991]. Die Mischungsverhältnisse dieser beiden Spurengase sind deutlich antikorreliert. Der steile Gradient in den jeweiligen Mischungsverhältnissen fällt mit der Grenze des Polarwirbels (vgl. Kapitel 2.2.1) zusammen.

Hansen et al., 1997; Becker et al., 1998; Deniel et al., 1998; Goutail et al., 1999; Woyke et al., 1999; Kilbane-Dawe et al., 2001]. Ein, wenn nicht sogar der wichtigste Schlüssel zur detaillierten Berechnung der beobachteten Ozonverlusten ist hierbei das Verständnis des jahreszeitlichen und tageszeitlichen Verhaltens von ClO als Funktion der Höhe.

Neben diesen auf die Polarregion beschränkten starken Ozonverlusten, zeigt sich auch eine Ausdünnung der Ozonschicht in mittleren Breiten. In diesen Breiten unterliegt die Ozonschicht sehr starken saisonalen und regionalen Schwankungen, trotzdem konnte eine Ozonabnahme von ca. 3 % – 5 % pro Dekade [WMO, 1998] in den mittleren Breiten der Nordhalbkugel beobachtet werden, wie in Abbildung 1.2 gezeigt ist. Die genauen Ursachen sind noch weitgehend ungeklärt. Neben halogeninduzierten katalytischen Abbaumechanismen, werden u. a. auch Transportprozesse für die Ozonabnahme verantwortlich gemacht, wie z. B. in die mittleren Breiten eingemischte ozonärmere Luft aus den Polargebieten oder auch aus den Tropen.

Während ein Vergleich von simuliertem und beobachtetem Tagesgang der ClO-Mischungsverhältnisse in mittleren Breiten (mit der Einschränkung, daß hierfür nur Meßdaten bis in Höhen von ca. 20 km zugrunde lagen) eine gute Übereinstimmung er-

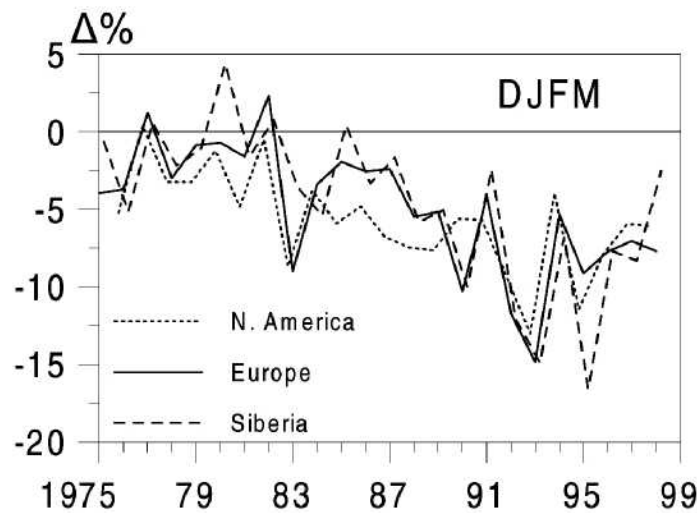


Abbildung 1.2: *Relativer Trend des winterlichen Gesamtozongehalts in der Zeitspanne 1975–1998 in verschiedenen Breiten der Nordhemisphäre. Die Angaben erfolgen als Abweichung vom langzeitlichen Mittelwert des Gesamtozongehalts vor 1975 [WMO, 1998].*

gab [z. B. Brune *et al.*, 1990; Salawitch *et al.*, 1994; Stimpfle *et al.*, 1994], können photochemische Modellstudien das tageszeitliche Verhalten der ClO-Mischungsverhältnisse in der winterlichen arktischen Stratosphäre nur unvollständig reproduzieren [Pierson *et al.*, 1999]. Ja mehr noch, es existieren sogar widersprüchliche Studien zum polaren Ozonverlust, die in-situ ClO-Messungen zur Berechnung des Ozonabbaus im Verlauf eines Winters heranziehen [Woyke *et al.*, 1999; Wu und Dessler, 2001]. Die beobachteten ClO-Vertikalprofile konnten jeweils gut durch Modellsimulationen reproduziert werden, jedoch konnte der korrelierte beobachtete Ozonverlust nicht in allen Modellstudien erklärt werden.

Aufgrund dieser Unstimmigkeiten im quantitativen Verständnis der polaren Ozonchemie und der ungeklärten Ursachen des Ozonabbaus in mittleren Breiten, ergeben sich für die vorliegende Arbeit folgende Schlüsselfragen:

- (1) Können Modelle das beobachtete tageszeitliche Verhalten der ClO-Mischungsverhältnisse, sowohl in der winterlichen arktischen Stratosphäre als auch in mittleren Breiten, erklären?
- (2) Inwieweit können beobachtete ClO-Vertikalprofile und der gleichzeitig beobachtete Ozonverlust durch Modellsimulationen beschrieben werden?

Die Aufklärung dieser offenen Fragen zum halogeninduzierten Ozonabbau der Stratosphäre ist von größter Bedeutung für die Güte der Modellwerkzeuge und ihrer Fähigkeit die zukünftige Entwicklung der Ozonschicht zu prognostizieren.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Fragestellungen anhand von ClO-Messungen, die mit einem ballongetragenen in-situ Instrument durchgeführt wurden, und anhand von geeigneten Modellsimulationen analysiert. Sowohl Beobachtungen aus mittleren Breiten aus den Jahren 1996 (Nordspanien) und 1999 (Südfrankreich) als auch aus der winterlichen arktischen Stratosphäre vom Januar und vom März 2000 (Nordschweden) werden vorgestellt. Die notwendigen Grundlagen zum Verständnis der stratosphärischen Ozonchemie werden in Kapitel 2 erläutert. Die experimentellen Grundlagen zur in-situ Meßtechnik sind Inhalt des Kapitels 3. Das den Simulationen zugrunde liegende photochemische Modell wird in Kapitel 4 eingeführt. Die Ergebnisse der Messungen aus dem arktischen Winter 1999/2000 und die diesbezüglichen Modellsimulationen schließen sich in Kapitel 5 an. In Kapitel 6 folgen die Resultate der Messungen und der entsprechenden Simulationen für die mittleren Breiten. Die Arbeit schließt in Kapitel 7 mit einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und Schlußfolgerungen.

Kapitel 2

Grundlagen der stratosphärischen Chlor- und Ozonchemie

2.1 Chlorhaltige Spurengase

Als Spurengase werden alle Gase der Atmosphäre außer den permanenten Bestandteilen Stickstoff, Sauerstoff und diverse Edelgase bezeichnet. Die an der Ozonchemie beteiligten stratosphärischen Spurengase stammen in der Regel aus bodennahen Quellen und gelangen durch Transportprozesse in die Stratosphäre. Dort werden sie durch photochemische Reaktionen in reaktive (Radikale) und weniger reaktive Spezies (Reservoirgase) umgewandelt. Die wichtigsten Quellgase sind Lachgas (N_2O), Wasser (H_2O), Methan (CH_4) und halogenierte, also Fluor, Chlor und Brom enthaltende, Kohlenwasserstoffe.

Während die erstgenannten Spurengase hauptsächlich aus biogenen Quellen stammen, liegen insbesondere im Falle der chlorhaltigen Spurengasen ein hoher anthropogener Anteil am Gesamtvorkommen vor [vgl. z. B. *WMO*, 1998; *Keene et al.*, 1999]. Anfang der neunziger Jahre betrug der Beitrag anthropogener Quellen ca. 82 %. Im einzelnen entfallen ca. 57 % auf Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs), ca. 12 % auf Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4), ca. 10 % auf Methylchloroform (CH_3CCl_3) und ca. 3 % auf fluorierte Kohlenwasserstoffe, die als Treibgase, als Lösungs- oder als Kältemittel vielseitig eingesetzt wurden und z. T. noch werden.

Der Transport der meisten organischen Chlorverbindungen von der Troposphäre in die Stratosphäre beruht im wesentlichen auf ihrer photochemischen sowie auf ihrer chemischen Beständigkeit gegenüber Oxidationsangriffen durch Radikale (insbesondere OH-Radikale) und ihrer geringen Löslichkeit in Wasser, so daß sie nicht durch Regen ausgewaschen werden können. Erst in der Stratosphäre werden vor allem die FCKWs aufgrund der dort herrschenden energiereichen UV-Strahlung photolysiert [*Molina und Rowland*, 1974]. Das hieraus resultierende anorganische Chlor (Cl_y) in der Stratosphäre setzt sich zusammen aus den Mischungsverhältnissen der chemisch inerten Reservoir-

gase HCl und ClONO₂ und der Summe der Mischungsverhältnisse des aktiven Chlors (Cl_x):

$$\text{Cl}_y \stackrel{\text{def}}{=} \text{HCl} + \text{ClONO}_2 + \underbrace{\text{HOCl} + \text{ClO} + 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{OCIO} + \text{ClOO} + \text{Cl} + \text{sonstige.}}_{\stackrel{\text{def}}{=} \text{Cl}_x}$$

Exemplarisch sind Höhenprofile einiger Chlorsubstanzen in der Stratosphäre anhand von Beobachtungen aus dem Jahre 1994 an Bord des Space-Shuttles in Abbildung 2.1 für die mittlere Breiten der Nordhemisphäre gezeigt [WMO, 1998]. Die Summe der Mischungsverhältnisse der organischen Chlorsubstanzen werden als organisches Chlor CCl_y bezeichnet, während sich Cl_{tot} aus der Summe von organischem und anorganischem Chlor (Cl_{tot} = CCl_y + Cl_y) zusammensetzt.

Unter normalen Bedingungen liegt der Hauptteil (90 %) des anorganischen Chlors Cl_y in der Stratosphäre in Form der Reservoirgase HCl und ClONO₂ vor [z. B. *Brasseur und Solomon*, 1984; *Dessler et al.*, 1995]. Nur 10 % des anorganischen Chlors liegen demnach in aktiver Form vor. Folglich ist der durch diese Spezies verursachte Ozonabbau sehr eingeschränkt. Unter sogenannten chemisch gestörten Bedingungen, wie sie z. T. in der winterlichen polaren Stratosphäre anzutreffen sind (vgl. Kap. 2.2), spielen die aktiven Chlorsubstanzen jedoch eine wesentliche Rolle beim Ozonabbau.

Die entscheidende Rolle von Chlor- und Bromradikalen am Ozonabbau in der unteren Stratosphäre durch katalytische Zyklen war bereits in den achtziger Jahren hinreichend wissenschaftlich belegt. Deshalb wurde im Montrealer Protokoll von 1987 und seinen Ergänzungen (London 1990, Kopenhagen 1992, Wien 1995, Montreal 1997) eine Begrenzung bzw. ein vollständiger Stop der Produktion ozonabbauender Substanzen festgelegt. Eine Abnahme der Mischungsverhältnisse diverser Chlor- und Bromverbindungen in der Troposphäre ist seit 1995 als Folge dieser Konventionen erreicht [z. B. *Elkins et al.*, 1993; *Montzka et al.*, 1996]. In den Jahren 1992–1994 erreichte das organische Chlor CCl_y in der Troposphäre ein Maximum von ca. 3.7 ppbv und sinkt seitdem in der gesamten Troposphäre [WMO, 1998]. Im Mittel sind 3–6 Jahre notwendig, um troposphärische Luft in die mittlere Stratosphäre zu transportieren. In der unteren Stratosphäre ermittelte Trends von FCKW-12 – die größte Einzelquelle von ca. 28 % unter den Chlorquellgasen mit einer atmosphärischen Verweildauer von ca. 102 Jahren [WMO, 1998] – zeigen erstmalig eine Verlangsamung des Anstiegs von FCKW-12 für den Zeitraum 1990–1997 im Vergleich zu den Jahren 1978–1990 [*Engel et al.*, 1998]. Wegen den langen atmosphärischen Verweildauern der meisten FCKWs von mehreren Dekaden bis einigen hundert Jahren, ist nur mit einer langsamen Erholung der Ozonschicht in den nächsten Jahrzehnten zu rechnen [*Austin et al.*, 2001]. Ferner hängt der zukünftige Zustand der Ozonschicht von zahlreichen Faktoren wie anthropogene Emission von Methan, Lachgas, Stickoxiden und Sulfatpartikeln sowie der Änderung des Erdklimas ab, deren Folgen eine diesbezügliche Prognose erschweren [WMO, 1998].

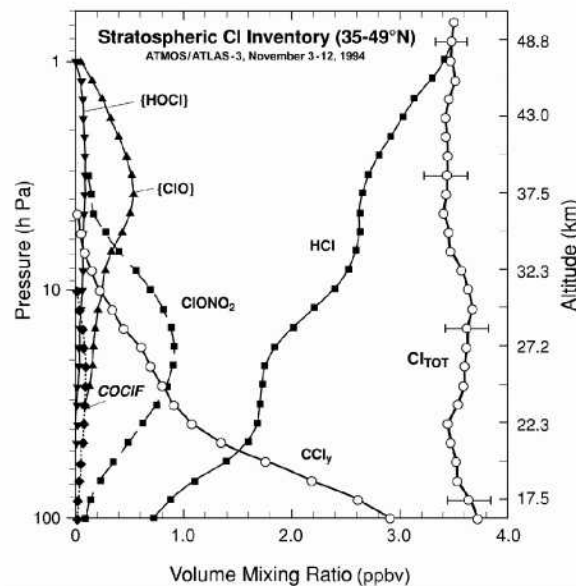


Abbildung 2.1: Höhenprofile einiger Chlorsubstanzen für mittlere Breiten der Nordhemisphäre. Die Beobachtungen wurden im wesentlichen an Bord des Space-Shuttle während der ATLAS-3-Mission (the Atmospheric Laboratory for Application and Science-3) im November 1994 gewonnen. Das ClO-Profil wurde anhand des MAS-Instruments und HCl, ClONO₂ und HOCl mit Hilfe des ATMOS-Instruments (Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy) gemessen. Die HOCl-Mischungsverhältnisse stammen aus Ballonmessungen des MkIV-Spektrometers und die COClF-Mischungsverhältnisse aus Simulationen. Zusätzlich ist das organische Chlor CCl₄ und die Summe aus organischem und anorganischem Chlor Cl_{tot} gezeigt [aus WMO, 1998].

2.2 Ozonchemie in der polaren Stratosphäre

Ein signifikanter Ozonabbau in der Stratosphäre über mehrere Wochen wird nur unter ganz bestimmten Bedingungen, sogenannten chemisch gestörten Bedingungen, beobachtet. Diese Bedingungen findet man im Spätwinter und Frühjahr in der polaren Stratosphäre. Eine wesentliche Voraussetzung ist die Ausbildung des Polarwirbels, ein ausgedehntes kaltes Tiefdruckgebiet, das sich in jedem Winter über den Polargebieten aufgrund der fehlenden Sonneneinstrahlung ausbildet. Bei hinreichend niedrigen Temperaturen werden im Polarwirbel stratosphärische Wolkenpartikel (PSCs = *Polar Stratospheric Clouds*) gebildet, durch die diverse Oberflächen- und Volumenreaktionen verursacht werden. Durch diese sogenannten heterogenen Reaktionen¹ werden Chlorreservoirgase in aktives Chlor überführt. Bei Rückkehr des Sonnenlichts im Frühjahr

¹Im folgenden werden als heterogene Reaktionen, Reaktion unter Beteiligung mehrerer Phasen (gasförmig, flüssig und fest) bezeichnet im Gegensatz zu reinen Gasphasenreaktionen.

kann so eine katalytische Ozonzerstörung stattfinden. Die Details dieser Mechanismen werden im folgenden erklärt.

2.2.1 Der Polarwirbel

Die Temperaturen der Stratosphäre ergeben sich aus dem Gleichgewicht zwischen Abkühlung durch Emission von Infrarotstrahlung (z. B. im Bereich des $15\text{ }\mu\text{m}$ Band von CO_2) und Erwärmung durch Absorption der solaren UV-Strahlung durch Ozon. Zu Beginn der Polarnacht kühlen sich die stratosphärischen Luftmassen ab, wodurch ein diabatisches Absinken der Luft verursacht wird. In der Stratosphäre setzt eine polgerichtete Ausgleichsströmung ein, um die abgesunkene Luft wieder aufzufüllen. Durch die Corioliskraft werden diese meridionalen Ausgleichswinde zu einer westwärts gerichteten Strömung umgelenkt und bilden eine polumkreisende Westwindzone, bezeichnet als Polarwirbel (od. auch Polarer Vortex) [Schoeberl und Hartmann, 1991]. Am Rande des Polarwirbels können Windgeschwindigkeiten von mehr als 100 m s^{-1} erreicht werden, mit globalen Umlaufzeiten der Luftmassen von 1–5 Tagen. Der Rand des Polarwirbels zu mittleren Breiten bildet aufgrund dieser hohen Windgeschwindigkeiten eine weitgehend undurchlässige Transportbarriere. Die Luftmassen sind dadurch quasi-isoliert mit der Folge, dass chemische Prozesse im Polarwirbel relativ ungestört von äußeren Einflüssen ablaufen können. Die Wirbelgrenze kann durch verschiedene Kriterien definiert werden: über das Maximum der Windgeschwindigkeiten, über den maximalen Gradienten der potentiellen Vortizität – eine Erhaltungsgröße, die ein Maß für die Wirbelstärke darstellt (vgl. Anhang A.2) –, über das Mischungsverhältnis langlebige Spurengase wie CH_4 oder N_2O (vgl. Kap. 2.4) und im Falle einer Chlorkativierung über den Gradienten der Mischungsverhältnisse chemischer Radikale (s. Abb. 1.1). Mit Einsetzen des polaren Frühlings kommt es zu einer Erwärmung der Luftmassen und der Polarwirbel wird stärker und stärker erodiert, bis schließlich die normale Sommerströmung der Stratosphäre wieder einsetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Orographie in den Polarregionen, sind die Charakteristiken des Polarwirbels auf der Nord- und Südhemisphäre nicht identisch. In der Arktis kommt es häufig zur Ausbildung planetarer Wellen an orographischen Hindernisse wie beispielsweise die Skandinavischen Gebirgen, die zu Störungen des Polarwirbels führen. Infolgedessen strömen die Luftmassen des Wirbels nicht mehr zirkumpolar und dringen z. T. bis in mittlere Breiten vor. Eine Folge dieser Störungen ist eine geringere Abkühlung der Luftmassen, so daß im allgemeinen die Temperaturen im arktischen Polarwirbel höher sind als im antarktischen Polarwirbel.

2.2.2 Polare Stratosphärenwolken

Niedrige Temperaturen $< 200\text{ K}$ innerhalb des Polarwirbels bilden die Voraussetzung für die Entstehung polarer stratosphärischer Wolken (PSCs = *Polar Stratospheric Clouds*), die in flüssiger und fester Phase existieren. Die Hauptbestandteile der PSCs

sind Wasser, Salpeter- und Schwefelsäure. Die Mikrophysik der PSCs, also ihre genaue chemische Zusammensetzung und insbesondere ihre Bildungsmechanismen, ist Gegenstand aktueller Forschung [z. B. *Peter*, 1997; *Voigt et al.*, 2000; *Fahey et al.*, 2001; *Tolbert und Toon*, 2001]. Die detaillierte Mikrophysik der PSC-Partikel spielt jedoch für die vorliegende Arbeit eine unwesentliche Rolle, so daß die folgende Skizzierung der PSC-Mikrophysik auf einige Grundlagen beschränkt ist:

Eine Voraussetzung zur Bildung von PSC-Partikeln ist die nach ihrem Entdecker benannte Junge-Schicht [*Junge et al.*, 1961], eine erdumspannende Partikelschicht mit maximalen Partikelkonzentration in ca. 20 km Höhe, bestehend aus schwefelsäurehaltigen flüssigen Partikeln (**SSA** = *Stratospheric Sulfuric Aerosol*). Die in den SSA-Partikeln enthaltene Schwefelsäure wird aus den Vorläufergasen Carbonylsulfid (OCS) und Schwefeldioxid (SO₂) gebildet, die im wesentlichen aus ozeanischen Emissionen bzw. aus biologischen Abbauprozessen stammen. Die SSA-Partikel bestehen aus Schwefelsäure (ca. 80 %) und Wasser mit typischen Radien von ca. 0.1 µm und können als Nukleationskerne (Kondensationskerne) zur Bildung von PSC-Partikeln dienen [*Turco et al.*, 1982; *Hofmann*, 1990]. Durch Vulkanausbrüche kann die Partikelkonzentration innerhalb der Junge-Schicht deutlich erhöht werden [z. B. *Deshler und Oltmans*, 1998]. Neben diesen flüssigen SSA-Partikeln ist kristallines Schwefelsäurehydrat ebenfalls eine thermodynamisch stabile Phase unter stratosphärischen Bedingungen. Kristallines Schwefelsäuretetrahydrat (**SAT** = *Sulfuric Acid Tetrahydrate*) ist das thermodynamisch bevorzugte Hydrat für einen Temperaturbereich von 192–215 K, jedoch sind die Bildungsmechanismen für SAT-Partikel in der Stratosphäre nicht bekannt [*Peter*, 1997].

Die PSC-Partikel kann man aufgrund ihrer Bildungstemperaturen in zwei Unterklassen einteilen: PSCs vom Typ-1 werden unterhalb 196 K gebildet, sind relativ klein und enthalten als Hauptkomponente Salpetersäure (HNO₃). Die größeren PSCs vom Typ-2 sind im wesentliche **Eispartikel** und entstehen erst unterhalb des Frostpunktes von Wasser T_{Eis} (≈ 189 K bei ca. 55 hPa). Lidar (*Light Detection and Ranging*) Messungen zeigen, daß PSCs vom Typ-1 sowohl aus kristallinen als auch aus flüssigen Partikeln bestehen können [z. B. *Browell et al.*, 1990a; *Toon et al.*, 1990; *Stebel et al.*, 1998]. Kristalline Typ 1 PSC-Partikel wurden seit etlichen Jahren als Salpetersäuretrihydrat Partikel (**NAT** = *Nitric Acid Trihydrate*) interpretiert [*Crutzen und Arnold*, 1986; *Toon et al.*, 1986; *Hanson und Mauersberger*, 1988; *Fahey et al.*, 1989]. Diese Zusammensetzung konnte im arktischen Winter 1999/2000 erstmalig durch in-situ Messungen in der Stratosphäre nachgewiesen werden [*Voigt et al.*, 2000]. Die Bildungsmechanismen der NAT-Partikel sind jedoch noch offen. Ergebnisse thermodynamischer Modelle interpretieren flüssige Partikel vom Typ-1 als unterkühlte ternäre Lösungstropfen (HNO₃/H₂SO₄/H₂O), sogenannte **STS-Partikel** (*supercooled ternary solution*) [*Beyer et al.*, 1994; *Carslaw et al.*, 1994; *Tabazadeh et al.*, 1994; *Luo et al.*, 1995]. Einige Eigenschaften dieser Partikeltypen sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

Eigenschaften	SSA-Partikel	PSC Typ-1	PSC*	PSC Typ-2
Durchmesser [μm]	0.1 – 0.3	0.6 – 6	8 – 20	4 – 40
Anzahldichte [Partikel cm^{-3}]	≈ 10	0.1 – 10	$2.3 \cdot 10^{-4}$	< 1
Oberflächendichte [$\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$]	≈ 1	≈ 1	–	≈ 10
Volumendichte [$\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$]	≈ 0.05	3 – 5	–	> 10

* Große PSCs vom Typ-1, die im arktischen Polarwirbel 1999/2000 erstmalig experimentell nachgewiesen wurden [Fahey et al., 2001]

Tabelle 2.1: *Verschiedene Eigenschaften stratosphärischer Partikel [z. B. WMO, 1998].*

Zwei Möglichkeiten zur Bildung von PSC-Partikeln bei Temperaturniedrigung sind in Abbildung 2.2 [Peter, 1997] dargestellt. Auf der linken Seite von Abbildung 2.2 ist das konventionelle Dreistufenmodell von Poole und McCormick [1988] gezeigt, von dem man bis Ende der achtziger Jahre ausging. Bei Temperaturen zwischen 195–215 K bilden sich aus den flüssigen SSA-Partikeln kristalline SAT-Partikel. Bei weiter sinkenden Temperaturen dienen die SAT-Partikel als Nukleationskerne zur Bildung von kristallinen NAT-Partikeln, also PSCs vom Typ-1. Fallen die Temperaturen weiter unter T_{Eis} erfolgt weitere Nukleation von Wasserkristallen auf den NAT-Partikeln. In theoretischen Berechnungen wurde gezeigt, daß homogenes Gefrieren von flüssigen, unterkühlten SSA-Partikel zu festen SAT-Partikeln unter stratosphärischen Bedingungen nicht stattfinden kann [Luo et al., 1994]. Zur Unterscheidung zwischen flüssigen SSA-Partikeln und kristallinen SAT-Partikeln gibt es aufgrund ihrer geringen Größe bis heute keine in der Stratosphäre geeignete Meßmethode. Darüberhinaus haben sich SAT-Partikel in theoretischen und Laborstudien als schlechte Nukleationkerne für die Nukleation von NAT auf SAT erwiesen [Iraci et al., 1995; MacKenzie et al., 1995]. Aus diesem Grunde ist das Dreistufenmodell inzwischen verworfen worden, obwohl noch viele Modelle mit diesem Mechanismus arbeiten.

Die zweite Theorie der PSC-Entstehung, die im rechten Ast der Abbildung 2.2 gezeigt ist, kennt nur einen Nukleationsübergang zu festen Partikeln, nämlich die Entstehung von Eis. Die Aufnahme von HNO_3 durch flüssige SSA-Partikel verläuft hier kontinuierlich und führt zur Bildung von unterkühlten, flüssigen STS-Partikel. Dieser Prozeß ist ein heute akzeptierter PSC-Bildungsmechanismus. Die Bildung von NAT-Partikeln wird hierbei durch das Verdampfen des Wassers der Eispartikel bei einer Temperaturerhöhung über T_{Eis} erklärt. Die beiden obigen Theorien führen zu unterschiedlichen Ergebnissen, auch unterhalb des Frostpunktes T_{Eis} : Im ersten Fall bildet sich ein SAT-NAT-Eis-Partikel mit den Säuren im Kern und dem Eis an der Ober-

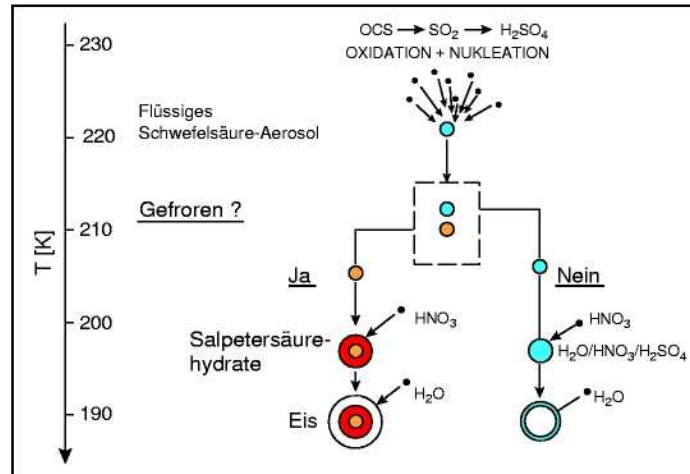


Abbildung 2.2: Zwei Möglichkeiten der Bildung polarer stratosphärischer Wolken (PSCs). Linker Ast: Das konventionelle Dreistufenmodell. Bei Temperaturerniedrigung gefrieren die flüssigen SSA-Partikel zuerst zu kristallinen SAT-Partikeln, die als Nukleationskerne zur Bildung von kristallinen NAT-Partikeln dienen. Fallen die Temperaturen weiter unter den Frostpunkt, erfolgt weitere Nukleation von Eiskristallen auf den NAT-Partikeln. Rechter Ast: Das Gefrieren bei relativ hohen Temperaturen bleibt aus, hingegen kommt es zu einer starken Aufnahme von HNO₃ in die flüssige Phase unter Bildung von ternären HNO₃/H₂SO₄/H₂O-Lösungstropfen (STS-Partikel) und bei noch tieferen Temperaturen zur Entstehung von Eiskristallen in den flüssigen Partikeln [Peter, 1997].

fläche und im zweiten Fall ein Partikel mit einem Eiskern und den flüssigen oder auch gefrorenen Säuren an der Oberfläche.

Diese beiden Theorien der PSC-Entstehung sind die wichtigsten Bildungsmechanismen stratosphärischer Partikel. Die zur Zeit diskutierten oder durch Messungen bekannten Vorgänge sind in Peter [1997] zusammengefasst, wobei auch ein Überblick über die möglichen und denkbaren Partikeltypen gegeben ist. Die im arktischen Winter 1999/2000 entdeckten salpetersäurehaltigen großen Partikel (vgl. Tab. 2.1) mit Durchmessern von 10–20 µm werfen darüberhinaus neue Fragen zu den Bildungsprozessen polarer stratosphärischer Wolken auf [Fahey et al., 2001].

Obwohl die auf großräumigen Skalen analysierten Temperaturen in der Arktis nur äußerst selten den Frostpunkt erreichen, werden PSC-Partikel vom Typ-2 (optisch sichtbar, sog. Perlmutterwolken) relativ oft im arktischen Polarwirbel beobachtet. Lee-Wellen (Schwerewellen od. auch Gebirgswellen), die im Lee beispielsweise der Skandi-

navischen Gebirge entstehen, verursachen durch adiabatische Expansion mesoskalige Temperaturfluktuationen ($50 - 100 \text{ K h}^{-1}$) [z. B., *Volkert und Intes*, 1992; *Carslaw et al.*, 1998b], die die Bildung von mesoskaligen PSCs verursachen (s. z. B. Abb. 5.6). Aufgrund der räumlichen Beschränktheit spricht man hier von der Mesoskala, im Gegensatz zu der sich über hunderte von Kilometern erstreckenden synoptischen Skala oder der einzelner Wolkenpartikel betreffenden Mikroskala. Die Bildungsmechanismen von Eispartikeln scheinen hier direkt über flüssige STS-Partikel abzulaufen [*Carslaw et al.*, 1998a]. In-situ Partikelmessungen bestätigen das Vorkommen von NAT-Partikeln in Leewellen im arktischen Polarwirbel im Jahr 2000 [*Voigt et al.*, 2000]. Mögliche Bildungsmechanismen von durch Leewellen induzierten NAT-Partikeln werden in *Tolbert und Toon* [2001] zusammengefaßt.

2.2.3 Chlorchemie innerhalb des Polarwirbels

Reaktionen an polaren Stratosphärenwolken

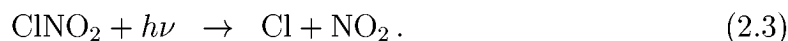
Durch die Anwesenheit von PSC-Partikeln kommt es zu chemisch gestörten Bedingungen im Polarwirbel. Heterogene Reaktionen überführen die Chlorreservoirgase ClONO_2 und HCl in aktives Chlor, so daß fast das gesamte anorganische Chlor in der Form von aktivem Chlor vorliegt ($\text{Cl}_y \approx \text{Cl}_x$). Eine Übersicht über die bekannten heterogenen Reaktionen und über die an den Reaktionen beteiligten Partikeltypen ist in Tabelle 4.2 gezeigt. Die Reaktionsrate einer heterogenen Reaktion ist abhängig von der Konzentration des reagierenden Gases in der Gasphase, von der mittleren Geschwindigkeit der Gasmoleküle, der Oberflächendichte der PSC-Partikel (A_{SSA}) [$\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$] und von der Reaktionswahrscheinlichkeit γ , die auch als Aufnahmekoeffizient (*reactive uptake coefficient*) bezeichnet wird und definiert ist gemäß [z. B. *Peter*, 1997]:

$$\gamma = \frac{\text{Anzahl der Moleküle, die eine Reaktion eingehen}}{\text{Anzahl der Moleküle, die mit dem Partikel kollidieren}}.$$

Die Reaktionswahrscheinlichkeit γ muß für jede heterogene Reaktion individuell durch Labormessungen bestimmt werden.

Katalytische Ozonabbauzyklen

Das durch die heterogenen Reaktionen entstandene aktive Chlor, Cl_2 , HOCl und ClONO_2 , dissoziiert bereits unter dem Einfluß des sichtbaren Sonnenlichts nach:

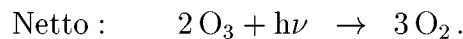
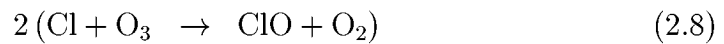
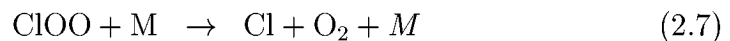
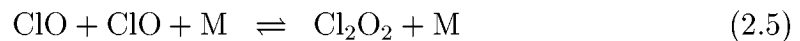


Dabei entstehen zunächst Chloratome, die zum überwiegenden Teil zu ClO weiterreagieren:



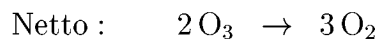
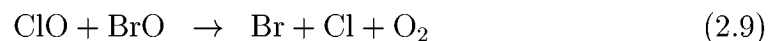
Der Hauptanteil des aktiven Chlors Cl_x liegt bei Dunkelheit als Dimer (Cl_2O_2 gemäß Gl. 2.5) und bei Tageslicht als ClO-Moleküle aufgrund der Dimerphotolyse (G. 2.6) vor. Die wesentlichen katalytische Zyklen unter Beteiligung von ClO und BrO-Radikalen, die für die im polaren Winter und Frühjahr beobachtete chemische Ozonzerstörung verantwortlich sind, werden im folgenden vorgestellt [Solomon, 1990; Anderson *et al.*, 1991].

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

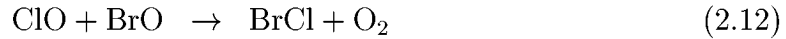


Die Bildungsgeschwindigkeit des Dimers ist vom Quadrat der ClO-Konzentrationen abhängig, deshalb ist dieser Zyklus besonders bei hohen ClO-Konzentrationen wirksam. Die Dimerbildung (Gl. 2.5) ist reversibel: Bei niedrigen Temperaturen wird die Rekombination von ClO schneller als der thermische Zerfall von Cl_2O_2 . Deshalb und weil Reaktion (Gl. 2.6) Sonnenlicht benötigt, ist die Effektivität des ClO-Dimer-Zyklus unter kalten Sonnenlichtbedingungen, also am Ende des Winters, in der unteren Stratosphäre am höchsten. Tiefe Temperaturen sind also nicht nur zur Bildung von PSC-Partikeln notwendig, sondern beschleunigen auch den ClO-Dimer-Zyklus.

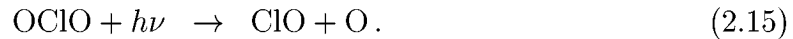
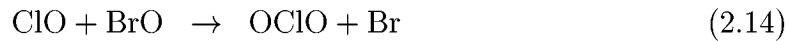
Obwohl die Gesamtmenge an stratosphärischem Brom nur ca. 20 pptv (etwa 200 mal geringer als die Gesamtmenge an Chlor) beträgt, spielen aufgrund ihrer hohen Reaktivität auch Bromradikale eine bedeutende Rolle für die Ozonzerstörung in den Polarregionen. Durch die Reaktion zwischen ClO und BrO im sogenannten ClO-BrO-Zyklus [McElroy *et al.*, 1986], werden freie Cl und Br-Radikale produziert:



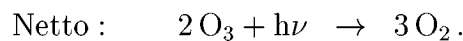
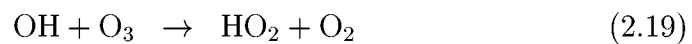
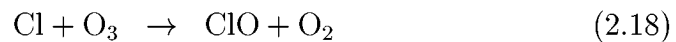
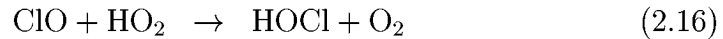
oder anstatt Reaktion (2.9) unter Anwesenheit von Sonnenlicht:



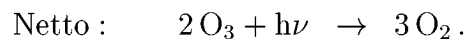
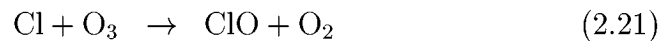
Da der ClO-BrO-Zyklus ohne die Bildung des Dimers abläuft, führt er auch bei hohen Temperaturen zu einem effektiven Ozonabbau. Ferner können Cl und Br Radikale auch ohne photochemischen Prozeß (Gl. 2.9) gebildet werden, so daß der ClO-BrO-Zyklus theoretisch auch ohne Sonnenlicht Ozon zerstören könnte. Dieser Prozeß wird aber durch den Übergang von ClO in das Nachtreservoir Cl_2O_2 gestoppt. Die Reaktion zwischen ClO und BrO kann auch in einem Nullzyklus enden, bei dem kein Ozon abgebaut wird:



Ozonabbau durch die Reaktion zwischen ClO und HO_2 ist analog zum ClO-BrO-Zyklus ebenfalls möglich im sogenannten HOCl-Zyklus [*Solomon et al.*, 1986]:



Schließlich ist auch Ozonabbau über den ClO-O-Zyklus möglich, der noch vor der Entdeckung des Ozonlochs von *Molina und Rowland* [1974] vorgeschlagen wurde und in mittleren Breiten eine zentrale Rolle beim Ozonabbau in großen Höhen spielt (vgl. Kap. 2.3):

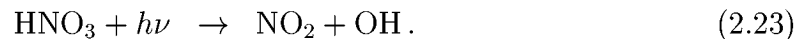


Neben diesen chlorinduzierten katalytischen Ozonabbauzyklen existieren weitere katalytische Ozonabbauzyklen unter Beteiligung von HO_x [*Bates und Nicolet*, 1950], NO_x [*Crutzen*, 1971; *Johnston*, 1971] und BrO_x [*Wofsy et al.*, 1975]. Die genannten Zyklen laufen natürlich in der Stratosphäre parallel ab und sind durch gemeinsame Reaktanten gekoppelt. Der größte Ozonabbau wird aber durch die katalytischen Zyklen unter

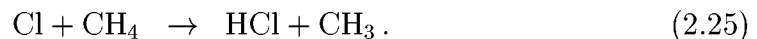
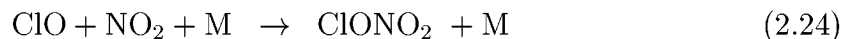
der Beteiligung von ClO-Radikalen erreicht: ClO das unter gestörten Bedingungen in Mischungsverhältnisse von wenigen ppbv vorkommt, kann übliche Ozonmischungsverhältnisse von wenigen ppmv, also ein Verhältnis 1 : 1000, im Extremfall bis zu 70% reduzieren [z. B. *Rex et al.*, 2001].

Deaktivierung

Wenn die Sonne nach der Polarnacht aufgeht und die Ozonzerstörung beginnt, erwärmen sich die Luftmassen allmählich, so daß die PSCs verdampfen und HNO_3 wieder in die Gasphase freigesetzt wird. Durch die Photolyse von Salpetersäure werden Stickoxide NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$) freigesetzt:



Die Anwesenheit von Stickoxiden in der Gasphase ermöglicht Reaktionen, die zu einer Konversion von aktivem Chlor in seine Reservoirgase führt, und somit den Abbruch der katalytischen Ozonabbauzyklen erzwingt:



Die zweite Deaktivierungsreaktion (Gl. 2.25) ist sehr langsam, deshalb steigen die ClONO_2 -Mischungsverhältnisse in der Arktis im Unterschied zur Antarktis normalerweise schneller an, als die von HCl [z. B. *Douglass et al.*, 1995; *Grooß et al.*, 1997]. Aktives Chlor wird so sukzessive in die Reservoirgase überführt. Eine Erholung der Ozonschicht wird erst durch den Zusammenbruch des Polarwirbels im Lauf des Frühjahrs erreicht, wenn die Umstellung auf die stratosphärische Sommerzirkulation die Mischung mit ozonreicherer Luft aus mittleren Breiten erlaubt.

Denitrifizierung und Dehydrierung

Der Entzug der Stickoxide NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$) aus der Gasphase durch das Entstehen HNO_3 -haltiger PSC-Partikel wird als Denoxifizierung bezeichnet im Gegensatz zur Denitrifizierung, bei der durch Sedimentation große PSC-Partikel aus der betrachteten Luftmasse irreversibel entfernt werden. Dies führt zu einer Reduktion an reaktivem Stickstoff NO_y ($= \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3 + \text{ClONO}_2$) in der entsprechenden Luftmasse. Denitrifizierung wurde zuerst im antarktischen Polarwirbel beobachtet [*Fahey et al.*, 1989, 1990], konnte aber auch in der Arktis nachgewiesen werden [z. B. *Sugita et al.*, 1998; *Popp et al.*, 2001]. Eine unmittelbare Folge der Denitrifizierung ist eine verzögerte Deaktivierung von aktivem Chlor im Frühling (vgl. Gl. 2.24). Durch Sedimentation großer PSC-Partikel kann auch eine Dehydrierung der Luftmassen erfolgen, d. h. eine irreversible Entfernung von H_2O [z. B. *Kelly et al.*, 1989; *Schiller et al.*, 2001]. Eine Dehydrierung der Luftmassen beeinflusst somit die Bildung von weiteren PSCs, hat aber keinen direkten Einfluß auf die Gasphasenchemie des polaren

Ozonverlusts.

Die photochemischen und dynamischen Merkmale des Ozonabbaus im Polarwirbel sind nochmals schematisch in Abbildung 2.3 zusammengefaßt.

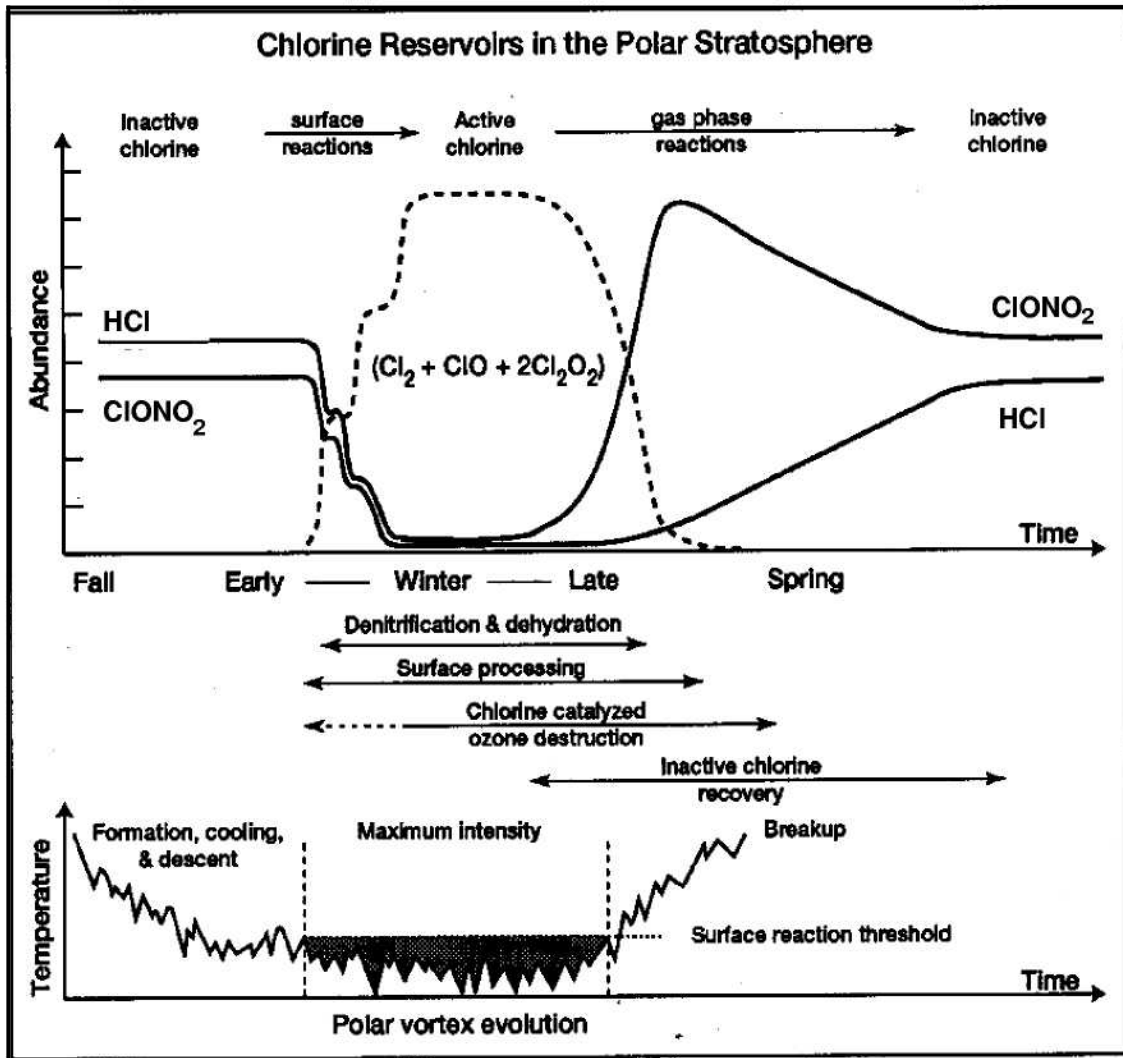


Abbildung 2.3: Schematische Übersicht der photochemischen und dynamischen Merkmale des Ozonabbaus im Polarwirbel. Die obere Abbildung zeigt die Konversion der Chlorreservoirs in aktives Chlor in der unteren Stratosphäre im Laufe des polaren Winters und die Chlordeaktivierung im Frühling. Der korrespondierende meteorologische Zustand des Polarwirbels ist in der unteren Abbildung gezeigt [aus WMO, 1995].

2.3 Ozonverlustmechanismen in mittleren Breiten

In mittleren Breiten unterliegt die Ozonschicht sehr starken saisonalen und regionalen Variationen aufgrund der globalen stratosphärischen Transportprozesse. Deswegen und wegen des wesentlich kleineren Ozonverlustes ist es schwierig, dynamische und chemische Einflüsse auf die Ozonschicht getrennt zu interpretieren und zu quantifizieren. Ein Vertikalprofil des Ozonverlusts für die untere (15–30 km) und obere Stratosphäre (30–50 km) in mittleren Breiten ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Bestimmungen von Trends aus Gesamtozonmessungen, ergaben eine Abnahme des Gesamtozongehalts von ca. 3–5 % pro Dekade in den mittleren Breiten der Nordhemisphäre [WMO, 1998] (vgl. Fig. 1.2).

Der Ozonverlust in der oberen Stratosphäre, der bereits in den siebziger Jahren von *Molina und Rowland* [1974] und *Crutzen* [1974] prognostiziert wurde, scheint verstanden zu sein. In der oberen Stratosphäre sind kaum meteorologische Veränderungen bekannt, die einen Trend im Ozongehalt bewirken können. Der ClO-O-Zyklus (vgl. Kap. 2.2.3) ist neben den NO_x und HO_x -Zyklen hier der einzige signifikante durch Ha-

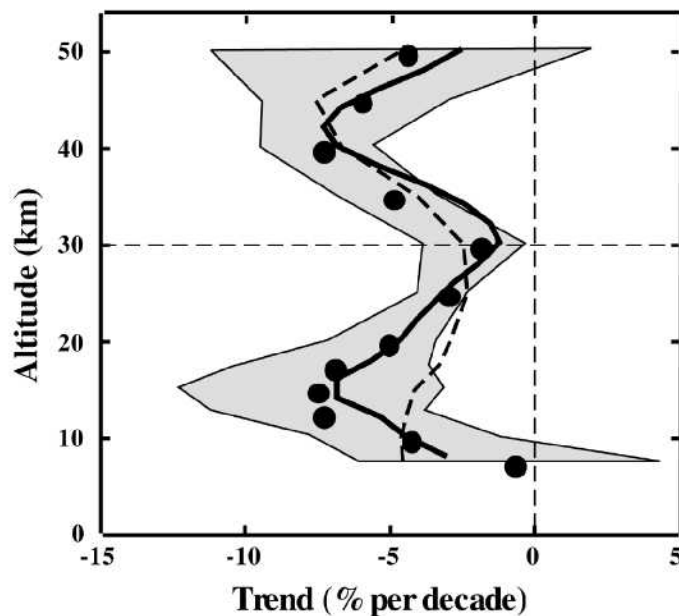


Abbildung 2.4: Stratosphärischer Ozonverlust in den nördlichen mittleren Breiten (Kreise) und seine Unsicherheiten (graue Fläche) ermittelt aus Trends von 1980–1996 im Vergleich zu 2-D-Modellergebnissen unter Berücksichtigung halogeninduzierter Ozonabbauzyklen nach Solomon et al. [1998] (durchgezogene Linie) und nach Jackman et al. [1996] (gestrichelte Linie) [aus WMO, 1998].

logene verursachte Ozonverlustprozeß. Der Einfluß der verschiedenen Abbauzyklen ist abhängig von der Höhe. Der Einfluß des ClO-O-Zyklus ist maximal im Bereich um 40 km Höhe. Hier ergeben Modellrechnungen und Satellitenbeobachtungen übereinstimmend eine Abnahme des Ozongehalts von ca. 7–9 % pro Dekade [WMO, 1998]. Derzeit gibt es keine wesentlichen Unsicherheiten im Chlorbudget und in der Partitionierung der Chlorfamilie für die obere Stratosphäre.

In der unteren Stratosphäre, wo sich auch das meiste Ozon befindet, kann diese Ozonabnahme nicht allein durch halogeninduzierten chemischen Abbau erklärt werden. Mechanismen wie die Einmischung ozonärmerer Luft aus dem Polarwirbel sowie auch aus den Tropen in die mittleren Breiten werden diskutiert [z. B. WMO, 1998; Kerr, 2001]. Eine Anhebung der Tropopause scheint ebenfalls zum beobachteten Trend beizutragen.

2.4 Korrelationen zwischen Spurengasen

Als wichtiges Werkzeug der stratosphärische Chemie hat sich die Methode der sogenannte Tracer-Tracer-Korrelationen [Plumb und Ko, 1992] erwiesen, die darauf basiert, daß die Mischungsverhältnisse von hinreichend langlebigen Spurengase in einem festen funktionalen Zusammenhang stehen. Es ist so möglich durch Messung des Mischungsverhältnisses eines Spurengases, das Mischungsverhältnis des anderen Spurengases zu bestimmen.

Kompakte Korrelationen zwischen zwei Spurengasen treten immer dann auf, wenn die lokalen chemischen Lebensdauern der betrachteten Spurengase größer sind als die Zeitskalen der quasi-horizontalen Transportprozesse. Insbesondere ergibt sich eine lineare Beziehung der Spurengase zueinander, wenn ihre lokalen chemischen Lebensdauern größer sind, als die Zeitskalen für den vertikalen Transport. Für Spurengase deren atmosphärische Verweildauern durch den Austrag aus der Stratosphäre bestimmt sind, kann aus der Steigung ihrer Tracer-Tracer-Korrelationen in der unteren Stratosphäre ihre atmosphärische Verweildauer bestimmt werden.

Tracer-Tracer-Korrelationen sind nicht universell gültig, sondern meist auf Zonen geographischer Breite beschränkt, innerhalb derer keine Barrieren für den quasi-horizontalen Transport auftreten. So findet man beispielsweise aufgrund der subtropischen Mischungsbarriere unterschiedliche Tracer-Tracer-Korrelationen in den Tropen und in mittleren Breiten [Volk et al., 1996]. Trotz der vorhandenen Transportbarriere am Wirbelrand, werden innerhalb des Polarwirbels die gleichen kompakten und über den polaren Winter konstante Korrelationen zwischen langlebigen Spurengase wie außerhalb des Polarwirbels erwartet [Plumb und Ko, 1992]. Solch eine Erhaltung der Tracer-Tracer-Korrelationen konnte durch Satellitenmessungen bestätigt werden [z. B. Müller et al., 1999]. Bei nichtlinearen Tracer-Tracer-Korrelationen zweier langlebiger Spurengase können jedoch Abweichungen aufgrund von Mischungsprozessen am Wirbelrand in den Tracer-Tracer-Korrelationen sichtbar werden [z. B. Waugh et al., 1997;

[Plumb et al., 2000] .

Tracer-Tracer-Korrelationen werden nicht nur zwischen den Mischungsverhältnissen chemischer Spurengase betrachtet, sondern auch zwischen einem chemischen Spurengas und meteorologischen Erhaltungsgrößen wie der potentiellen Vortizität (PV), die im Anhang A beschrieben wird.

Tracer-Tracer-Korrelationen haben sich auch als wichtigstes Instrumentarium zur Beschreibung der Ozonverlustmechanismen in den Polargebieten erwiesen, wie z. B. in Abbildung 2.5 gezeigt ist. Durch sie ist es möglich, chemische und dynamische Prozesse getrennt zu untersuchen. Korrelation zwischen O_3 und einem inertem Spurengas, wie CH_4 oder N_2O , können zur Diagnose des polaren Ozonabbaus benutzt werden. So können Tracer-Ozon-Korrelationen unter ungestörten Bedingungen („Vorwinterkor-

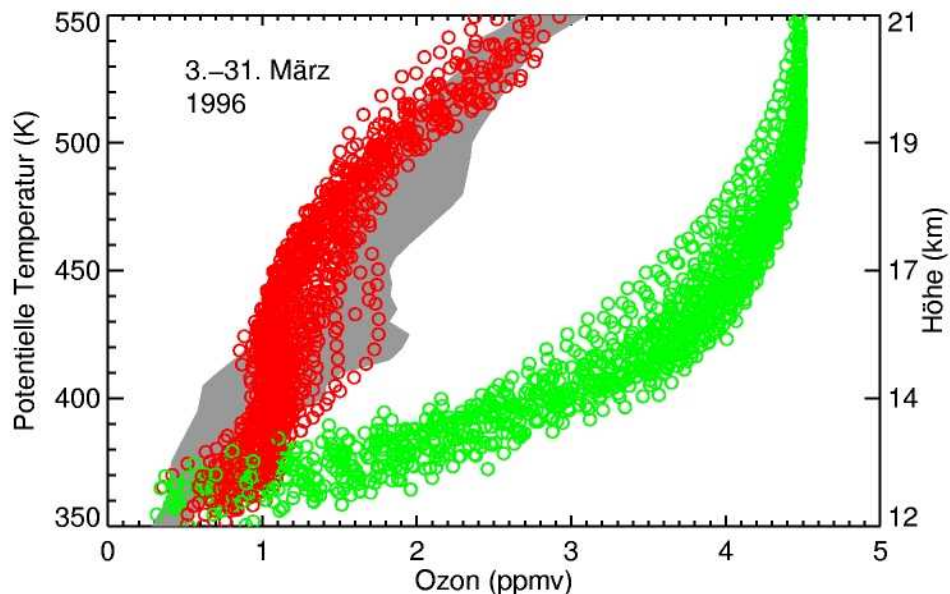


Abbildung 2.5: Im März 1996 vom Satelliteninstrument HALOE gemessenes mittleres Ozonprofil (linke Kreise). Der chemische Ozonabbau ist im Vergleich mit dem Ozonprofil, das aufgrund der Korrelationsfunktion zwischen $O_3 - CH_4$ ohne chemischen Ozonabbau zu erwarten wäre (rechte Kreise), deutlich zu erkennen. Zum Vergleich sind zusätzlich Profilmessungen in der Antarktis vom September 1985 (links, graue Fläche) eingetragen, das Jahr in dem das Ozonloch entdeckt wurde. Der chemische Ozonverlust über der Arktis im Winter 1995/1996 war demnach mit dem Ozonverlust in der Antarktis 1985 vergleichbar [Müller et al., 1997].

relationen“) mit Tracer-Ozon-Korrelationen unter gestörten Bedingungen, also nach dem Einsetzen des chemischen Ozonabbaus, verglichen werden und aus deren Differenz der Ozonverlust ermittelt werden (s. Abb. 2.5) [*Proffitt et al.*, 1990, 1993; *Müller et al.*, 1996, 1997]. Als Höhenkoordinate ist hier die potentielle Temperatur aufgetragen (Erläuterungen vgl. Anhang A). Eine andere Anwendungsmöglichkeit dieser Diagnose-technik ist die Quantifizierung einer möglichen Denitrifizierung im Polarwirbel durch Tracer-Tracer-Korrelationen zwischen N_2O und dem reaktiven Stickstoff (NO_y) [z. B. *Fahey et al.*, 1990; *Popp et al.*, 2001].

Kapitel 3

Experimentelle Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit werden in-situ Messungen von stratosphärischem Chlormonoxid präsentiert, die an Bord der ballongetragenen und mit diversen Instrumenten bestückten TRIPLE-Gondel durchgeführt wurden. Die grundlegenden Prinzipien der verwendeten Meßtechnik und das Jülicher ClO/BrO-Instrument werden im folgenden beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung des Jülicher ClO/BrO-Instruments und das dem Meßverfahren zugrunde liegende Kalibrationsverfahren sind in *Woyke* [1998] und in *Vogel* [1998] dokumentiert. Ferner wird die Instrumentierung der TRIPEL-Gondel vorgestellt, da die Beobachtungen aller Instrumente der TRIPLE-Gondel in die weiteren hier präsentierten Studien einfließen.

3.1 Prinzip der ClO-Messung

Die in-situ Messung von stratosphärischem Chlormonoxid erfolgt durch chemische Konversion und Resonanzfluoreszenz, bezeichnet als CCRF-Technik (*chemical-conversion resonance-fluorescence technique*). Die CCRF-Technik wurde Ende der siebziger Jahre erstmals zur Messung von stratosphärischem ClO eingesetzt [*Anderson et al.*, 1977; *Anderson*, 1978; *Anderson et al.*, 1980] und konnte Ende der achtziger Jahre erfolgreich auf die Messung von stratosphärischem BrO übertragen werden [vgl. z. B. *Brune et al.*, 1989b; *Toohey et al.*, 1990]. Die CCRF-Technik ist das einzige Meßverfahren, das empfindlich genug ist, Halogenmonoxid-Mischungsverhältnisse von wenigen pptv nachzuweisen, und gleichzeitig über ein hohes räumliches Auflösungsvermögen verfügt.

Bei der CCRF-Technik werden die Halogenmonoxide (XO) durch Zugabe von Stickstoffmonoxid reduziert und die dabei entstehenden Halogenatome (X) durch Resonanzfluoreszenz nachgewiesen:



Die am Detektor gemessene Zählrate ist dann für einen konstanten Druck proportional zur Chloratom- bzw. Bromatomkonzentration und zur Intensität der eingestrahlt

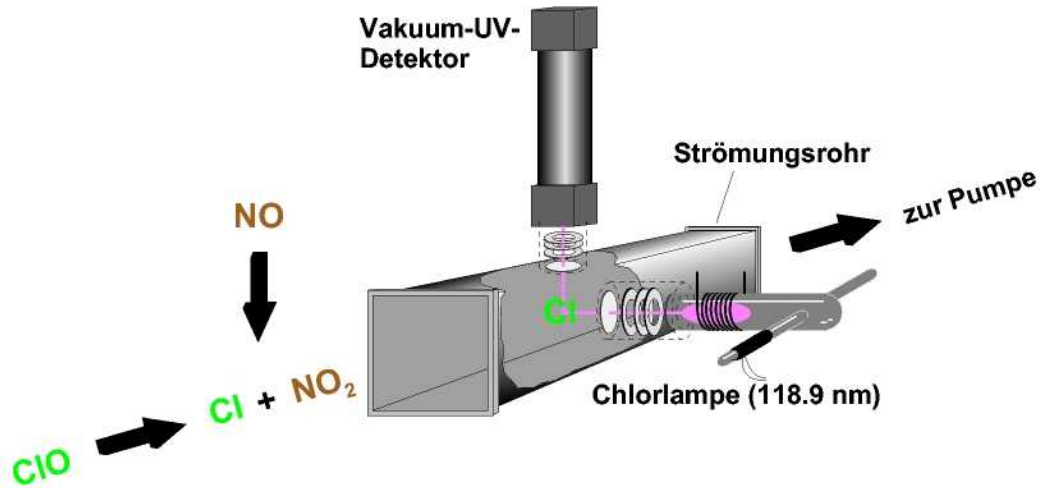
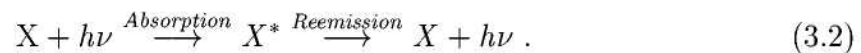


Abbildung 3.1: Prinzip der Messung von Chlormonoxid (ClO) durch chemische Konversion und Resonanzfluoreszenz-Technik (CCRF = chemical-conversion resonance-fluorescence).

Resonanzlinie.

Das Prinzip der CCRF-Technik ist in Abbildung 3.1 gezeigt: Stratosphärische Luft wird mit Hilfe einer Pumpe durch ein Strömungsrohr gesogen. Nach der NO -Zugabe werden die Halogenatome über Resonanzfluoreszenz bei einer Wellenlänge von 118.9 nm (Chlor) bzw. 131.7 nm (Brom) nachgewiesen. Hierzu werden die Photonen einer VUV-Strahlungsquelle senkrecht zum Strömungsrohr eingestrahlt und von den im Strömungsrohr befindlichen Halogenatomen absorbiert. Die anschließend isotrop reemittierten Photonen werden in einem Winkel von 90° zur Lichtquelle von einem VUV-Detektor (hier ein Photomultiplier) nachgewiesen:



Als Konkurrenzprozeß zur Resonanzfluoreszenz kann ein Teil der angeregten Halogenatome ihre Energie strahlungslos durch Stöße mit Luftmolekülen abgeben (Quenching):



Zusätzlich zum Resonanzfluoreszenzsignal S_{res} treten am Photomultiplier Beiträge aus Streueffekten auf. Es handelt sich dabei im wesentlichen um Rayleighstreuung S_{Rayleigh} , d. h. um Streuung an den in der Luft vorhandenen Stickstoff- und Sauerstoffmolekülen,

sowie um Kammerstreuung S_{Kammer} , die durch Reflektionen der Strahlung an den Wänden des Strömungsrohrs entsteht:

$$\begin{aligned} S_{\text{tot}} &= S_{\text{res}} + S_{\text{Rayleigh}} + S_{\text{Kammer}} \\ &= S_{\text{res}} + S_{\text{bgr}} . \end{aligned} \quad (3.4)$$

Beiträge zum Hintergrundsignal S_{bgr} , die durch die kosmische Strahlung oder die Dunkelzählrate des Photomultipliers verursacht werden, sind vernachlässigbar, da sie sehr klein im Vergleich zur durch Rayleigh- und Kammerstreuung verursachten Zählrate sind.

Ein Beispiel für die gemessene Zählrate während eines Meßfluges in mittleren Breiten ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Die Zugabe von NO erfolgt zyklisch, d.h. es gibt Phasen mit und ohne NO-Zugabe. Wird kein NO zugegeben, beobachtet man nur das Hintergrundsignal, während bei NO-Zugabe das Hintergrundsignal zuzüglich des Resonanzfluoreszenzsignals nachgewiesen wird. Die Differenz der Zählrate zwischen diesen beiden Zuständen ergibt somit das reine Resonanzfluoreszenzsignal, durch das sich die Konzentration der Chlor- bzw. Bromatome im Detektionsvolumen bestimmen läßt. Durch Kenntnis des Verhältnisses der Konzentration der entstandenen Cl bzw. Br-Atome zu der vor der NO-Zugabe vorhandenen Konzentration der Halogenmonoxide ClO bzw. BrO (Konversionseffizienz) kann man die stratosphärische Konzentration an ClO bzw. BrO berechnen. Die Konversionseffizienz ist unter anderem abhängig von Druck, Temperatur, Ozonkonzentration und der Menge an zugegebenem NO und wird für jede Flugphase mittels eines chemischen Modells mit empfohlenen Reaktionsraten [DeMore et al., 1997] berechnet. Zusätzlich wird die NO-Zugabe innerhalb eines Zykluses variiert, um so den Punkt optimaler Konversion zu erreichen [z.B. Woyke, 1998].

3.2 Das Jülicher ClO/BrO-Instrument

Das Jülicher in-situ ClO/BrO-Instrument wurde im Rahmen einer Kollaboration des Instituts für Stratosphärische Chemie des Forschungszentrum Jülich mit der *University of California at Irvine*, USA entwickelt [Woyke, 1998] und konnte bereits mehrmals erfolgreich in mittleren und hohen Breiten eingesetzt werden.

Der schematische Aufbau des ClO/BrO-Instruments ist in Abbildung 3.3 gezeigt: Entlang des im Instrument senkrecht ausgerichteten Strömungsrohrs (quadratischer Querschnitt von $5 \times 5 \text{ cm}^2$) sind drei Detektionsmodule angeordnet. Die stratosphärische Luft wird mit Hilfe einer Vakuum-Pumpe durch das Strömungsrohr gesogen, wobei typische Strömungsgeschwindigkeiten von $10 - 15 \text{ m s}^{-1}$ erreicht werden. Ein aerodynamisch geformtes Einlaßsystem gewährleistet eine möglichst laminare Anströmung der Luft, so daß Wandkontakte der Halogenradikale innerhalb des Strömungsrohres minimiert werden. Größere Wandkontakte der Radikale auf ihrem Weg bis zu den

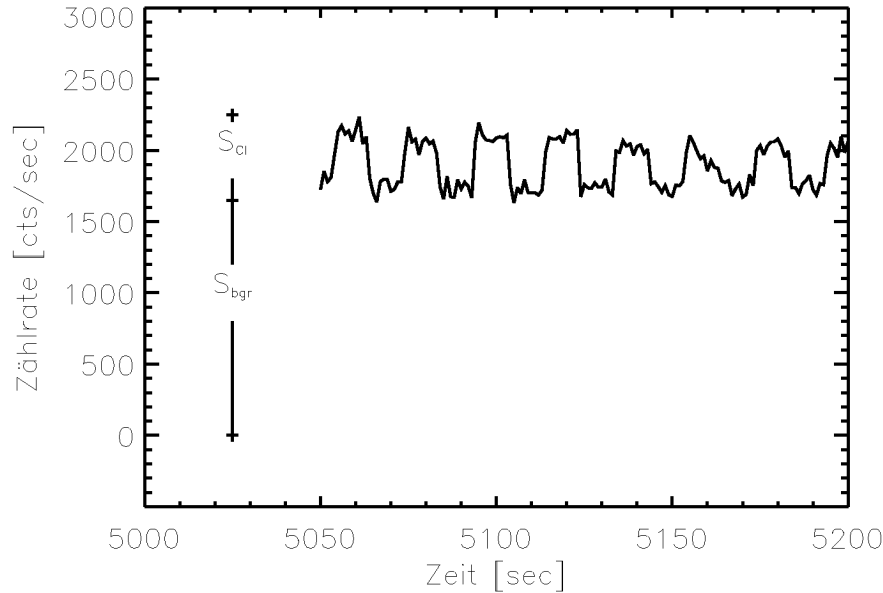


Abbildung 3.2: Zeitlicher Verlauf der Zählrate am Detektor während der periodischen Zugabe von NO (d. h. Phasen mit und ohne Zugabe von NO). Die Daten wurden bei einem stratosphärischen Meßflug am 24. März 1998 in mittleren Breiten (Leon, Spanien) gewonnen.

einzelnen Detektionsmodulen sind zu vermeiden, da sonst eine niedrigere ClO bzw. BrO-Konzentration, als in der stratosphärischen Umgebungsluft nachgewiesen würde. Ferner sind im Strömungsrohr Thermistoren angebracht, mit denen eine durch Wandkontakte hervorgerufene Erwärmung der Luft beobachtet werden kann und ein Anemometer zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit. Die Reihenfolge der Detektionsmodule am Strömungsrohr ist variabel. In den hier präsentierten Flügen wurde die Anordnung ClO, BrO und ClO gewählt. Ein Vergleich der ClO-Messung am ersten und letzten Detektionsmodul ermöglicht eine zusätzliche Kontrolle der Konversionseffizienz und von möglichen Wandverlusten .

Ein einzelnes Detektionsmodul besteht aus einem Lampengehäuse für die VUV-Strahlungsquelle und dem senkrecht zur Achse des einfallenden Lichtstrahls angebrachten Detektor (Photomultiplier). Als VUV-Strahlungsquellen dienen Niederdruckgasentladungslampen, die mit einer Hochfrequenzanregung bei 180 MHz betrieben werden. Die Niederdruckgasentladungslampen sind mit 5 hPa Helium gefüllt und in Spuren mit Chlor- bzw. Bromgas versetzt [z. B. Vogel, 1998]. Vor der Gasentladungslampe und dem Detektor sind Sauerstofffilter angebracht. Die Absorptionseigenschaften von

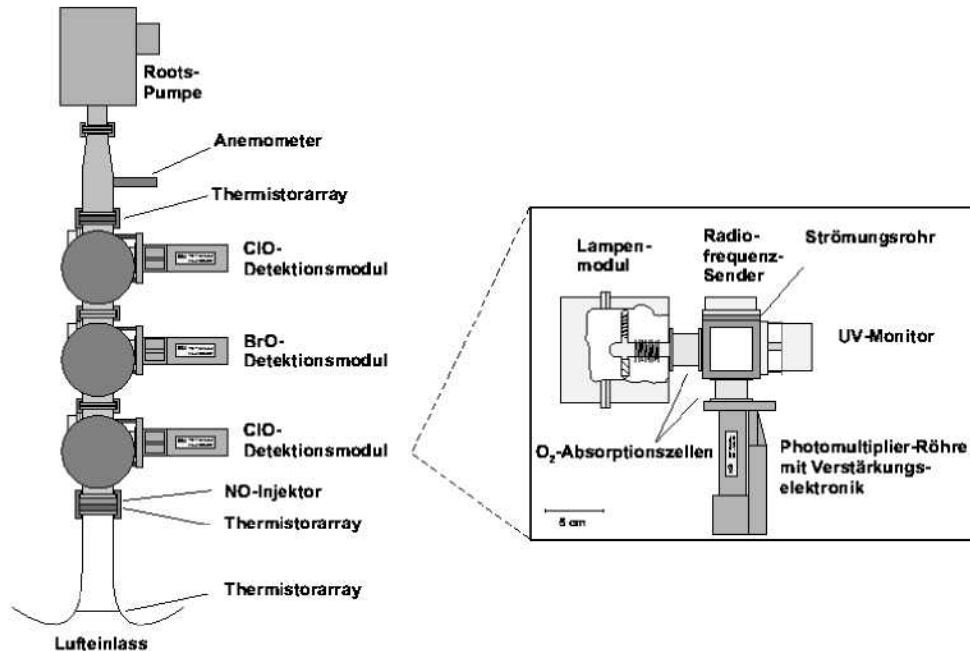


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des ballongetragenen Jülicher in-situ CLO/BrO-Instruments. Zusätzlich ist die Anordnung der Elemente eines Detektormoduls im Horizontalschnitt gezeigt.

Sauerstoff ermöglichen, daß die nicht zur Resonanzfluoreszenz beitragenden von der Gasentladungslampe emittierten Photonen absorbiert werden. Ausschließlich spektrale Verunreinigungen der Lyman- α -Linie des atomaren Wasserstoffes bei 121.6 nm können nicht vollständig von Sauerstoff absorbiert werden und werden daher bei der Kalibration quantifiziert. Ein bis in den VUV-Spektralbereich ($\lambda < 200$ nm) empfindlicher UV-Monitor ist gegenüber der VUV-Strahlungsquelle positioniert zur Überwachung des UV-Strahlungsflusses während eines Meßfluges.

Die einzelnen Komponenten des CLO/BrO-Instruments, wie das Strömungsrohr mit den einzelnen Detektionsmodulen, die Roots-Pumpe, die Gasversorgung für die NO-Injektion und die Sauerstofffilter, die Regeleinheit für die NO-Zugabe, das Steuerungs- und Datenerfassungssystem sowie die notwendigen elektronischen Komponenten und die für die Energieversorgung erforderlichen Batterien, sind in einem Aluminiumrack untergebracht. Während eines stratosphärischen Meßfluges wird die Messung automatisch per Computer gesteuert. Die Daten werden direkt auf der Festplatte des Datenerfassungssystems gespeichert und zusätzlich via Telemetrie zum Boden gesendet.

Kalibrationen werden vor und nach jedem Ballonflug im Labor durchgeführt und basieren auf Absorptionsmessungen auf dem Chlor-Dublett bei 118.9 nm [*Schwab und Anderson*, 1982; *Brune et al.*, 1989a; *Toohey et al.*, 1993]. Detaillierte Beschreibungen zur Kalibration des Jülicher ClO/BrO-Instruments findet man bezüglich der Chlorkalibration in *Woyke* [1998] und bezüglich der Bromkalibration in *Vogel* [1998]. Der 1σ -Gesamtfehler der Chlormessung liegt bei ca. 20 %, wobei der Fehler des Absorptionskoeffizienten des 118.9 nm Dubletts mit 10 % den größten Einzelbeitrag liefert.

3.3 Instrumentierung der TRIPLE-Gondel

Das Jülicher ClO/BrO-Instrument wird in der Regel auf der ballongetragenen TRIPLE-Gondel eingesetzt. Die Instrumentierung der TRIPLE-Gondel besteht neben dem ClO/BrO-Instrument, aus dem kryogenen Luftprobensammler (BONBON) der Universität Frankfurt und dem Jülicher Stratosphären-Hygrometer FISH (*Fast In-situ Stratospheric Hygrometer*). Zusätzlich zu diesen drei Instrumenten gehören Temperaturfühler, eine Ozonsonde und diverse Photometer ebenfalls zur Standardinstrumentierung. Bei Ballonflügen im arktischen Polarwirbel wird normalerweise zusätzlich ein Partikelmeßgerät eingesetzt.

Durch Messungen des kryogenen Luftprobensammler (BONBON) der Universität Frankfurt [*Schmidt et al.*, 1987] kann man die Vertikalverteilung langlebiger Spurengase wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe, Methan (CH_4) und Lachgas (N_2O) bestimmen. Während eines stratosphärischen Meßfluges werden Luftproben in verschiedenen Probenbehältern in flüssigem Neon ausgefroren und später im Labor gaschromatographisch analysiert. Aus den in der Stratosphäre gemessenen Mengen an organischem Chlor CCl_y , kann man auf die Menge an insgesamt anorganischem Chlor Cl_y schließen. Hierzu wird einerseits die in die Stratosphäre eingetragene Chlormenge, die sich aus Zeitreihen von FCKW Messungen in der Troposphäre ergeben, und andererseits das Alter der Luft, das mit Hilfe eines inerten Spurenstoffes (hier CO_2) bestimmt wird, benötigt [*Schmidt et al.*, 1994].

Messungen des Jülicher Stratosphären-Hygrometers FISH basieren auf der Lyman- α -Photofragmentfluoreszenz-Technik, d. h. Wasserdampf wird durch VUV-Strahlung unter Bildung von elektronisch angeregten OH-Molekülen photolysiert [*Zöger et al.*, 1999]. Aus der reemitierten Fluoreszenzstrahlung der OH-Moleküle kann man das Mischungsverhältnis von H_2O bestimmen. FISH mißt den gesamten Wassergehalt, d. h. Gasphase und kondensierte Phase, da im geheizten Einlaßsystem die Partikel verdampft werden. Es ist so möglich eine eventuelle Dehydrierung, also Sedimentation von großen Eispartikeln, in der Stratosphäre nachzuweisen.

Die Photometer [*Schiller et al.*, 1994] zur Messung des aktinischen Flusses, also des Anteils des Sonnenlichts, der photochemische Reaktionen verursachen kann, bestehen aus vier Filterradiometern: Jeweils zwei zur Beobachtung der O_3 -Bande bei 290 – 310 nm und zwei zur Beobachtung der NO_2 -Bande bei 280 – 400 nm in einer räum-

lichen Anordnung, die den Raumwinkel von 4π vollständig abgedeckt.

Die ECC-Ozonsondenmessung erfolgt über ein von *Komhyr* [1969] entwickeltes in-situ elektrochemisches Verfahren (*standard electrochemical-concentration-cell sondes*) unter Benutzung von Iod-Iodid-Redox-Elektroden: In einer elektrochemischen Zelle wird aus einer Kaliumiodidlösung bei Anwesenheit von Ozon Iod freigesetzt, wodurch der Stromfluß in der elektrochemischen Zelle geändert wird. Durch die Änderung des Stromflusses pro Zeiteinheit kann dann das Mischungsverhältnis von Ozon bestimmt werden.

Partikelinstrumente wurden in den beiden Flügen im arktischen Polarwirbel am 27. Januar und am 1. März 2000 eingesetzt. Im Januar war der LMD-Partikelzähler (*diode laser optical particle counter*) von *Ovarlez und Ovarlez* [1996, CNRS, Frankreich] an Bord der TRIPLE-Gondel und im März wurde die Rückstreusonde LABS von *Adriani* [1998, CNR, Italien] eingesetzt.

Diese Instrumentierung der TRIPLE-Gondel erlaubt eine gleichzeitige Messung der ozonzerstörenden Halogenradikale ClO und BrO, der Menge an verfügbarem anorganischen Chlor Cl_y und Ozon selbst. Es sind so Untersuchungen zur Ozonzerstörung und zur Partitionierung innerhalb der Chlorfamilie möglich. Zusätzlich erlangt man wichtige Informationen zur dynamische Geschichte der beprobten Luftmassen durch die Messung von Spurengasen (CH₄ und N₂O). Die Beobachtungen von PSC-Partikeln und H₂O geben Aufschluß über das lokale PSC-Vorkommen und über eine eventuelle Dehydrierung der beobachteten Luftmasse.

Kapitel 4

Modellbeschreibung

Zur Interpretation der in-situ ClO-Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit Modellsimulationen durchgeführt. Ziel dieser Modellsimulationen war es zu überprüfen, ob Modellergebnisse in Einklang mit den Beobachtungen stehen. Es kann somit untersucht werden, ob das durch die Modelle repräsentierte derzeitige Verständnis der stratosphärischen Chemie die Beobachtungen erklären kann. Für die Modellsimulationen wurde das **Chemische Lagrangesche Modell der Stratosphäre (CLaMS)** benutzt, das in den letzten Jahren am Institut für Stratosphärische Chemie des Forschungszentrums Jülich entwickelt wurde [McKenna et al., 2001b,a]. CLaMS ist ein Lagrangesches Chemie- und Transportmodell der Stratosphäre und wird hier als photochemisches Boxmodell eingesetzt. Abbildung 4.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Modellkomponenten von CLaMS und ihre Wechselwirkungen.

Als Lagrangesches Boxmodell beschreibt CLaMS die zeitliche Entwicklung der chemischen Zusammensetzung einer abgeschlossenen homogenen Luftmasse entlang einer vorgegebenen Trajektorie. Die Berechnung der Trajektorien erfolgt in einem isentropen Trajektorienmodell, d.h., die Bewegung der Luftmassen findet auf Flächen gleicher potentieller Temperatur statt. Die Annahme der Isentropie ist nur für kurze Zeitskalen gültig (ca. 5–10 Tage), so daß für längere Zeiträume Bewegungen senkrecht zu isentropen Flächen durch die Einbeziehung diabatischer Korrekturen angenähert wird [Morcrette, 1991; Zhong und Haigh, 1995]. Mischungsprozesse bleiben hier unberücksichtigt. Das Trajektorienmodell nutzt die für den jeweiligen Zeitraum relevanten meteorologischen Daten wie Druck, Temperatur und Windfeld - im allgemeinen extern bereitgestellt vom *United Kingdom Metereological Office (UKMO)* oder vom *European Centre for Medium Range Weather Forecasts (ECMWF)*.

Das Chemiemodul beschreibt nach derzeitigem Kenntnisstand die chemischen Prozesse in der Stratosphäre vollständig, d.h., alle bekannten chemischen Reaktionen einschließlich der heterogenen Reaktionen unter Beteiligung von PSC-Partikeln sind berücksichtigt. Das Chemiemodul umfaßt 40 chemische Spezies, einschließlich 4 nicht-reaktiver Spezies (O_2 , N_2 , CO_2 und H_2), und 112 chemische Reaktionen unter anderem 24 Photolyse- und 11 heterogene Reaktionen. Die komplette Aufstellung aller

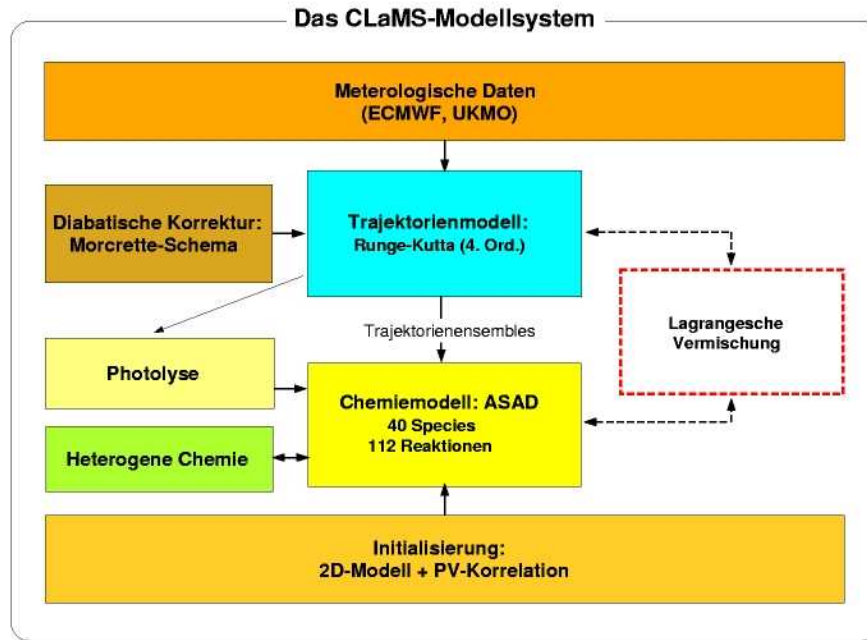


Abbildung 4.1: Überblick über die Komponenten des CLaMS-Modellsystems.

Gasphasen- und Photolysereaktionen sowie aller heterogenen Reaktionen sind den Tabellen 4.1 und 4.2 zu entnehmen. Die zeitliche Entwicklung der Spurengaskonzentrationen wird, ausgehend von vorgegebenen Initialisierungswerten, durch ein gekoppeltes System gewöhnlicher Differentialgleichungen beschrieben. Die Initialisierungswerte der einzelnen chemischen Spezies werden im wesentlichen durch geeignete Messungen oder durch Tracer-Tracer-Korrelationen bestimmt. Zur Lösung dieses Systems von Differentialgleichungen wird in CLaMS das Programmpaket ASAD eingesetzt, das an der Universität Cambridge entwickelt wurde [Carver *et al.*, 1997; Carver und Scott, 2000]. Zur Integration stehen drei Lösungsverfahren zur Verfügung: Der IMPACT Solver, der auf dem Familienkonzept basiert und standardmäßig zur Integration der chemischen Gleichungen verwendet wird. Es werden hier eine Anzahl chemischer Spezies zu einer Familie zusammengefaßt und innerhalb einer Familie wird chemisches Gleichgewicht angenommen. Die chemischen Familien sind definiert als O_x ($= O_3 + O(^1D) + O(^3P)$), NO_x ($= NO + NO_2 + NO_3$), ClO_x ($= Cl + ClO + 2 Cl_2O_2$) und BrO_x ($= Br + BrO$). Zusätzlich existieren die numerisch aufwendigeren Verfahren SVODE und NAG, die das auftretende steife Differentialgleichungssystem exakt lösen. Die verwendeten Reaktionsgeschwindigkeiten und Absorptionsquerschnitte sind aus aktuellen Empfehlungen [DeMore *et al.*, 1997; Sander *et al.*, 2000] entnommen. Die Photolysefrequenzen werden durch ein Schema berechnet, das die Strahlungstransportgleichung in sphärischer Geometrie unter Berücksichtigung von diffuser Strahlung, die vorallem in geringen Höhen

von Bedeutung ist, löst [Lary und Pyle, 1991; Becker et al., 2000].

Die heterogenen Reaktionsraten und die Mikrophysik der PSC-Partikel werden nach Carslaw et al. [1995] beschrieben. Neben den flüssigen SSA-Partikeln der Junge-Schicht sind verschiedene PSC-Partikel berücksichtigt: ternäre $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungstropfen (STS-Partikel), kristalline Schwefelsäuretetrahydrat-Partikel (SAT), kristalline Salpetersäuretrihydrat-Partikel (NAT), und Eispartikel. Die verschiedenen PSC-Partikel können alleine oder in einer Mischung von verschiedenen Partikeltypen koexistieren. In diesen Studien wurden verschiedene Kombinationen von PSC-Partikeln benutzt, die im folgenden beschrieben werden, und als (a) „Standardfall“, (b) „nur STS-Partikel“ und (c) „hauptsächlich NAT-Partikel“ bezeichnet werden. Diese Fälle werden im mikrophysikalischen Schema von CLaMS durch die Variation der Übersättigung von HNO_3 über NAT realisiert:

- (a) Im „Standardfall“ wird eine Mischung aus SAT, NAT, STS und Eispartikel mit einer HNO_3 -Übersättigung über NAT von 10 für die NAT Bildung auf flüssigen Partikeln angenommen. Dies entspricht einer Unterkühlung von etwa 3 K unterhalb der NAT Bildungstemperatur T_{NAT} .
- (b) Im Fall „nur STS Partikel“ wird die Bildung von NAT-Partikeln unterdrückt, so daß durch die Aufnahme von HNO_3 in die flüssigen SSA-Partikel nur STS-Partikel existieren.
- (c) Die Annahme eines Sättigungskriteriums von 1 für die Bildung von NAT-Partikeln führt vorwiegend zur Bildung von NAT-Partikeln innerhalb der betrachteten Luftmassen.

Die Reaktionswahrscheinlichkeiten γ der heterogenen Oberflächen- und Volumenreaktionen an PSC-Partikeln entsprechen den Empfehlungen von DeMore et al. [1997] und von Sander et al. [2000]. Für die beiden heterogenen Oberflächenreaktionen H1 und H2 (vgl. Tab. 4.2) an NAT und SAT-Partikeln existieren unterschiedliche Labormessungen der Reaktionswahrscheinlichkeiten γ nach Abbatt und Molina [1992] sowie von Zhang et al. [1994] bzw. von Hanson und Ravishankara [1993]. Um diese Unsicherheiten in den Reaktionswahrscheinlichkeiten zu berücksichtigen, sind im mikrophysikalischen Schema von CLaMS zwei verschiedene Parametrisierungen nach Carslaw et al. [1997] und Carslaw und Peter [1997] implementiert, so daß die Sensitivität der entsprechenden Simulationen auf die unterschiedlichen Reaktionswahrscheinlichkeiten geprüft werden kann.

Aufgrund der Bedeutung von Denitrifizierung und Dehydrierung innerhalb des arktischen Polarwirbels für den Winter 1999/2000 wurde eine Parametrisierung für die Sedimentation von NAT und Eispartikeln in das CLaMS-Modell eingeführt [Groß et al., 2001], um den Anteil an HNO_3 und H_2O zu bestimmen, der aus der betrachteten Luftmasse entfernt wird. Durch Vorgabe einer festgelegten Größenverteilung und

Partikelkonzentration und unter der Annahme von sphärischen Partikeln, wird die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel berechnet [vgl. z.B., *Seinfeld und Pandis*, 1998]. Es wird dann mit Hilfe der Sedimentationsgeschwindigkeit der Massenfluß aus der betrachteten Luftmasse bestimmt. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modellstudien zum arktischen Winter 1999/2000 wurde eine Parameterisierung nach *Grooß et al.* [2001] benutzt, die auf einer Anpassung von CLaMS-Simulationen auf NO_y Messungen basiert, die an Bord des amerikanischen Höhenforschungsflugzeugs ER-2 auf einer Flughöhe von ca. 20 km im arktischen Winter 1999/2000 gewonnen wurden. Diese Parametrisierung wird durch die sogenannte „charakteristische Höhe“ charakterisiert und beschreibt die hypothetische Höhe des betrachteten Luftpaketes. Die Anpassung von *Grooß et al.* [2001] ergab eine charakteristische Höhe von 250 m.

Tabelle 4.1

	Reaktion	Geschwindigkeitskonst.
B1	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	2.69(-16)
B2	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2$	4.54(-11)
B3	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	2.20(-10)
B4	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}^*$	1.00(-10)
B5	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{N}_2$	3.12(-11)
B6	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3^*$	1.50(-10)
B7	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	1.84(-14)
B8	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1.68(-10)
B9	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.30(-12)
B10	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	6.67(-16)
B11	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	4.62(-12)
B12	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	1.38(-11)
B13	$\text{OH} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	2.20(-11)
B14	$\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	8.30(-13)
B15	$\text{OH} + \text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	8.69(-12)
B16	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	1.22(-11)
B17	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{O}_2$	3.50(-12)
B18	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1.66(-15)
B19	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	3.51(-11)
B20	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	5.74(-19)
B21	$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^*$	1.54(-13)
B22	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3^*$	3.43(-16)
B23	$\text{OH} + \text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}^*$	1.00(-11)
B24	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCHO} + \text{H}^*$	3.34(-13)
B25	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OO} + \text{H}_2\text{O}$	7.34(-12)
B26	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	2.99(-12)
B27	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	2.07(-11)
B28	$\text{CH}_3\text{OO} + \text{CH}_3\text{OO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCHO} + \text{O}_2$	6.46(-13)
B29	$\text{CH}_3\text{OO} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HCHO} + \text{H}^*$	1.22(-11)
B30	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{HCHO} + \text{OH}$	5.90(-11)
B31	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	4.26(-11)
B32	$\text{OH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}$	1.56(-14)
B33	$\text{OH} + \text{ClO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Cl}$	2.85(-11)

Tabelle 4.1 (Fortsetzung)

	Reaktion	Geschwindigkeitskonst.
B34	$\text{OH} + \text{ClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	1.58(-12)
B35	$\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$	4.52(-13)
B36	$\text{OH} + \text{HOCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}$	2.46(-13)
B37	$\text{HO}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	4.21(-11)
B38	$\text{HO}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{OH} + \text{ClO}$	4.32(-12)
B39	$\text{HO}_2 + \text{ClO} \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$	1.59(-11)
B40	$\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	8.46(-12)
B41	$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^*$	3.75(-16)
B42	$\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3^*$	1.07(-14)
B43	$\text{Cl} + \text{HCHO} \rightarrow \text{HCl} + \text{HCO}^*$	6.97(-11)
B44	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{HCHO} + \text{H}^*$	5.40(-11)
B45	$\text{Cl} + \text{OClO} \rightarrow \text{ClO} + \text{ClO}$	7.57(-11)
B46	$\text{Cl} + \text{HOCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{OH}$	1.19(-12)
B47	$\text{Cl} + \text{HOCl} \rightarrow \text{ClO} + \text{HCl}$	1.17(-13)
B48	$\text{Cl} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NO}_3$	1.28(-11)
B49	$\text{ClO} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}$	2.73(-11)
B50	$\text{ClO} + \text{CH}_3\text{OO} \rightarrow \text{Cl} + \text{HCHO} + \text{HO}_2$	1.29(-12)
B51	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{O}_2$	6.00(-11)
B52	$\text{OH} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}$	1.00(-11)
B53	$\text{HO}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	7.47(-13)
B54	$\text{HO}_2 + \text{BrO} \rightarrow \text{HOBr} + \text{O}_2$	5.06(-11)
B55	$\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	3.11(-13)
B56	$\text{Br} + \text{HCHO} \rightarrow \text{HBr} + \text{HCO}^*$	3.11(-13)
B57	$\text{BrO} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Br}$	3.23(-11)
B58	$\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Br} + \text{OClO}$	1.49(-11)
B59	$\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Br} + \text{Cl} + \text{O}_2$	8.44(-12)
B60	$\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{BrCl} + \text{O}_2$	1.75(-12)
B61	$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{Br} + \text{O}_2$	2.93(-12)
B62	$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2$	2.06(-12)
B63	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{HOBr} \rightarrow \text{OH} + \text{BrO}$	1.40(-11)
B64	$\text{OH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HOBr} + \text{Br}$	4.20(-11)
T1	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3$	2.88(-15)

Tabelle 4.1 (Fortsetzung)

	Reaktion	Geschwindigkeitskonst.
T2	$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3$	7.15(-12)
T3	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2$	7.74(-13)
T4	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	7.89(-10)
T5	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	1.35(-12)
T6	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	6.10(-10)
T7	$\text{CH}_3\text{OO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$	4.25(-12)
T8	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{OO} + \text{NO}_2$	1.56(-8)
T9	$\text{ClO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClONO}_2$	1.05(-12)
T10	$\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2$	1.17(-13)
T11	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{ClO}$	9.51(-6)
T12	$\text{BrO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{BrONO}_2$	2.20(-12)
J1	$\text{BrONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{BrO} + \text{NO}_2$	1.90(-3)
J2	$\text{BrCl} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Cl}$	1.54(-2)
J3	$\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$	3.54(-3)
J4	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{ClOO}^*$	2.05(-3)
J5	$\text{ClNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$	5.41(-4)
J6	$\text{ClONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_3$	5.34(-5)
J7	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}$	7.79(-6)
J8	$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{HCO}^* + \text{H}^*$	4.32(-5)
J9	$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	7.23(-5)
J10	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	9.57(-6)
J11	$\text{HOBr} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{Br}$	3.28(-3)
J12	$\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$	4.16(-4)
J13	$\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	4.99(-7)
J14	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{OO} + \text{NO}_2$	9.57(-6)
J15	$\text{CH}_3\text{OOH} + h\nu \rightarrow \text{HCHO} + \text{OH} + \text{H}^*$	7.91(-6)
J16	$\text{N}_2\text{O}_5 + h\nu \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$	2.59(-5)
J17	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$	1.32(-2)
J18	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	2.97(-2)
J19	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}(^3\text{P})$	2.10(-1)
J20	$\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$	7.45(-14)
J21	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^3\text{P})$	5.39(-4)

Tabelle 4.1 (Fortsetzung)

	Reaktion	Geschwindigkeitskonst.
J22	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$	2.46(-5)
J23	$\text{OCIO} + h\nu \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{ClO}$	1.25(-1)
J24	$\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Br}$	4.60(-2)

Tabelle 4.1: Alle in CLaMS implementiert Gasphasen- und Photolysereaktionen: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten [cm^3s^{-1}] und die thermischen Zerfallsraten (T_4 , T_6 , T_8 , T_{11}) [s^{-1}] sind für eine Temperatur von 200 K und einen Druck von 50 hPa angegeben. Photolysefrequenzen [s^{-1}] sind für 60° Sonnenzenitwinkel, das Ozonprofil der US-Standardatmosphäre und eine Albedo von 0.4 berechnet. M bezeichnet ein zusätzliches Luftmolekül (O_2 oder N_2), auf das die bei der Reaktion freiwerdende Energie übertragen wird. Die mit (*) gekennzeichneten Spezies HCO, H, ClOO und CH_3 sind nicht explizit im Modell realisiert, sondern werden sofort zu $\text{CO} + \text{HO}_2$, HO_2 , $\text{Cl} + \text{O}_2$ und CH_3O_2 überführt.

	Reaktion	Partikel Typ
H1	$\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{HNO}_3$	NAT, Eis, STS, SAT
H2	$\text{ClONO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$	NAT, Eis, STS, SAT
H3	$\text{HOCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	NAT, Eis, STS
H4	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_3$	NAT, Eis, STS, SAT
H5	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HCl} \rightarrow \text{ClNO}_2 + \text{HNO}_3$	NAT, Eis
H6	$\text{ClONO}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{BrCl} + \text{HNO}_3$	NAT, Eis
H7	$\text{BrONO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{BrCl} + \text{HNO}_3$	NAT, Eis
H8	$\text{HOCl} + \text{HBr} \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}_2\text{O}$	NAT, Eis, STS
H9	$\text{HOBr} + \text{HCl} \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}_2\text{O}$	NAT, Eis, STS
H10	$\text{HOBr} + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	NAT, Eis, STS
H11	$\text{BrONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOBr} + \text{HNO}_3$	NAT, Eis, STS

Tabelle 4.2: Alle in CLaMS implementierten heterogene Reaktionen sowie die an den Reaktionen beteiligten Partikeltypen.

Kapitel 5

Der arktische Winter 1999/2000

Im arktischen Winter 1999/2000 fand das dritte europäische stratosphärische Ozonexperiment THESEO 2000 (**T**hird **E**uropean **S**tratospheric **E**xperiment on **O**zone) in Kooperation mit der amerikanischen Kampagne SOLVE (**S**AGE **I**II **O**zone **L**oss and **V**alidation **E**xperiment) zur detaillierten Untersuchung des arktischen Ozonverlusts statt [Newman und Harris, 2001]. Zielsetzung der SOLVE/THESEO 2000 Meßkampagne war es, die chemischen und dynamischen Faktoren, die den arktischen Ozonverlust bestimmen, besser quantitativ zu beschreiben und die Prognosefähigkeit für den in der Zukunft zu erwartenden Ozonverlust zu überprüfen. Im Rahmen dieser Meßkampagne wurden Messungen von Ozon, zahlreichen weiteren atmosphärischen Spurengasen sowie der chemischen und optischen Eigenschaften von PSCs von Flugzeugen, Forschungsballonen, Satelliten und Bodenstationen aus durchgeführt. Im Rahmen der SOLVE/THESEO 2000 Meßkampagne konnte der bislang umfangreichste Datensatz gewonnen werden, zur Erforschung der Chemie und Physik der Stratosphäre im arktischen Winter.

Nach zwei relativ warmen arktischen Wintern 1997/98 und 1998/99 war der Winter 1999/2000 durch sehr niedrige Temperaturen von Ende November bzw. Anfang Dezember 1999 bis März 2000 charakterisiert. Eine lange Periode von Temperaturen unterhalb der Bildungstemperatur von PSC-Partikeln trat im Laufe des Winters auf (s. Abb. 5.1) [z.B. Sinnhuber *et al.*, 2000; Newman und Harris, 2001]. Diese niedrigen Temperaturen und eine stabile stratosphärische Zirkulation führten zum Auftreten von PSC-Partikeln in einem Gebiet, das sich über weite Teile des Polarwirbels erstreckte [z.B. Manney und Sabutis, 2000; Rex *et al.*, 2001]. Im Laufe dieses Winters kam es aufgrund von Sedimentation salpetersäurehaltiger PSC-Partikel zu einer starken Denitrifizierung in der unteren Stratosphäre [Popp *et al.*, 2001]. In deren Folge das Potential für die photochemische Zerstörung von Ozon erhöht wurde. Aufgrund von instrumentellen Neuerungen konnten erstmalig NAT-Partikel mit Durchmesser von 8-20 μm in Höhen zwischen 16-21 km nachgewiesen werden, die sehr viel größer als typische bisher beobachtete NAT-Partikel waren [Fahey *et al.*, 2001]. Dehydrierung aufgrund der Sedimentation von Eisteilchen wurde ebenfalls im Winter 1999/2000 beobachtet [Schiller

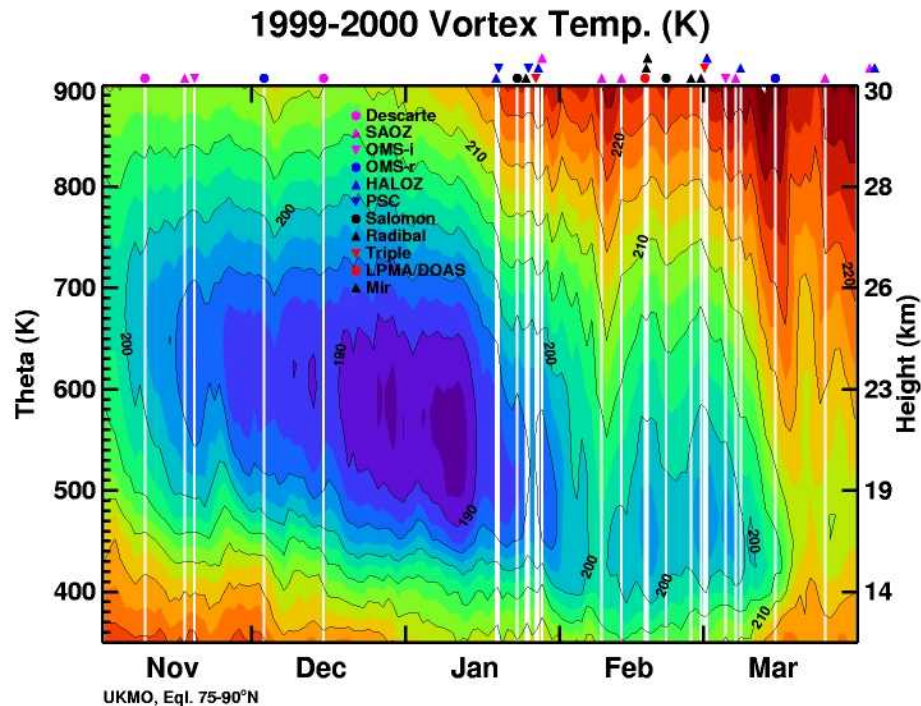


Abbildung 5.1: Mittlere Temperaturen im arktischen Polarwirbel 1999/2000 als Funktion der potentiellen Temperatur [aus Newman und Harris, 2001]. Die weißen Linien markieren das jeweilige Datum von Ballonflügen mit unterschiedlichen Nutzlasten gemäß Legende.

et al., 2001]. Aus Messungen der Gesamtozonsäule wurde bis Ende März 2000 ein akkumulierter Ozonverlust von ca. 30 % ermittelt. Dieser Wert macht jedoch wegen der vertikalen Ozonverteilung nicht den bisher größten beobachteten arktischen Ozonverlust aus. Am Ende des Winters hatten diese Prozesse zu einer Ozonzerstörung von ca. 70 % innerhalb einer ≈ 1 km dicken Schicht in der unteren Stratosphäre beigetragen [Rex *et al.*, 2001]. Dies ist der größte lokale Ozonverlust, der bislang in der Arktis nachgewiesen werden konnte.

Das Institut für Stratosphärische Chemie des Forschungszentrum Jülichs war unter anderem mit zwei Ballonflügen der TRIPLE-Gondel Ende Januar und Anfang März 2000 an den SOLVE/THESEO 2000 Aktivitäten beteiligt. Das Ziel der Flugplanung war es, zwei charakteristische Perioden der Chloraktivierung im arktischen Polarwirbel zu beobachten: Erstens maximale Chloraktivierung im Frühwinter aufgrund von PSC-Ereignissen, die durch kalte Temperaturen verursacht werden, und zweitens Chlordeaktivierung und maximal akkumulierter Ozonverlust im Spätwinter.

Um die in der Einleitung formulierten offenen Fragen bezüglich des chlorkataly-

sierten Ozonverlusts im arktischen Polarwirbel zu studieren, wurden verschiedene Modellsimulationen zu beiden Meßflügen durchgeführt:

- (1) Photochemische Kurzzeitstudien zur Untersuchung des Tagesganges von ClO.
- (2) Langzeitstudien zur Analyse der zeitlichen Entwicklung der Chloraktivierung, der Chlorpartitionierung und des Ozonverlusts im Laufe des Winters.

Die Beobachtungen der TRIPLE-Ballonflüge werden im folgenden Kapitel 5.1 und die Methodik der Modellstudien in Kapitel 5.2 vorgestellt. Danach werden in Kapitel 5.3 die Modellergebnisse diskutiert.

5.1 Experimentelle Ergebnisse

5.1.1 Die TRIPLE-Ballonflüge am 27. Januar und 1. März 2000

Im Rahmen der Meßkampagne THESEO 2000 wurde die TRIPLE-Gondel am 27. Januar 2000 und am 1. März 2000 von Esrange (67.5° N, 21.0° O) in der Nähe von Kiruna, Nordschweden, gestartet. Die Instrumentierung der TRIPLE-Gondel entsprach auf beiden Flügen der Standardkonfiguration (vgl. Kap. 3.3). An beiden Flügen war ein Aerosolinstrument Teil der TRIPLE-Instrumentierung: Am 27. Januar 2000 der optischer Partikelzähler LMD [*Ovarlez und Ovarlez*, 1996] und am 1. März 2000 die Rückstreusonde LABS [*Adriani*, 1998].

Meteorologische Situation

Zur Beurteilung der meteorologischen Situation an den beiden Flugtagen wurde eine PV-Analyse durchgeführt. Insbesondere ist zu überprüfen, ob sich die TRIPLE-Gondel während des gesamten Fluges innerhalb des Polarwirbels befand. Die PV-Verteilung auf der 450 K Isentropenfläche um 12.00 UT (*Universal Time*) ermittelt auf der Basis von UKMO-Daten (vgl. Kap. 4) ist für den 27. Januar bzw. für den 1. März 2000 in Abbildung 5.2 gezeigt. An beiden Flugtagen befand sich hiernach der arktische Polarwirbel über Kiruna. Eine detaillierte PV-Analyse auf verschiedenen Niveaus potentieller Temperatur Θ ergibt, daß sich die TRIPLE-Gondel während beider Flüge oberhalb von $\Theta = 350$ K im Polarwirbel befand.

In Abbildung 5.3 (unten) ist die an Bord der TRIPLE-Gondel gemessene Temperatur im Verlauf der beiden Ballonflüge gezeigt. Während beider Flüge war es sehr kalt: Am 27. Januar 2000 wurden minimale Temperaturen von ca. 190 K und am 1. März 2000 von ca. 192 K gemessen.

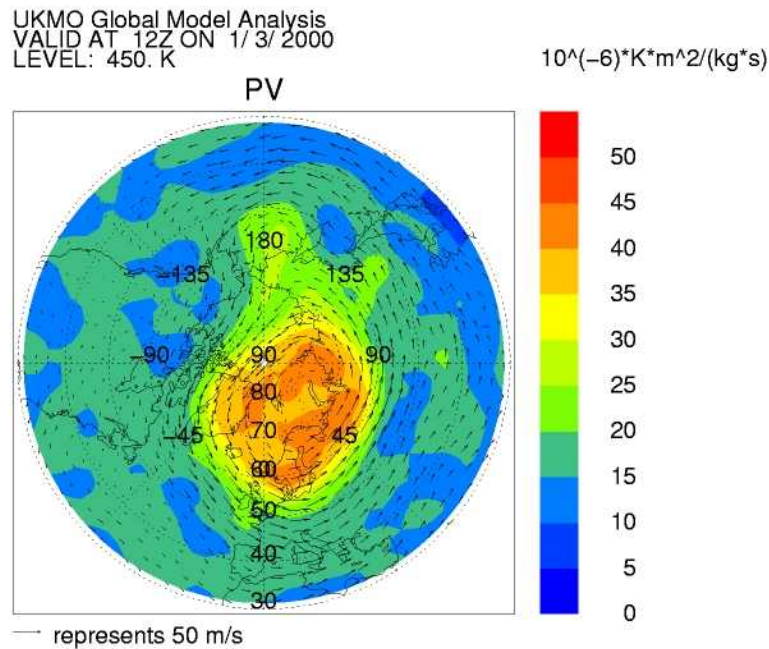
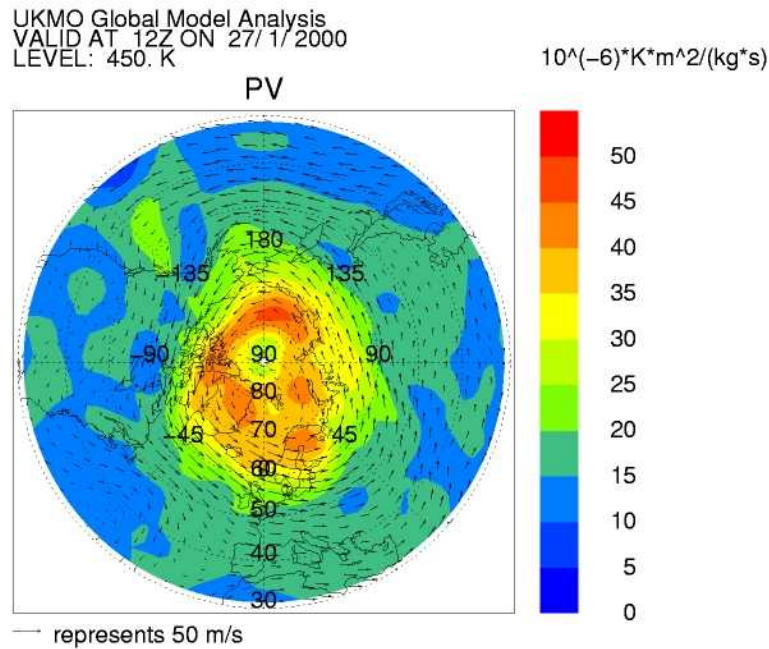


Abbildung 5.2: *Potentielle Vortizität ($1 \text{ PVU} = 10^{-6} \text{ K m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$) am 27. Januar (oben) und am 1. März 2000 (unten), 12.00 UT auf der 450 K Isentropenfläche nach der Analyse des UKMO. Der Polarwirbel befindet sich deutlich sichtbar an beiden Tagen über Nordskandinavien. Zusätzlich sind die Windgeschwindigkeiten in Form von Pfeilen dargestellt.*

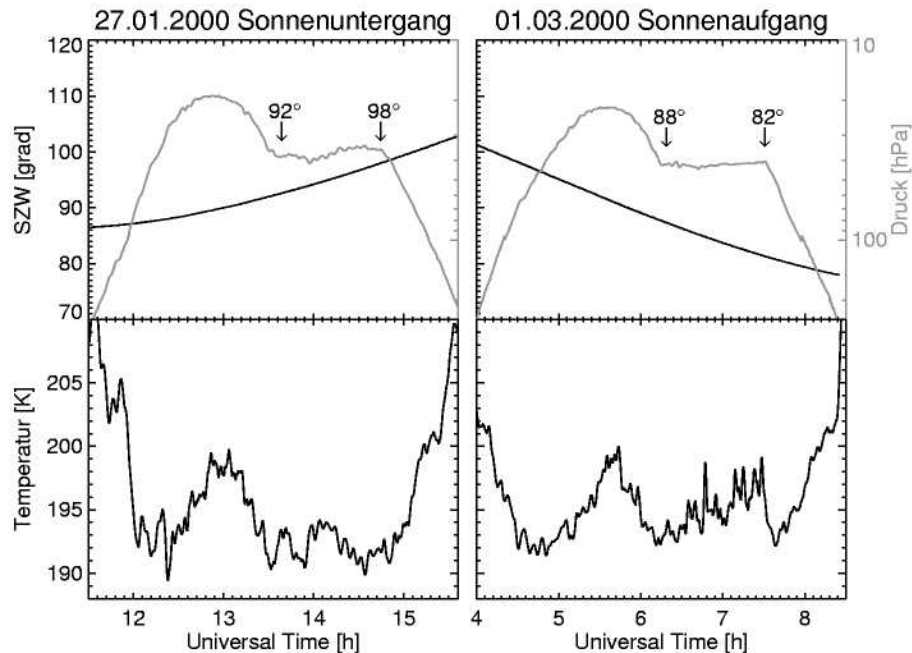


Abbildung 5.3: Meteorologische Parameter als Funktion der Zeit für die Flüge der TRIPLE-Gondel am 27. Januar 2000 (links) und am 1. März 2000 (rechts): Oben: Druck (—) und Sonnenzenitwinkel (—). Start und Endpunkte des Float-Niveaus sind mit Pfeilen gekennzeichnet und die entsprechenden SZWs sind eingetragen. Unten: Temperatur (—).

Flugprofil

Um die zeitliche Entwicklung der ClO-Mischungsverhältnisse während des Sonnenaufgangs und -untergangs zu studieren wurde ein neuartiges Flugprofil gewählt, das in Abbildung 5.3 (oben) gezeigt ist. Dieses neue Flugprofil ermöglicht die ClO-Photochemie in verschiedenen Höhen zu untersuchen:

- (1) ClO-Mischungsverhältnisse wurden bei Dämmerung bzw. Nacht und bei Tageslicht gemessen und
- (2) zusätzlich wurden ClO-Mischungsverhältnisse auch innerhalb einer gegebenen Luftmasse als Funktion des Sonnenzenitwinkels während des Sonnenuntergangs bzw. -aufgangs auf einem bestimmten Niveau potentieller Temperatur („Float-Niveau“) für längere Zeit kontinuierlich beobachtet.

Am 27. Januar 2000 wurde der Ballon um ca. 12.00 lokaler Zeit (11.00 UT) gestartet, erreichte eine maximale Höhe von ca. 25 km (≈ 20 hPa) und sank dann auf eine Höhe von ca. 22 km (≈ 37 hPa). Innerhalb der gleichen Luftmasse trieb der Ballon auf diesem Druckniveau (im folgenden als sogenanntes Float-Niveau bezeichnet) in den Sonnenuntergang bei einem Sonnenzenitwinkel (SZW) zwischen 92° und 98° . Der anschließende Abstieg fand in der Dämmerung bzw. in der Dunkelheit statt.

Am 1. März 2000 wurde entlang eines ähnlichen Flugprofils geflogen. Einziger Unterschied ist, daß der Ballon auf dem Float-Niveau in den Sonnenaufgang flog. Die TRIPLE-Gondel wurde während der Nacht um ca. 5.00 Uhr lokaler Zeit (4.00 UT) gestartet, erreichte eine maximale Höhe von 22 km (≈ 27 hPa) und sank auf ein Float-Niveau von ca. 21 km (≈ 42 hPa) bei einem SZW zwischen 82° – 88° . Der endgültige Abstieg des Ballons fand bei Tageslicht statt.

Die ClO-Messungen

Die beobachteten ClO-Mischungsverhältnisse sind für beide Flüge als Funktion der potentiellen Temperatur in Abbildung 5.4 gezeigt. Am 27. Januar 2000 wurde ein vertikales ClO-Profil bei Tageslicht gemessen mit einem maximalen ClO-Mischungsverhältnis von 1300 pptv auf der 540 K-Isentropenfläche. Auf dem Float-Niveau bei $\Theta = 490$ K sanken die ClO-Mischungsverhältnisse während des Sonnenuntergangs auf ca. 300 pptv. Im allgemein liegt der 1σ -Fehler der ClO-Messung bei 20 % (vgl. Kap. 3.2), jedoch trat während des Fluges im Januar ein Leck in der NO-Injektionseinheit auf, so daß der Fehler für die ClO-Messung bei 35 % im Aufstieg und bei 25 % im Abstieg liegt [Stroh, 2000]. Am 1. März 2000 wurde die aktivierte ClO-Schicht um 500 K potentieller Temperatur beobachtet mit erhöhten ClO-Mischungsverhältnissen bis zu 2100 pptv.

Die O₃-Messungen

Auf beiden Flügen lag eine längere Störung der Übertragung der Messungen der Ozonsonde an Bord der TRIPLE-Gondel vor, so daß keine simultanen Ozonmeßdaten gewonnen werden konnten. Im folgenden werden für die Analyse des Ozonverlusts quasi-simultane Ozonmessungen herangezogen (s. Abb. 5.4). Für den 27. Januar werden Ozonmessungen einer Ozonsonde an Bord der HALOZ-Gondel verwendet, die ca. eine Stunde nach der TRIPLE-Gondel von Kiruna aus gestartet wurde. Für den 1. März stehen Daten einer Ozonsonde zur Verfügung, die um ca. 11.15 UT von Sodankylä (67.4° N, 26.6° O), Nordfinnland gestartet wurde. Wegen der jeweiligen guten räumlich-zeitlichen Übereinstimmung der Messungen sollten die Luftmassen vergleichbar sein und damit die O₃-Messung übertragbar sein.

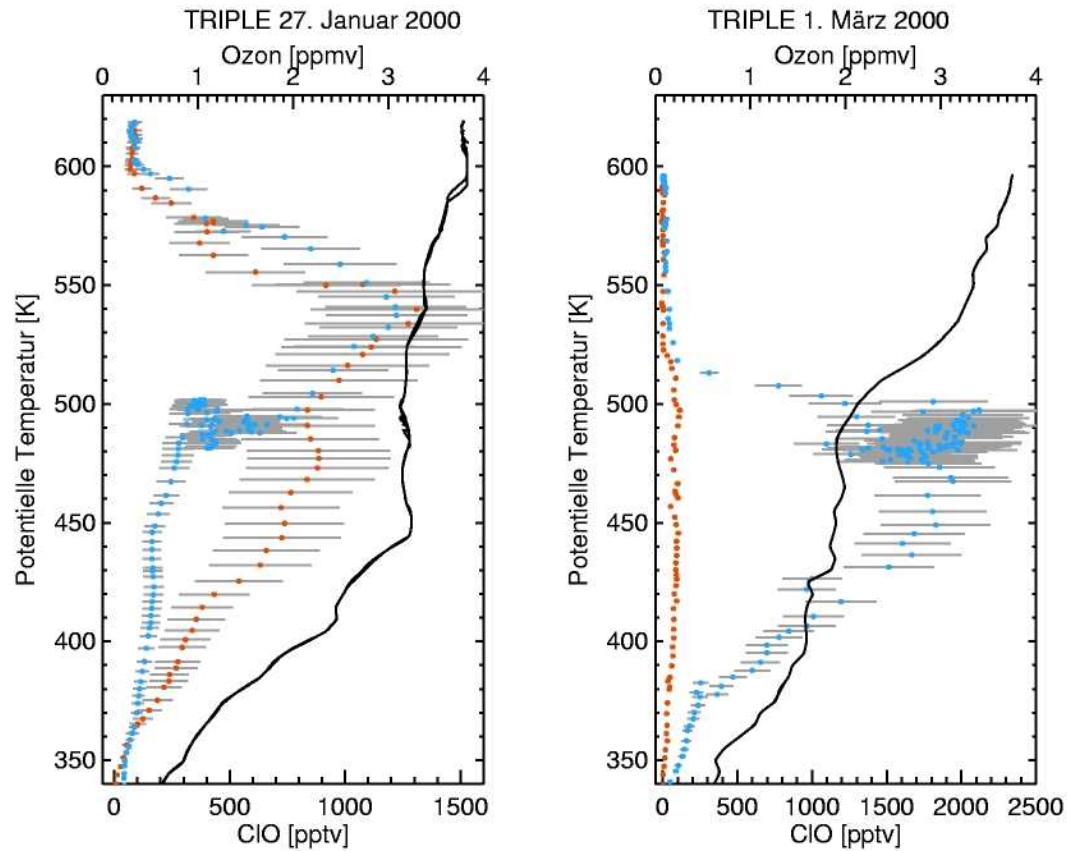


Abbildung 5.4:

Links: Gemessene CIO-Mischungsverhältnisse als Funktion der potentiellen Temperatur für den TRIPLE-Flug am 27. Januar 2000: Im Aufstieg wurde ein CIO-Tageslichtprofil (rote Punkte) mit einem maximalen CIO-Mischungsverhältnis von 1300 pptv bei 550 K potentieller Temperatur beobachtet. Im Laufe des Abstiegs (blaue Punkte) erreichte der Ballon das Float-Niveau (vgl. Text) bei 490 K potentieller Temperatur, auf dem die CIO-Mischungsverhältnisse während des Sonnenuntergangs bis auf 300 pptv sinken. Der 1σ -Fehler der CIO-Messung liegt bei 35 % im Aufstieg und bei 25 % im Abstieg (—). Gezeigt ist zusätzlich ein vertikales O₃-Profil (—), gemessen an Bord der HALOZ-Gondel, die eine Stunde nach TRIPLE von Esrange gestartet wurde.

Rechts: Gemessene CIO-Mischungsverhältnisse als Funktion der potentiellen Temperatur für den TRIPLE-Flug am 1. März 2000: Während des Aufstiegs in Dunkelheit (rote Punkte) konnten nur niedrige CIO-Mischungsverhältnisse bis zu 100 pptv gemessen werden. Auf dem Float-Niveau bei 490 K wachsen die CIO-Mischungsverhältnisse während des Sonnenaufgangs auf 2100 pptv an. Ein CIO-Tageslichtprofil (blaue Punkte) wurde während des Abstiegs beobachtet. Der 1σ -Fehler der Messung liegt bei 20 % (—). Gezeigt ist zusätzlich das O₃-Profil (—) einer Ozonsonde. Die Sonde wurde am 1. März um ca. 11.15 UT von Sodankylä (67.4° N, 26.6° O), Nordfinnland gestartet.

Partikel-Messungen

Am 27. Januar 2000 wurden auf der TRIPLE-Gondel minimale Temperaturen bis zu 190 K gemessen (s. Abb. 5.3), welche im Bereich der Bildungstemperaturen von PSC-Partikeln vom Typ1 liegen. Der Partikelzähler LMD an Bord der TRIPLE-Gondel detektierte während des Abstiegs auf einer Druckhöhe von ca. 40–60 hPa ($\approx 18–20$ km) eine PSC-Schicht. Der optische Partikelzähler [Deshler und Oltmans, 1998] an Bord der HALOZ-Gondel (vgl. Anhang B.2), beobachtete eine Stunde später während des Aufstiegs eine PSC-Schicht auf einer Druckhöhe von ca. 70 hPa ($\approx 17–18$ km). Kein PSC-Vorkommen zeigen sowohl LMD während des Ballonaufstieges sowie der optische Partikelzähler während des Ballonabstieges. Die Messungen beider Partikelzähler zeigen somit große Unterschiede im jeweiligen Auf- und Abstieg.

Ein Vergleich mit zeitgleichen Messungen mit dem Aerosol-LIDAR (OLEX) an Bord des Forschungsflugzeugs Falcon zeigen ebenfalls, daß das Vorkommen stratosphärischer Partikel am 27. Januar 2000 sehr variabel war [Dörnbrack *et al.*, 2001; Schiller *et al.*, 2001].

Am 1. März wurden minimale Temperaturen von bis zu 192 K gemessen (s. Abb. 5.3). Das Signal der Rückstreusonde LABS an Bord der TRIPLE-Gondel war bei Tageslicht, also während des Abstiegs, durch Streulicht gestört. Deshalb kann nur eine obere Grenze für das Rückstreuverhältnis berechnen werden und folglich ist keine eindeutige Aussage über das Vorhandensein von PSC-Partikeln während des Fluges möglich. Es kann jedoch die Existenz großer Eispartikel ausgeschlossen werden.

5.1.2 Bestimmung des Ozonverlusts

Chemischer Ozonverlust kann durch die Änderung zwischen Mischungsverhältnissen von O_3 und eines langlebigen Spurengases wie CH_4 oder N_2O bestimmt werden, wie in Kapitel 2.4 beschrieben ist. Zur Analyse des Ozonverlusts im Laufe des Winters 1999/2000 bis zum 27. Januar 2000 bzw. bis zum 1. März 2000 wird in dieser Arbeit die Tracer-Tracer-Korrelation zwischen O_3 und CH_4 benutzt. In die Analyse gehen die oben vorgestellten quasi-zeitgleichen und -ortsgleichen Ozonmessungen der HALOZ-Gondel bzw. der Ozonsonde aus Sodankylä und die CH_4 -Messungen des kryogenen Luftprobensammlers an Bord der TRIPLE-Gondel für den 27. Januar 2000 und 1. März 2000 ein. Da der Polarwirbel im Winter 1999/2000 dynamisch stabil war, sind diese Voraussetzungen gerechtfertigt. Die „Vorwinterkorrelation“ von O_3 - CH_4 , die die chemisch ungestörten Verhältnisse im Polarwirbel repräsentiert, wird aus Messungen des Ballonfluges der amerikanischen OMS-Gondel (vgl. Anhang B.1) ermittelt, die am 3. Dezember 1999 ebenfalls in Esrange bei Kiruna gestartet wurde. Die O_3 und CH_4 -Mischungsverhältnisse wurden mit Hilfe des Spektrometers MkIV (*Solar Occultation Fourier Transform Infrared Spektrometer*) [Toon *et al.*, 1999] gemessen. In Abbildung 5.5 ist die O_3 - CH_4 -Vorwinterkorrelation als auch die Messungen am 27. Januar 2000 und am 1. März 2000 dargestellt. Demnach fand bis Ende Januar kein signifikanter

Ozonverlust statt. Von Ende Januar bis Anfang März wird ein signifikanter Ozonverlust von ca. 1.0–1.4 ppmv auf CH_4 -Niveaus zwischen 0.5–1.3 ppmv (entspricht $\Theta = 400$ –500 K im März) beobachtet.

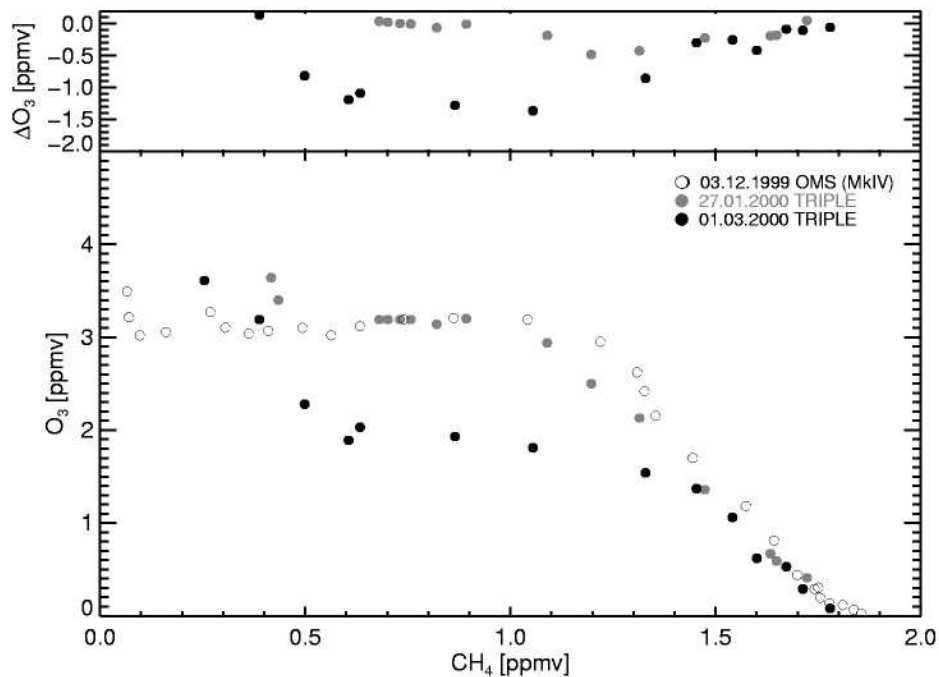


Abbildung 5.5:

Unten: Die Tracer-Tracer-Korrelationen zwischen den CH_4 und den O_3 -Mischungsverhältnissen zu verschiedenen Zeitpunkten im arktischen Winter 1999/2000: Messungen im Dezember 1999 von der amerikanischen Ballongondel OMS (MkIV) ($\circ$) und Messungen der TRIPLE-Gondel im Früh- ($\bullet$) und Spätwinter ($\bullet$) 2000.

Oben: Der abgeleitete Ozonverlust als Funktion des CH_4 -Mischungsverhältnisses im Zeitraum vom 3.12.2000 bis zum 27.01.2000 ($\bullet$) bzw. bis zum 1.03.2000 ($\bullet$). Bis Ende Januar fand kein signifikanter Ozonverlust statt. Von Ende Januar bis Anfang März wird ein signifikanter Ozonverlust von ca. 1.0–1.4 ppmv auf CH_4 -Niveaus zwischen 0.5–1.3 ppmv (entspricht $\Theta = 400$ –500 K im März) beobachtet.

5.2 Modellstudien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Arten von Modellsimulationen durchgeführt:

- (1) Langzeitstudien, die im Frühwinter beginnen, um die zeitliche Entwicklung der Chlorchemie innerhalb des Polarwirbels zu studieren und um zu untersuchen, ob Modelle die gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse reproduzieren und den beobachteten Ozonverlust erklären können.
- (2) Photochemische Kurzzeitstudien entlang von 24 Stunden-Rückwärtstrajektorien, um die tageszeitliche Variation der ClO-Mischungsverhältnisse innerhalb des arktischen Polarwirbels zu untersuchen.

Im folgenden wird die Durchführung und insbesondere das Initialisierungsverfahren dieser Simulationen beschrieben.

5.2.1 Langzeitstudien

Für die Langzeitstudien wurde die Herkunft der am 27. Januar 2000 und am 1. März 2000 vermessenen Luftmassen bis zum 3. Dezember 1999 zurückverfolgt, indem wie in Kapitel 4 beschriebene Rückwärtstrajektorien vom Ort der Messung auf verschiedenen Niveaus potentieller Temperatur zwischen 350 und 620 K ($\Theta = 350$ K, 375 K, 400 K, 425 K, 450 K, 475 K, 525 K, 550 K, 600 K, und im Januar zusätzlich für 620 K) berechnet wurden. Auf diese Weise wurden sowohl die Herkunft der im Aufstieg als auch der im Abstieg vermessenen Luftmassen bestimmt. Für die Luftmasse auf maximaler Flughöhe wurde für beide Flüge jeweils nur eine Rückwärtstrajektorie berechnet. Während des Fluges auf dem Float-Niveau sollte sich der Ballon innerhalb einer bestimmten Luftmasse bewegen, so daß eine einzige Rückwärtstrajektorie beginnend am Ende des Float-Niveaus idealerweise die Messung beschreiben müßte. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden jeweils eine Rückwärtstrajektorie beginnend bei einem Sonnenzenitwinkel von 92°, 94°, 96° und 98° für den Flug am 27. Januar 2000 und für Sonnenzenitwinkel von 82°, 84°, 86° und 88° für den Flug am 1. März 2000 auf der Isentropenfläche von 490 K berechnet.

Da die Herkunft einer Luftmasse von geringen Unterschieden bezüglich des Startpunkts der Rückwärtstrajektorie, also vom genauen Meßort, abhängt, wurden dynamische Sensitivitätstests durchgeführt. Es wurde um jeden Startort einer Trajektorie ($\pm 2^\circ$ in der geogr. Breite und $\pm 5^\circ$ in geogr. Länge) ein ganzer Cluster von insgesamt 9 Rückwärtstrajektorien berechnet. Zur Berechnung der Trajektorien wurden meteorologische Daten nach einer Analyse des UKMO unter Berücksichtigung des diabatischen Absinkens von Luftmassen innerhalb des Polarwirbels herangezogen [McKenna *et al.*, 2001b,a]. Die meisten dieser Rückwärtstrajektorien verblieben bis zum Dezember 1999 innerhalb des Polarwirbels. Nur bei niedrigen Höhen enden einige der Trajektorien in

mittleren Breiten, jedoch in keinem Fall die zentrale Trajektorie, die am exakten Meßort beginnt. Hieraus folgt, daß die vermessenen Luftmassen mit hoher Wahrscheinlichkeit seit dem Frühwinter innerhalb des Polarwirbels zirkulierten.

Für die Initialisierung der Langzeitsimulationen wurden Daten einer „Vorwinterreferenz“ benutzt, die hauptsächlich von Messungen des Ballonfluges der amerikanischen OMS-Gondel (vgl. Anhang B.1) vom 3. Dezember 1999 stammen. Die OMS-Gondel wurde ebenfalls von Esrange bei Kiruna gestartet. Die Beobachtungen wurden mit Hilfe des Spektrometers MkIV (*Solar Occultation Fourier Transform Infrared Spectrometer*) [Toon *et al.*, 1999] durchgeführt.

Die Luftpakete wurden durch Tracer-Tracer-Korrelationen basierend auf N_2O -Messungen des kryogenen Luftprobensammlers an Bord der TRIPLE-Gondel initialisiert, um mögliche Unsicherheiten im Modell bezüglich der vorgegebenen diabatischen Korrektur zu minimieren. Das heißt, die chemische Initialisierung der Simulationen einer bestimmten Trajektorie beginnend am 3. Dezember 1999 basiert auf den N_2O -Mischungsverhältnissen, auf dem die Trajektorie zum Zeitpunkt der Messung endet.

Die Gesamtmenge an anorganischem Chlor Cl_y wird durch eine $\text{Cl}_y - \text{N}_2\text{O}$ -Korrelation bestimmt, die aus den Messungen der beiden TRIPLE-Flüge und durch Messungen des flugzeuggetragenen Gaschromatographen ACATS (Airborne Chromatograph for Atmospheric Trace Species) [Elkins *et al.*, 1996] an Bord des amerikanischen Höhenforschungsflugzeug ER-2 im Rahmen der SOLVE-Kampagne ermittelt wurde. Da Cl_y innerhalb des Winters eine Erhaltungsgröße sein sollte, wurden die Chlorspezies der Cl_y -Familie, die von MkIV gemessen wurden (ClO , OCLO , ClONO_2 und HCl), linear skaliert um Konsistenz mit den bereits bestimmten Anfangsmischungsverhältnissen von Cl_y herzustellen. Der Skalierungsfaktor liegt zwischen 0.9–1.1. Die Mischungsverhältnisse der verbleibenden Chlorspezies (Cl_2 , Cl , Cl_2O_2 und ClNO_2) wurden als vernachlässigbar klein angenommen und wurden deshalb als Null initialisiert.

Spezies der Stickstofffamilie (NO , NO_2 , N_2O_5 , HO_2NO_2 und HNO_3), CH_4 , N_2O , CO , H_2O_2 und O_3 wurden direkt ohne Skalierung aus den MkIV-Messungen zur Initialisierung verwendet, aber basierend auf der jeweiligen Korrelation mit den N_2O -Mischungsverhältnissen. Bisher nicht erwähnte chemische Spezies, für die keine Meßdaten vorlagen, sind von untergeordneter Wichtigkeit für die chemischen Prozesse der Stratosphäre und wurden deshalb mit Simulationsergebnissen des Mainz-2-D-Modells [Gidel *et al.*, 1983; Grooß, 1996] initialisiert. Das Mainz-2-D-Modell ist ein zonalgemittelt photochemisches Modell: Es nutzt Windgeschwindigkeiten, Temperaturen und Mischungsverhältnisse der chemischen Spezies, die über einen zonalen Ring (konstante geogr. Breite) gemittelt wurden, und berechnet die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen der chemischen Spezies als Funktion der zwei Dimensionen geogr. Breite und Druck bzw. Höhe.

Zudem wurden Sensitivitätstests durchgeführt bezüglich der Oberflächendichte der SSA-Partikel. Diese Sensitivitätstests wurden mit Messungen des optischen Partikelzählers [Deshler und Oltmans, 1998] an Bord der HALOZ bzw. der PSC-Analyses-

Gondel (vgl. Anhang B.2) im Rahmen dreier Ballonflüge am 19., 25. und 27. Januar 2000, die ebenfalls in Esrange bei Kiruna gestartet wurden, verglichen. Es wird angenommen, daß die Oberflächendichte der SSA-Partikel sich nicht substantiell bis zum 1. März 2000 ändert. Innerhalb des mikrophysikalischen Moduls des CLaMS-Modells wird die Oberflächendichte der SSA-Partikel A_{SSA} durch die Eingabe der in den SSA-Partikeln enthaltenen H_2SO_4 in ppbv als Gasphasen-Äquivalent angepaßt. Für beide Flüge sind in Tabelle 5.1 die Initialisierungswerte der H_2SO_4 -Mischungsverhältnisse und die hieraus jeweils simulierten A_{SSA} für verschiedene Niveaus potentieller Temperatur gezeigt. Um den Einfluß der Denitrifizierung, verursacht durch Sedimentation von großen Partikeln zu bestimmen, wurden darüberhinaus Simulationen unter Berücksichtigung einer Denitrifizierung durchgeführt (vgl. Kap. 4).

5.2.2 Photochemische Kurzzeitstudien

Für die Untersuchung der ClO-Photochemie im arktischen Polarwirbel wurden Simulationen entlang von 24 Stunden-Rückwärtstrajektorien durchgeführt. Die Startpunkte der Trajektorien sind die gleichen wie bei den Simulationen der Langzeitstudien, mit der Ausnahme, daß für beide Flüge keine Trajektorie am Ort der maximalen Flughöhe gestartet wurde. Die meteorologischen Eingangsdaten für die Berechnung der Trajektorien wurden ebenfalls von UKMO bereitgestellt.

Zur chemischen Initialisierung der Luftpakete wurden verschiedene Datensätze verwendet: die Messungen der TRIPLE-Gondel, Daten des HALOE-Instruments (*Halogen Occultation Experiment*) an Bord des UARS-Satelliten [Russell et al., 1993], Tracer-Tracer-Korrelationen und Simulationsergebnisse des Mainz-2-D-Modells. Es wurden die Meßdaten Cl_y , CH_4 und N_2O des kryogenen Luftprobensammlers der TRIPLE-Gondel und die Ozondaten der HALOZ-Gondel vom 27. Januar 2000 bzw. die Meßdaten der Ozonsonde von Sodankylä vom 1. März 2000 zur Initialisierung benutzt.

Um das Mischungsverhältnis des reaktiven Stickstoffs NO_y zu erhalten, wurde die N_2O-NO_y -Korrelation von Sugita et al. [1998] verwendet, die aus Messungen des Spektrometers ATMOS (**A**tmospheric **T**race **M**olecule **S**pectroscopy) an Bord des Space-Shuttle während der ATLAS 3 Mission innerhalb einer Periode von 10 Tagen Anfang November 1994 in den nördlichen mittleren Breiten, ermittelt wurde. Diese N_2O-NO_y -Korrelation repräsentiert „ungestörte“ Verhältnisse, d. h., sie wurde für Luftmassen, in den keine Sedimentation von HNO_3 -haltiger Partikel beobachtet wurde, bestimmt.

Um auf das Mischungsverhältnis des aktiven Chlors ClO_x ($= ClO + 2 Cl_2O_2$) schließen zu können, wurden die Cl_2O_2 -Mischungsverhältnisse im photochemischen Gleichgewicht mit dem gemessenen ClO-Tageslichtprofil berechnet (Gl. vgl. Kap. 4). Im Winter 1999/2000 sind die Satellitenbeobachtungen des HALOE-Instruments innerhalb des arktischen Polarwirbels rar. In der Zeitperiode vom 19. – 26. Februar 2000 sind Beobachtungen verfügbar. Um sicherzugehen, daß nur Meßdaten herangezogen werden, die eindeutig im Polarwirbel gewonnen wurden, wurden die Luftmas-

Höhe	0.5 ppbv H_2SO_4	0.05 ppbv H_2SO_4	0.01 ppbv H_2SO_4
Θ [K]	$A_{\text{SSA}} [\frac{\mu\text{m}^2}{\text{cm}^3}]$	$A_{\text{SSA}} [\frac{\mu\text{m}^2}{\text{cm}^3}]$	$A_{\text{SSA}} [\frac{\mu\text{m}^2}{\text{cm}^3}]$
27. Januar 2000			
350	4.5 – 5.0	0.99 – 1.08	0.34 – 0.37
375	4.0 – 4.2	0.86 – 0.92	0.29 – 0.31
400	3.2 – 3.8	0.70 – 0.82	0.24 – 0.28
425	2.9 – 3.1	0.62 – 0.66	0.21 – 0.23
450	2.5 – 2.7	0.55 – 0.58	0.18 – 0.20
475	2.2 – 2.4	0.49 – 0.52	0.16 – 0.18
490	2.1 – 2.3	0.46 – 0.48	0.15 – 0.17
525	1.7 – 1.9	0.38 – 0.40	0.13 – 0.14
550	1.5 – 1.6	0.32 – 0.35	0.11 – 0.12
600	1.1 – 1.3	0.25 – 0.28	0.08 – 0.10
620	1.2 – 1.3	0.25 – 0.29	0.08 – 0.10
1. März 2000			
350	4.9 – 5.4	1.05 – 1.20	0.35 – 0.40
375	4.5 – 5.0	0.95 – 1.10	0.34 – 0.37
400	3.5 – 4.4	0.75 – 0.95	0.25 – 0.32
425	3.0 – 3.2	0.60 – 0.70	0.22 – 0.24
450	2.6 – 2.8	0.55 – 0.60	0.19 – 0.21
475	2.2 – 2.5	0.50 – 0.55	0.17 – 0.19
490	2.2 – 2.4	0.47 – 0.50	0.16 – 0.17
525	1.8 – 2.0	0.40 – 0.45	0.13 – 0.15
550	1.6 – 1.9	0.35 – 0.42	0.12 – 0.14
600	1.6 – 1.7	0.35 – 0.38	0.12 – 0.13

Tabelle 5.1: Innerhalb des mikrophysikalischen Moduls des CLaMS-Modells wird die Oberflächendichte der SSA-Partikel (A_{SSA}) durch die Eingabe, der in den SSA-Partikeln enthaltenen Schwefelsäure (H_2SO_4) in ppbv, in Form des Gasphasen-Äquivalents, variiert. Gezeigt sind die vorgegebenen H_2SO_4 -Mischungsverhältnisse und die hieraus jeweils simulierten A_{SSA} für die verschiedenen Niveaus potentieller Temperatur (d. h. verschiedene Höhen) für beide Flüge der TRIPLE-Gondel am 27. Januar 2000 und am 1. März 2000. Die Spanne der angegebenen Oberflächendichten der SSA-Partikel zeigt die Variation innerhalb eines Clusters von Rückwärtstrajektorien sowohl für den Auf- und Abstieg (vgl. Text).

sen anhand des dynamischen Tracers PV (vgl. Anhang A.2) definiert: $PV \geq 50$ PVU auf 475 K, $PV \geq 100$ PVU auf 550 K und $PV \geq 200$ PVU auf 675 K. Im Rahmen der Simulationen bezüglich des Fluges im März werden die HCl, NO, NO₂ und H₂O-Messungen dieser Zeitperiode für die Initialisierung benutzt. Im Rahmen der Simulationen bezüglich des Fluges im Januar werden die HCl und NO_x-Mischungsverhältnisse ($= NO + NO_2$) an das ClO-Tageslichtprofil angepaßt, d. h., die Initialisierung der HCl und NO_x-Mischungsverhältnisse wird so variiert, daß die aus der entsprechenden CLaMS-Simulation resultierenden ClO-Mischungsverhältnisse mit den gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen übereinstimmen. Die so angepaßten HCl und NO_x-Mischungsverhältnisse stimmen im Rahmen der Meßungenauigkeit gut mit Messungen der ER-2 überein. Zusätzlich wurden die angepaßten HCl und NO_x-Mischungsverhältnisse mit den Modellergebnissen der Langzeitstudien verglichen, um insbesondere die Anpassung in Höhen oberhalb der Flughöhe der ER-2 (≈ 20 km) zu überprüfen, in denen keine Messungen zur Verfügung standen. Dieser Vergleich ergab ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Die Details der chemischen Initialisierung sind in Tabelle 5.2 dokumentiert. Die genauen Mischungsverhältnisse der jeweiligen Spezies sind dem Anhang B.4 zu entnehmen.

Für beide TRIPLE-Flüge wurden Sensitivitätstest bezüglich der heterogenen Chemie durchgeführt. Es wurden Modellsimulationen unter Variationen des mikrophysikalischen Moduls des CLaMS-Modells durchgeführt: (a) im „Standardfall“, (b) „nur STS-Partikel“, (c) „hauptsächlich NAT-Partikel“ und (d) ohne heterogene Chemie (zur Erläuterung der Fälle (a) – (c) vgl. Kap. 4).

Photochemische Studien unter Berücksichtigung von Leewellen

Es wurde ebenfalls der Einfluß von mesoskaligen PSC-Partikeln, die durch adiabatische Abkühlung der Luftmassen in Leewellen über den Skandinavischen Gebirgen entstehen (vgl. Kapitel 2.2.2), auf die Chloraktivierung untersucht. Hierzu wurden CLaMS-Simulationen entlang von 24 Stunden-Rückwärtstrajektorien durchgeführt, die mit dem mesoskaligen Modell MM5 (*Pennsylvania State University / National Center for Atmospheric Research mesoscale model*) [Dudhia, 1993; Grell et al., 1994] berechnet wurden [Dörnbrack et al., 2001]. Im Gegensatz zu den meteorologischen Datensätzen von UKMO, kann das MM5-Modell Temperaturfluktuationen aufgrund von Leewellen erfassen. Ergebnisse des mesoskaligen MM5-Modells sind in Abbildung 5.6 gezeigt. Es wurden mehrere Trajektorien, beginnend in der Umgebung des jeweiligen Orts der TRIPLE-Gondel in Höhen zwischen 22–26 km mit einer Trajektorienlänge von 7–8 Stunden berechnet. Aus diesen Trajektorien wurden dann die Trajektorien mit der besten Übereinstimmung in Ort und Zeit zur Messung ausgewählt ($\Theta = \pm 5$ K, Zeit = ± 1 min, geogr. Breite = $\pm 1^\circ$ und geogr. Länge = $\pm 0.3^\circ$). Um den Einfluß von mesoskaligen PSC-Partikeln zu analysieren, wurden CLaMS-Simulationen entlang der ausgewählten MM5-Trajektorien durchgeführt, die die stärkste adiabatische Abkühlung zeigen. Da die MM5-Rückwärtstrajektorien kürzer als 24 Stunden

waren, wurden sie anhand von UKMO-Daten auf einen Zeitraum von 24 Stunden ausgedehnt. Zur Initialisierung wurden die gleichen Mischungsverhältnisse der chemischen Spezies benutzt, wie für die Simulationen entlang der reinen UKMO-Trajektorien.

Spezies	27. Januar 2000	1. März 2000
N ₂ O	BONBON	BONBON
Cl _y	BONBON	BONBON
HCl	angepaßt ¹	HALOE ³ (s. Abb. 5.14)
ClO	ClO/BrO-Instrument	ClO/BrO-Instrument
Cl ₂ O ₂	Photochem. Gleichgewicht zu ClO	Photochem. Gleichgewicht zu ClO
ClONO ₂	Cl _y – HCl – ClO – 2Cl ₂ O ₂	Cl _y – HCl – ClO – 2Cl ₂ O ₂
NO _y	N ₂ O-NO _y <i>Sugita et al.</i> [1998]	N ₂ O-NO _y <i>Sugita et al.</i> [1998]
NO	als null ²	HALOE ³ (s. Abb. 5.14)
NO ₂	als null ²	HALOE ³ (s. Abb. 5.14)
HNO ₃	0.9 (NO _y – NO – NO ₂ – ClONO ₂)	0.9 (NO _y – NO – NO ₂ – ClONO ₂)
2N ₂ O ₅	0.1 (NO _y – NO – NO ₂ – ClONO ₂)	0.1 (NO _y – NO – NO ₂ – ClONO ₂)
O ₃	HALOZ	Ozonsonde von Sodankylä
CH ₄	BONBON	BONBON
H ₂ O	HALOE ³	HALOE ³
Rest	Mainz-2-D-Modell	Mainz-2-D-Modell

¹ die Initialisierung der HCl-Mischungsverhältnisse wurde so angepaßt, daß die resultierenden simulierten ClO-Mischungsverhältnisse mit den gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse übereinstimmen (vgl. Text)

² außer für $\Theta = 600$ K: gemittelttes Profil der HALOE Daten zw. 19.- 26. Feb. 2000

³ gemittelttes Profil der HALOE Daten zw. 19.- 26. Feb., 2000

Tabelle 5.2: *Details zur Initialisierung der Modellsimulationen im Rahmen der photochemischen Kurzzeitstudien zu den Ballonflügen vom 27. Januar 2000 und den 1. März 2000. Es sind die Quellen der Meßdaten bzw. die Berechnungsmethode der jeweiligen chemischen Spezies angegeben. Die genauen Mischungsverhältnisse der jeweiligen chemischen Spezies sind im Anhang B.4 tabelliert.*

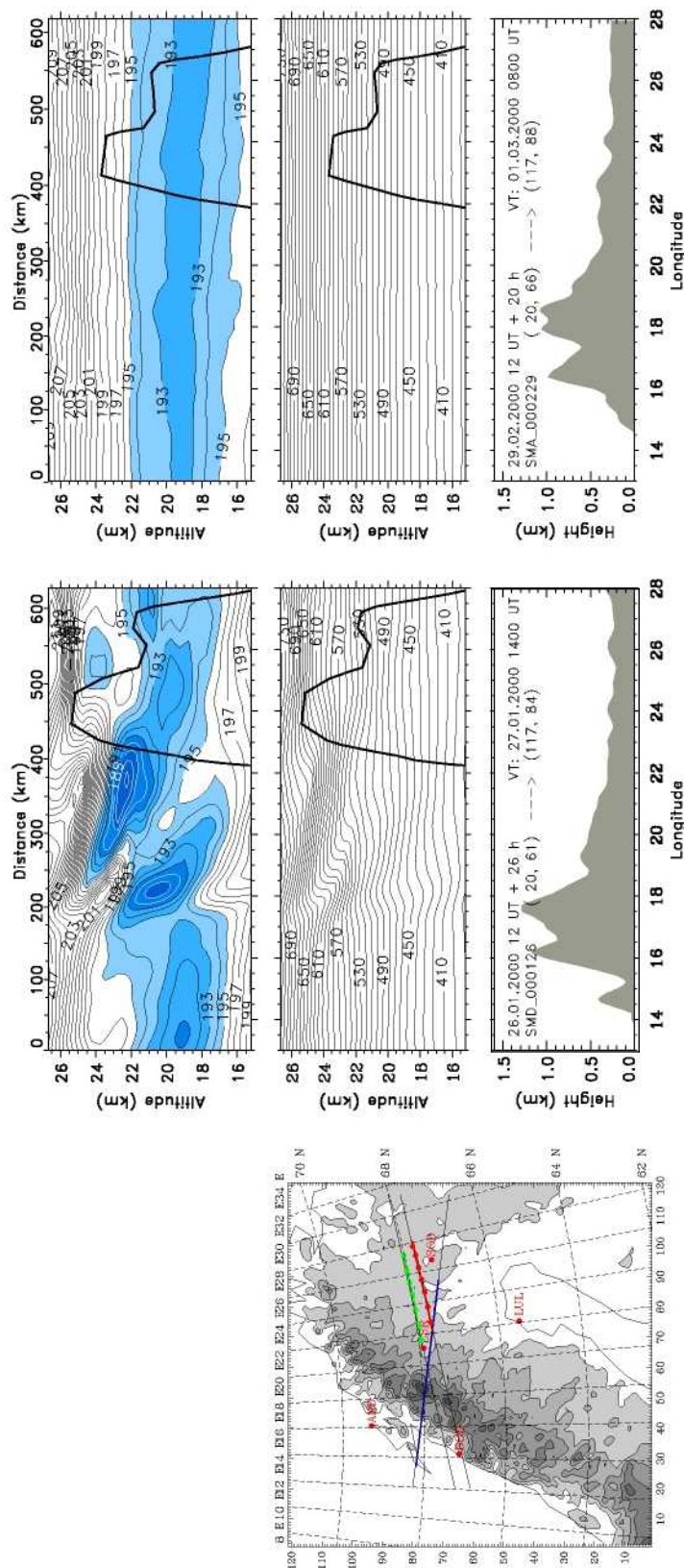


Abbildung 5.6: MM5-Simulationen zu den TRIPLE-Flügen am 27. Januar 2000 und am 1. März 2000. Links: Geographisches Gebiet, in dem mit dem mesoskaligen MM5-Modell Trajektorien für die beiden TRIPLE-Flüge berechnet wurden. Es sind die horizontalen Flugprofile der beiden TRIPLE-Flüge am 27.01.2000 (rot) und am 1.03.2000 (grün) und zusätzlich das Flugprofil des Forschungsflugzeugs Falcon am 27.01.2000 (blau) abgebildet. Höhnenniveaus der Skandinavischen Gebirge sind durch die grauen Flächen angedeutet. Mittlerer Block: Die Ergebnisse der MM5 Simulationen für den TRIPLE-Flug am 27.01.2000. Die schwarze Linie repräsentiert jeweils die entsprechende Flugtrajektorie der TRIPLE-Gondel. Von oben nach unten: Temperatur und potentielle Temperatur in Abhängigkeit von der Länge der MM5-Trajektorie und der Höhe. Orographischer Vertikalschnitt entlang der MM5-Trajektorie. Rechter Block: Die entsprechenden Ergebnisse der MM5-Simulationen für den TRIPLE-Flug am 01.03.2000 [Dörnbrack et al., 2001].

5.3 Modellergebnisse

Die gleichzeitige Verfügbarkeit von in-situ ClO-Messungen im Früh- und Spätwinter 2000 über einen Höhenbereich zwischen ca. 13–25 km in Form eines Höhenprofils bei Tageslicht und bei Nacht in Kombination mit Tracermessungen ermöglichte eine detaillierte, höhenabhängige Analyse der verschiedenen Luftmassen innerhalb des arktischen Polarwirbels [Vogel *et al.*, 2001]. Aufgrund der Einführung eines neuartigen Flugprofils konnte zusätzlich die zeitliche Entwicklung der ClO-Mischungsverhältnisse während des Sonnenuntergangs und -aufgangs auf einem konstanten Niveau potentieller Temperatur beobachtet werden. Flugzeuggestützte Tracer- und ClO-Messungen mit ähnlich hoher Auflösung an Bord der ER-2 erlauben hingegen nur eine vergleichbare Analyse der Luftmassen bis in Höhen von ca. 20 km. Ferner stand mit dem CLaMS ein Modellwerkzeug zur Verfügung, mit dem eine möglichst genaue Simulation der stratosphärischen Chemie möglich war. Vergleiche der Messungen mit den Ergebnissen der Modellsimulationen ergab für beide Ballonmessungen gemeinsame charakteristische Eigenschaften der Luftmassen. Die Präsentation der Modellergebnisse für die Langzeitstudien als auch für die photochemischen Kurzzeitstudien erfolgt anhand dieser verschiedenen Charakteristika der Luftmassen:

- (I) **Die aktivierte Schicht:** Die Höhenschicht, in der volle Chloraktivierung aufgrund von PSC-Ereignissen auftritt.
- (II) **„NO_x-determinierte Schicht“:** Eine Schicht oberhalb der aktivierten Schicht, in der die Chlordeaktivierung durch NO_x (= NO + NO₂) im Januar weit fortgeschritten und im März abgeschlossen ist. Die Rate der Chlordeaktivierung ist durch die Menge an verfügbarem NO_x bestimmt.
- (III) **Das höchste Modellniveau im März:** Für den Ballonflug im März ergab sich, daß innerhalb der Luftmassen des höchsten Modellniveaus (bei $\Theta = 600$ K) im Laufe des Winters infolge des Temperaturverlaufs keine Chloraktivierung stattfand.
- (IV) **Die untere Schicht:** In den unteren vermessenen Luftmassen wurden im Laufe des Winters keine PSC-Partikel gebildet. Die Luftmassen sind durch eine begrenzte Chloraktivierung an SSA-Partikeln gekennzeichnet
- (V) **Das Nachtphasen-ClO:** Die ClO-Mischungsverhältnisse, die in der Dunkelheit bzw. in der Dämmerung ($SZW \geq 92^\circ$) im Januar während des Sonnenuntergangs und im März während des Sonnenaufgangs gemessen und simuliert wurden.

Die simulierten ClO-Mischungsverhältnisse werden im folgenden an Hand dieser Charakteristika diskutiert und mit den Messungen verglichen, werden aber graphisch als Gesamtprofile visualisiert: Die gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen werden mit

den simulierten ClO-Mischungsverhältnissen der Modellstudien, die im Rahmen der Langzeitstudien durchgeführt wurden, in Abbildung 5.7 verglichen. Die gleichen ClO-Modellergebnisse und ClO-Messungen sind in Abbildung 5.8 als Funktion des Sonnenzenitwinkels gezeigt. Die simulierten ClO-Mischungsverhältnisse, die durch die innerhalb der Langzeitstudien durchgeführten dynamischen Sensitivitätstests gewonnen wurden (Cluster), sind mit den gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen in Abbildung 5.9 verglichen. Ergebnisse der photochemischen Kurzzeitstudien sind in Abbildung 5.10 als Höhenprofile und in Abbildung 5.11 als Funktion des Sonnenzenitwinkels mit denselben ClO-Messungen verglichen. Die oben klassifizierten Bereiche sind wegen der Überschaubarkeit in den genannten Abbildungen durch (I), (II), (III), (IV), und (V) gekennzeichnet. Ferner wird der im Rahmen der Langzeitstudien simulierte Ozonverlust dem beobachteten Ozonverlust gegenübergestellt. Um die Langzeitstudien zu validieren werden zusätzlich die simulierten HCl und NO_x-Mischungsverhältnisse mit HALOE-Satellitenmessungen verglichen.

5.3.1 Die aktivierte Schicht (I)

Die aktivierte Schicht befindet sich am 27. Januar 2000 zwischen 425–590 K potentieller Temperatur mit maximalen ClO-Mischungsverhältnissen von 1300 pptv bei ca. 540 K. Die während des Ballonabstiegs beobachteten Luftmassen auf dem Float-Niveau bei 490 K und während des endgültigen Abstiegs bei Nacht, waren ebenfalls vollständig aktiviert. Da die Messungen aber während der Dämmerung bzw. bei Nacht stattfanden (s. Abb. 5.8), werden die Modellergebnisse in (V) Nachtphasen-ClO (vgl. Kap. 5.3.5) diskutiert. Am 1. März 2000 liegt die aktivierte Schicht bei niedrigeren potentiellen Temperaturen zwischen 400–510 K mit maximalen ClO-Mischungsverhältnissen von ca. 2100 pptv bei $\Theta \approx 500$ K. Das Float-Niveau bei $\Theta = 490$ K befindet sich ebenfalls in dieser aktivierten Schicht.

Im Rahmen der Modellsimulationen wurde der Einfluß der PSC-Mikrophysik und einer möglichen Denitrifizierung der Luftmassen auf die Chloraktivierung untersucht. Die Langzeitstudien zeigen für beide Flüge das Auftreten von NAT und STS-Partikeln entlang aller Modelltrajektorien innerhalb der aktivierten Schicht. Die Bildung von Eispartikeln ist auf einige Trajektorien innerhalb der aktivierten Schicht und auf kurze Zeitperioden von wenigen Tagen gemäß des Temperaturverlaufs entlang der einzelnen Trajektorien beschränkt.

Ergebnisse von Sensitivitätstests im Rahmen der Langzeitstudien bezüglich der Abhängigkeit der Chloraktivierung von der Größe der Oberflächendichte der SSA-Partikel und bezüglich Denitrifizierung wurden mit den ClO-Messungen verglichen (s. Abb. 5.7 und 5.8). Simulationen für den 27. Januar 2000 ergeben, daß die Sensitivität der ClO-Modellergebnisse auf die Größe der Oberflächendichte der SSA-Partikel und auf Denitrifizierung innerhalb 10 % liegt. Im Vergleich zum gemessenen ClO-Tageslichtprofil, sind die simulierten ClO-Mischungsverhältnisse der Langzeitstudien um ca. 30 % größer (s. Abb. 5.7). Die gleichen Sensitivitätstests für den 1. März ergeben

für die aktivierte Schicht eine insgesamt gute Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen (s. Abb. 5.7 und 5.8). Die Variation der ClO-Modellergebnisse bezüglich der Größe der Oberflächendichte der SSA-Partikel und bezüglich der Denitrifizierung liegt bei ca. 25 %.

Um die Variation der simulierten ClO-Mischungsverhältnisse innerhalb eines Clusters von Trajektorien zu diskutieren wurde ein spezieller Sensitivitätstest ausgewählt: Es wurde eine Modellsimulation mit Denitrifizierung ausgesucht, da im Spätwinter 1999/2000 eine starke Denitrifizierung beobachtet wurde [Fahey *et al.*, 2001]. Die Simulationen wurden mit einer Parametrisierung der charakteristischen Höhe von 250 m nach Grooß *et al.* [2001] durchgeführt und es wurde nur die Sedimentation von NAT-Partikeln berücksichtigt. Die Simulationen wurden mit einer im Vergleich zu den Beobachtungen des optischen Partikelzählers an Bord der HALOZ und PSC-Analysis-Gondel mittleren Oberflächendichte der SSA-Partikel durchgeführt, die sich durch die Eingabe von 0.05 ppbv HNO_3 im Gashasen-Äquivalent ergibt. Die ClO-Modellergebnisse sind im Vergleich zu den Messungen in Abbildung 5.9 gezeigt. Die ClO-Modellergebnisse für den 27. Januar variieren innerhalb eines Clusters um ca. 30 % (das sind bis zu ca. 700 pptv bei 525 K). Die Variationsbreite der ClO-Modellergebnisse innerhalb eines Clusters überlappt so an der oberen Grenze mit den Fehlerbalken (35 %) der ClO-Messungen. Die Variationen der ClO-Modellergebnisse für den 1. März liegen innerhalb der Fehlergrenzen der gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse und stimmen somit gut mit den Beobachtungen überein.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die im Rahmen der Langzeitstudien durchgeführten verschiedenen Sensitivitätstests, die ClO-Messungen in der aktivierten Schicht für den Flug im Januar um ca. 30 % überschätzen – bei ca. 35 % Meßungenauigkeit – und für den Flug im März das gemessene ClO-Profil sehr gut reproduziert wird.

Die photochemischen Kurzzeitstudien ergeben für die aktivierte Schicht, daß in den Simulationen entlang der 24 Stunden-Rückwärtstrajektorien für beide Flüge NAT und STS-Partikel gebildet werden. Die ClO-Ergebnisse der Sensitivitätstests im Rahmen der photochemischen Kurzzeitstudien bezüglich der Mikrophysik sind in Abbildung 5.10 im Höhenprofil und in Abbildung 5.11 als Funktion des Sonnenzenitwinkels mit den ClO-Meßergebnissen verglichen. Signifikante Unterschiede zwischen den Simulationen mit unterschiedlichen mikrophysikalischen Schemata (a) unter „Standardbedingungen“, (b) „nur STS-Partikel“ und (c) „hauptsächlich NAT-Partikel“ (vgl. Kap. 5.2.2) ergeben sich nur bei $\Theta = 525 - 550$ K für den Flug im Januar und für das Float-Niveau bei $\Theta = 490$ K für den Flug im März. Jedoch führt, gerade für diese Höhen, die Vernachlässigung der heterogenen Chemie zu einer Unterschätzung (bis zu 40 %) der gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse. Demnach ist für die Reproduktion der gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse im Rahmen der photochemischen Studien das Auftreten von PSC-Partikeln innerhalb der letzten 24 Stunden notwendig. Der Typ der PSC-Partikel hat jedoch keinen signifikanten Einfluß auf die Modellergebnisse, so daß anhand dieser Simulationen keine Information über den Typ der tatsächlich

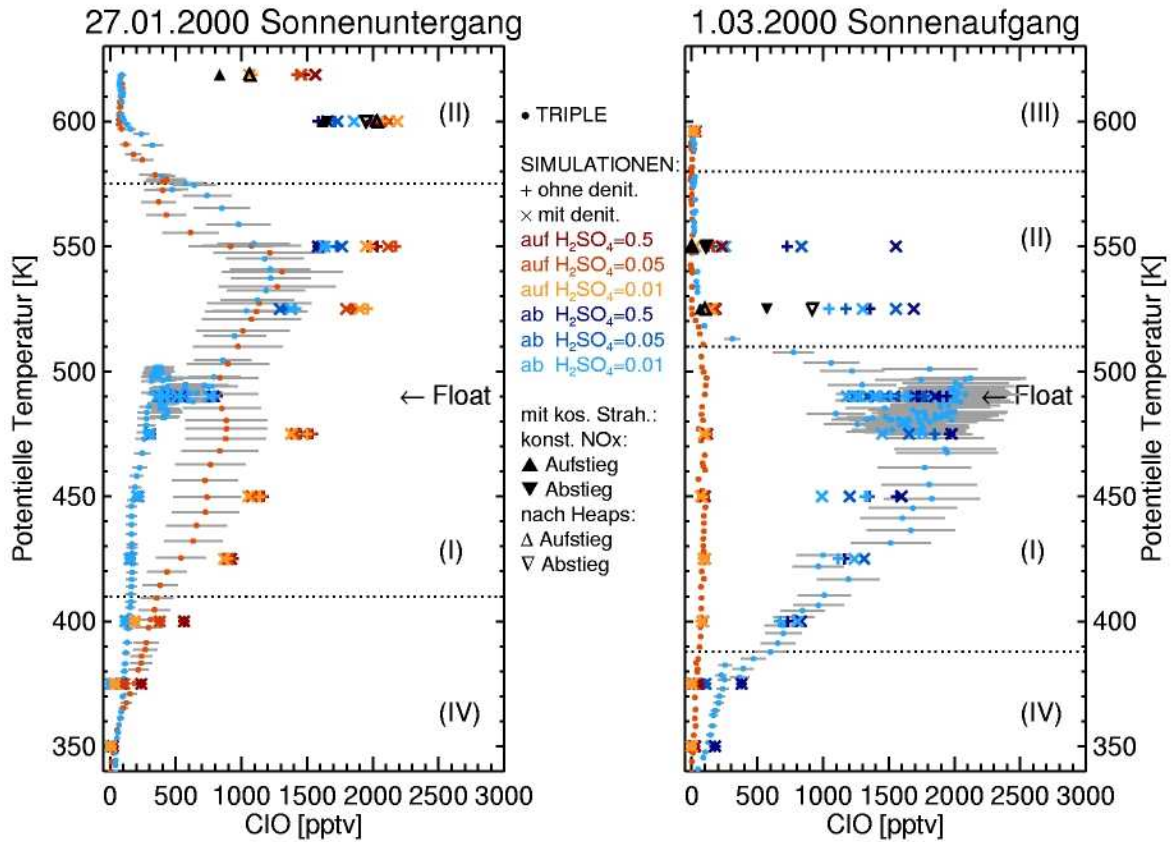


Abbildung 5.7: Vergleich zwischen gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen (blaue und rote Punkte, s. Abb. 5.4) und simulierten ClO-Mischungsverhältnissen der **Langzeitstudien** (+, ×) für den 27. Januar 2000 (links) und den 1. März 2000 (rechts) als Funktion der potentiellen Temperatur. Die ClO-Modellergebnisse für den Ballonaufstieg sind durch rote Symbole und für den Ballonabstieg durch blaue Symbole gekennzeichnet. Die Modellergebnisse sind nach verschiedenen Charakteristiken (vgl. Text) eingeteilt, die gekennzeichnet sind durch (I) die aktivierte Schicht, (II) „NO_x-determinierte Schicht“, (III) das höchste Modellniveau im März und (IV) die unteren Schichten. Das Float-Niveau bei $\Theta = 490$ K ist durch einen Pfeil markiert. Ergebnisse von Modellsimulationen ohne Berücksichtigung von Denitrifizierung (+) und unter Berücksichtigung von Denitrifizierung (×) sind gezeigt. Sensitivitätstests bezüglich der Abhängigkeit der ClO-Mischungsverhältnisse von der Gesamtoberfläche der SSA-Partikel (A_{SSA}) wurden durchgeführt - diese Anpassung wird im CLaMS-Modell über die Menge an H_2SO_4 (im Gasphasen-Äquivalent) in den SSA-Partikeln realisiert (vgl. Kap. 5.2.1) - und sind durch Symbole mit verschiedenen roten und blauen Farbnancen (gemäß Legende) gekennzeichnet. In der „NO_x-determinierten Schicht“ (II) sind zusätzlich Modellergebnisse unter Berücksichtigung des Einflusses von galaktischen kosmischen Strahlen (▲ ▼ und △ ▽, Details vgl. Text) gezeigt.

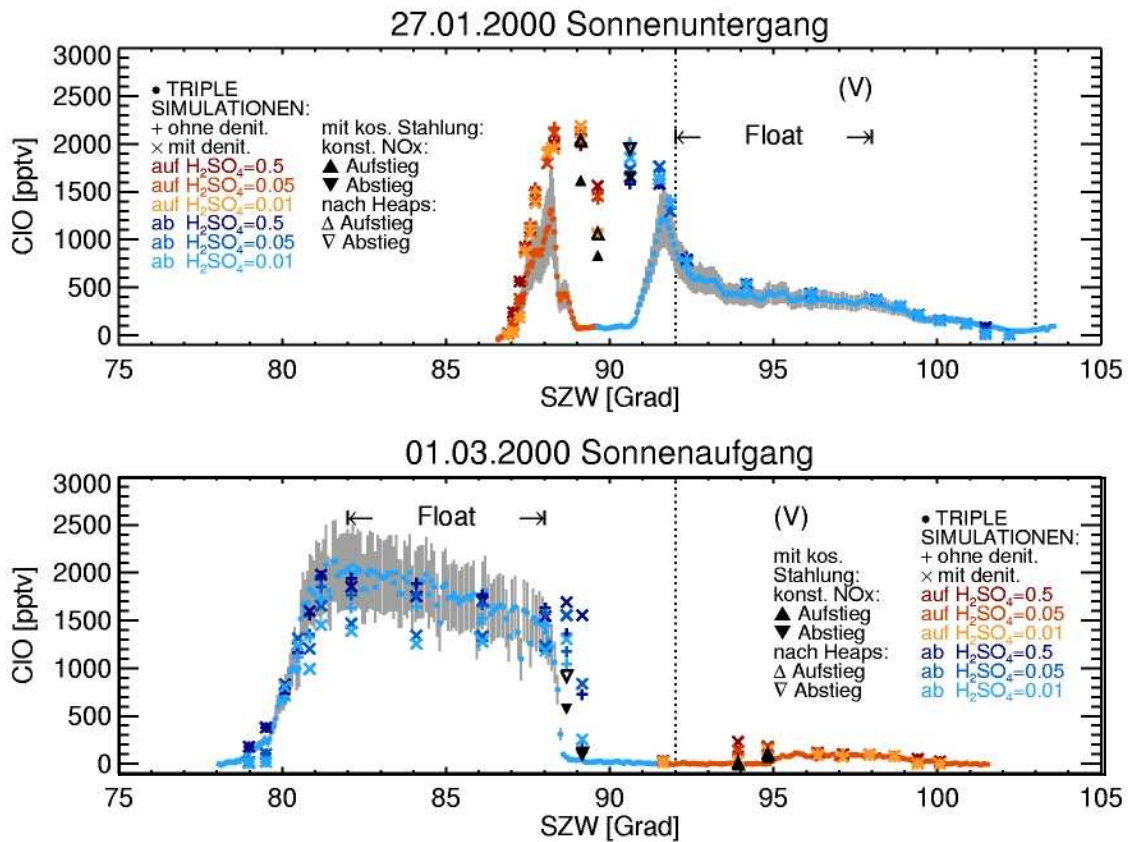


Abbildung 5.8: Die gleichen gemessenen und simulierten ClO-Mischungsverhältnisse der **Langzeitstudien** wie in Abbildung 5.7 für den 27. Januar 2000 (oben) und für den 1. März 2000 (unten) aber als Funktion des Sonnenzenitwinkel (SZW). Das Float-Niveau ist durch Pfeile gekennzeichnet und das Nachtphasen-ClO durch (V). Die “NO_x-determinierte Schicht” (II) liegt zwischen SZW = 89° – 91° im Januar und zwischen SZW = 88° – 90° und 94° – 95° im März.

aufgetretenen PSC-Partikel abgeleitet werden kann.

Der Einfluß von Leewellen auf die Chloraktivierung wurde untersucht. Simulationen entlang von Trajektorien, die aus dem mesoskaligen Modell MM5 über den Skandinavischen Gebirgen berechnet wurden [Dörnbrack *et al.*, 2001], zeigen einen geringen Einfluß von mesoskaligen PSCs auf die Chloraktivierung. In Abbildung 5.10 werden die Modellergebnisse entlang von 24 Stunden-MM5-Rückwärtstrajektorien für 525 K und 550 K potentieller Temperatur mit simulierten ClO-Mischungsverhältnissen entlang von entsprechenden UKMO-Trajektorien verglichen. Der Einfluß von mesoskaligen PSC-Partikeln führt in den Simulationen für den Flug vom 27. Januar 2000

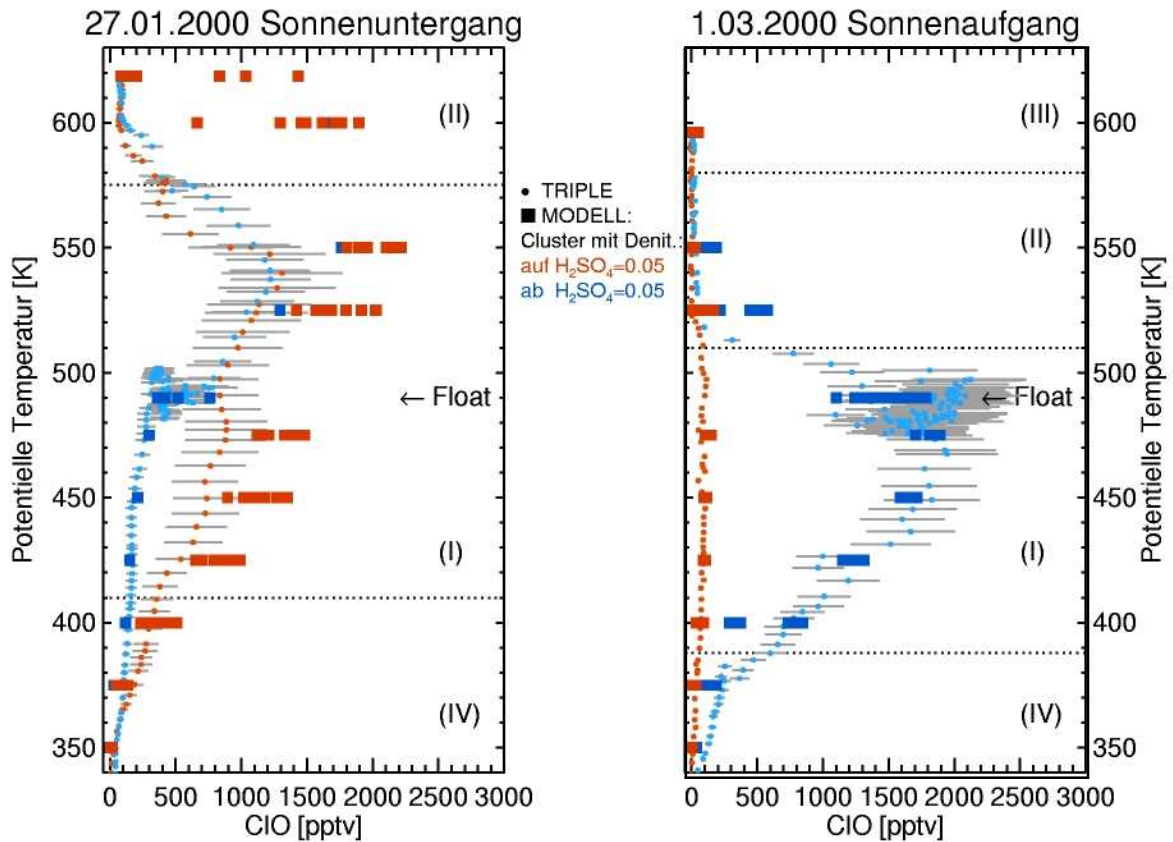


Abbildung 5.9: Vergleich zwischen gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen (blaue und rote Punkte, s. Abb. 5.4) und simulierten ClO-Mischungsverhältnissen, die im Rahmen der dynamischen Sensitivitätstests der **Langzeitstudien für Cluster** von Rückwärtstrajektorien (Balken) durchgeführt wurden. Es wurde die gleiche Darstellungsart wie in Abbildung 5.7 benutzt. Um die Unsicherheit der einzelnen Trajektorien zu berücksichtigen wurde um jeden Standort einer Trajektorie ($\pm 2^\circ$ in der geogr. Breite und $\pm 5^\circ$ in der geogr. Länge) ein Cluster von 9 Rückwärtstrajektorien berechnet. Die horizontale Breite der Balken zeigt die Variation der Simulationsergebnisse für einen Cluster von Trajektorien. Es sind die Modellergebnisse für eine bestimmte ausgewählte Sensitivitätsstudie gezeigt: mit Denitrifizierung und mit einer mittleren Oberflächendichte der SSA-Partikel (A_{SSA}), die sich durch die Eingabe von 0.05 ppbv HNO_3 im Gasphasen-Äquivalent ergibt. Für die „ NO_x -determinierten Schicht“ (II) sind Simulationen unter Berücksichtigung des Einflusses von galaktischen kosmischen Strahlen gezeigt. Für den 27. Januar sind im Laufe des Ballonabstiegs nur die Modellergebnisse für die mittlere Trajektorie, die am exakten Meßort startet, gezeigt, da die Modellergebnisse sehr stark aufgrund der Abhängigkeit vom SZW variieren.

zu einer Erhöhung der ClO-Mischungsverhältnisse von ca. 150 pptv im Vergleich zu Simulationen mit reiner UKMO-Analyse. Für den Flug am 1. März 2000 wurde anhand von MM5-Trajektorien keine Abkühlung aufgrund von Leewellen abgeleitet, so daß keine zusätzliche Chloraktivierung simuliert wurde.

Diese photochemischen Studien zeigen, daß das Auftreten von synoptischen PSCs in den letzten 24 Stunden zur Erklärung der Chloraktivierung ausreichend und keine zusätzliche signifikante Chloraktivierung durch mesoskalige PSCs notwendig ist. Nichtsdestotrotz ist ein geringer Einfluß von mesoskaligen PSCs nicht auszuschließen.

5.3.2 Die NO_x -determinierte Schicht (II)

Die Langzeitstudien ergeben, daß Ende Januar die Chlordeaktivierung bei $\Theta = 600$ K und 620 K weit fortgeschritten und Anfang März bei $\Theta = 525$ K und 550 K abgeschlossen ist. In diesen Luftmassen findet die Chlordeaktivierung durch die Bildung von ClONO_2 statt. Die Rate der Deaktivierung ist durch die Verfügbarkeit von NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$) bestimmt, deshalb wird im folgenden dieser Höhenbereich als „ NO_x -determinierte Schicht“ bezeichnet. Sensitivitätstests bezüglich der Oberflächendichte der SSA-Partikel und bezüglich Denitrifizierung durch Sedimentation von großen Partikeln zeigen, daß es nicht möglich ist, in der „ NO_x -determinierten Schicht“ die gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse zu reproduzieren (s. Abb. 5.7 und 5.8). Alle Simulationen, die im Rahmen dieser Sensitivitätstests für die Langzeitstudien durchgeführt wurden, überschätzen die gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse, so daß eine zusätzliche NO_x -Quelle oder ein bisher unbekannter Deaktivierungsmechanismus notwendig sein muß.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene potentielle NO_x -Quelle analysiert:

- (1) Eine potentielle NO_x -Quelle stellt die Unterdrückung einer NO_x -Senke mittels der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 ($\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$) dar. Man erhöht auf diese Weise die verfügbare Menge an NO_x in der Gasphase, da es nicht als HNO_3 in den PSCs angereichert bzw. durch Sedimentation ganz aus der Luftmasse ausgetragen werden kann. Um den Einfluß dieser Reaktion zu studieren, wurde die Oberflächendichte der SSA-Partikel reduziert. Jedoch auch für sehr unrealistisch kleine Oberflächendichten der SSA-Partikel von ca. $0.05 - 0.08 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ (entspricht $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.005$ ppbv), überschätzen die simulierten ClO-Mischungsverhältnisse die Messungen um das ca. 2–10fache. Die hier angenommenen A_{SSA} sind ca. ein Faktor 10 kleiner als vom optischen Partikelzähler an Bord der HALOZ bzw. PSC-Analysis-Gondel gemessenen Oberflächendichten.

Sensitivitätstests hinsichtlich der Reaktionswahrscheinlichkeit γ an der Oberfläche von NAT-Partikeln ergeben, daß innerhalb der angegebenen Unsicherheiten [DeMore *et al.*, 1997] das Modell nicht die gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse reproduzieren kann. Erst für eine Reaktionswahrscheinlichkeit γ gleich Null,

also bei völliger Unterdrückung der heterogenen Hydrolyse, können die ClO-Messungen reproduziert werden.

- (2) Es wurden Modellsimulationen durchgeführt, in denen die beiden Parametrisierungen der Reaktionswahrscheinlichkeit γ von *Abbatt und Molina* [1992] und *Zhang et al.* [1994] bzw. von *Hanson und Ravishankara* [1993] (vgl. Kap. 4) verglichen wurden. Aber auch hier ergibt sich keine Annäherung der Modellergebnisse an die Messungen.
- (3) Zusätzlich wurde der Einfluß galaktischer kosmischer Strahlung in diesen Höhen untersucht. N₂ und O₂-Moleküle können durch den Einfluß der kosmischen Strahlung dissoziiert werden, was zu einer Erhöhung der NO-Mischungsverhältnisse in der betreffenden Luftschicht führt. Dieser Mechanismus wurde durch die Implementierung einer konstanten NO_x-Quelle in das CLaMS-Modell berücksichtigt, unter der Annahme einer Ionisationsrate $\approx 50 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ [*Neher, 1967*] und einer Produktion von 1.5 NO Molekülen pro ionisiertem Luftmolekül [*Crutzen et al., 1975*]. Modellsimulationen unter Berücksichtigung von galaktischer kosmischer Strahlung reproduzieren nahezu die gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse des Fluges im März, überschätzen aber immer noch die gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse des Fluges im Januar (s. Abb. 5.7 und 5.8).

Außer dieser zeitlich und räumlich konstanten NO_x-Quelle wurde auch eine semi-empirische Parametrisierung der Ionenpaarproduktion durch galaktische kosmische Strahlung nach *Heaps* [1977] in das CLaMS-Modell implementiert. Diese Parametrisierung ist abhängig von der Höhe, der geomagnetischen Breite und von der Phase des 11jährigen Sonnenzyklus. Diese Parametrisierung wurde anhand von Messungen der Ionisationsrate mit Forschungsballonen Ende der sechziger und Anfang der siebziger Jahre gewonnen. Um den möglichen maximalen Einfluß der galaktischen kosmischen Strahlung abzuschätzen wurde ein Minimum im 11jährigen Sonnenfleckenzyklus, daß einer maximalen Ionisationsrate entspricht, angenommen. Die unter diesen Annahmen simulierten NO-Produktionsraten sind kleiner als die bei einer konstanten NO_x-Quelle angenommenen NO-Produktionsraten von ca. 75 Molekülen $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ [*Neher, 1967*], deshalb ist der Einfluß auf die ClO-Mischungsverhältnisse nicht so stark wie bei Simulationen mit einer konstante NO_x-Quelle (s. Abb. 5.7 und 5.8).

Die Untersuchung dieser drei potentiellen NO_x-Quellen ergibt, daß nur der Einfluß von kosmischen Strahlen als realistische Möglichkeit in Frage kommt, um die gemessenen niedrigen ClO-Mischungsverhältnisse durch Modellsimulationen zu erklären.

5.3.3 Das höchste Modellniveau (III)

Die Beobachtungen am 1. März führten auf dem höchsten Modellniveau bei 600 K potentieller Temperatur zu niedrigen ClO-Mischungsverhältnissen $\ll 100$ pptv. Die Modellergebnisse der Langzeitstudien stimmen mit den Beobachtungen überein (s. Abb. 5.9). In dieser Höhe trat keine Chloraktivierung im Laufe des Winters auf, da keine PSC-Partikel gebildet wurden. Diese Luftmassen sind klar von den Luftmassen „der NO_x -determinierten Schicht“ zu unterscheiden, in denen ebenfalls ClO-Mischungsverhältnisse $\ll 100$ pptv gemessen wurden, die aber Chloraktivierung aufgrund der Existenz von PSC-Partikel im Laufe des Winters zeigten. Die minimalen Temperaturen der Modelltrajektorien bei $\Theta = 600$ K liegen bei ca. 192 K im Vergleich zu minimalen Temperaturen von ca. 184 K für die Trajektorien bei $\Theta = 550$ K (nach einer Analyse von UKMO). Die Luftmassen bei $\Theta = 600$ K sind seit Anfang Dezember von sehr hohen Höhen von ≈ 850 K potentieller Temperatur abgesunken. Diese Absinkraten der Luftmassen von Anfang Dezember 1999 bis Anfang März 2000 und die Höhen, für die in den Modellsimulationen PSC-Partikel existieren, sind konsistent mit einer Modellstudie für den arktischen Winter 1999/2000 von *Rex et al.* [2001], die auf PSC-Messungen des Instruments POAM III (*Polar Ozone Aerosol Measurement III*) auf dem Satelliten SPOT-4 und diverser Bodenstationen basiert.

Für den 27. Januar 2000 ergeben die dynamischen Sensitivitätstests (s. Abb. 5.9) für die größte potentielle Temperatur ($\Theta = 620$ K), also hier für den Bereich der „ NO_x -determinierten Schicht“, eine starke Variation der simulierten ClO-Mischungsverhältnisse. Die ClO-Modellergebnisse sind hier unter Berücksichtigung der galaktischen kosmischen Strahlung gezeigt. Die Ursache für diese starke Variation ist die unterschiedliche Temperaturentwicklung der einzelnen Trajektorien innerhalb des Clusters. Trajektorien für die die simulierten niedrigen ClO-Mischungsverhältnisse (≈ 100 pptv) mit den ClO-Messungen übereinstimmen, waren im Laufe des Winters sehr warm, so daß sich keine PSCs bildeten. Diese Luftmassen sind somit vergleichbar mit denen vom 1. März 2000 für „das höchste Modellniveau“. Zusammenfassend kann man sagen, daß innerhalb des Clusters von Trajektorien bei $\Theta = 620$ K für den Flug im Januar, Trajektorien mit unterschiedlichen Charakteristiken existieren, solche bei denen PSCs – und damit Chloraktivierung – und solche in denen keine PSCs im Laufe des Winters auftraten.

5.3.4 Die untere Schicht (IV)

Als „untere Schicht“ werden die vermessenen Luftmassen im Bereich der potentiellen Temperatur zwischen 350–400 K im Januar und $\Theta = 350$ –375 K im März bezeichnet. Diese Luftmassen sind durch eine begrenzte Chloraktivierung an SSA-Partikeln gekennzeichnet. Die minimalen Temperaturen entlang der Modelltrajektorien sind größer als die Bildungstemperaturen von NAT-Partikeln, so daß nur SSA-Partikel existieren.

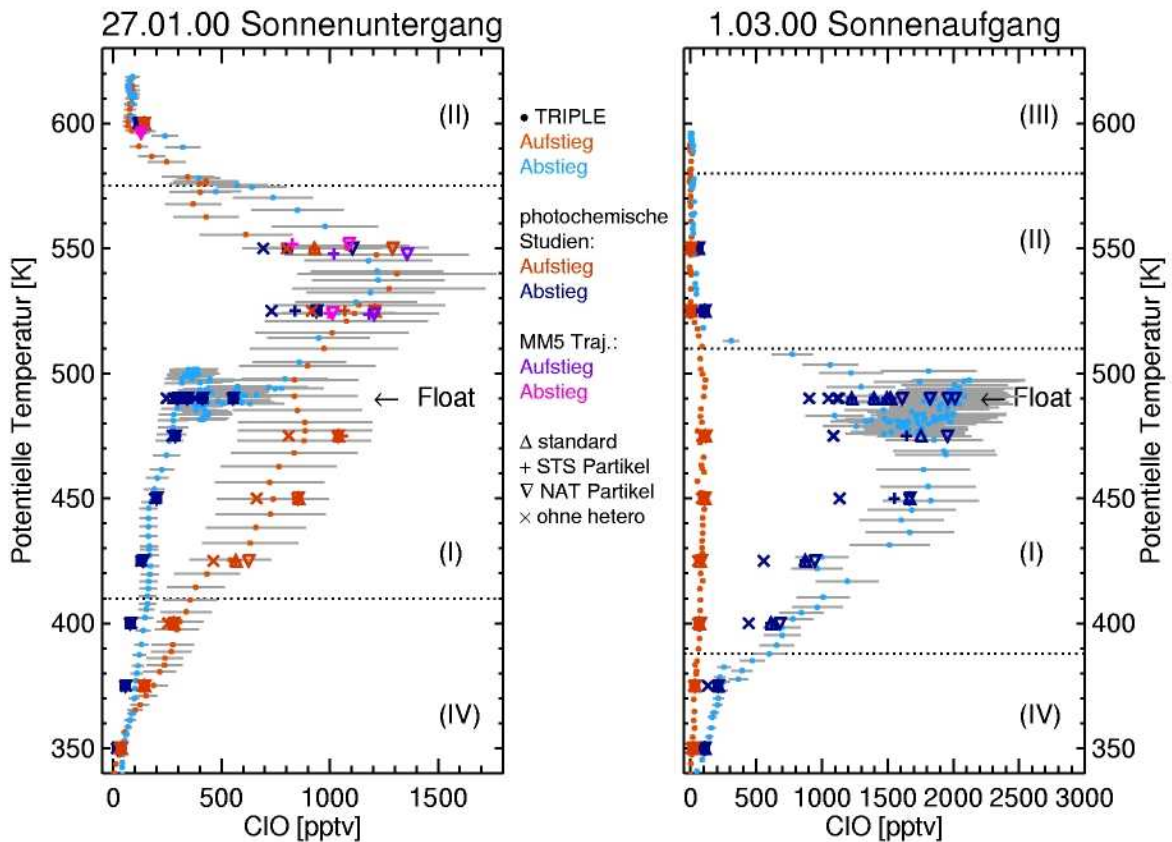


Abbildung 5.10: Vergleich zwischen gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen (blaue und rote Punkte, s. Abb. 5.4) und simulierten ClO-Mischungsverhältnissen der **photochemischen Kurzzeitstudien** als Funktion der potentiellen Temperatur. Es wurde die gleiche Darstellungsart wie in Abbildung 5.7 benutzt. Die ClO-Modellergebnisse der photochemischen Kurzzeitstudien sind für Sensitivitätstests bezüglich der PSC-Mikrophysik (vgl. Kap 5.2.2) gezeigt: (a) unter Standardbedingungen (Δ), (b) nur STS-Partikel (+), (c) hauptsächlich NAT-Partikel (∇) und (d) ohne heterogene Chemie ($\times$). Für den Flug am 27. Januar 2000 sind zusätzliche Modellergebnisse entlang von MM5-Trajektorien zur Berücksichtigung von mesoskaligen PSC-Partikeln (vgl. Kap. 5.2.2) für $\Theta = 525$ K und 550 K (Aufstieg: violett und Abstieg: pink) gezeigt.

Eine Ausnahme bilden die Trajektorien bei $\Theta = 400$ K im Januar: Die dynamischen Sensitivitätstests ergeben, daß entlang einiger Trajektorien PSCs gebildet werden.

Simulationen im Rahmen der Langzeitstudien reproduzieren die gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse (bis zu ≈ 300 pptv). Die Modellrechnungen zeigen, daß bis zum 27. Januar 2000 ein kleiner Anteil des Reservoirgases HCl durch Reaktionen an SSA-

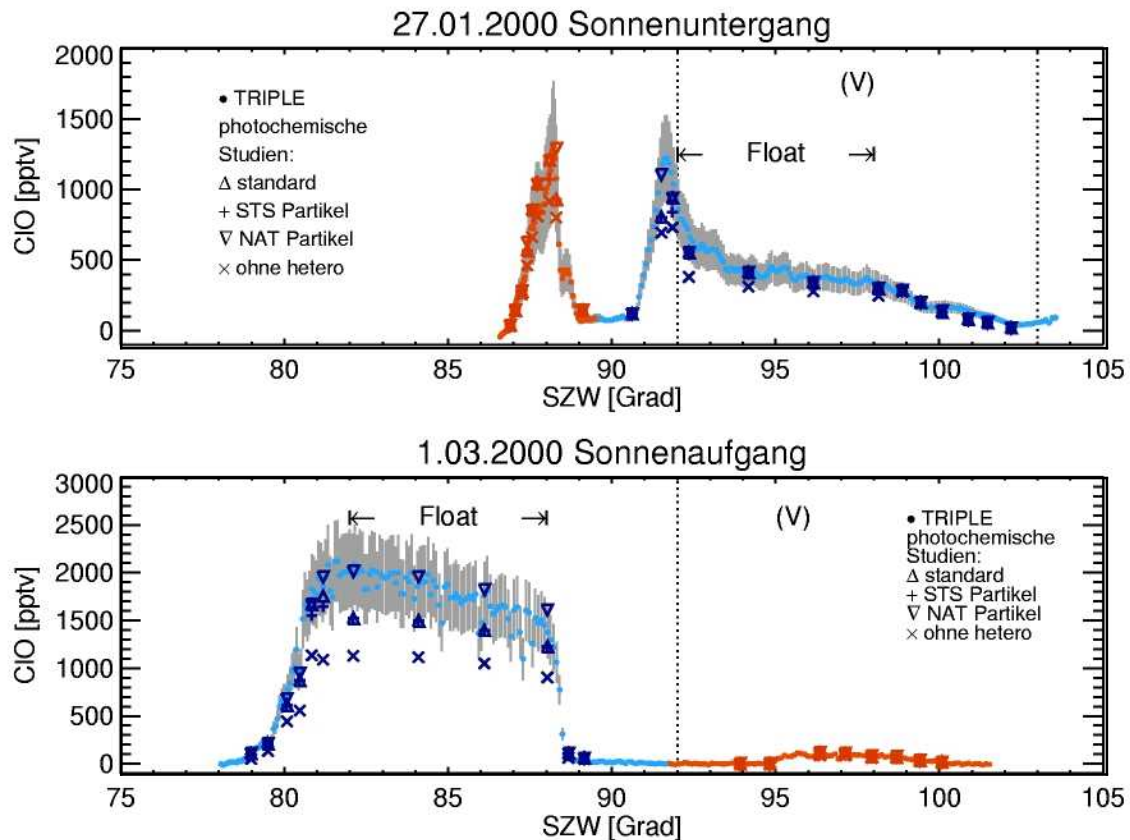


Abbildung 5.11: Die gleichen gemessenen und simulierten CIO-Mischungsverhältnisse der **photochemische Kurzzeitstudien** wie in Abbildung 5.10 für den 27. Januar (oben) und für den 1. März (unten) als Funktion des Sonnenzenitwinkel (SZW). Es wird die gleiche Darstellungsart wie Abbildung 5.8 benutzt.

Partikeln zu aktivem Chlor umgesetzt wurde. Bis zum 1. März 2000 wurde das gesamte HCl aktiviert, so daß die Mischungsverhältnisse von HCl gegen Null sinken. Die Variabilität der CIO-Mischungsverhältnisse innerhalb eines Clusters von Trajektorien ist recht klein, obwohl die Endpunkte der einzelnen Rückwärtstrajektorien räumlich sehr stark divergieren (s. Abb. 5.9).

Das tageszeitliche Verhalten der CIO-Messungen in der unteren Schicht ist durch die photochemischen Kurzzeitstudien ebenfalls gut reproduziert (s. Abb. 5.11).

5.3.5 Das Nachtphasen-ClO (V)

Die ClO-Mischungsverhältnisse, die bei $SZW \geq 92^\circ$ gemessen wurden, d. h. bei Dämmerung und Dunkelheit, werden im folgenden als Nachtphasen-ClO bezeichnet. Am 27. Januar war das Float-Niveau des Ballons während des Sonnenuntergangs ($SZW = 92^\circ - 98^\circ$) und der endgültige Ballonabstieg fand während der Nacht statt. Die ClO-Mischungsverhältnisse sanken im Float-Niveau von 800 pptv zu Beginn auf ca. 300 pptv am Ende. Bei Dunkelheit wurden ca. 100 pptv ClO beobachtet. Am 1. März 2000 erfolgten die Messungen während des gesamten Ballonaufstiegs bei Dunkelheit (s. Abb. 5.8). Es wurden ClO-Mischungsverhältnisse in der aktivierten Schicht von ca. 100 pptv gemessen, infolge der thermischen Zersetzung von Cl_2O_2 , dem Hauptreservoir der aktiven Chlorsubstanzen während der Nacht.

Die im Januar und im März bei Dunkelheit gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse werden von den Simulationen der Langzeitstudien sehr gut reproduziert (s. Abb. 5.8).

Auch die photochemischen Studien für den 27. Januar und den 1. März ergeben, daß die Simulationen die gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse während des Sonnenaufgangs und -untergangs gut beschreiben (s. Abb. 5.11). Ein Vergleich zwischen dem SVODE und dem IMPACT-Solver (vgl. Kap. 4) ist am Beispiel des Nacht ClO der photochemischen Studien in Abbildung 5.12 gezeigt. Signifikante Unterschiede zwischen den Modellergebnissen mit diesen beiden Solvern ergeben sich nur während des Sonnenuntergangs. In dieser Zeitspanne wird die Partitionierung innerhalb der ClO_x -Familie durch die relativ langsame Dimerbildung bestimmt. Die betrachtete Luftmasse ist folglich nicht mehr im chemischen Gleichgewicht. Die Voraussetzung zur Anwendbarkeit des Familienkonzepts ist damit nicht mehr gewährleistet, so daß ein exakter Solver wie SVODE oder NAG benutzt werden muß.

5.3.6 Der Ozonverlust

Der chemische Ozonverlust im Laufe des Winters kann anhand von Ozon-Tracer-Korrelationen abgeschätzt werden. In Kapitel 5.1.2 wurde bereits der Ozonverlust mit Hilfe von Messungen an Bord der OMS Gondel vom 3. Dezember 1999 und den Messungen an Bord der TRIPLE-Gondel vom 27. Januar 2000 und 1. März 2000 abgeleitet. Bis Ende Januar fand kein signifikanter Ozonverlust statt. Von Ende Januar bis Anfang März wurde ein Ozonverlust zwischen 1.0–1.4 ppmv auf CH_4 -Niveaus zwischen 0.5–1.3 ppmv (entspricht $\Theta = 400 - 500$ K im März) abgeleitet. Ein Vergleich der gemessenen Ozon-Methan-Korrelation mit den Ergebnissen der Langzeitstudien im Rahmen der dynamischen Sensitivitätstests (vgl. Kap. 5.3.1) zeigen auf nahezu allen Höhen eine gute Übereinstimmung. Abweichungen zwischen den Modellergebnissen auf den oberen Modellniveaus für $CH_4 \leq 0.4$ ppmv (vgl. Abb. 5.13) kann man wie folgt erklären: In diesen Höhen ist erstens die Datenqualität der Ozonsondenmessungen (EEC) problematisch und zweitens war die atmosphärische Variabilität von O_3 im arktischen Polarwirbel im November/Dezember 1999 [Salawitch *et al.*, 2001] hoch, so

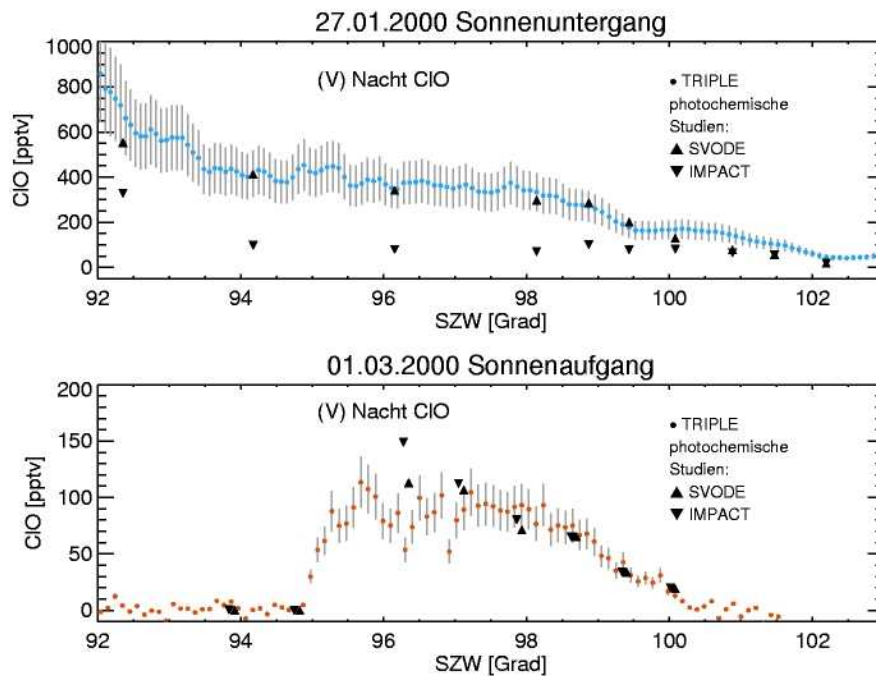


Abbildung 5.12: Vergleich zwischen simulierten ClO-Mischungsverhältnissen als Funktion des Zenitwinkels für Simulationen mit dem SVODE (▲) und dem IMPACT-Solver (▼) zu den gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen am Beispiel des Nachtphasen-ClO. Die Simulationen wurden im Rahmen der photochemischen Kurzzeitstudien durchgeführt. Signifikante Unterschiede zwischen den ClO-Modellergebnissen mit diesen beiden Solvern ergeben sich nur im Sonnenuntergang, wo die Partitionierung innerhalb der ClO_x -Familie durch die relativ langsame Dimerbildung bestimmt wird und so die betrachtete Luftmasse nicht mehr im chemischen Gleichgewicht ist. Die Voraussetzung zur Anwendbarkeit des Familienkonzepts ist damit nicht mehr gewährleistet, so daß ein exakter Solver wie SVODE oder NAG benutzt werden muß.

daß sich Unsicherheiten in der Ozon-Tracer-Vorwinterreferenz ergeben.

Die Langzeitstudien bestätigen, daß bis zum Frühwinter kein signifikanter Ozonverlust stattgefunden hat. Bis Anfang März ergeben die Modellsimulationen einen Ozonverlust von 1.0–1.7 ppmv bei $\Theta = 400\text{ K} - 500\text{ K}$ in Übereinstimmung mit dem Experiment und Ergebnissen von *Rex et al.* [2001].

Die gleichen Charakteristika, bezüglich denen die ClO-Ergebnisse diskutiert wurden, sind in Abbildung 5.13 eingetragen. In der unteren Schicht (IV) fand kein signifikanter Ozonverlust statt aufgrund des geringen Umfangs der Chloraktivierung an SSA-Partikeln. In der „ NO_x -determinierten Schicht“ (II) und auf dem höchsten Modellniveau im März (III) fand ebenfalls kein signifikanter chemischer Ozonabbau statt,

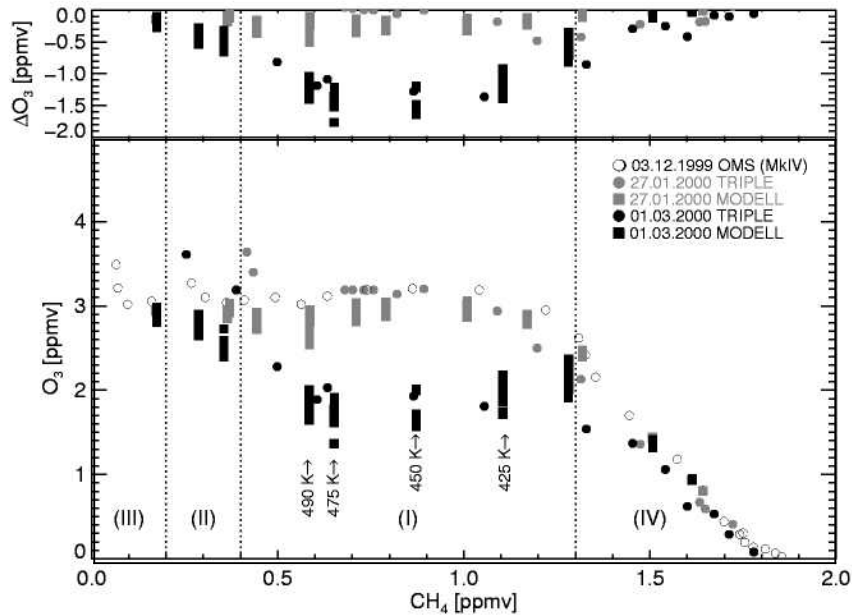


Abbildung 5.13:

Unten: Die beobachtete $O_3 - CH_4$ -Korrelationen des TRIPLE-Fluges vom 27. Januar 2000 (●) und vom 1. März 2000 (●) (wie in Abb. 5.5) sind mit den Modellergebnissen derselben Langzeitstudien für die Cluster von Rückwärtstrajektorien (27.01.2000: ■ und 1.03.2000: ■) verglichen, die in Abbildung 5.9 gezeigt sind. Die Höhe der Balken gibt die Variation der O_3 -Modellergebnisse innerhalb eines Clusters von Trajektorien an. Zusätzlich ist wie in Abbildung 5.5, die an Bord der OMS-Gondel am 3. Dezember 1999 gemessene „Vorwinterkorrelation“ (○) eingetragen, die auch zur Initialisierung der Simulationen benutzt wurde. Die bisher benutzte Nomenklatur zur Charakterisierung der ClO-Ergebnisse (s. z. B. Abb. 5.9) wird hier ebenfalls auf äquivalenten CH_4 -Niveaus benutzt.

Oben: Der aus den Messungen abgeleitete Ozonverlust (27.01.2000: ● und 1.03.2000: ●) (vgl. Abb. 5.5) ist mit dem abgeleiteten Ozonverlust aus den Modellergebnissen der Langzeitstudien (27.01.2000: ■ und 1.03.2000: ■) verglichen. In Übereinstimmung mit den Messungen wird bis zum 27. Januar 2000 kein signifikanter Ozonverlust in den Simulationen der Langzeitstudien abgeleitet. Von Ende Januar bis zum 1. März wird ein Ozonverlust von ca. 1.0–1.7 ppmv zwischen $\Theta = 400 - 500$ K in Übereinstimmung mit den Beobachtungen simuliert, mit einem maximalen Ozonverlust von 1.7 ppmv bei $\Theta = 475$ K.

aufgrund der kurzen Phase der Chloraktivierung bzw. aufgrund der Abwesenheit von PSCs im Laufe des Winters. Wie zu erwarten findet der stärkste Ozonabbau in den Höhen statt, in denen sich die aktivierte Schicht (I) befindet. Aus Beobachtungen des Stratosphären-Hygrometers (FISH) an Bord der TRIPLE-Gondel wurde eine Dehydrierung bei ca. 40 hPa ($\approx \Theta = 475$ K im Januar und März [Schiller *et al.*, 2001]) ermittelt, in Konsistenz mit den Höhen der beobachteten erhöhten ClO-Mischungsverhältnisse und dem maximalen Ozonverlust.

5.3.7 Vergleich mit HALOE: HCl und NO_x

Um die Ergebnisse der Langzeitstudien zu überprüfen, wurden die simulierten Mischungsverhältnisse von HCl und NO_x (NO_x = NO + NO₂) mit Satellitenbeobachtungen des HALOE-Instruments verglichen. In Abbildung 5.14 ist ein Vergleich einiger ausgewählter Messungen des HALOE-Instruments für den Zeitraum zwischen dem 19.–26. Februar 2000 (PV $\geq$ 50 PVU bei 475 K, PV $\geq$ 100 PVU bei 550 K, und PV $\geq$ 200 PVU bei 675 K) [Müller *et al.*, 2001] mit den simulierten HCl und NO_x-Mischungsverhältnissen der Langzeitstudien für den 1. März gezeigt, für die auch in Abbildung 5.9 die simulierten ClO-Mischungsverhältnisse dargestellt sind.

HCl ist ein Maß für die zeitliche Evolution der Chloraktivierung im Laufe des Winters und NO_x ist die Voraussetzung zur Deaktivierung von Chlor (vgl. Kap. 2). Ende Februar werden geringe HCl-Mischungsverhältnisse von ca. ≤ 0.5 ppbv und NO_x-Mischungsverhältnisse von ≤ 0.3 ppbv zwischen $\Theta = 400$ –500 K von HALOE beobachtet. Sowohl die HCl als auch die NO_x-Messungen stimmen gut mit den CLaMS-Simulationen überein. Dies bestätigt das bisherige Verständnis der aktivierten Schicht (I), in der volle Chloraktivierung beobachtet und simuliert wurde.

In Höhen zwischen $\Theta = 500$ –575 K steigen die von HALOE gemessenen HCl-Mischungsverhältnisse von ca. 0.5 auf 1.7 ppbv und die gemessenen HCl-Mischungsverhältnisse von ca. 0.3 auf 2.0 ppbv an. Die CLaMS-Simulationen in diesen Höhen wurden unter Berücksichtigung von galaktischen kosmischen Strahlen durchgeführt. Die simulierten NO_x-Mischungsverhältnisse stimmen mit den HALOE-Beobachtungen überein, jedoch unterschätzen die Simulationen die beobachteten HCl-Mischungsverhältnisse um ca. 50–60 %. Auch dies ist konsistent mit den bisherigen Ergebnissen für die NO_x-determinierten Schicht (II), in der die Chloraktivierung im März durch NO_x schon weitgehend abgeschlossen ist. Die in den Simulationen durch die Berücksichtigung von galaktischen kosmischen Strahlen produzierte Menge an NO_x entspricht den beobachteten NO_x-Mischungsverhältnissen, jedoch kann das Maß an Chloraktivierung bzw. Deaktivierung nicht vollständig in den Simulationen beschrieben werden. Die beobachtete Partitionierung zwischen aktivem Chlor (ClO) und HCl läßt auf eine vollständige Chlordeaktivierung schließen, während die Simulationen noch zu viel ClO und zu wenig HCl produzieren.

HALOE-Beobachtungen auf dem höchsten Modellniveau (III) ergeben HCl-Mischungsverhältnisse von ca. 2.0 ppbv und NO_x-Mischungsverhältnisse zwischen ca. 1.3–

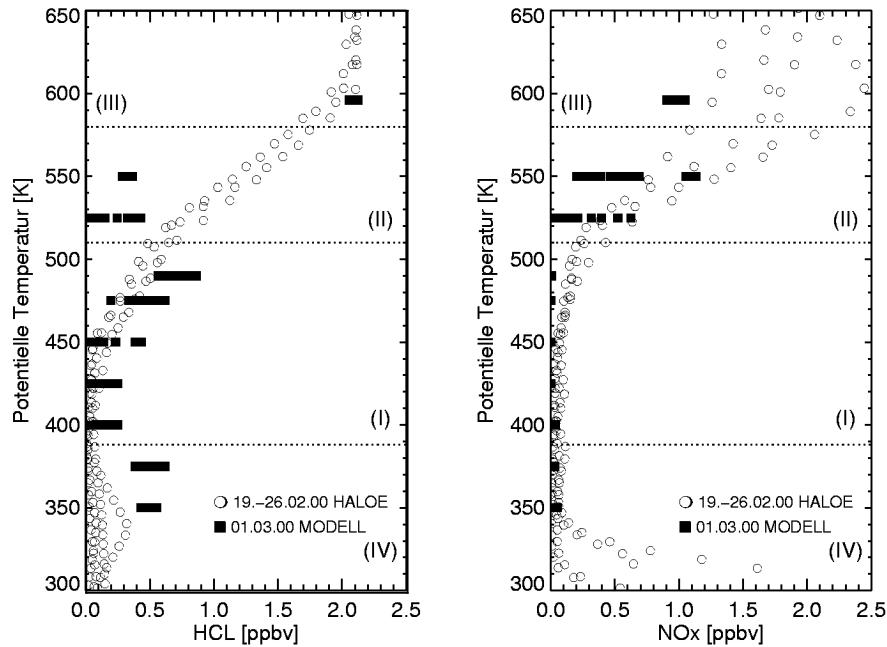


Abbildung 5.14: Die gemessenen vertikalen HCl (links) und NO_x -Profile ($= NO + NO_2$) (rechts) ($\circ$), die durch Messungen des HALOE-Satelliteninstruments innerhalb des arktischen Polarwirbel zwischen dem 19. und 26. Februar 2000 ($PV \geq 50$ PVU bei 475 K, $PV \geq 100$ PVU bei 550 K, und $PV \geq 200$ PVU bei 675 K) ermittelt wurden, sind mit den Ergebnissen der selben Langzeitstudien für die Cluster von Trajektorien (1.03.2000: ■) verglichen, die in Abbildung 5.9 gezeigt sind. Die horizontale Breite der Balken gibt die Variation der Simulationsergebnisse innerhalb eines Clusters von Trajektorien für ein bestimmtes Niveau potentieller Temperatur an.

2.5 ppbv. In Kombination mit den ClO-Messungen vom 1. März 2000 auf dieser Höhe läßt sich folgern, daß Ende Februar 2000 die Chloraktivierung bei $\Theta = 600$ K nicht wesentlich war. Die Simulationen zeigen im Laufe des Winters auf dieser Höhe keine Chloraktivierung und stimmen somit mit den Beobachtungen überein, zeigen aber ca. 20 % kleinere NO_x -Mischungsverhältnisse.

HALOE-Beobachtungen in den unteren Schichten (IV) zwischen 350–375 K ergeben ≤ 0.3 ppbv NO_x und ca. 0.5 ppbv HCl . Die beobachteten NO_x -Mischungsverhältnisse werden gut von den Simulationen reproduziert, die beobachteten HCl -Mischungsverhältnisse aber um ca. 50 % überschätzt.

5.4 Diskussion der Modellergebnisse

In diesen Studien zum arktischen Winter 1999/2000 wurden in-situ ClO-Messungen, die im arktischen Polarwirbel am 27. Januar und am 1. März 2000 gewonnen wurden, mit Modellsimulationen verglichen. Unter Benutzung der photochemischen Box-Modell-Version von CLaMS wurden photochemische Studien zur Untersuchung des tageszeitlichen Verhaltens von ClO und Langzeitstudien zur Untersuchung der ClO-Entwicklung und des Ozonverlusts im Laufe des Winters durchgeführt. In Sensitivitätsstudien wurden die Abhängigkeit der Chloraktivierung von Denitrifizierung, von der Oberflächendichte der SSA-Partikel und von der Mikrophysik der PSC-Partikel untersucht. Die Studien zeigen, daß der Einfluß dieser Größen im allgemeinen recht gering ist.

Die Modellergebnisse der Langzeitstudien überschätzen das am 27. Januar gemessene ClO-Tageslichtprofil um ca. 30 %, während die simulierten ClO-Mischungsverhältnisse für den 1. März gut mit den Beobachtungen übereinstimmen. Mögliche Ursachen könnten Unsicherheiten in den Photolyseraten von Cl_2O_2 sein: *Avallone und Toohey* [2001] bestimmten unterschiedliche Photolyseraten von Cl_2O_2 einerseits aus atmosphärischen Messungen und andererseits durch Bestimmung aus tabellierten Absorptionswirkungsquerschnitten von Cl_2O_2 .

Ferner wurden die HCl und NO_x -Modellergebnisse der Langzeitstudien für den 1. März mit Satellitenbeobachtungen des HALOE-Instruments, die innerhalb des arktischen Polarwirbels gewonnen wurden, verglichen. Die beobachteten und simulierten Mischungsverhältnisse zeigen eine gute Übereinstimmung für NO_x über alle betrachteten Höhen und für HCl eine gute Übereinstimmung bis auf die NO_x -determinierte Schicht (II) und die untere Schicht (IV). Unsicherheiten in den Langzeitstudien ergeben sich durch die Parameterisierung der Denitrifizierung. Die Simulationen wurden mit einer charakteristischen Höhe von 250 m (vgl. Kap. 4) durchgeführt, die auf einer Anpassung an die beobachtete Denitrifizierung für den arktischen Winter 1999/2000 von *Groß et al.* [2001] basiert und durch einen Vergleich von CLaMS-Simulationen mit NO_y -Beobachtungen des amerikanischen Höhenforschungsflugzeugs ER-2 auf einer Höhe von ca. 20 km in eine Periode vom 10. Februar bis zum 20. März 2000 abgeleitet wurde. Da diese Parameterisierung von der Höhe und vom betrachteten Zeitraum abhängt, müßte für jede Modelltrajektorie diese Anpassung durchgeführt werden. Da aber nicht für alle Zeiträume und insbesondere über der ER-2 Flughöhe von 20 km keine NO_y -Messungen zur Verfügung stehen, wurden Simulationen ohne Denitrifizierung und Simulationen mit 250 m als charakteristische Höhe durchgeführt, um die Variation zwischen diesen Fällen zu analysieren.

Frühere Studien im arktischen Polarwirbel ermittelten Unstimmigkeiten zwischen simulierten und aus Beobachtungen abgeleiteten Ozonverlust von einem Faktor zwei für den Frühwinter [z. B., *Hansen et al.*, 1997; *Becker et al.*, 1998; *Deniel et al.*, 1998; *Goutail et al.*, 1999; *Woyke et al.*, 1999; *Kilbane-Dawe et al.*, 2001]. Dies wurde beispielsweise in einer Studie von *Woyke et al.* [1999] zu einem Ballonmeßflug vom 5. Februar

1995 gezeigt, in der ebenfalls in-situ ClO-Messungen zur Bestimmung des arktischen Ozonverlust verwendet wurden. Im Vergleich zum Winter 1994/1995 ist der Ozonverlust im Frühwinter 1999/2000 recht klein. Der Grund ist das späte Auftreten von PSCs. Der hier simulierte Ozonverlust stimmt im Frühwinter als auch im Spätwinter mit den Beobachtungen überein, in Einklang mit anderen Studien [z. B., *Sinnhuber et al.*, 2000; *Rex et al.*, 2001]. Da im arktischen Winter 1999/2000 kein signifikanter Ozonverlust im Frühwinter auftrat, sind die Beobachtungen vom 27. Januar nicht geeignet, um das derzeitige Verständnis der Ozonchemie in dieser Zeitperiode zu überprüfen.

Die niedrigen ClO-Mischungsverhältnisse $\ll 100$ pptv, die in den oberen Höhen ($\Theta \approx 550\text{--}600$ K) im Januar und März gemessen wurden, sind ebenfalls mit den Modellergebnissen verglichen worden. Die Beobachtungen in diesen Höhen stimmen sehr gut mit den ClO-Messungen des ClO/BrO-Instruments an Bord der HALOZ-Gondel vom 27. Januar und vom 1. und 8. März 2000 überein [*Vömel et al.*, 2001; *Toohey*, 2001]. Hier konnte gezeigt werden, daß eine zusätzliche NO_x -Quelle notwendig ist, um die ClO-Messungen zu erklären. Eine mögliche signifikante Quelle von NO_x sind galaktische kosmische Strahlen. Auf den nicht zu vernachlässigenden Einfluß von galaktischen kosmischen Strahlen auf die halogeninduzierte Ozonchemie wurde bereits in einer Studie von *Müller und Crutzen* [1993] hingewiesen. Sowohl die Implementierung einer konstanten NO_x -Quelle, unter der Annahme einer Ionisationsrate $\approx 50 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ [*Neher*, 1967] und einer Produktion von 1.5 NO-Molekülen pro ionisiertem Luftmolekül [*Crutzen et al.*, 1975], als auch die Implementierung einer semi-empirischen Parametrisierung der Ionenpaarproduktion durch galaktische kosmische Strahlung nach *Heaps* [1977] in das CLaMS-Modell, führen zu einer besseren, aber nicht exakten Reproduktion der beobachteten ClO-Mischungsverhältnisse. Die für diese Annahmen zugrunde gelegten Messungen der Ionisationsraten durch galaktische kosmische Strahlen stammen aus den sechziger und siebziger Jahren. Aktuelle Beobachtungen für den arktischen Winter 1999/2000 stehen nicht zur Verfügung.

Neben den galaktischen kosmischen Strahlen zeigen aktuelle Studien, daß Transportprozesse aus der mittleren Atmosphäre (60–120 km) eine nicht zu vernachlässigende Quelle von NO_x in der Stratosphäre bilden [z. B. *Callis und Lambeth*, 1998; *Callis et al.*, 2001]. In der Mesosphäre (ca. 50–100 km Höhe) und in der unteren Thermosphäre (ca. 100–500 km Höhe) gibt es eine Vielzahl von Prozessen, die zur Bildung von NO_x führen. Ursachen dafür sind das Eindringen von energiereichen Elektronen (EEP = *energetic electron precipitation*) in die mittlere Atmosphäre aus der äußeren Magnetosphäre und aus auroralen Prozessen, das Vorkommen von Protonen und Elektronen verursacht durch solare Protonen Events (SPE) und die Bildung von Elektronen durch Absorption von solarer Röntgenstrahlung oder durch den Energiefluß von solarer UV und VUV-Strahlung [vgl. z. B. *Brasseur und Solomon*, 1984]. Der Einfluß dieser NO_x -Quellen durch Transport in die Stratosphäre könnte neben den galaktischen kosmischen Strahlen ebenfalls eine Ursache für die niedrigen, in den oberen Höhen ($\Theta \approx 550\text{--}600$ K) im Januar und März gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse $\ll 100$ pptv

sein. Ein weiteres Indiz, das die Theorie einer zusätzlichen NO_x -Quelle unterstützt, ist die Tatsache, daß die Messungen des Spektrometers MkIV an Bord der amerikanischen OMS-Gondel am 3. Dezember 1999 erhöhte N_2O_5 -Mischungsverhältnisse in den entsprechenden Höhen beobachtet (s. Abb. B.2 und B.3). Diese erhöhten N_2O_5 -Mischungsverhältnisse sind wiederum selbst eine Quelle für NO_x , durch Photolyse und thermischen Zerfall von N_2O_5 , und unterstützen somit die Deaktivierung von Chlor.

Die Ergebnisse der photochemischen Studien reproduzieren das gemessene tageszeitliche Verhalten von ClO während des Sonnenaufgangs am 1. März und während des Sonnenuntergangs am 27. Januar. Es ist zu beachten, daß die aktivierten Luftmassen im Januar während des Sonnenuntergangs nicht im chemischen Gleichgewicht sind, aufgrund der relativ langsamen Dimerbildung, so daß für die Modellsimulationen kein Solver benutzt werden darf, der auf ein Familienkonzept basiert. Unstimmigkeiten in der ClO-Photochemie, die von *Pierson et al.* [1999] für den arktischen Winter 1994/1995 gefunden wurden, können mit diesen Studien nicht bestätigt werden. In bisherigen Studien zur ClO-Photochemie für mittlere Breiten [z. B., *Brune et al.*, 1990; *Kawa et al.*, 1992; *Salawitch et al.*, 1994], die auf ClO-Messungen an Bord der ER-2 auf einer Flughöhe von ca. 20 km beruhen, stimmten Modellsimulationen und ClO-Messungen überein. Die vorliegenden Studien zeigen, daß auch für die beobachteten Zeiträume des arktischen Winter 1999/2000 die ClO-Photochemie bis in Höhen von ca. 25 km verstanden ist.

5.5 Zusammenfassung: Der Arktische Winter 1999/2000

Innerhalb des arktischen Polarwirbels wurde jeweils ein in-situ gemessenes ClO-Tages- als auch Nachtprofil für den 27. Januar und den 1. März 2000 gezeigt. Mit Hilfe der photochemischen Boxmodell-Version von CLaMS wurde das tageszeitliche und saisonale Verhalten von ClO als auch der Ozonverlust simuliert und mit den Beobachtungen verglichen. In Sensitivitätstests wurde der Einfluß verschiedener Mechanismen wie der PSC-Mikrophysik, einer Denitrifizierung und der Oberflächendichte der SSA-Partikel auf die Chloraktivierung untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß der Einfluß dieser Größen im allgemeinen recht gering ist.

Der beobachtete Tagesgang von ClO wird für den Sonnenuntergang am 27. Januar 2000 und für den Sonnenaufgang am 1. März 2000 gut vom Modell reproduziert. Das saisonale Verhalten von ClO wurde mit Hilfe von Modellsimulationen untersucht, die im Frühwinter beginnen. Die Initialisierung basiert hauptsächlich auf Messungen des MkIV-Instruments, die am 3. Dezember 1999 im arktischen Polarwirbel durchgeführt wurden. Für den 27. Januar 2000 überschätzen die Modellergebnisse das gemessene Tageslichtprofil um ca. 30 %. Für den 1. März zeigen die Messungen und die Simulationen eine sehr gute Übereinstimmung. Im Winter 1999/2000 konnte eine Chloraktivierung für potentielle Temperaturen kleiner ≈ 600 K nachgewiesen werden. Ferner wurde gezeigt, daß eine zusätzliche NO_x -Quelle in Höhen oberhalb ≈ 24 km im Januar und über ≈ 22 km im März vorhanden sein muß. Als Ursachen einer zusätzlichen NO_x -Quelle in der Stratosphäre wurden galaktische kosmische Strahlen und Transportprozesse aus der mittleren Atmosphäre diskutiert. Die Modellergebnisse der Langzeitstudien für den 1. März 2000 konnten zusätzlich durch Satellitenmessungen des HALOE-Instrumentes validiert werden.

Modellsimulationen in Übereinstimmung mit Messungen zeigen, daß bis zum 27. Januar nur eine schwache Ozonzerstörung stattfand. Zwischen Ende Januar und Anfang März konnte ein substantieller Ozonverlust von ca. 1.0-1.7 ppmv zwischen $\Theta = 400 - 500$ K – mit einem maximalen Ozonverlust von 1.7 ppmv bei $\Theta = 475$ K – abgeleitet werden, der mit den erhöhten ClO-Mischungsverhältnissen korreliert ist. Im Gegensatz zu Studien für vorangegangene kalte arktische Winter konnte der Ozonverlust im Winter 1999/2000 sehr gut durch Modellsimulationen beschrieben werden. Da jedoch im arktischen Winter 1999/2000 im Gegensatz zu anderen Wintern kein signifikanter Ozonverlust im Frühwinter auftrat, sind die Beobachtungen vom 27. Januar 2000 nicht geeignet, um die offenen Fragen zur Ozonchemie in dieser Zeitperiode zu überprüfen.

Kapitel 6

Studien zur Ozonchemie in mittleren Breiten

Um stratosphärische Ozonverlustprozesse in hohen und mittleren Breiten der Nordhemisphäre zu untersuchen, nahm das Institut für Stratosphärische Chemie des Forschungszentrums Jülich an mehreren durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie durch die Europäische Gemeinschaft geförderten Projekten teil. In mittleren Breiten wurden Ballonflüge der TRIPLE-Gondel 1996 im Rahmen der CHORUS-Ballonmeßkampagne (**C**hemie der **O**zon-**R**eduktion in der **u**nteren **S**tratosphäre) und 1999 im Rahmen der HALOMAX-Ballonmeßkampagne (**H**alogens during the chlorine **M**aximum) durchgeführt.

Die Zielsetzung von CHORUS war die Untersuchung der vertikalen Verteilung und Massenbilanz der wichtigsten Spurengasfamilien (Wasser-, Stickstoff-, Chlor- und Bromverbindungen) und ihre saisonale Varianz, sowie Prozeßstudien zum halogenkatalysierten Ozonabbau in der unteren Stratosphäre. Bei HALOMAX lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung der stratosphärischen Halogenchemie während des erwarteten Maximums im stratosphärischen Gesamtchlordgehalt. Durch die Koordination von Messungen verschiedener ballongetragener Instrumente konnten die wichtigsten Substanzen der Chlor- und Bromfamilie, d. h. Quell- und Reservoirsubstanzen als auch reaktive Spezies, beobachtet werden.

Die hier betrachteten Ballonflüge wurden so konzipiert, daß photochemische Prozeßstudien bezüglich des tageszeitlichen Verhaltens der ClO-Mischungsverhältnisse durchgeführt werden konnten. Beide Ballonflüge fanden während des Sonnenaufgangs statt. Da in-situ ClO-Messungen in mittleren Breiten für den gesamten Höhenbereich der unteren Stratosphäre selten sind, konnten so erstmalig photochemische Simulationen mit CLaMS bis in Höhen von 31 km mit in-situ ClO-Beobachtungen verglichen werden. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser beiden ClO-Messungen aus mittleren Breiten vorgestellt und anschließend die Modellstudien und ihre Ergebnisse präsentiert.

6.1 Experimentelle Ergebnisse von Leon 1996 und von Aire sur l'Adour 1999

Im Rahmen des CHORUS-Projektes kam am 14. November 1996 die TRIPLE-Gondel in ihrer heutigen Standardinstrumentierung (vgl. Kap. 3.3) zum erstenmal zum Einsatz, wobei der Prototyp des Jülicher ClO/BrO-Instruments von der *University of California at Irvine*, USA, in die TRIPLE-Gondel integriert war. Der Ballon wurde von Leon (42.3° N, 5.4° W) in Nordspanien gestartet. Im Rahmen des HALOMAX-Projekts war das Jülicher ClO/BrO-Instrument in die TRIPLE-Gondel integriert worden, die zu diesem Zeitpunkt bereits als Standardnutzlast etabliert war. Der Meßflug wurde am 3. Mai 1999 in Aire sur l'Adour (44° N, 0° W), Südfrankreich, durchgeführt. Es werden nun die meteorologische Situation, die Flugprofile und die Ergebnisse der ClO und O₃-Messungen vorgestellt.

6.1.1 Meteorologische Situation

Der dynamische Zustand der Stratosphäre an den Tagen der beiden betrachteten Ballonflüge war sehr unterschiedlich. Der Ballonflug im November 1996 fand in der Zeitperiode der Bildung des Polarwirbels im Frühwinter statt, während der Flug im Mai 1999 in der Phase der Auflösung des Polarwirbels im Frühling erfolgte.

Im Frühwinter 1996 bildete sich der arktische Polarwirbel bereits Anfang November. In Abbildung 6.1 (oben) ist die PV-Verteilung über der Nordhemisphäre auf der 700 K Isentropenfläche für den 14. November 1996 nach einer Analyse des UKMO (vgl. Kap. 4) gezeigt. Die Ausbildung des Polarwirbels über Nordskandinavien ist deutlich zu erkennen. Sowohl UKMO als auch ECMWF-Analysen (vgl. Kap. 4) zeigen eine Formation des Polarwirbels für Höhen potentieller Temperatur > 500 K für den 14. November 1996. In Abbildung 6.1 (oben) liegen die Luftmassen über Nordspanien außerhalb bzw. am Rande des Polarwirbels. Die Berechnungen von 10 Tagen-Rückwärtstrajektorien basierend auf UKMO-Analysen auf Isentropenflächen zwischen 400–900 K entlang des Flugprofiles der TRIPLE-Gondel ergaben, daß Trajektorien > 500 K Windgeschwindigkeiten und PV-Werte von Luftmassen innerhalb des Polarwirbels aufweisen. Der Flug der TRIPLE-Gondel am 14. November 1996 scheint also für Höhen potentieller Temperatur > 500 K innerhalb des Polarwirbels oder am Wirbelrand durchgeführt worden zu sein. Dies ist aber allein mit meteorologischen Analysen nicht eindeutig festzustellen.

Der arktische Winter 1998/1999 war dynamisch sehr aktiv mit einem gestörten, relativ schwachen Polarwirbel [Manney *et al.*, 1999]. Mitte Dezember 1998 kam es zu einer plötzlichen Stratosphärenenerwärmung mit anormal warmen Temperaturen. Ein zweites stratosphärisches Wärmeereignis folgte Mitte Februar 1999. Der Polarwirbel bildete sich Anfang April 1999 wieder, um sich im Mai 1999 endgültig aufzulösen. Die dynamische Situation der Stratosphäre über der Nordhemisphäre für den 3. Mai

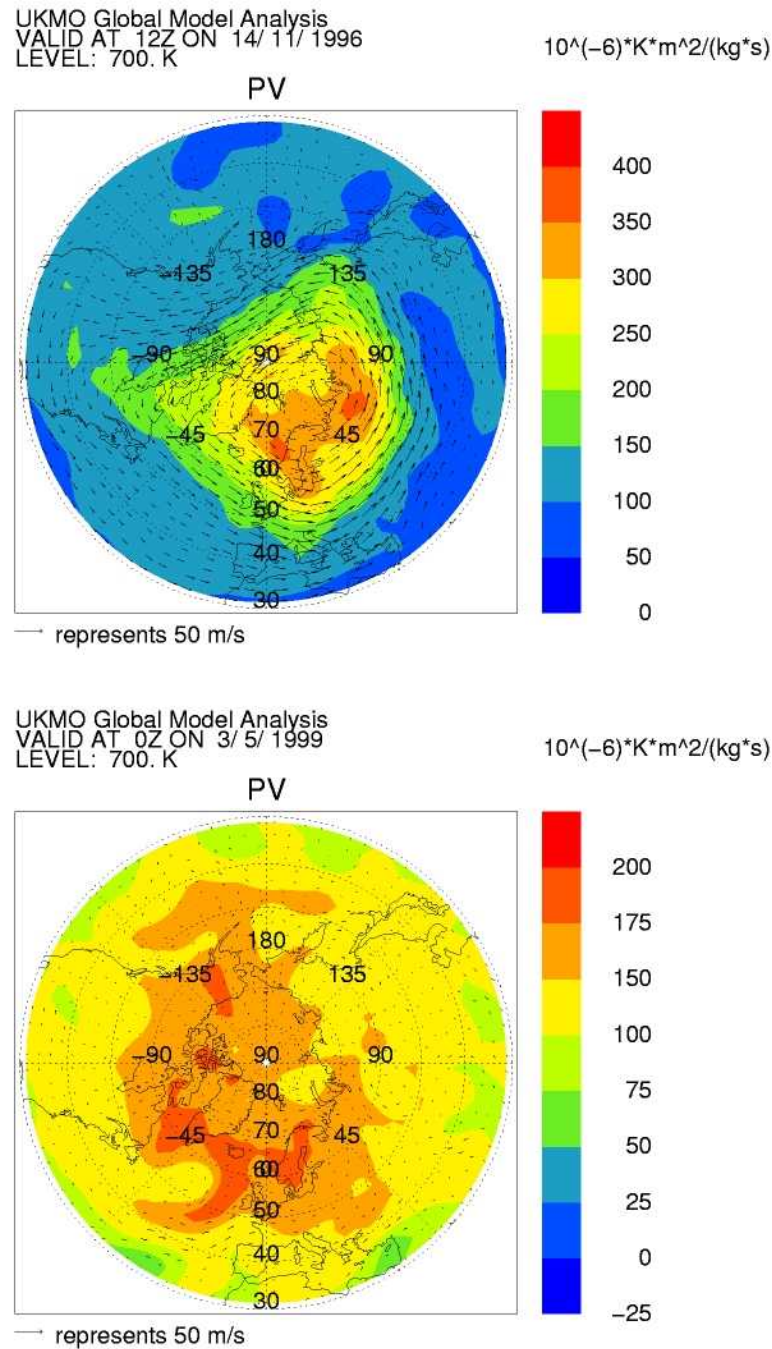


Abbildung 6.1: Die Potentielle Vortizität ($1 \text{ PVU} = 10^{-6} \text{ K m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$) am 14. November 1996 (oben) und am 5. Mai 1999 (unten), 12.00 UT auf der 700 K Isentropenfläche nach der Analyse des UKMO. Am 14. November 1996 hat sich der arktische Polarwirbel bereits über dem Polargebiet gebildet. Am 3. Mai 1999 ist deutlich zu erkennen, daß sich der Polarwirbel bereits aufgelöst hat.

1999 ist in Abbildung 6.1 (unten) gezeigt. Man erkennt deutlich den sich auflösenden Polarwirbel. Wirbelreste dringen bis in mittlere Breiten vor.

6.1.2 Flugprofile

Um die zeitliche Entwicklung der ClO-Mischungsverhältnisse während des Sonnenaufgangs zu studieren, fanden die Ballonstarts bei Sonnenaufgang bzw. Nacht statt, so daß während des Ballonaufstiegs jeweils ein ClO-Sonnenaufgangs- bzw. Nachtprofil und während des Abstiegs ein ClO-Tagesprofil beobachtet werden konnte.

Am 14. November 1996 wurde die TRIPLE-Gondel um ca. 6.30 UT gestartet. Der Ballonaufstieg erfolgte während des Sonnenaufgangs. Es wurde eine Gipfelhöhe von ca. 31 km (≈ 10 hPa) erreicht, auf dem der Ballon für einen Zenitwinkelbereich zwischen $81^\circ - 70^\circ$ innerhalb der gleichen Luftmasse auf einem annähernd konstanten Druckniveau trieb (Float-Niveau). Der Abstieg erfolgte während des Sonnenuntergangs.

Am 3. Mai 1999 wurde der Ballon um ca. 3.30 UT gestartet und der komplette Aufstieg erfolgte bei Dunkelheit. Auf einer Gipfelhöhe von ebenfalls ca. 31 km (≈ 10 hPa) trieb der Ballon innerhalb der gleichen Luftmasse in den Sonnenaufgang für einen Zenitwinkelbereich zwischen $88^\circ - 79^\circ$ (Float-Niveau).

Es konnten photochemische Studien analog zu den photochemischen Kurzzeitstudien zum arktischen Winters 1999/2000 (vgl. Kap. 5.2) durchgeführten werden, denn

- (1) ClO-Mischungsverhältnisse wurden bei Dämmerung bzw. Nacht und bei Tageslicht gemessen und
- (2) ClO-Mischungsverhältnisse wurden innerhalb einer gegebenen Luftmasse als Funktion des Sonnenzenitwinkels während des Sonnenaufgangs auf einem bestimmten Niveau potentieller Temperatur (Float-Niveau) beobachtet.

Die meteorologischen Parameter der beiden TRIPLE-Flüge als Funktion der Zeit sind in Abbildung 6.2 gezeigt.

6.1.3 ClO und O₃-Messungen

Die ClO und O₃-Mischungsverhältnisse, die während der beiden Ballonflüge vom 14. November 1996 in Leon [Stroh *et al.*, 1998] und vom 3. Mai 1999 in Aire sur l'Adour [Vogel *et al.*, 2000] gemessen wurden, sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Das ClO-Aufstiegsprofil vom 14. November 1996 wurde während des Sonnenaufgangs gemessen mit maximalen ClO-Mischungsverhältnissen bis zu 150 pptv auf der Gipfelhöhe von ca. 31 km. Im Laufe des Ballonabstieges konnte ein ClO-Tageslichtprofil beobachtet werden mit einem Maximum von ca. 220 pptv ClO auf einer Höhe potentieller Temperatur von ca. 700 K. Die O₃-Messungen der ECC-Ozonsonde an Bord der TRIPLE-Gondel ergaben maximale O₃-Mischungsverhältnisse von ca. 6 ppmv. Aufgrund einer Funktionsstörung der ECC-Ozonsonde liegen O₃-Messungen nur für wenige Höhen

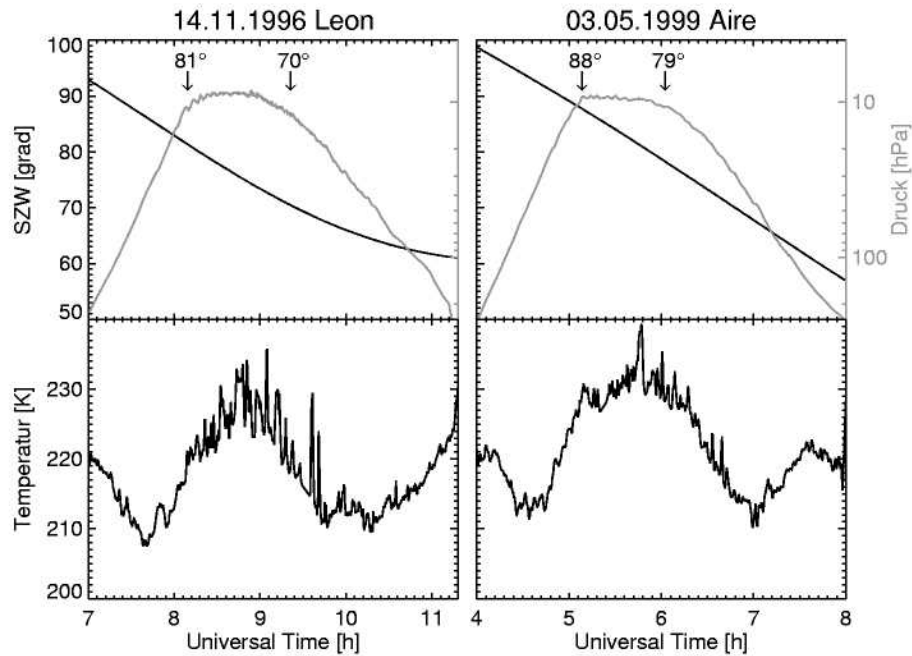


Abbildung 6.2: Meteorologische Parameter als Funktion der Zeit für die Flüge der TRIPLE-Gondel am 11. November 1996 (links) und am 3. Mai 1999 (rechts): Oben: Druck (—) und Sonnenzenitwinkel (—). Start und Endpunkte des Float-Niveaus sind mit Pfeilen gekennzeichnet und die entsprechenden SZWs sind eingetragen. Unten: Temperatur (—).

vor. Es ist deshalb zusätzlich ein Ozonsondenprofil gezeigt, daß einen Tag später, am 15. November 1996, durch eine Ozonsonde gemessen wurde, die ebenfalls in Leon gestartet wurde. Hier wurden deutlich geringere O_3 -Mischungsverhältnisse beobachtet.

Am 3. Mai 1999 fand der komplette Ballonaufstieg bei Dunkelheit statt, so daß niedrige ClO-Mischungsverhältnisse weniger als 50 pptv gemessen wurden. Auf dem Float-Niveau bei 880 K wachsen die ClO-Mischungsverhältnisse während des Sonnenaufgangs auf ca. 130 pptv an. Ein ClO-Tageslichtprofil wurde während des Abstiegs beobachtet mit maximalen Mischungsverhältnissen von ca. 200 pptv. Die während des Auf- und Abstiegs des Ballons gemessenen O_3 -Mischungsverhältnisse steigen mit der Höhe auf ca. 7 ppmv an.

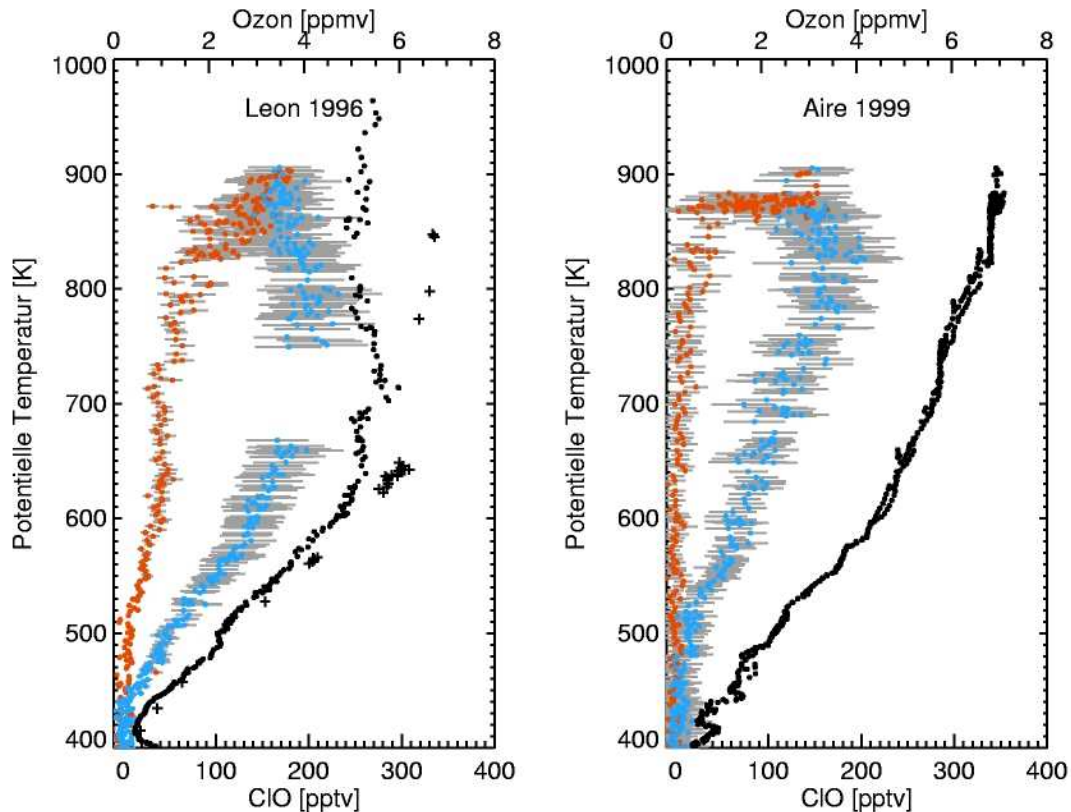


Abbildung 6.3:

Links: Das gemessene ClO-Höhenprofil für den Flug am 14. November 1996: Im Aufstieg wurde ein ClO-Profil (rote Punkte) während des Sonnenaufgangs gemessen. Im Laufe des Abstiegs (blaue Punkte) wurde ein typisches ClO-Tageslichtprofil mit maximalen Mischungsverhältnisse von ca. 220 pptv gemessen. Der 1σ -Fehler (–) der ClO-Messung liegt bei ca. 20 %. Die Datenlücke während des Abstieges bei ca. 720 K wurde durch eine temporäre Funktionsstörung des Photomultipliers verursacht. Beobachtete Ozonprofile sind für den 14. November 1996 an Bord der TRIPLE-Gondel (+) und für eine Ozonsonde (●) gezeigt, die am 15. November 1996 ebenfalls in Leon gestartet wurde.

Rechts: Gezeigt ist das gemessene ClO-Höhenprofil für den Flug am 3. Mai 1999: Während des Aufstiegs in Dunkelheit (rote Punkte) konnten nur niedrige ClO-Mischungsverhältnisse geringer als 50 pptv gemessen werden. Auf dem Float-Niveau bei 880 K wachsen die ClO-Mischungsverhältnisse während des Sonnenaufgangs auf ca. 130 pptv an. Ein ClO-Tageslichtprofil (blaue Punkte) wurde während des Abstiegs beobachtet mit maximalen Mischungsverhältnissen von ca. 200 pptv. Der 1σ -Fehler (–) der Messung liegt bei 20 %. Gezeigt ist zusätzlich das Ozonprofil (●) der ECC-Ozone sonde an Bord der TRIPLE-Gondel, das während dem Auf- und Abstieg des Ballons beobachtet wurde.

6.2 Modellstudien

Zur Analyse der ClO-Messungen vom 14. November 1996 und vom 3. Mai 1999 wurden, wie bereits erwähnt, vergleichbare photochemische Studien durchgeführt wie für den Winter 1999/2000 (vgl. Kap. 5.2). Anhand von 24 Stunden-Rückwärtstrajektorien wurde ebenfalls das tageszeitliche Verhalten der ClO-Mischungsverhältnisse simuliert und mit den an Bord der TRIPLE-Gondel gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen verglichen. Die Startpunkte der 24 Stunden-Rückwärtstrajektorien befinden sich auf verschiedenen Höhen potentieller Temperatur zwischen 500 K und 900 K (vgl. Tabelle B.1 und B.2 in Anhang B.4). Die meteorologischen Eingangsdaten wurden von UK-MO bereitgestellt. Im folgenden wird zuerst die Initialisierung der Modellsimulationen zu beiden Flügen beschrieben und anschließend die Modellergebnisse im Vergleich zu den ClO-Messungen gezeigt.

6.2.1 Initialisierung: Leon 1996

Für den Flug der TRIPLE-Gondel vom 14. November 1996 stehen aufgrund eines technischen Problems mit dem Schließmechanismus der Luftprobenbehälter keine Messungen des kryogenen Luftprobensammlers der Universität Frankfurt zur Verfügung. Dies erschwert eine Initialisierung der Simulationen, da keine Informationen über Tracer, wie N_2O und CH_4 , und keine Informationen über die Gesamtmenge an anorganischem Chlor Cl_y vorliegen. Zur Initialisierung wurden deshalb Satellitenbeobachtungen des HALOE-Instruments und Tracer-Tracer-Korrelationen herangezogen.

Für November 1996 liegen Messungen des Satelliteninstruments HALOE zwischen 35°N – 50°N geographischer Breite in der Zeitperiode vom 1.–5. November 1996 und vom 15.–22. November 1996 vor. Für den Tag des Ballonfluges selbst, den 14. November 1996, existieren keine HALOE-Beobachtungen in den betreffenden Breiten. Eine PV-Analyse der HALOE-Beobachtungen ergibt, daß die Messungen innerhalb der betrachteten Breiten je nach geographischer Länge, sowohl innerhalb als auch außerhalb des Polarwirbels stattfanden, aufgrund der ausgeprägten unsymmetrischen Form des Polarwirbels und seiner dezentralen Lage um den Nordpol. Da aus meteorologischen Analysen keine eindeutige Aussage getroffen werden kann, ob der Ballonflug vom 14. November 1996 innerhalb des Polarwirbels oder in Luftmassen aus mittleren Breiten stattfand, wurden zwei verschiedene Initialisierungen aus HALOE-Messungen abgeleitet, eine für polare Luftmassen und eine für Luftmassen aus mittleren Breiten.

Für Luftmassen aus mittleren Breiten wurde folgendes PV-Kriterium zugrunde gelegt: $\text{PV} < 70 \text{ PVU}$ bei 600 K, $\text{PV} < 120 \text{ PVU}$ bei 700 K und $\text{PV} < 400 \text{ PVU}$ bei 900 K, und für Luftmassen aus dem Polarwirbel: $\text{PV} > 80 \text{ PVU}$ bei 600 K, $\text{PV} > 150 \text{ PVU}$ bei 700 K und $\text{PV} > 300 \text{ PVU}$ bei 800 K. Die so ausgewählten von HALOE beobachteten Vertikalprofile sowie die $\text{PV} - \text{CH}_4$ und die $\text{O}_3 - \text{CH}_4$ -Korrelationen sind in Anhang B.3 dargestellt. Aus den so gefilterten HALOE-Messungen wurde je ein mittleres Vertikalprofil der CH_4 , O_3 , HCl , NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$) und H_2O -Mischungsverhältnisse für

Luftmassen aus dem Polarwirbel und aus mittleren Breiten bestimmt.

Als „zentraler“ Tracer wird im weiteren Verlauf dieser Studie CH_4 benutzt. „Zentraler“ Tracer soll bedeuten, daß sich alle verwendeten Tracer-Tracer-Korrelationen auf CH_4 beziehen. So wird über die CH_4 – N_2O –Korrelationen zuerst N_2O berechnet um dann, aus der N_2O – Cl_y –Korrelation und der N_2O – NO_y –Korrelation das anorganische Chlor Cl_y und den reaktiven Stickstoff NO_y zu bestimmen. Für polare Bedingungen wurde eine CH_4 – N_2O –Korrelation [Grooß *et al.*, 2001] angewendet, die aus Messungen des arktischen Winters 1999/2000 stammen und an Bord des amerikanischen Höhenforschungsflugzeugs ER-2 und an Bord der TRIPLE-Gondel durchgeführt wurden. Für große Höhen > 25 km (d. h. größer der Gipfelhöhe der arktischen Flüge der TRIPLE-Gondel) wurde eine CH_4 – N_2O –Korrelation benutzt, die aus Messungen des ATMOS (*Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy*) Instruments an Bord des Space-Shuttle während verschiedenen Missionen im März 1992, im April 1993 und im November 1994 für hohe arktische Breiten gewonnen wurden [Michelsen *et al.*, 1998]. Für mittlere Breiten wurde eine CH_4 – N_2O –Korrelation benutzt, die ebenfalls aus Messungen des ATMOS Instruments für mittlere Breiten abgeleitet wurde [Michelsen *et al.*, 1998].

Um den reaktiven Stickstoff NO_y zu erhalten wurde die N_2O – NO_y –Korrelation von Sugita *et al.* [1998] verwendet, die ebenfalls aus Messungen des Spektrometers ATMOS während der ATLAS 3 Mission innerhalb einer Periode von 10 Tagen Anfang November 1994 in den nördlichen mittleren Breiten ermittelt wurde und für mittlere und polare Breiten gültig ist. Die verwendete N_2O – Cl_y –Korrelation stammt aus Messungen des kryogenen Luftprobensammlers an Bord der TRIPLE-Gondel, die im Rahmen des HALOMAX-Projektes 1999 in Kiruna und 1999 in Aire sur l' Adour durchgeführt wurden [Engel *et al.*, 1999].

Für die Initialisierung der weiteren Spezies der Chlorfamilie wird ClONO_2 aus der Differenz der Mischungsverhältnisse von Cl_y und HCl bestimmt und alle anderen Chlorspezies als Null initialisiert. Innerhalb der Stickstofffamilie wird das Mischungsverhältnis von NO_y abzüglich ClONO_2 und NO_x zu 90 % als HNO_3 und zu 10 % zu $2 \times \text{N}_2\text{O}$ initialisiert und alle anderen Spezies der Stickstofffamilie werden als Null initialisiert. Die Initialisierung der bisher nicht erwähnten weniger wichtigen Spezies wurde aus den Ergebnissen des Mainz-2-D-Modell (vgl. Kap. 5.2.1) gewonnen. Eine detaillierte tabellarische Zusammenfassung der Initialisierung ist in Tabelle B.2 in Anhang B.4 zu finden.

Da die beiden so abgeleiteten Initialisierungen für polare und mittlere Breiten aufgrund der fehlenden Vergleichsmessungen des kryogenen Luftprobensammlers an Bord der TRIPLE-Gondel mit vielen Unsicherheiten behaftet sind, wurden Sensitivitätsstudien bezüglich der Partitionierung innerhalb der Chlor- und Stickstofffamilie durchgeführt.

Es wurden diverse Sensitivitätstests durchgeführt. Wegen der Übersichtlichkeit werden im folgenden nur einige ausgewählten Sensitivitätstests gezeigt. Sensitivitätstests

bezüglich der Chlorpartitionierung wurden durchgeführt mit um 20 % erniedrigten mittleren, von HALOE ermittelten HCl-Mischungsverhältnissen. Diese Variation entspricht etwa den minimalen von HALOE beobachteten HCl-Mischungsverhältnissen. Die ClONO₂-Mischungsverhältnisse wurden entsprechend erhöht. Ähnliche Sensitivitätstests wurden für die Stickstoffpartitionierung durchgeführt. Die von HALOE abgeleiteten NO_x-Mischungsverhältnisse wurden ebenfalls entsprechend ihrer Variation um 20 % erniedrigt. Die größte Unsicherheit in der Stickstoffpartitionierung ist die Aufteilung der verbleibenden Stickstoffmenge zwischen HNO₃ und N₂O₅. In der oben beschriebenen Initialisierung wurde die Aufteilung 90 % als HNO₃ und 10 % zu 2×N₂O₅ gewählt, entsprechend WMO [1998]. In größeren Höhen ab ca. 27 km sinken jedoch die HNO₃-Mischungsverhältnisse stark ab. Es wurden deshalb auch Simulationen mit der Aufteilung 10 % als HNO₃ und 90 % als 2×N₂O₅ durchgeführt um die Sensitivität auf das Verhältnis HNO₃ zu N₂O₅ zu analysieren.

6.2.2 Initialisierung: Aire sur l'Adour 1999

Für den Ballonflug der TRIPLE-Gondel vom 3. Mai 1999 liegen ausnahmsweise von allen Meßgeräten Beobachtungen vor. Zusätzlich zu den Messungen an Bord der TRIPLE-Gondel stehen Satellitenbeobachtungen von HALOE vom 25. – 27 April 1999 in einer geogr. Breite zwischen 35° – 50° N zur Verfügung. Aus den HALOE-Messungen wurde je ein mittleres Vertikalprofil von HCl und NO_x (= NO + NO₂) bestimmt.

Das anorganische Chlor Cl_y wurde aus den Messungen des kryogenen Luftprobensammlers abgeleitet. Aus der Differenz der Mischungsverhältnisse von Cl_y und HCl wurde das Mischungsverhältnis von ClONO₂ berechnet. Alle anderen Chlorspezies wurden als Null initialisiert.

Um die Mischungsverhältnisse des reaktiven Stickstoffs NO_y zu erhalten, wurde wieder die N₂O – NO_y – Korrelation von Sugita *et al.* [1998] verwendet (vgl. oben), mit N₂O-Messungen des kryogenen Luftprobensammlers. Innerhalb der Stickstofffamilie wird analog zu der Initialisierung zu den Modellstudien für den 14. November 1996 das Mischungsverhältnis von NO_y abzüglich ClONO₂ und NO_x zu 90 % als HNO₃ und 10 % zu 2×N₂O₅ initialisiert und alle anderen Spezies der Stickstofffamilie werden als Null initialisiert.

Ozon und Wasserdampf werden von der Ozonsonde und von den FISH-Messungen an Bord der TRIPLE-Gondel abgeleitet. Die Initialisierung der bisher nicht erwähnten weniger wichtigen Spezies wurde aus den Ergebnissen des Mainz-2-D-Modell (vgl. Kap. 5.2.1) gewonnen. Eine detaillierte tabellarische Zusammenfassung der Initialisierung ist in Tabelle B.1 in Anhang B.4 zu finden.

Wegen der Übersichtlichkeit werden im folgenden wieder nur einige ausgewählte Sensitivitätstests gezeigt. Sensitivitätstests bezüglich der Chlorpartitionierung wurden durchgeführt mit um 20 % erhöhten mittleren, von HALOE ermittelten HCl-Mischungsverhältnissen. Diese Variation entspricht etwa den maximalen der von HALOE beobachteten HCl-Mischungsverhältnisse. Die ClONO₂-Mischungsverhält-

nisse wurden entsprechend erniedrigt. Ähnliche Sensitivitätstests wurden ebenfalls für die Stickstoffpartitionierung durchgeführt. Die von HALOE abgeleiteten NO_x -Mischungsverhältnisse wurden ebenfalls entsprechend ihrer Variation um 20 % erhöht. Es wurden ebenfalls Sensitivitätsstudien wie für die Simulationen für den Flug vom 14. November 1996 in Leon mit der Aufteilung 10 % als HNO_3 und 90 % als $2 \times \text{N}_2\text{O}_5$ durchgeführt, um die Sensitivität auf das Verhältnis HNO_3 zu N_2O_5 zu analysieren.

6.2.3 Modellergebnisse

Die Ergebnisse dieser Modellstudien für den Meßflug am 14. November 1996 in Leon und am 3. Mai 1999 in Aire sur l'Adour werden mit den Messungen der ClO-Mischungsverhältnisse verglichen. Ein Vergleich der simulierten ClO-Mischungsverhältnisse mit den gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen als Funktion der Höhe ist in Abbildung 6.4 gezeigt. In Abbildung 6.5 sind die gleichen Modellergebnisse als Funktion des Sonnenzenitwinkels dargestellt.

Für den 3. Mai 1999 stimmen die mit der oben beschriebenen Initialisierung simulierten ClO-Mischungsverhältnisse sehr gut mit den ClO-Messungen überein. Simulierte ClO-Mischungsverhältnisse für den Ballonaufstieg bei Nacht liegen für potentielle Temperaturen von 800 K und 950 K im oberen Bereich der Fehlerbalken (s. Abb. 6.4). Die simulierten ClO-Mischungsverhältnisse der Sensitivitätsstudien bezüglich der Chlorpartitionierung und der Stickstoffpartitionierung liegen im Rahmen der Fehlergrenzen der beobachteten ClO-Mischungsverhältnisse (s. Abb. 6.5).

Modellstudien für den 14. November 1996 werden gezeigt für Simulationen mit den beiden vorgestellten Initialisierungen für Luftmassen aus mittleren Breiten (s. Abb. 6.4, links) und Luftmassen aus dem Polarwirbel (s. Abb. 6.4, mitte). Die Ergebnisse beider Initialisierungen sind als Funktion des Sonnenzenitwinkels in Abbildung 6.5 (oben) verglichen.

Die simulierten ClO-Mischungsverhältnisse mit den für mittlere Breiten und für den Polarwirbel abgeleiteten Initialisierungen unterscheiden sich um ca. 10 % – 20 % (s. Abb. 6.5). In beiden Fällen werden die während der Nacht bzw. während der Dämmerung im Ballonaufstieg gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse gut von den Modellsimulationen reproduziert. Das gemessene ClO-Tagesprofil wird aber vom Modell um bis zu 30 % unterschätzt. Sensitivitätstests mit einer Erniedrigung der HCl Mischungsverhältnisse um 20 %, also eine Erhöhung der Mischungsverhältnisse des Nachtreservoirs von Chlor, ClONO_2 , können das gemessene ClO-Tagesprofil reproduzieren, überschätzen aber das Aufstiegsprofil um bis zu 30 %. Sensitivitätstests bezüglich der Stickstoffpartitionierung unterschätzen das gemessene ClO-Tagesprofil in Abhängigkeit von der Höhe (s. Abb. 6.4). Es ist also im Rahmen dieser Sensitivitätstests nicht möglich, mit ein und derselben Initialisierung das gemessene ClO-Tages- und Nachtprofil durch Modellsimulationen zu reproduzieren.

Die Ergebnisse der Simulationen der O_3 -Mischungsverhältnisse für den 14. November 1996 entsprechen im wesentlichen den durch die Initialisierung vorgegebenen O_3 -

Mischungsverhältnissen, da innerhalb von 24 Stunden unter den genannten Bedingungen kein signifikanter Ozonabbau stattfindet. Die Ergebnisse der Simulationen der O_3 -Mischungsverhältnisse für das Fallbeispiel für mittlere Breiten reproduzieren die an Bord der TRIPLE-Gondel gemessenen O_3 -Mischungsverhältnisse von 14. November 1996 (s. Abb. 6.4, links). Für Simulationen unter der Annahme, daß der Flug der TRIPLE-Gondel im Polarwirbel stattfand, zeigt das simulierte Ozonprofil einen ähnlichen Verlauf wie die Ozonsondenmessung vom 15. November 1996 (s. Abb. 6.4, Mitte).

6.3 Zusammenfassung und Diskussion der Studien für mittlere Breiten

Es wurde das tageszeitliche Verhalten der ClO-Mischungsverhältnisse für zwei Flüge in mittleren Breiten entlang von 24 Stunden-Rückwärtstrajektorien simuliert und mit gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen verglichen. Es konnten erstmals Modellsimulationen mit in-situ ClO-Messungen in einem Höhenbereich von ca. 20–31 km für mittlere Breiten verglichen werden. Sensitivitätstests bezüglich der Chlor- und Stickstoffpartitionierung wurden durchgeführt.

Modellsimulationen der ClO-Photochemie für den 3. Mai 1999 (Aire sur l'Adour) stimmen sehr gut mit dem beobachteten Tagesgang von ClO innerhalb des gesamten Höhenbereichs von ca. 20–31 km überein.

Die ClO-Beobachtungen vom 14. November 1996 wurden mit Modellsimulationen verglichen, die im wesentlichen durch Messungen des Satelliteninstruments HALOE und durch Tracer-Tracer-Korrelationen initialisiert wurden. Das beobachtete ClO-Nacht- bzw. Dämmerungsprofil und das beobachtete ClO-Tagesprofil konnten durch Modellsimulationen reproduziert werden, aber nicht beide Profile gemeinsam durch die gleiche Modellsimulation. Die abgeleiteten Initialisierungen sind allerdings mit großen Unsicherheiten behaftet, da keine Tracer-Messungen des kryogenen Luftprobensammlers an Bord der TRIPLE-Gondel vorlagen.

Hier ist keine eindeutige Aussage möglich, ob der Ballonflug vom 14. November 1996 in mittleren Breiten oder innerhalb des Polarwirbels stattfand. Die meteorologischen Analysen sprechen für $\Theta > 500$ K für Luftmassen aus dem Polarwirbel, während die Ozonmessung für Luftmassen aus mittleren Breiten spricht. Von der ClO-Messung selbst eine Aussage über den Ursprung der Luftmassen abzuleiten ist schwierig, jedoch deuten ClO-Mischungsverhältnisse von > 200 pptv eher auf Luftmassen aus dem Polarwirbel hin.

Die Tatsache, daß das Nacht- und Tagesprofil von ClO nicht gleichzeitig simuliert werden konnte, läßt mehrere Ursachen zu. Es könnte sein, daß während des Auf- und Abstiegs des Ballons Luftmassen unterschiedlicher Herkunft beobachtet wurden. Jedoch zeigen 10 Tage-Rückwärtstrajektorien keine signifikanten Unterschiede für Trajektorien gleicher potentieller Temperatur, die jeweils im Auf- bzw. Abstieg der Bal-

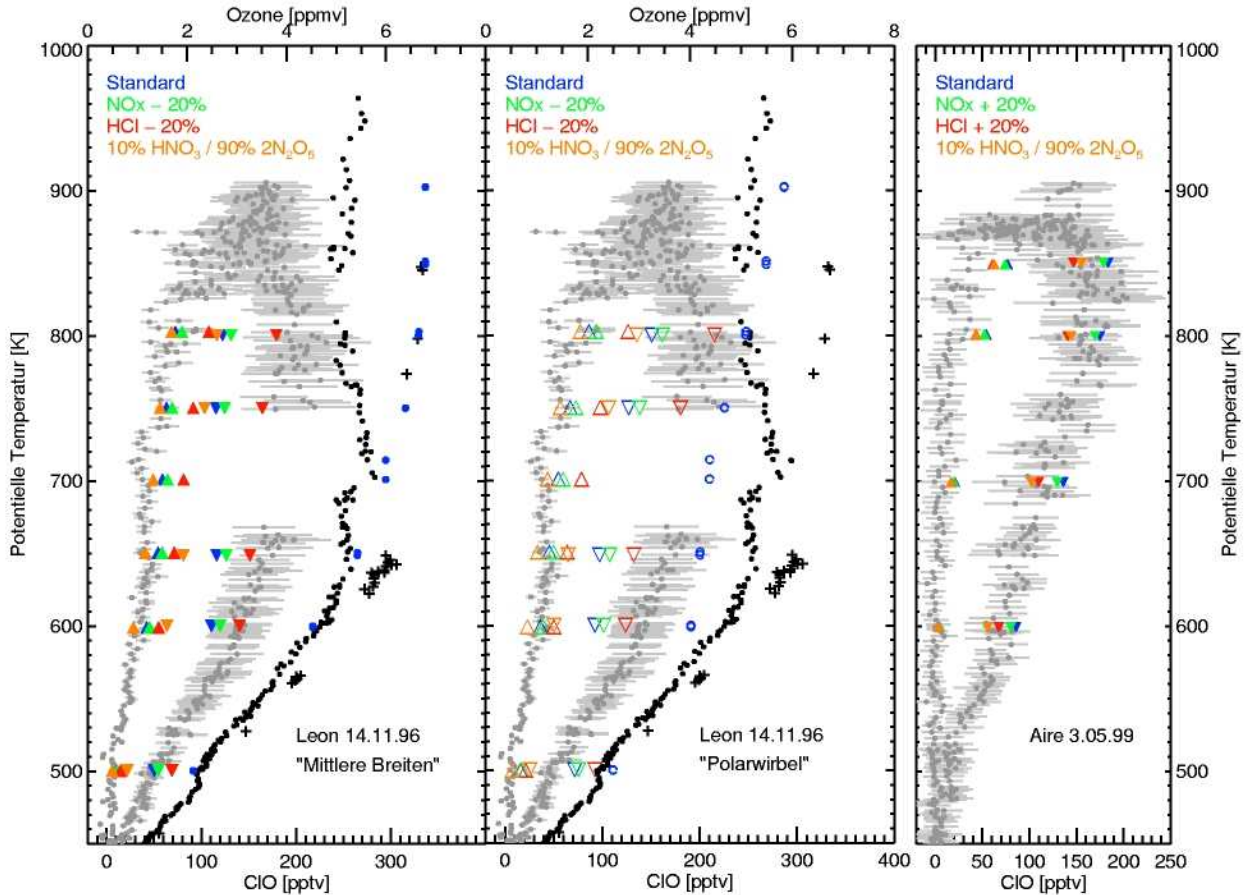


Abbildung 6.4: Simulierte ClO-Mischungsverhältnisse im Vergleich zu den gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen (•) (s. Abb. 6.3) für den Ballonflug vom 14. November 1996 in Leon (links u. mitte) und vom 3. Mai 1999 in Aire sur l'Adour (rechts). Die Modellergebnisse für den Ballonaufstieg sind durch (▲, △) gekennzeichnet und für den Ballonabstieg durch (▼, ▽). Die ClO-Ergebnisse für die Modellsimulation mit den in Kapitel 6.2 vorgestellten Initialisierungen sind durch blaue Symbole gekennzeichnet. Sensitivitätsstudien bezüglich der Chlor- und Stickstoffpartitionierung sind ebenfalls gezeigt (vgl. Legende und Text). ClO-Modellergebnisse für Leon sind einerseits für eine Initialisierung unter Bedingungen für mittlere Breiten (links, ▲, ▼) und andererseits für eine Initialisierung, die gültig ist für den Polarwirbel (mitte, △, ▽), dargestellt (vgl. Text). Die Ozonsondenmessung vom 14. November (+) und vom 15. November (•) 1996 in Leon sind ebenfalls gezeigt (links u. mitte, s. Abb. 6.3). Die simulierten O₃-Mischungsverhältnisse für eine Initialisierung für mittlere Breiten (blaue Punkte) und für den Polarwirbel (blaue Kreise) sind mit den gemessenen O₃-Mischungsverhältnissen verglichen.

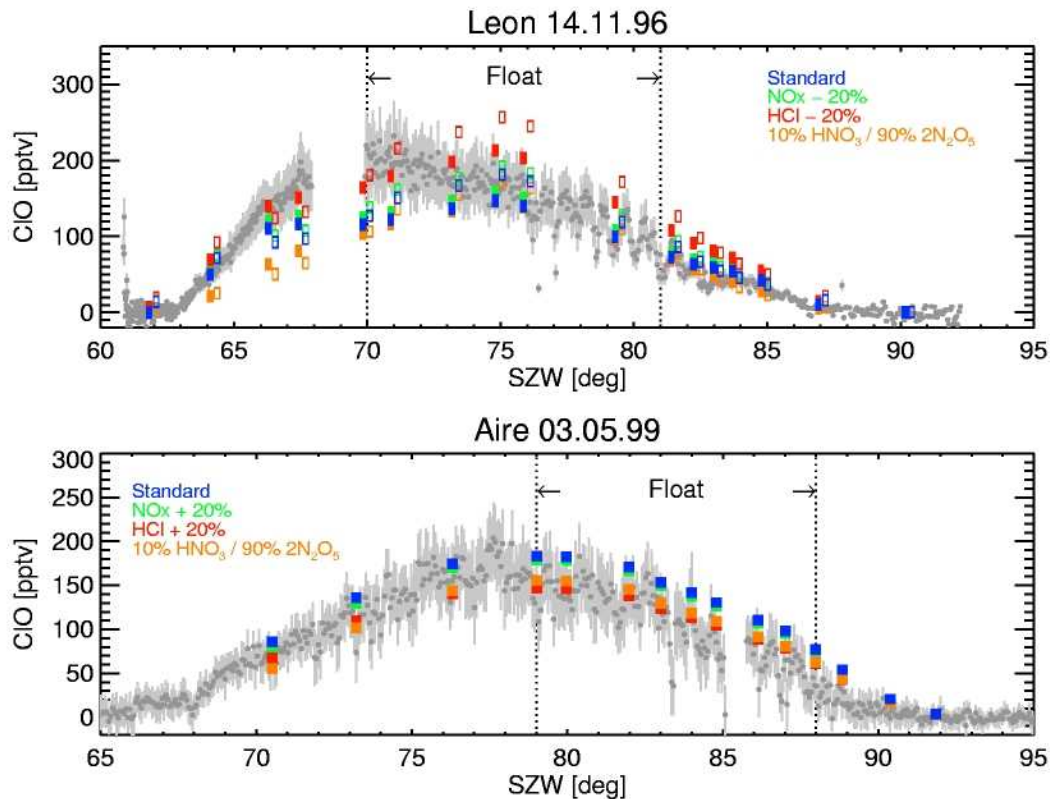


Abbildung 6.5: Die gleichen simulierten CIO-Mischungsverhältnisse wie in Abbildung 6.4 im Vergleich zu den gemessenen CIO-Mischungsverhältnissen (•) (s. Abb. 6.3) für den Ballonflug vom 14. November 1996 in Leon (oben) und vom 3. Mai 1999 in Aire sur l'Adour (unten) als Funktion des Sonnenzenitwinkels. Die beiden Messungen beginnen jeweils bei hohen SZWs, d. h., die Zeitachse verläuft hier von rechts nach links. Der Bereich der Messung auf dem Float-Niveau ist durch Pfeile angezeigt. CIO-Modellergebnisse für Leon sind einerseits für eine Initialisierung unter Bedingungen im Polarwirbel ($\square$) und andererseits für eine Initialisierung, die gültig ist für mittlere Breiten ($\blacksquare$), dargestellt (vgl. Text).

lontrajektorie beginnen. Es könnte sich deshalb nur um frisch eingemischte Luftmassen handeln. Eine andere mögliche Ursache könnte, im Falle von Luftmassen aus dem Polarwirbel, eine CIO-Aktivierung (ca. 50 pptv) aufgrund von Leewellenaktivität sein, die die „erhöhten“ CIO-Mischungsverhältnisse bei Tageslicht verursachen. Der Einfluß von mesoskaligen PSCs konnte im Rahmen dieser Studie nicht untersucht werden, da keine MM5-Trajektorien zur Verfügung standen.

Ferner könnte die Tatsache, daß das Nacht- und Tagesprofil von CIO nicht gleichzeitig simuliert werden konnte, auch ein Hinweis auf eine unverstandene CIO-Photochemie sein, was jedoch im Widerspruch zu den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen für

den Winter 1999/2000 und den Flug von Aire sur l'Adour im Jahre 1999 sowie zu älteren Studien zur ClO-Photochemie für mittleren Breiten für Höhen bis 20 km [*Brune et al.*, 1990; *Salawitch et al.*, 1994; *Stimpfle et al.*, 1994] steht.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in-situ ClO-Messungen des Jülicher ballongetragenen ClO/BrO-Instruments sowohl aus mittleren Breiten als auch aus den Polargebieten der Nordhemisphäre ausgewertet. Die ClO-Beobachtungen wurden mit Hilfe von geeigneten Modellsimulationen der photochemischen Boxmodell-Version von CLaMS analysiert und interpretiert.

ClO-Messungen in mittleren Breiten wurden am 14. November 1996 in Leon (Nordspanien) und am 3. Mai 1999 in Aire sur l'Adour (Südfrankreich) während des Sonnenaufgangs durchgeführt. Für beide Ballonflüge konnte jeweils ein vertikales ClO-Nacht- und ClO-Tagesprofil bis in ca. 31 km Höhe gewonnen werden. Im arktischen Winter 1999/2000 wurden ClO-Mischungsverhältnisse innerhalb des Polarwirbels einerseits im Frühwinter, am 27. Januar 2000, während des Sonnenuntergangs und andererseits im Spätwinter, am 1. März 2000, während des Sonnenaufgangs in Kiruna (Nordschweden) gemessen. Auch bei diesen beiden Flügen in hohen Breiten konnten vertikale ClO-Profile sowohl während der Nacht als auch bei Tageslicht bis in ca. 25 km Höhe gewonnen werden. Darüberhinaus konnte durch die Einführung eines neuartigen Ballonflugprofils, auch die ClO-Photochemie auf einem festen Niveau potentieller Temperatur untersucht werden. Es stand so ein umfangreicher Datensatz von in-situ ClO-Messungen insbesondere auch für Höhen oberhalb der maximalen Flughöhe von Forschungsflugzeugen (ca. 20 km) zur Verfügung, um geeignete Modellanalysen zur ClO-Photochemie durchzuführen.

Photochemische Studien zum tageszeitlichen Verhalten der ClO-Mischungsverhältnisse wurden für alle vier genannten Flüge entlang von 24 Stunden-Rückwärtstrajektorien durchgeführt. Der Tagesgang der ClO-Mischungsverhältnisse konnte für beide Flüge in der Polarregion für den Sonnenaufgang und -untergang über den gesamten Höhenbereich durch Modellsimulationen reproduziert werden. Auch für mittlere Breiten zeigt das simulierte tageszeitliche Verhalten der ClO-Mischungsverhältnisse eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messungen. Eine Ausnahme bildet der Meßflug am 14. November 1996 in Leon. Der Grund hierfür ist jedoch weniger in einer ungeklärten

CIO-Photochemie, als vielmehr in einer mit Unsicherheiten behafteten Initialisierung der Simulationen aufgrund fehlender Tracer-Messungen, zu suchen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte somit erstmals die stratosphärische CIO-Photochemie in mittleren Breiten an Hand von in-situ CIO-Messungen auch für Höhen > 20 km durch Modellsimulationen überprüft und bestätigt werden.

Ferner wurde für die Ballonflüge in hohen Breiten der Einfluß von durch Leewellen-induzierten mesoskaligen PSCs innerhalb der letzten 24 Stunden auf die Chloraktivierung untersucht. Eine zusätzliche Chloraktivierung aufgrund von mesoskaligen PSCs ist für den 27. Januar 2000 möglich, aber nicht notwendig zum Verständnis der gemessenen CIO-Mischungsverhältnisse.

Darüber hinaus wurden Langzeitstudien zur Untersuchung der zeitlichen Entwicklung sowohl der Chlorpartitionierung als auch der Chloraktivierung und des Ozonverlusts im Laufe des arktischen Winters 1999/2000 durchgeführt. Die Modellsimulationen erstreckten sich über einen Zeitraum von Anfang Dezember 1999 bis zum Januar bzw. März 2000 und wurden hauptsächlich mit Ballonmessungen des amerikanischen MkIV-Instruments an Bord der OMS-Gondel initialisiert. An Hand von Sensitivitätstests wurde der Einfluß der PSC-Mikrophysik und einer in diesem Winter beobachteten Denitrifizierung auf die Chloraktivierung und den Ozonabbau untersucht. Der Einfluß dieser Größen war im allgemeinen recht gering.

Die simulierte Chloraktivierung stimmt für den 1. März 2000 sehr gut mit den Beobachtungen überein. Die Ergebnisse der Modellsimulationen konnten zusätzlich mit der Hilfe von Satellitenbeobachtungen validiert werden. Für den 27. Januar 2000 überschätzen die simulierten CIO-Mischungsverhältnisse das gemessene CIO-Tageslichtprofil im Mittel um ca. 30 %, was aber im Bereich des Meßfehlers der CIO-Mischungsverhältnisse liegt.

Hohe Mischungsverhältnisse an Stickoxiden (NO_x) konnten eindeutig als Ursache für die gemessenen, niedrigen CIO-Mischungsverhältnisse (< 100 pptv) in Höhen ab 22 km bzw. 24 km identifiziert werden. Als Quellen dieser „hohen“ NO_x -Mischungsverhältnisse wurde der Einfluß von kosmischer Strahlung und Transportprozessen aus der unteren Mesosphäre in die Stratosphäre diskutiert. Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist, daß es für zukünftige Simulation stratosphärischer Ozonverlustprozesse unerlässlich ist, den Einfluß solcher Prozesse zu berücksichtigen.

Am Beispiel des sehr kalten arktischen Winters 1999/2000, der sich durch PSC-Vorkommen über weite Teile des Polarwirbels auszeichnete, wurde der akkumulierte Ozonverlust untersucht. Im Laufe des Winters 1999/2000 konnte bis zum 27. Januar 2000 kein substantieller Ozonverlust nachgewiesen werden, aber bis zum 1. März 2000 signifikante Ozonverluste in Übereinstimmung mit anderen Studien zu diesem Winter.

Auf der Basis der Ergebnisse dieser Arbeit ergeben sich offene Fragen für die Zukunft im wesentlichen hinsichtlich der Studien zum arktischen Ozonverlust im Winter 1999/2000. Insbesondere ergibt sich die Frage, warum konnten im Winter 1999/2000 Modellsimulationen den beobachtete Ozonabbau reproduzieren im Gegensatz zu Studien für vorangegangene arktische Winter. Diskrepanzen zwischen beobachtetem und simuliertem Ozonverlust traten bisher im wesentlichen für die Frühwinterperiode auf. Da im arktischen Winter 1999/2000 im Frühwinter aufgrund der späten PSC-Bildung kein signifikanter Ozonverlust auftrat, ist dieser Winter nicht geeignet, um die offenen Fragen zur halogeninduzierten Ozonchemie in dieser Zeitperiode zu überprüfen. Deshalb sind weitere Studien zum polaren Ozonverlust notwendig, um vor allem die Mechanismen zum Ozonabbau in dieser Zeitperiode zu analysieren.

Außerdem wird im Rahmen dieser Arbeit bezüglich des Meßfluges am 14. November 1996 in Leon, die Frage aufgeworfen, ob es möglich ist, innerhalb des Polarwirbels im Frühwinter eine geringe Chloraktivierung (≈ 50 pptv) aufgrund von durch Leewellen-induzierten PSCs zu beobachten. Geeignete MM5-Trajektorien zur Analyse mesoskaliger PSCs standen für diesen Flug nicht zur Verfügung, so daß diese Frage nicht untersucht werden konnte. Mesoskalige PSCs im Frühwinter könnten eine bisher unterschätzte Quelle polaren Ozonverlusts sein.

In Bezug auf das übergeordnete Ziel dieser Arbeit, die Rolle der ClO-Photochemie im Zusammenhang mit dem stratosphärischen Ozonabbau in mittleren und hohen Breiten zu untersuchen, lassen sich demnach folgende generelle Schlußfolgerungen ziehen: Es konnte gezeigt werden, daß die simulierten tageszeitlichen Variationen der ClO-Mischungsverhältnisse in Einklang mit den Messungen sind. Die ClO-Photochemie kann somit nicht die Ursache für eine unverstandene halogeninduzierte Ozonchemie sowohl in mittleren als auch in hohen Breiten sein. Darüberhinaus konnte die Schlüsselfrage, inwieweit Modelle die vertikale Verteilung der ClO-Mischungsverhältnisse und den gleichzeitig beobachteten Ozonverlust beschreiben können, für den arktischen Winter 1999/2000 positiv beantwortet werden.

Anhang A

Meteorologische Grundbegriffe

A.1 Potentielle Temperatur

Die potentielle Temperatur (Θ) bezeichnet die Temperatur, die ein Luftpaket mit der ursprünglichen Temperatur T annehmen würde, brächte man es trockenadiabatisch von seinem Druck p auf den Referenzdruck $p_0 = 1013 \text{ hPa}$. Aus der Poisson-Gleichung für adiabatische Zustandsänderungen

$$\frac{T^\kappa}{p^{\kappa-1}} = \text{konst.}, \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (\text{A.1})$$

mit κ dem Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und Volumen, ergibt sich die Definition der potentiellen Temperatur

$$\Theta = T \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}, \quad (\text{A.2})$$

wobei $\frac{\kappa-1}{\kappa} \approx 2/7$ in Luft ist. Die potentielle Temperatur bleibt erhalten, selbst wenn p und T sich ändern, solange die Änderungen trockenadiabatisch erfolgen. In der Stratosphäre steigt Θ mit der Höhe monoton an, deshalb ist sie als Ersatz für die geometrische Höhe verwendbar, wie in Abbildung A.1 gezeigt ist. Es sei hier angemerkt, daß die potentielle Temperatur eindeutig mit der Entropie verknüpft ist, so daß die Begriffe „Flächen gleicher potentieller Temperatur“ und „Isentropen“ synonyme Begriffe sind.

A.2 Potentielle Vortizität

Die charakteristische meteorologische Größe zur Beschreibung des Polarwirbels ist die potentielle Vortizität. In der dynamischen Meteorologie ist es üblich, die Wirbelstärke horizontaler Strömungen als Vortizität zu bezeichnen. Die potentielle Vortizität ergibt

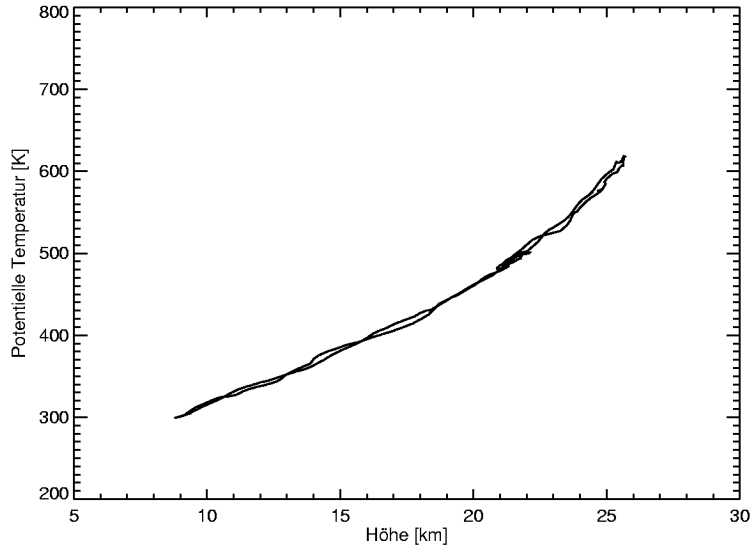


Abbildung A.1: *Geometrische Höhe in Abhängigkeit von der potentiellen Temperatur. Die Messungen wurden während eines Ballonflugs der TRIPLE-Gondel am 27. Januar 2000 innerhalb des arktischen Polarwirbels durchgeführt.*

sich aus der Erhaltung der Wirbelstärke und der Massenerhaltung. Sie ist für adiabatische und reibungsfreie Strömungen unter Abwesenheit von Trägheitskräften für ein Luftpaket weitgehend konserviert. Die Ertelsche potentielle Vortizität PV ist definiert als:

$$PV = -g(\zeta_{\Theta} + f) \frac{\partial \Theta}{\partial p}. \quad (\text{A.3})$$

Dabei bezeichnet g die Erdbeschleunigung, ζ_{Θ} die isentrope Komponente der Rotation des Windfeldes und $f = 2\Omega \sin\varphi$ den Coriolisparameter, der aus der Winkelgeschwindigkeit der Erdrotation Ω und dem Breitengrad φ bestimmt wird. Die Ertelsche PV ist mit einem minus Zeichen definiert, so daß sie auf der Nordhemisphäre normalerweise positiv ist und wird oft in PVU (*Potential Vorticity Units*) angegeben mit

$$PVU = 10^{-6} \text{ K m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Die potentielle Vortizität ist für den Polarwirbel eine Erhaltungsgröße, die als dynamischer Tracer zur Beschreibung von Transportprozessen verwendet werden kann.

Ferner ist die Grenze des Polarwirbels durch maximale PV-Gradienten gekennzeichnet, so daß die PV auch zur Definition der Wirbelgrenze benutzt wird [Rummukainen *et al.*, 1994].

Anhang B

Initialisierungsdaten

B.1 MkIV-Messungen zur Initialisierung der Langzeitstudien für den Winter 1999/2000

Die Langzeitsimulationen für den Winter 1999/2000 wurden mit Beobachtungen des Spektrometers MkIV (*Solar Occultation Fourier Transform Infrared Spektrometer*) [Toon *et al.*, 1999] an Bord der amerikanischen OMS-Ballongondel vom 3. Dezember 1999 initialisiert. Der Ballonflug wurde ebenfalls in Esrange (67.5° N, 21.0° O) bei Kiruna, Nordschweden, gestartet und fand ebenfalls innerhalb des arktischen Polarwirbels statt. Das MkIV-Interferometer arbeitet im sogenannten Sonnenabsorptionsmodus, d. h., daß das direkte Sonnenlicht spektral analysiert und die Konzentrationen der unterschiedlichen Gase in verschiedenen Höhen der Erdatmosphäre aus den entsprechenden Absorptionslinien abgeleitet wird. In Abbildung B.1 und B.2 sind die am 3. Dezember 1999 mittels des MkIV-Spektrometers gemessenen Mischungsverhältnisse der zur Initialisierung benutzten chemischen Spezies als Funktion der potentiellen Temperatur gezeigt.

Die von MkIV gemessenen Tracer-Tracer-Korrelationen zwischen reaktivem Stickstoff NO_y ($= \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{HO}_2\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{ClONO}_2$) und N_2O bzw. CH_4 sind in Abbildung B.3 gezeigt. Zusätzlich ist die Partitionierung innerhalb der NO_y -Familie dargestellt: Der Hauptanteil von NO_y liegt als HNO_3 vor. Der Anteil der Stickoxide NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_5$) spielt erst in großen Höhen ($\text{N}_2\text{O} < 30$ ppbv bzw. $\text{CH}_4 < 0.6$ ppmv) eine signifikante Rolle. Zum Vergleich sind auch die für mittleren Breiten ermittelten NO_y – N_2O –Korrelationen nach Sugita *et al.* [1998] (für 2.0 ppbv $< \text{N}_2\text{O} < 220$ ppbv) und nach Loewenstein *et al.* [1993] (für $\text{N}_2\text{O} > 220$ ppbv) gezeigt. Die von MkIV beobachtete Korrelation zeigt im Vergleich dazu deutlich höhere NO_y -Mischungsverhältnisse im Bereich der erhöhten NO_x -Mischungsverhältnisse.

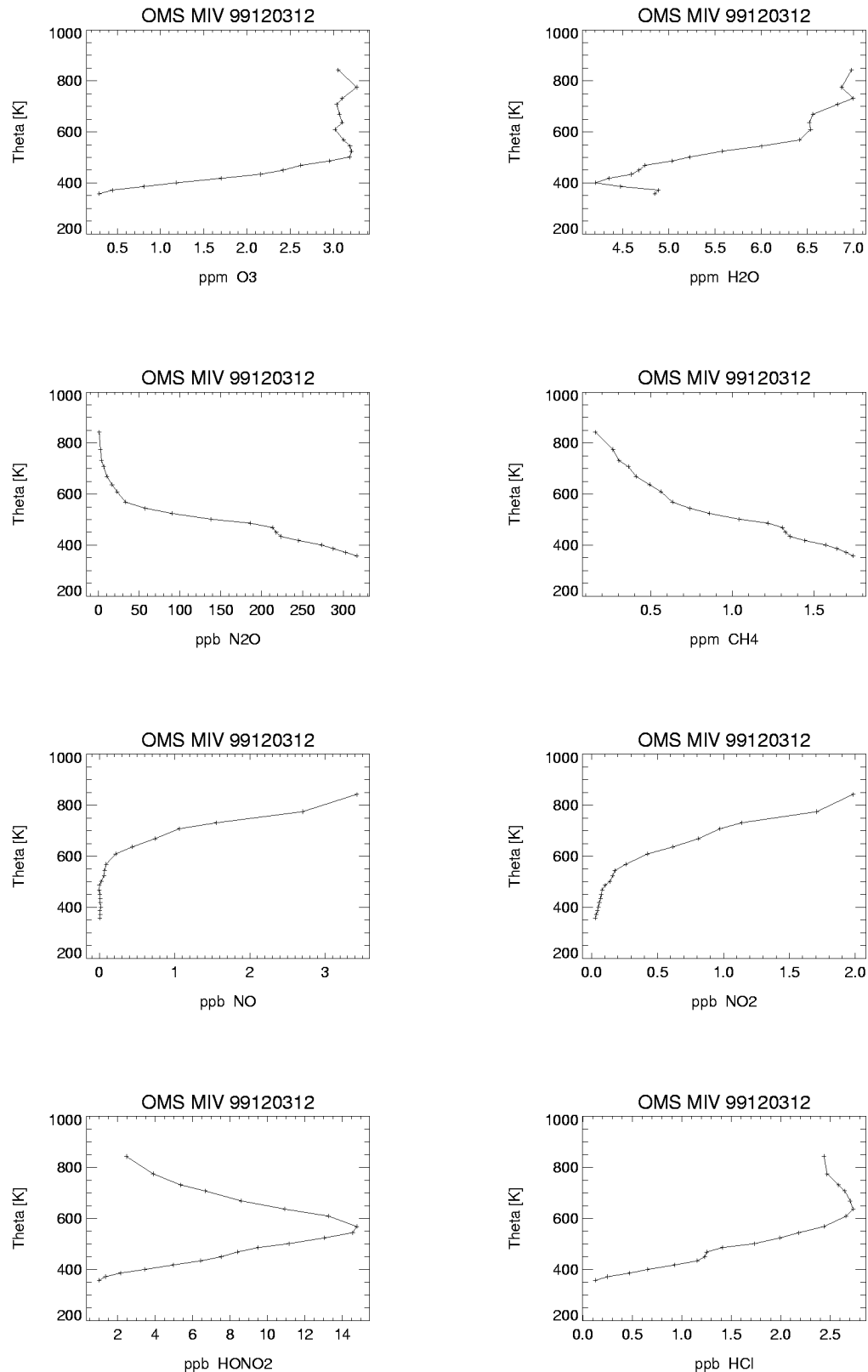


Abbildung B.1: Am 3. Dezember 1999 im arktischen Polarwirbel von dem Spektrometer MkIV gemessene Mischungsverhältnisse diverser chemischer Spezies als Funktion der potentiellen Temperatur.

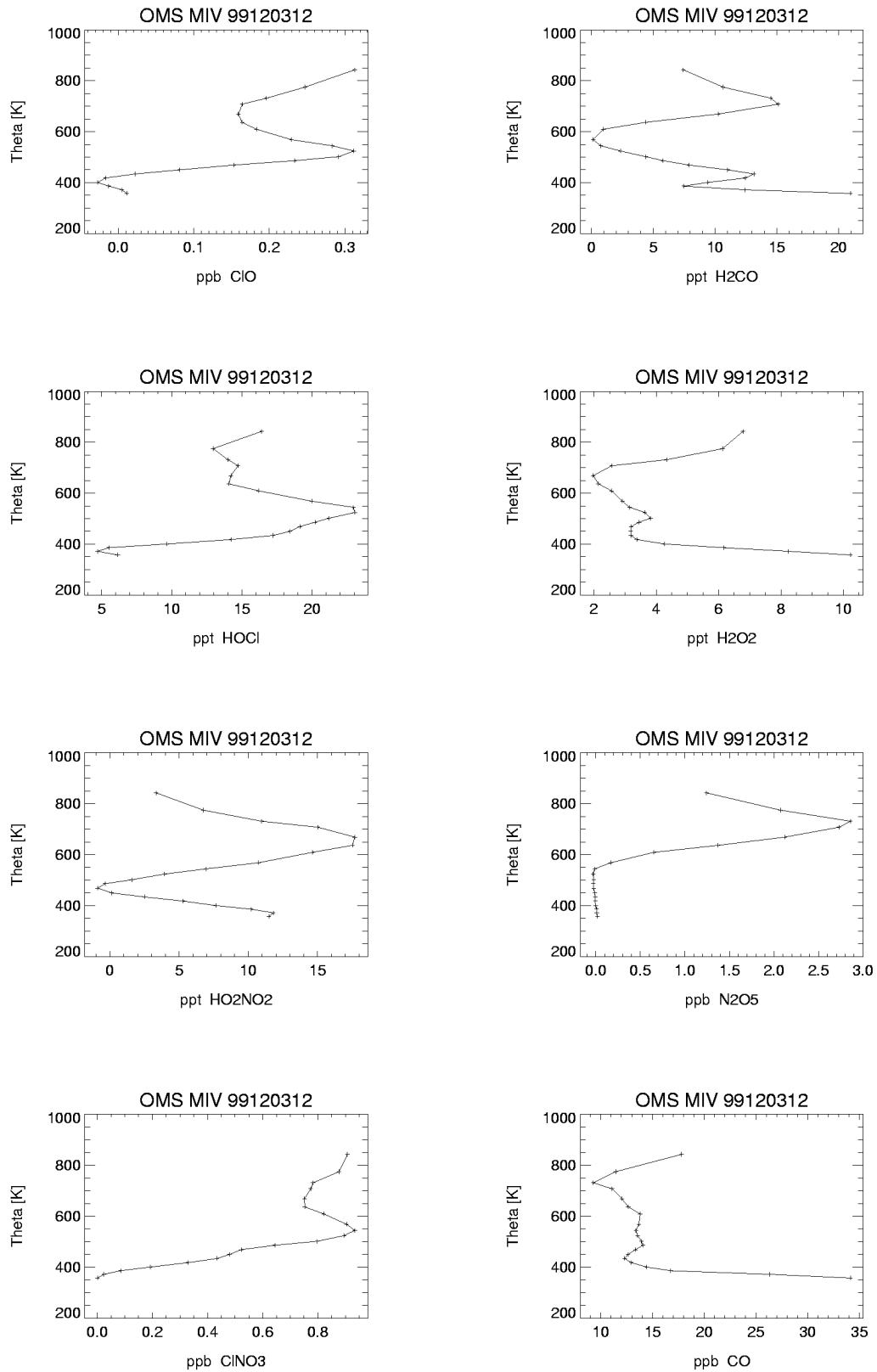


Abbildung B.2: Fortsetzung von Abbildung B.1

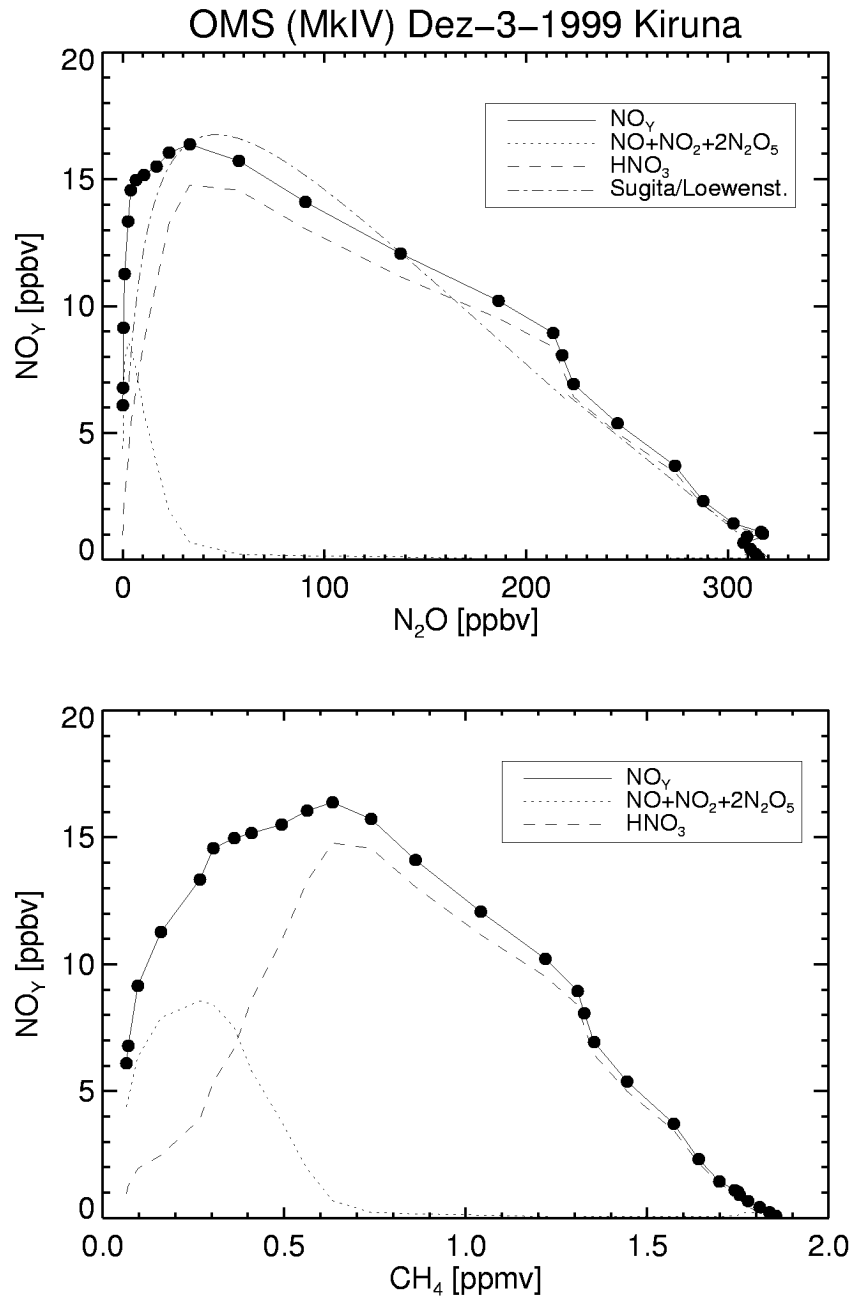


Abbildung B.3: Am 3. Dezember 1999 vom Spektrometer MkIV gemessene Tracer-Tracer-Korrelationen zwischen NO_y ($= \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{HO}_2\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{ClONO}_2$) und N_2O bzw. CH_4 (—●—). Der Hautanteil von NO_y liegt als HNO_3 vor. Der Anteil der Stickoxide NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_5$) spielt erst in großen Höhen ($\text{N}_2\text{O} < 30$ ppbv bzw. $\text{CH}_4 < 0.6$ ppmv) eine signifikante Rolle. Zum Vergleich sind die für mittleren Breiten ermittelten NO_y – N_2O –Korrelationen nach Sugita et al. [1998] (für 2.0 ppbv $< \text{N}_2\text{O} < 220$ ppbv) und nach Loewenstein et al. [1993] (für $\text{N}_2\text{O} > 220$ ppbv) eingetragen.

B.2 Messungen des optischen Partikelzählers zur Initialisierung der SSA-Oberflächendichte

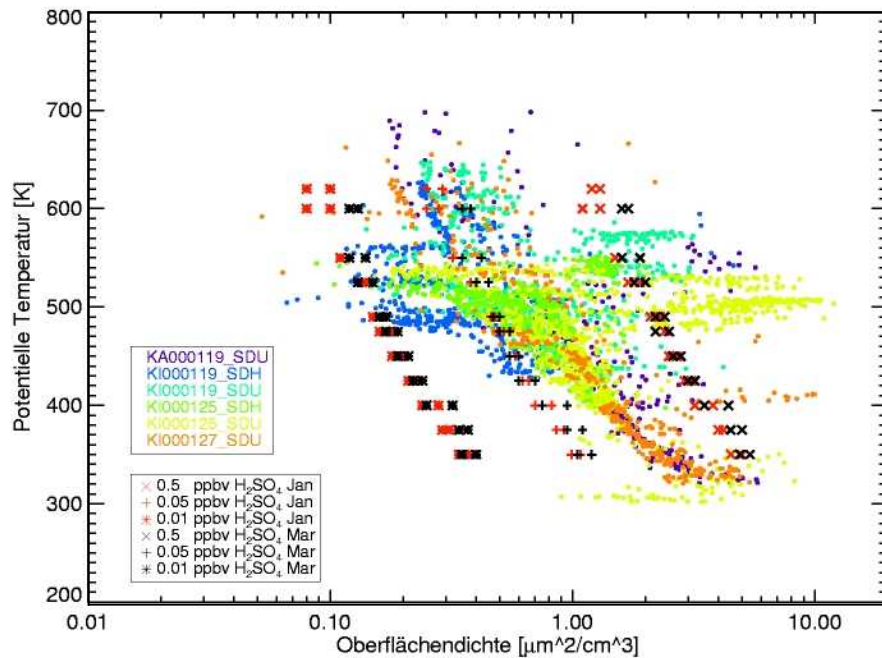


Abbildung B.4: PSC-Oberflächendichten ermittelt aus Messungen des optischen Partikelzählers an Bord der HALOZ und PSC-Analysis-Gondel als Funktion der potentiellen Temperatur ($\bullet$). Die Messungen wurden am 19., 25. und 27. Januar 2000 im arktischen Polarwirbel durchgeführt. Zusätzlich sind mit CLaMS simulierte Oberflächendichten der SSA-Partikel dargestellt ($\times$, $+$, $*$). Die Simulationen wurden für den 27. Januar und den 1. März 2000 mit unterschiedlicher Initialisierung der H_2SO_4 -Mischungsverhältnisse (0.5, 0.05 und 0.01 ppbv), die die Mikrophysik der SSA bzw. PSC-Partikel wesentlich bestimmen (vgl. Legende), durchgeführt (vgl. Kap. 5.2.1).

Im Rahmen der Modellstudien zum Winter 1999/2000 wurden Sensitivitätstests bezüglich der SSA-Oberflächendichten durchgeführt (vgl. Kap. 5.2.1). Die Modellergebnisse wurden mit Oberflächendichten verglichen, die aus Messungen des optischen Partikelzählers [Deshler und Oltmans, 1998] an Bord der HALOZ und der PSC-Analysis-Gondel ermittelt wurden. Die HALOZ-Gondel wurde an den selben Tagen wie die TRIPLE-Gondel, nämlich am 27. Januar und am 1. März, sowie am 19. Januar, am 8. März und am 4. April 2000 ebenfalls von Esrange bei Kiruna gestartet. Messungen der PSC und SSA-Partikelkonzentrationen des optischen Partikelzählers an Bord

der HALOZ-Gondel und an Bord der PSC-Analysis-Gondel (19. und 25. Januar 2000) standen für den 19., 25. und 27. Januar 2000 zur Verfügung. In Abbildung B.4 sind die aus der Größenverteilung der gemessenen Partikel abgeleiteten Oberflächendichten gezeigt. Im Vergleich dazu sind mit CLaMS simulierte Oberflächendichten der SSA-Partikel dargestellt. Die Simulationen wurden für den 27. Januar und den 1. März 2000 mit unterschiedlicher Initialisierung der H_2SO_4 -Mischungsverhältnisse (0.5, 0.05 und 0.01 ppbv), die die Mikrophysik der SSA bzw. PSC-Partikel wesentlich bestimmen, durchgeführt (vgl. Kap. 5.2.1). Die simulierten Oberflächendichten der SSA-Partikel decken die Variationsbreite der durch die Partikelmessung ermittelte Oberflächendichten ab.

B.3 HALOE-Messungen vom November 1996

Im Rahmen der Modellstudien zum 14. November 1996 wurden Messungen des Satelliteninstruments HALOE (*Halogen Occultation Experiment*) zur Initialisierung der Modellsimulationen verwendet. Das HALOE-Instrument befindet sich auf dem UARS-Satellit (*Upper Atmosphere Research Satellite*) der NASA und erfaßt die Spurengase HCl, O_3 , CH_4 , H_2O , HF, NO und NO_2 [Russell et al., 1993].

Für November 1996 liegen Messungen von HALOE zwischen 35°N – 50°N geographischer Breite in der Zeitperiode vom 1. – 5. November 1996 und vom 15. – 22. November 1996 vor. Die Höhenprofile der für die durchgeführten Modellstudien relevanten Spurengase sind in Abbildung B.5 und B.6 dargestellt. Eine PV-Analyse ergibt, daß die HALOE-Messungen innerhalb der betrachteten Breiten je nach geographischer Länge, sowohl innerhalb als auch außerhalb des Polarwirbels stattfanden aufgrund der ausgeprägten unsymmetrischen Form des Polarwirbels und seiner dezentralen Lage um den Nordpol. Es wurden unter Anwendung folgender PV-Kriterien mittlere Profile der Spezies HCl, O_3 , CH_4 , H_2O und NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$) für mittlere Breiten ($\text{PV} < 70$ PVU bei 600 K, $\text{PV} < 120$ PVU bei 700 K und $\text{PV} < 400$ PVU bei 900 K) und für polare Luftmassen ($\text{PV} > 80$ PVU bei 600 K, $\text{PV} > 150$ PVU bei 700 K und $\text{PV} > 300$ PVU bei 800 K) ermittelt. Die so gefilterten HALOE-Messungen sind für mittlere Breiten in Abbildung B.5 und für Luftmassen aus dem Polarwirbel in Abbildung B.6 gezeigt. Die ermittelten PV– CH_4 und O_3 – CH_4 -Korrelationen für mittlere Breiten zeigen deutliche Unterschiede im Vergleich zu den entsprechenden Korrelationen für den Polarwirbel (s. Abb. B.5 u. B.6) aufgrund des bereits begonnenen diabatischen Absinkens der Luftmassen innerhalb des Polarwirbels, insbesondere auf Höhen > 600 K.

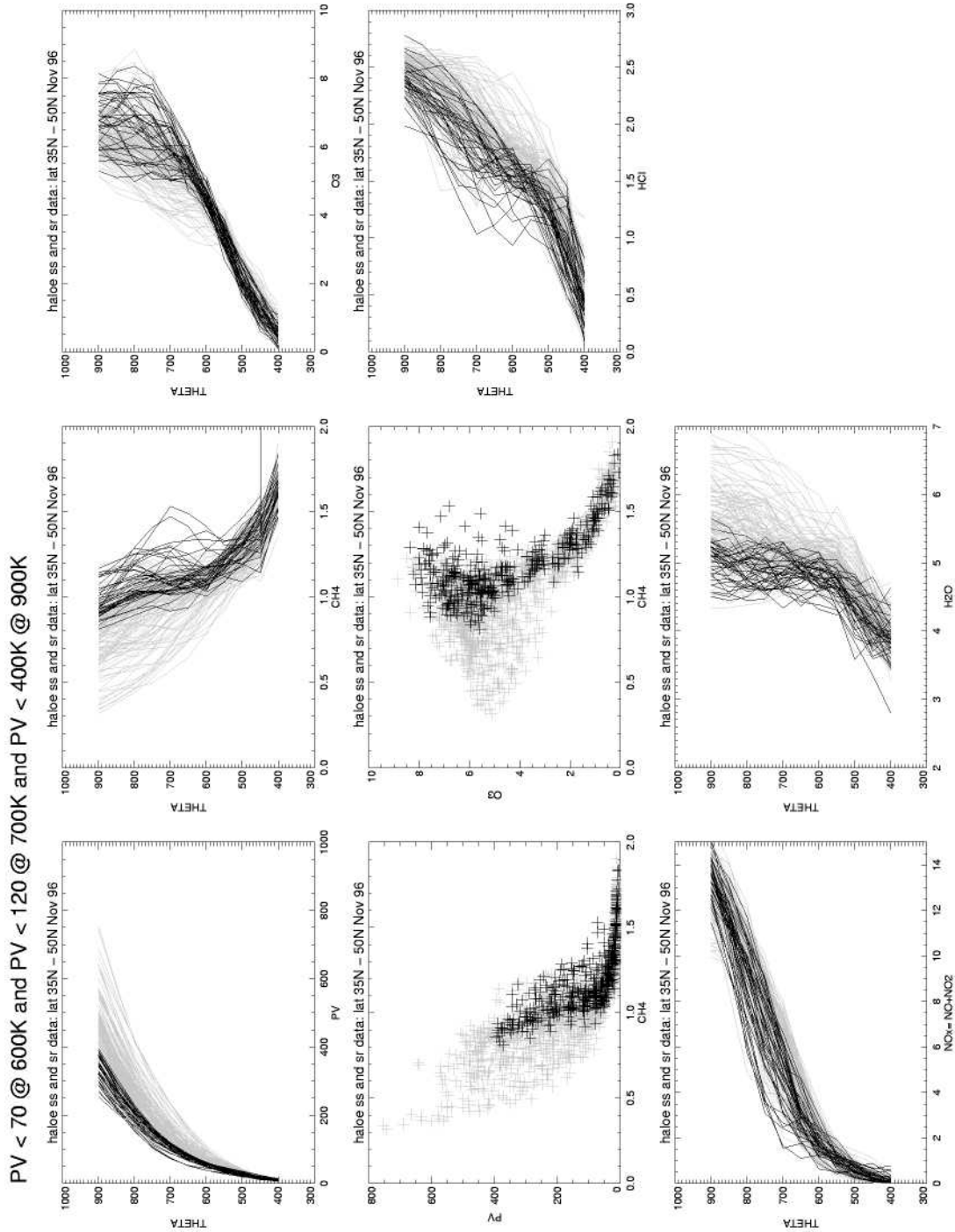


Abbildung B.5: HALOE-Höhenprofile der Spurengase HCl, O₃, CH₄, H₂O und NO_x (= NO + NO₂). Die Messungen wurden zwischen 35° N – 50° N geographischer Breite in der Zeitperiode vom 1. – 5. November 1996 und vom 15. – 22. November 1996 durchgeführt. Zusätzlich ist die PV als Funktion von Theta, die PV-CH₄ und O₃-CH₄-Korrelationen gezeigt. Die für mittlere Breiten unter folgendem PV-Kriterium, PV < 70 PVU bei 600 K, PV < 120 PVU bei 700 K und PV < 400 PVU bei 900 K, ausgewählten Profile sind in schwarz dargestellt.

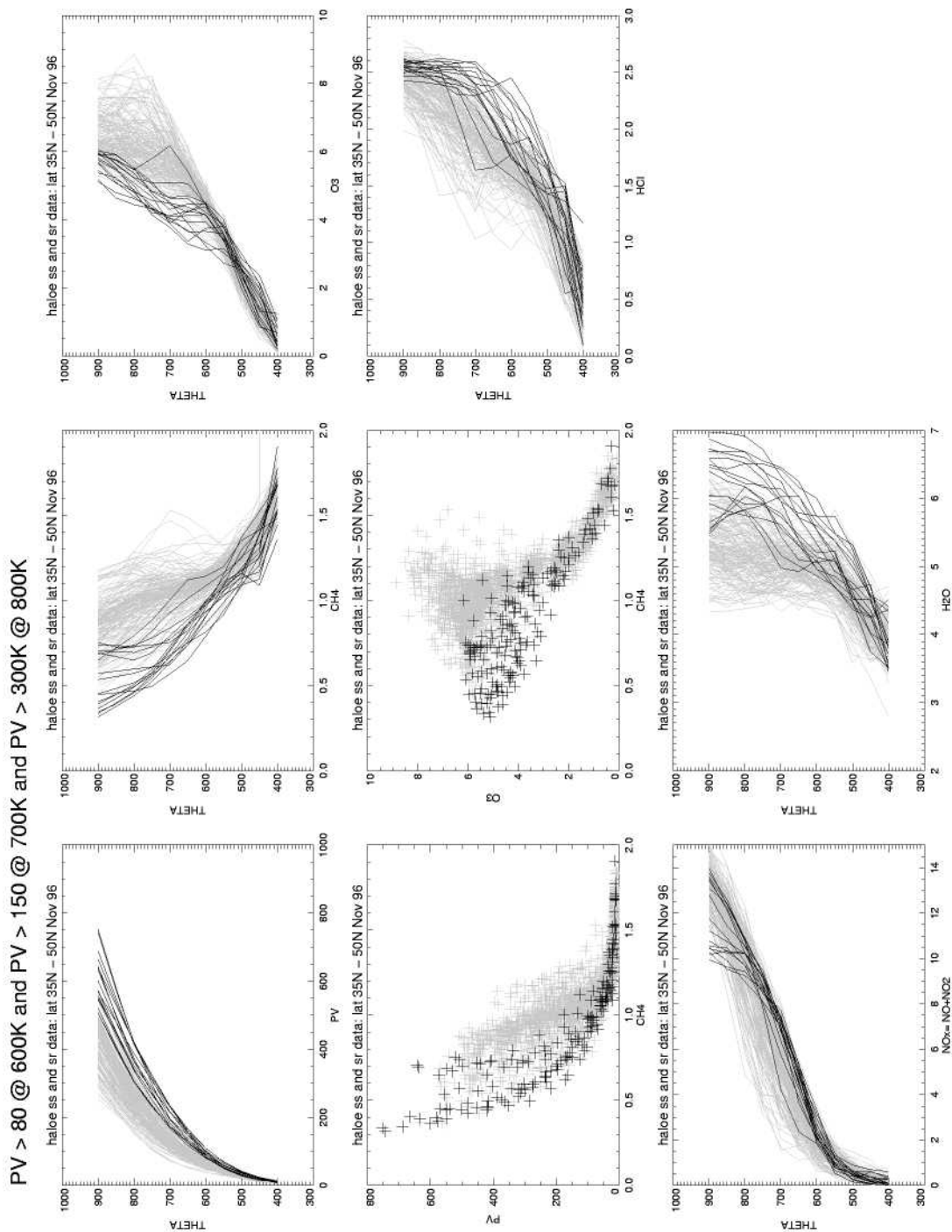


Abbildung B.6: Die gleichen HALOE-Messungen wie in Abb. B.5. Die für Luftmassen aus dem Polarwirbel unter folgendem PV-Kriterium, PV > 80 PVU bei 600 K, PV > 150 PVU bei 700 K und PV > 300 PVU bei 800 K, ausgewählten Profile sind hier in schwarz dargestellt.

B.4 Initialisierungsdaten der photochemischen Studien

In den folgenden Tabellen B.1 – B.4 sind die Mischungsverhältnisse der einzelnen Spurengase für verschiedene Niveaus potentieller Temperaturen aufgelistet, die zur Initialisierung des CLaMS-Modells für diverse Modellstudien zur Untersuchung der ClO-Photochemie benutzt wurden: Die Modellstudien zu den mittleren Breiten für den Ballonflug vom 3. Mai 1999 in Aire sur l’Adour (Tabelle B.1) bzw. für den 14. November 1996 in Leon (Tabelle B.2) und für die Modellstudien im arktischen Winter 1999/2000 für den 27. Januar und den 1. März 2000 in Kiruna (Tabelle B.3 und B.4).

Spezies		600 K	700 K	800 K	850 K
N ₂ O	[ppbv]	207.74	133.42	72.94	46.21
Cl _y	[ppbv]	2.11	2.88	3.20	3.32
HCl	[ppbv]	1.16	1.56	1.87	2.01
ClO	[pptv]	0	0	0	0
Cl ₂ O ₂	[pptv]	0	0	0	0
ClONO ₂	[ppbv]	0.95	1.32	1.34	1.31
NO _y	[ppbv]	7.17	12.40	16.05	16.76
NO	[ppbv]	1.91	4.16	5.52	6.06
NO ₂	[ppbv]	0	0	0	0
HNO ₃	[ppbv]	3.88	6.24	8.27	8.45
N ₂ O ₅	[ppbv]	0.22	0.35	0.46	0.47
O ₃	[ppmv]	4.46	5.61	6.36	6.82
CH ₄	[ppmv]	1.29	1.01	7.79	6.76
H ₂ O	[ppmv]	4.18	5.80	8.24	9.46

Tabelle B.1: *Die Mischungsverhältnisse der wichtigsten Spurengase für verschiedene Niveaus potentieller Temperatur, die zur Initialisierung der CLaMS-Simulationen für den 3. Mai 1999 zur Untersuchung der ClO-Photochemie verwendet wurden.*

Spezies		500 K	600 K	650 K	700 K	750 K	800 K	850 K	900 K
„Polarwirbel“									
N ₂ O	[ppbv]	181.70	119.08	89.88	63.60	41.58	30.15	27.08	24.40
Cl _y	[ppbv]	2.34	2.96	3.14	3.26	3.31	3.33	3.33	3.33
HCl	[ppbv]	1.48	1.97	2.16	2.33	2.44	2.51	2.53	2.55
ClO	[pptv]	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl ₂ O ₂	[pptv]	0	0	0	0	0	0	0	0
ClONO ₂	[ppbv]	0.86	0.98	0.98	0.92	0.86	0.82	0.80	0.78
NO _y	[ppbv]	9.01	13.37	15.19	16.42	16.72	16.25	16.00	15.69
NO	[ppbv]	0.48	2.39	4.57	6.83	8.76	10.13	11.10	11.86
NO ₂	[ppbv]	0	0	0	0	0	0	0	0
HNO ₃	[ppbv]	6.91	9.00	8.67	7.80	6.39	4.78	3.68	2.74
N ₂ O ₅	[ppbv]	0.38	0.50	0.48	0.43	0.36	0.27	0.20	0.15
O ₃	[ppmv]	2.50	4.03	4.21	4.39	4.67	5.07	5.43	5.74
CH ₄	[ppmv]	1.19	0.95	0.83	0.73	0.64	0.58	0.55	0.52
H ₂ O	[ppmv]	4.74	5.34	5.59	5.86	6.10	6.25	6.26	6.25
„Mittlere Breiten“									
N ₂ O	[ppbv]	221.73	165.60	162.09	159.17	152.28	140.67	116.76	96.62
Cl _y	[ppbv]	1.80	2.53	2.57	2.60	2.67	2.78	2.97	3.10
HCl	[ppbv]	1.24	1.54	1.63	1.77	1.95	2.11	2.27	2.40
ClO	[pptv]	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl ₂ O ₂	[pptv]	0	0	0	0	0	0	0	0
ClONO ₂	[ppbv]	0.56	0.99	0.93	0.82	0.72	0.66	0.70	0.71
NO _y	[ppbv]	6.42	10.15	10.40	10.61	11.09	11.90	13.52	14.79
NO	[ppbv]	0.62	1.75	2.86	4.52	6.57	9.03	11.50	13.57
NO ₂	[ppbv]	0	0	0	0	0	0	0	0
HNO ₃	[ppbv]	4.72	6.67	5.95	4.73	3.42	1.99	1.19	0.47
N ₂ O ₅	[ppbv]	0.26	0.37	0.33	0.26	0.19	0.11	0.07	0.03
O ₃	[ppmv]	2.12	4.54	5.44	6.00	6.41	6.66	6.79	6.78
CH ₄	[ppmv]	1.29	1.14	1.13	1.13	1.11	1.09	1.02	0.97
H ₂ O	[ppmv]	4.35	4.79	4.83	4.88	4.90	4.91	4.95	5.06

Tabelle B.2: Die Mischungsverhältnisse der wichtigsten Spurengase für verschiedene Niveaus potentieller Temperatur, die zur Initialisierung der CLaMS-Simulationen für den 14. November 1996 zur Untersuchung der ClO-Photochemie verwendet wurden. Initialisierungen sind sowohl für Luftmassen aus dem Polarwirbel als auch für Luftmassen aus mittleren Breiten gezeigt.

Spezies	350 K	375 K	400 K	425 K	450 K	475 K	490 K	525 K	550 K	600 K
N ₂ O	286.75	259.02	215.89	172.87	129.17	71.26	51.41	26.75	13.39	6.69
Cl _y	[ppbv]	[ppbv]	[ppbv]	[ppbv]	[ppbv]	[ppbv]	[ppbv]	[ppbv]	[ppbv]	[ppbv]
Cl _y	0.59	1.03	1.79	2.38	2.72	3.11	3.24	3.29	3.33	3.34
HCl	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.69	1.15
ClO	34	169	313	540	738	884	688	1108	1070	76
Cl ₂ O ₂	1.8	32	73	162	232	267	99	160	40	0.2
ClONO ₂	0.31	0.56	1.13	1.31	1.31	1.49	2.15	1.66	1.50	2.01
NO _y	2.23	4.02	6.59	9.64	12.69	16.13	16.72	15.96	13.38	10.18
NO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.55
NO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.20
HNO ₃	1.73	3.08	4.91	7.49	10.24	13.17	13.11	12.86	10.70	5.78
N ₂ O ₅	0.10	0.17	0.27	0.42	0.57	0.73	0.73	0.71	0.59	0.32
O ₃	0.84	1.26	2.11	2.58	3.25	3.15	3.21	3.20	3.38	3.83
CH ₄	1.63	1.50	1.33	1.17	1.02	0.80	0.72	0.61	0.50	0.40
H ₂ O	4.07	4.20	4.37	4.66	5.02	5.35	5.53	5.97	6.18	6.36
	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]

Tabelle B.3: Die Mischungsverhältnisse der wichtigsten Spurengase für verschiedene Niveaus potentieller Temperatur, die zur Initialisierung der CLaMS-Simulationen für den 27. Januar 2000 zur Untersuchung der ClO-Photochemie verwendet wurden.

Spezies	350 K	375 K	400 K	425 K	450 K	475 K	490 K	525 K	550 K
N ₂ O	281.18	259.33	205.27	155.06	93.30	52.75	31.16	6.01	3.33
Cl _y	[ppbv]	1.36	1.94	2.57	3.08	3.27	3.36	3.39	3.39
HCl	[ppbv]	0.14	0.09	0.30	0.45	0.69	0.67	0.83	1.26
ClO	[pptv]	117	257	982	1774	1854	1996	69	35
Cl ₂ O ₂	[pptv]	14	36	151	175	311	273	1.1	0.2
ClONO ₂	[ppbv]	0.64	0.95	0.69	0.94	0.11	0.15	2.49	2.10
NO _y	[ppbv]	2.59	4.00	7.34	10.90	16.70	16.32	9.70	7.36
NO	[ppbv]	0.0007	0.001	0.004	0.007	0.04	0.06	0.16	0.30
NO ₂	[ppbv]	0.03	0.03	0.03	0.04	0.09	0.14	0.41	0.83
HNO ₃	[ppbv]	1.73	2.72	5.96	8.92	14.81	14.39	5.98	3.73
N ₂ O ₅	[ppbv]	0.10	0.15	0.33	0.50	0.82	0.80	0.33	0.21
O ₃	[ppmv]	0.63	1.27	1.59	1.59	1.92	1.96	2.95	3.35
CH ₄	[ppmv]	1.60	1.49	1.30	1.11	0.73	0.64	0.43	0.34
H ₂ O	[ppmv]	4.07	4.20	4.37	4.66	5.35	5.53	5.95	6.18

Tabelle B.4: Die Mischungsverhältnisse der wichtigsten Spurengase für verschiedene Niveaus potentieller Temperatur, die zur Initialisierung der CLaMS-Simulationen für den 1. März 2000 zur Untersuchung der ClO-Photochemie verwendet wurden.

Literaturverzeichnis

- Abbatt, J. P. D., und M. J. Molina, Heterogeneous interactions of ClONO₂ and HCl on nitric acid trihydrate at 202 K, *J. Phys. Chem.*, *96*, 7674–7679, 1992.
- Adriani, A., A new joint balloon-borne experiment to study polar stratospheric clouds: Laser backscatter sonde and optical particle counter, in *Proc. XVIII Quadr. Ozone Symp., L'Aquila 1996*, herausgegeben von R. D. Bojkov und G. Visconti, S. 879–882, 1998.
- Anderson, J. G., The measurement of atomic and diatomic radicals in the earth's stratosphere, *Atmospheric technology*, *9*, 55–68, 1978.
- Anderson, J. G., J. J. Margitan, und D. H. Stedman, Atomic chlorine and the chlorine monoxide radical in the stratosphere: Three in situ observations, *Science*, *198*, 501–503, 1977.
- Anderson, J. G., H. J. Grassl, R. E. Shetter, und J. J. Margitan, Stratospheric free chlorine measured by balloon-borne in situ resonance fluorescence, *J. Geophys. Res.*, *85*, 2869–2887, 1980.
- 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.
- Austin, J., N. Butchart, und J. Knight, Three-dimensional chemical model simulation of the ozone layer: 2015–55, *Q. J.R.Meteorol. Soc.*, *127*, 959–974, 2001.
- Avallone, L. M., und D. W. Toohey, Test of halogen photochemistry using in situ measurements of ClO and BrO in the lower polar stratosphere, *J. Geophys. Res.*, *106*, 10411–10421, 2001.
- Bates, D. R., und M. Nicolet, The photochemistry of atmospheric water vapor, *J. Geophys. Res.*, *55*, 301–327, 1950.
- 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.

- Becker, G., J.-U. Grooß, D. S. McKenna, und R. Müller, Stratospheric photolysis frequencies: Impact of an improved numerical solution of the radiative transfer equation, *J. Atmos. Chem.*, *37*, 217–229, 2000.
- 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.
- 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., et al., Airborne LIDAR observations in the wintertime Arctic stratosphere: Ozone, *Geophys. Res. Lett.*, *17*, 325–328, 1990b.
- Brune, W. H., J. G. Anderson, und K. R. Chan, In-situ observations of ClO in the Antarctic: ER-2 aircraft results from 54°S to 72°S latitude, *J. Geophys. Res.*, *94*, 16649–16663, 1989a.
- Brune, W. H., J. G. Anderson, und K. R. Chan, In-situ observations of BrO over Antarctica: ER-2 aircraft results from 54°S to 72°S latitude, *J. Geophys. Res.*, *94*, 16639–16647, 1989b.
- Brune, W. H., D. W. Toohey, S. A. Lloyd, und J. G. Anderson, The sunrise and sunset variation of ClO in the lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *17*, 509–512, 1990.
- Callis, L. B., und J. D. Lambeth, NO_y formed by precipitation electron events in 1991 and 1992: Descent into the stratosphere as observed by ISAMS, *Geophys. Res. Lett.*, *11*, 1875–1878, 1998.
- Callis, L. B., M. Natarajan, und J. D. Lambeth, Solar-atmospheric coupling by electrons (SOLACE) 3. comparisons of simulations and observations, 1979–1997, issues and implications, *J. Geophys. Res.*, *106*, 7523–7539, 2001.
- 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., S. L. Clegg, und P. Brimblecombe, A thermodynamic model of the system $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, including solubilities of HBr, from 328 K to < 200 K, *J. Phys. Chem.*, *99*, 11557–11574, 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, 1998a.
- Carslaw, K. S., et al., Particle processes and chemistry in remotely observed mountain polar stratospheric clouds, *J. Geophys. Res.*, *103*, 5785–5796, 1998b.
- Carver, G. D., und P. A. Scott, IMPACT: an implicit time integration scheme for chemical species and families, *Ann. Geophysicae*, *18*, 337–346, 2000.
- Carver, G. D., P. D. Brown, und O. Wild, The ASAD atmospheric chemistry integration package and chemical reaction database, *Comp. Physics. Comm.*, *105*, 197–215, 1997.
- Crutzen, P. J., Ozone production rates in oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *76*, 7311–7327, 1971.
- Crutzen, P. J., Estimates of possible future ozone reductions from continued use of fluoro-chloro-methanes (CF_2Cl_2 , CFCl_3), *Geophys. Res. Lett.*, *1*, 205–208, 1974.
- 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., I. A. S. Isaksen, und G. C. Reid, Solar proton events: Stratospheric sources of nitric oxide, *Science*, *189*, 457–459, 1975.
- 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., und S. J. Oltmans, Vertical profiles of volcanic aerosol and polar stratospheric clouds above Kiruna, Sweden: Winters 1993 and 1995, *J. Atmos. 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.
- Dörnbrack, A., T. Birner, H. Flentje, A. Fix, A. Meister, E. V. Browell, und M. J. Mahoney, Evidence for inertia-gravity waves forming polar stratospheric clouds over Scandinavia, *J. Geophys. Res.*, 2001, accepted.
- 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.
- Dudhia, J., A non-hydrostatic version of the Penn State NCAR Mesoscale Model: Validation tests and simulation of an Atlantic cyclone and cold front, *Mon. Weather Rev.*, *121*, 1493–1513, 1993.
- Elkins, J. W., T. M. Thompson, T. H. Swanson, J. H. Butler, B. D. Hall, S. O. Cummings, D. A. Fisher, und A. G. Raffo, Decrease in the growth rates of atmospheric chlorofluorocarbon-11 and chlorofluorocarbon-12, *Nature*, *364*, 780–783, 1993.
- Elkins, J. W., et al., Airborne gas chromatograph for in situ measurements of long-lived species in the upper troposphere and lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 347–350, 1996.
- Engel, A., U. Schmidt, und D. S. McKenna, Stratospheric trends of CFC-12 over the past two decades: Recent observational evidence of declining growth rates, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 3319–3322, 1998.
- Engel, A., et al., HALOMAX, mid and high latitude stratospheric distribution of long and short lived halogen species during the maximum of the chlorine loading, Final Report, CEC Contract, ENV4-CT97-0524, 1999.
- 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.*, *94*, 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.
- Fahey, D. W., et al., The detection of large HNO₃-containing particles in the winter Arctic stratosphere, *Science*, *291*, 1026–1031, 2001.

- 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.
- Gidel, L. T., P. J. Crutzen, und J. Fishman, A two-dimensional photochemical model of the atmosphere; 1: Chlorocarbon emissions and their effect on stratospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, *88*, 6622–6640, 1983.
- Goutail, F., et al., Total ozone depletion in the Arctic during the winters of 1993-94 and 1994-95, *J. Atmos. Chem.*, *32*, 35–59, 1999.
- Grell, G. A., J. Dudhia, und D. R. Stauffer, A description of the fifth-generation Penn state/NCAR mesoscale model (MM5), *Tech. ber.*, Tech. Note 398, National Center for Atmospheric Research, Boulder, USA, 121, 1994.
- Groß, J.-U., Modelling of stratospheric chemistry based on HALOE/UARS satellite data, Dissertation, Universität Mainz, 1996.
- 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., et al., Simulation of ozone depletion in spring 2000 with the Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere (CLaMS), *J. Geophys. Res.*, 2001, in press.
- 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, Reaction of ClONO_2 with HCl on NAT, NAD, and frozen sulfuric acid and hydrolysis of N_2O_5 and ClONO_2 on frozen sulfuric acid, *J. Geophys. Res.*, *98*, 22931–22936, 1993.
- Heaps, M. G., Parametization of the cosmic ray ion-pair production rate above 18 km, *Planet. Space Sci.*, *26*, 513–517, 1977.
- Hofmann, D. J., Increase of the stratospheric background sulfuric acid aerosol mass in the past 10 years, *Science*, *248*, 996–1000, 1990.
- 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., 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.
- Iraci, L. T., A. M. Middlebrook, und M. A. Tolbert, Laboratory studies of the formation of polar stratospheric clouds: Nitric acid condensation on thin sulfuric acid films, *J. Geophys. Res.*, *100*, 20969–20977, 1995.
- Jackman, C. H., E. L. Fleming, S. Chandra, D. B. Considine, und J. E. Rosenfield, Past, present, and future modeled ozone trends with comparisons to observed trends, *J. Geophys. Res.*, *101*, 28753 – 27767, 1996.
- Johnston, H. S., Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysis from sst exhaust, *Science*, *173*, 517–522, 1971.
- Junge, C. E., C. W. Changnon, und J. E. Manson, Stratospheric aerosols, *J. Meteorol.*, *18*, 81–108, 1961.
- Kawa, S. R., et al., Photochemical partitioning of the reactive nitrogen and chlorine reservoirs in the high-latitude stratosphere, *J. Geophys. Res.*, *97*, 7905, 1992.
- Keene, W. C., et al., Composite global emissions of reactive chlorine from anthropogenic and natural sources: Reactive chlorine emissions inventory, *J. Geophys. Res.*, *104*, 8429–8440, 1999.
- Kelly, K. K., et al., Dehydration in the lower Antarctic stratosphere during late winter and early spring, 1987, *J. Geophys. Res.*, *94*, 11317.11357, 1989.
- Kerr, R. A., Of Ozone, Teapots, and Snowballs, *Science*, *292*, 2241 – 2243, 2001.
- Kilbane-Dawe, I., N. Harris, J. Pyle, M. Rex, A. Lee, und M. Chipperfield, A comparison of Match and 3D model ozone loss rates in the Arctic polar vortex during the winters of 1994/95 and 1995/96, *J. Atmos. Chem.*, *38*, in press, 2001.
- 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.
- Komhyr, W. D., Electrochemical concentration cells for gas analysis, *Ann. Geophys.*, *25*, 203, 1969.
- 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., und J. A. Pyle, Diffuse radiation, twilight, and photochemistry - I, *J. Atmos. Chem.*, *13*, 373–406, 1991.

- 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., T. Peter, und P. J. Crutzen, Freezing of stratospheric aerosol droplets, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1447–1450, 1994.
- Luo, B., K. S. Carslaw, T. Peter, und S. L. Clegg, Vapour pressures of H₂SO₄/HNO₃/HCl/HBr/H₂O solutions to low stratospheric temperatures, *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 247–250, 1995.
- MacKenzie, A. R., M. Kulmala, A. Laaksonen, und T. Vesala, On the theories of type 1 polar stratospheric cloud formation, *J. Geophys. Res.*, *100*, 11,275–11,288, 1995.
- Manney, G. L., und J. L. Sabutis, Development of the polar vortex in the 1999–2000 Arctic winter stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *27*, 2589–2592, 2000.
- 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, 1996.
- Manney, G. L., W. A. Lahoz, R. Swinbank, A. O'Neill, P. M. Connell, und R. W. Zurek, Simulation of the December 1998 stratospheric major warming, *Geophys. Res. Lett.*, *26*, 2733–2736, 1999.
- McElroy, M. B., R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, und J. A. Logan, Antarctic ozone: Reductions due to synergistic interactions of chlorine and bromine, *Nature*, *321*, 759–762, 1986.
- McKenna, D. S., J.-U. Groöf, G. Günther, P. Konopka, R. Müller, und G. Carver, A new Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere (CLaMS): Part II Formulation of chemistry-scheme and initialisation, *J. Geophys. Res.*, 2001a, in press.
- McKenna, D. S., P. Konopka, J.-U. Groöf, G. Günther, R. Müller, R. Spang, D. Offermann, und Y. Orsolini, A new Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere (CLaMS): Part I Formulation of advection and mixing, *J. Geophys. Res.*, 2001b, in press.
- Michelsen, H. A., G. L. Manney, M. R. Gunson, und R. Zander, Correlations of stratospheric abundances of NO_y, O₃, N₂O, and CH₄ derived from ATMOS measurements, *J. Geophys. Res.*, *103*, 28347–28359, 1998.
- Molina, L. T., und M. J. Molina, Production of Cl₂O₂ from the selfreaction of the ClO radical, *J. Phys. Chem.*, *91*, 433–436, 1987.
- Molina, M. J., und F. S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalysed destruction of ozone, *Nature*, *249*, 810–812, 1974.

- Montzka, S. A., J. H. Butler, R. C. Myers, T. M. Thompson, T. H. Swanson, A. D. Clarke, L. T. Lock, und J. W. Elkins, Decline in the tropospheric abundance of halogen from halocarbons: Implications for stratospheric ozone depletion, *Science*, *272*, 1318–1322, 1996.
- Morcrette, J.-J., Radiation and cloud radiative properties in the European centre for medium range weather forecasts forecasting system, *J. Geophys. Res.*, *96*(D5), 9121–9132, 1991.
- Müller, R., und 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, J.-U. Grooß, 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. Grooß, C. Brühl, J. M. Russell 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.
- Müller, R., J.-U. Grooß, D. McKenna, P. J. Crutzen, C. Brühl, J. M. Russell, L. Gordley, J. Burrows, und A. F. Tuck, Chemical ozone loss in the arctic vortex in the winter 1995–1996: HALOE measurements in conjunction with other observations, *Ann. Geophysicae*, *17*, 101–114, 1999.
- Müller, R., S. Tilmes, J.-U. Grooß, D. S. McKenna, G. T. R. A. Stachnik, J. J. Margitan, J. W. Elkins, , und J. M. Russell, Chemical ozone loss and chlorine activation deduced from HALOE, and OMS measurements in the Arctic winter 1999–2000, *J. Geophys. Res.*, 2001, in preparation.
- Neher, H. V., Cosmic-ray particles that changed from 1954 to 1958 to 1965, *J. Geophys. Res.*, *72*, 1527–1539, 1967.
- Newman, P., und N. R. P. Harris, An overview of the SOLVE-THESEO 2000 campaign, *J. Geophys. Res.*, 2001, submitted.
- Ovarlez, J., und H. Ovarlez, Water vapour and aerosols measurements during SESA-ME, 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.
- Peter, T., Microphysics and heterogeneous chemistry of polar stratospheric clouds, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, *48*, 785–822, 1997.

- Pierson, J. M., K. A. McKinney, D. W. Toohey, J. Margitan, U. Schmidt, A. Engel, und P. A. Newman, An investigation of ClO photochemistry in the chemically perturbed arctic vortex, *J. Atmos. Chem.*, *32*, 61–81, 1999.
- Plumb, R. A., und M. K. W. Ko, Interrelationships between mixing ratios of long-lived stratospheric constituents, *J. Geophys. Res.*, *97*, 10145–10156, 1992.
- Plumb, R. A., D. W. Waugh, und M. P. Chipperfield, The effect of mixing on tracer relationships in the polar vortices, *J. Geophys. Res.*, *105*, 10047–10062, 2000.
- Poole, L. R., und M. P. McCormick, Polar stratospheric clouds and the Antarctic ozone hole, *J. Geophys. Res.*, *93*, 8423–8430, 1988.
- Popp, P. J., et al., Severe and extensive denitrification in the 1999-2000 Arctic winter stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 2001, in press.
- 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., 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.
- Rex, M., et al., Chemical depletion of Arctic ozone in winter 1999/2000, *J. Geophys. Res.*, 2001, submitted.
- Rummukainen, M., B. Knudsen, und P. von der Gathen, Dynamical diagnostics of the edges of the polar vortices, *Ann. Geophysicae*, *12*, 1114–1118, 1994.
- Russell, 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.
- Salawitch, R., et al., Chemical loss of ozone during the Arctic winter of 1999-2000: an analysis based on balloon-borne observations, *J. Geophys. Res.*, *106*, submitted, 2001.
- Salawitch, R. J., et al., The diurnal variation of hydrogen, nitrogen, and chlorine radicals: implications for the heterogeneous production of HNO₂, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 2551–2554, 1994.
- Sander, S. P., et al., Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, supplement to evaluation 12: Update of key reactions, JPL Publication 00-3, 2000.

- Schiller, C., A. Hofzumahaus, M. Müller, E. Klein, E. P. Röth, und U. Schmidt, Ultra-violet actinic flux in the stratosphere: An overview of balloon-borne measurements during EASOE 1991/92, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1215–1218, 1994.
- Schiller, C., et al., Dehydration in the Arctic stratosphere during the THESEO2000/SOLVE campaigns, *J. Geophys. Res.*, 2001, in press.
- Schmidt, U., G. Kulessa, E. Klein, E. P. Roeth, P. Fabian, und R. Borchers, Intercomparison of balloon-borne cryogenic whole air samplers during the MAP/GLOBUS 1983 campaign, *Planet. Space Sci.*, *35*, 647–656, 1987.
- 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., und D. L. Hartmann, The dynamics of the stratospheric polar vortex and its relation to springtime ozone depletions, *Science*, *251*, 46–52, 1991.
- Schoeberl, M. R., et al., Stratospheric constituent trends from ER-2 profile data, *Geophys. Res. Lett.*, *17*, 469–472, 1990.
- Schwab, J. J., und J. G. Anderson, Oscillator Strength of Cl(I) in the Vacuum Ultraviolet: The $^2D - ^2P$ Transitions, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol.27, 445–457, 1982.
- Seinfeld, J. H., und S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley and Sons, 1998.
- Sinnhuber, B.-M., et al., Large loss of total ozone during the Arctic winter of 1999/2000, *Geophys. Res. Lett.*, *27*, 3473–3476, 2000.
- Solomon, S., The mystery of the Antarctic ozone “hole”, *Rev. Geophys.*, *26*, 131–148, 1988.
- 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.
- Solomon, S., R. W. Portmann, R. R. Garcia, W. Randel, F. Wu, R. Nagatani, J. Gleason, L. Thomason, und L. R. P. P. McCormick, Ozone depletion at mid-altitudes: Coupling of volcanic aerosols and temperature variability to anthropogenic chlorine, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 1871–1874, 1998.

- 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.
- Stimpfle, R. M., et al., The response of ClO radical concentrations to variations in NO₂ radical concentrations in the lower stratosphere, *21*, 2543–2546, 1994.
- Stolarski, R. S., A. J. Krueger, M. R. Schoeberl, R. D. McPeters, P. A. Newman, and J. C. Alpert, Nimbus 7 satellite measurements of the springtime Antarctic ozone decrease, *Nature*, *322*, 808–811, 1986.
- Stroh, F., persönliche Mitteilung, 2000.
- Stroh, F., T. Woyke, T. Toohey, A. Engel, und T. Deshler, In-situ measurements of halogen oxides in the mid-latitude and Arctic stratosphere in 1996/1997, in *Proc. 4th Europ. Symp., EU Air Pollution Res. Rep. 66, Schliersee (Germany), 1997*, herausgegeben von N. R. P. Harris, I. Kilbane-Dawe, und G. T. Amanatidis, S. 389–392, 1998.
- 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.
- 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.
- Tolbert, M. A., und O. B. Toon, Enhanced: Solving the PSC mystery, *Science*, *292*, 61–63, 2001.
- Toohey, D. W., persönliche Mitteilung, 2001.
- Toohey, D. W., J. G. Anderson, W. H. Brune, und K. R. Chan, In situ observations of BrO in the Arctic stratosphere, *J. Geophys. Res.*, *17*, 513–516, 1990.
- Toohey, D. W., L. M. Avallone, N. T. Allen, J. N. Demusz, J. N. Hazen, N. L. Hazen, und J. G. Anderson, The performance of a new instrument for in situ measurements of ClO in the lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *20*, 1791–1794, 1993.
- Toon, G. C., et al., Comparison of MkIV balloon and ER-2 aircraft measurements of atmospheric trace gases, *J. Geophys. Res.*, *104*, 26779–26790, 1999.
- 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.
- Vogel, B., Herstellung und Kalibration von VUV-Strahlungsquellen zum Einsatz in einem ballongetragenen In-situ Halogenoxid-Meßgerät, Diplomarbeit, Universität Köln, 1998.
- Vogel, B., T. Woyke, F. Stroh, J.-U. Grooß, R. Müller, A. Engel, und M. Müller, A study of ClO mid-latitude photo-chemistry from in-situ ClO measurements, in *Proc. 5th Europ. Symp., EU Air Pollution Res. Rep. 73, Saint Jean de Luz (France), 1999*, herausgegeben von N. R. P. Harris, M. Guirlet, und G. T. Amanatidis, S. 376–379, 2000.
- Vogel, B., et al., Photo-chemistry of ClO in the Arctic vortex in January and March 2000: In-situ observations and model simulations, *J. Geophys. Res.*, 2001, submitted.
- Voigt, C., et al., Nitric acid trihydrate (NAT) in polar stratospheric clouds, *Science*, 290, 1756–1758, 2000.
- Volk, C. M., et al., Quantifying transport between the tropical and mid-latitude lower stratosphere, *Science*, 272, 1763–1768, 1996.
- Volkert, H., und D. Intes, Orographically forced stratospheric waves over northern Scandinavia, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 1205–1208, 1992.
- Vömel, H., D. Toohey, T. Deshler, und C. Kröger, Sunset observations of ClO in the arctic polar vortex and implications for ozone loss rates, *Geophys. Res. Lett.*, 2001, submitted.
- Waugh, D. W., et al., Mixing of polar vortex air into middle latitudes as revealed by tracer-tracer scatterplots, *J. Geophys. Res.*, 102, 13119–13134, 1997.
- WMO, *Scientific assessment of ozone depletion: 1994*, Report No. 37, Geneva, 1995.
- WMO, *Scientific assessment of ozone depletion: 1998*, Report No. 44, Geneva, 1998.
- Wofsy, S. C., M. B. McElroy, und Y. C. Young, The chemistry of atmospheric bromine, *Geophys. Res. Lett.*, 2, 215–218, 1975.
- Woyke, T., In-Situ Messung von Halogenoxiden in der polaren Stratosphäre: Untersuchungen zur Ozonchemie im Winter 1994/95, Dissertation, Universität Bonn, 1998.
- Woyke, T., R. Müller, F. Stroh, D. S. McKenna, A. Engel, J. J. Margitan, M. Rex, und K. S. Carslaw, A test of our understanding of the ozone chemistry in the Arctic polar vortex based on in-situ measurements of ClO, BrO, and O₃ in the 1994/95 winter, *J. Geophys. Res.*, 104, 18755–18768, 1999.

- Wu, J., und A. E. Dessler, Comparisons between measurements and models of Antarctic ozone loss, *J. Geophys. Res.*, *106*, 3195–3202, 2001.
- Zhang, R., J. T. Jayne, und M. J. Molina, Heterogeneous interactions of ClONO₂ and HCl with sulfuric acid tetrahydrate: Implications for the stratosphere, *J. Phys. Chem.*, *98*, 867–874, 1994.
- Zhong, W., und J. D. Haigh, Improved broadband emissivity parameterization for water vapor cooling rate calculations, *J. Atmos. Sci.*, *52*(1), 124–138, 1995.
- Zöger, M., C. Schiller, und N. Eicke, Fast in situ hygrometers: A new family of balloon-borne and airborne Lyman- α photofragment fluorescence hygrometers, *J. Geophys. Res.*, *104*, 1807 – 1816, 1999.

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG I) – Stratosphäre – am Forschungszentrum Jülich unter der Leitung von Prof. Dr. D.S. McKenna durchgeführt. Ihm möchte ich vor allem danken, daß er auch nachdem er einem Ruf an das *National Center for Atmospheric Research* in Boulder (USA) gefolgt ist, die Betreuung dieser Arbeit fortsetzte. Herrn Prof. Dr. K. Wandelt vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn danke ich für die Übernahme des Koreferats, das er mit großer Begeisterungsfähigkeit für die wissenschaftlichen Inhalte dieser Arbeit übernahm.

Meinen besonderen Dank gilt Herrn Dr. Fred Stroh, der mir als Betreuer enorme Freiheiten bei der inhaltliche Gestaltung dieser Arbeit einräumte und der auch in besonders streßigen Phasen immer die Nerven behielt. Die gemeinsamen Meßkampagnen werden mir stets in sehr guter Erinnerung bleiben.

Zum wesentlichen Gelingen dieser Arbeit trug die Anregungen und wissenschaftlichen Diskussionen zur Dateninterpretation mit Herrn Dr. Rolf Müller bei. Die Zusammenarbeit mit ihm war eine entscheidende Motivationsspritze vor allem in der Endphase dieser Arbeit.

Ferner gebührt meinen Dank Herrn Dr. Jens-Uwe Grooß, der mir den Einstieg in die Welt der Computersimulationen mit CLaMS wesentlich erleichterte, mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand und sich stets mit seinen Erfahrungen einbrachte.

An dieser Stelle sei allen Mitarbeitern des ICG-I für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielseitige Hilfestellungen gedankt. Insbesondere gilt allen Mitarbeitern, die an der Entwicklung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Jülicher ClO/BrO-Instruments beteiligt waren meinen Dank. Hier sind insbesondere neben Herrn Dr. Fred Stroh, Herrn Dr. Thomas Woyke, Herrn Armin Afchine, Herrn Erich Klein, Herrn Vichheit Tan und alle Mitarbeiter der Werkstätten zu nennen. Für die Herstellung der für die Meßtechnik erforderlichen Lampen möchte ich Herrn Reimar Bauer und unserem Glasbläser Böhmermann danken. Allen Beteiligten der Kampagnen sei für ihren Einsatz zum guten Gelingen der Messungen und für die meist gute Stimmung gedankt. Ferner bedanke ich mich bei all den Mitarbeitern, die die Entwicklungsarbeit des CLaMS-Modell leisteten, welches mir zur Dateninterpretation zur Verfügung stand.

Schließlich sei all jenen gedankt, die mir ihre Meßdaten oder Datenanalysen zur Verfügung gestellt haben: Frau Melanie Müller (Universität Frankfurt) für die BONBON-Daten, Andreas Dörnbrack (DLR Oberpfaffenhofen) für die Berechnung der MM5-Trajektorien, dem HALOE-Team für Satellitendaten und dem UKMO bzw. ECMWF für ihre meteorologischen Analysen. Einer Vielzahl von Teilnehmern der SOLVE/THESEO 2000 Kampagne bin ich für die Bereitstellung von Meßdaten ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Abschließend möchte ich Oliver Bujok für gnadenloses Korrekturlesen und Armin Afchine für aufbauende Seelenmassagen herzlichst danken.