

Das Ozonloch und seine Ursachen

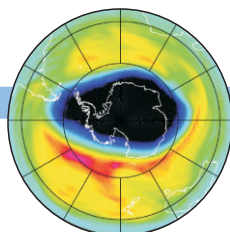
MARTIN DAMERIS | THOMAS PETER | ULRICH SCHMIDT | REINHARD ZELLNER

Der Abbau des stratosphärischen Ozons gehört zu den gravierendsten Veränderungen, die die Erdatmosphäre in neuerer Zeit erfahren hat. Seine auffälligste Erscheinung ist das Ozonloch über dem Südpol, bei dem jährlich wiederkehrend im Zeitraum September/Oktober jeweils ca. 40 Millionen Tonnen Ozon verloren gehen. Die Ursachen des Ozonlochs sind eine Kombination von natürlicher meteorologischer Konditionierung und einer durch anthropogene Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und Halone veränderten Chemie. Aufgrund der relativ langen Verweilzeit dieser Verbindungen in der Atmosphäre wird sich das jährliche Auftreten des Ozonlochs noch über mehrere Jahrzehnte fortsetzen.

Die Stratosphäre ist ein besonders sensibler Bereich der Atmosphäre. Sie ist weniger dicht als die darunter liegende Troposphäre und empfängt intensiveres und energiereicheres Sonnenlicht. Im Gegensatz zur Troposphäre wird sie direkt „von oben“ geheizt, was einen positiven

Temperaturgradienten erzeugt, ihr eine hohe dynamische Stabilität verleiht und sie deshalb von der Troposphäre entkoppelt. Diese Entkopplung bedeutet, dass Gase aus der Troposphäre nur schwer in die Stratosphäre eingemischt werden. Umgekehrt werden Gase, die sich einmal in der Stratosphäre befinden, nur sehr langsam wieder aus dieser entfernt.

Die Stratosphäre hat, genau wie die Troposphäre, eine konstante Zusammensetzung bezüglich der Hauptgase N_2 und O_2 . Alle anderen Spurengase in dieser Region (O_3 , H_2O , CH_4 , N_2O , FCKW u.a.) dagegen zeigen eine deutliche Variabilität mit der Höhe, was eine Folge der direkten oder indirekten Einwirkung der Sonnenstrahlung ist. Viele dieser Gase sind natürlichen Ursprungs und legen deshalb die Zusammensetzung der natürlichen Stratosphäre fest. Durch menschliche Aktivitäten sind aber Spurengase wie die FCKWs und die Halone hinzugekommen, die die Zusammensetzung modifizieren und zur Abnahme der Ozonkonzentration in der Stratosphäre geführt haben. Wegen der Schutzwirkung des Ozons vor der kurzwelligen UV-B-Strahlung der Sonne (280–320 nm) war und ist diese Abnahme besorgniserregend. Sie hat im Montrealer Protokoll 1987



zu einem globalen Verbot der Produktion solcher Stoffe geführt. Heute, fast zwanzig Jahre nachdem die Emissionsverbote in die Wege geleitet wurden, befinden sich die ehemals emittierten anthropogenen Gase immer noch in der Atmosphäre; aber ihr Anstieg in der Stratosphäre ist gestoppt. Dennoch werden ihre zerstörerischen Auswirkungen regelmäßig weiter beobachtet: Das Ozonloch über dem Südpol ist nach wie vor stark ausgeprägt. Mit einer Entspannung ist erst dann zu rechnen, wenn die langlebigen FCKWs in ihrem Konzentrationsniveau unterhalb des Wertes zu Beginn der 80iger Jahre gefallen sind, als das Ozonloch erstmals beachtet wurde.

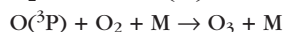
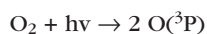
Ozon kommt in der Atmosphäre in allen Höhen vor, vom Boden bis mindestens 100 km. Die wesentliche Menge (ca. 90 %) befindet sich aber innerhalb einer Schicht zwischen 15 und 30 km in der unteren Stratosphäre und hat eine maximale Konzentration von ca. 5×10^{12} Moleküle/cm³ (entspricht einem Mischungsverhältnis von etwa 6 ppmV) in 25 km Höhe. Aufgrund dieser Verteilung spricht man von der stratosphärischen Ozonschicht. Eine solche Schicht ist das Ergebnis von Photochemie in einem Medium mit entlang des Lichtweges exponentiell zunehmender Dichte [1].

Ozon ist das wichtigste Spurengas in der Stratosphäre. Es ist primär von Bedeutung wegen seiner UV-Filterwirkung und dem Schutz der Biosphäre vor energiereicher Sonnenstrahlung. Aber Ozon ist auch ein klimawirksames Spurengas, das zum Strahlungstransfer im langwelligen Gebiet der terrestrischen Wärmestrahlung beiträgt. Dieser Beitrag ist höhenabhängig und am effizientesten dort, wo die Temperaturen besonders niedrig sind, also im Bereich der Tropopause. Änderungen des Ozons in dieser Höhe haben deshalb einen bedeutenden Einfluss auf das globale Klima. Umgekehrt erzeugen Zunahmen der anderen Klimagase, wie insbesondere das CO₂, neben der Erwärmung der Troposphäre eine Kühlung der Stratosphäre. Während fallende Temperaturen in der Stratosphäre der mittleren Breiten die chemische Ozonzerstörung verlangsamen, kann das Ausmaß des Ozonabbaus in den polaren Bereichen während der Ausbildung des Ozonlochs mit fallenden Temperaturen zunehmen. Somit kann der Klimawandel eine Verzögerung der Erholung der polaren Ozonschicht bedeuten, über den Zeitpunkt hinaus, der allein aufgrund des Rückgangs der FCKW-Konzentrationen zu erwarten wäre. Klima und stratosphärisches Ozon sind wechselseitig gekoppelt.

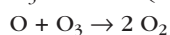
In diesem Beitrag wird zunächst die Chemie der globalen Stratosphäre dargestellt. Danach wird auf die speziellen Bedingungen in den Polarregionen eingegangen und gezeigt, dass die Polaren Stratosphärischen Wolken (PSCs) eine entscheidende Voraussetzung sind, um den Ozonabbau in diesen Bereichen im ausgehenden Winter/beginnenden Frühjahr zu treiben. Sodann werden wir uns mit einer Analyse der derzeitigen Trends in der Ozonkonzentration befassen und schließlich auf die Voraussagen eingehen, die die chemisch-dynamische Modellierung für die Entwicklung der Ozonschicht über die nächsten Jahrzehnte – auch im Hinblick eines globalen Klimawandels – macht.

Chemie und Verteilung des stratosphärischen Ozons

Das Ozon in der Atmosphäre wird ausschließlich photochemisch *in situ* gebildet. Quellen am Boden existieren nicht; auch sind keine chemischen Reaktionen bekannt, in denen Ozon als Produkt entstehen würde. Die wesentliche Quelle des Ozons in der Stratosphäre ist die Photolyse des Sauerstoffs bei Wellenlängen unterhalb von etwa 250 nm:



Hierbei entstehen zunächst Sauerstoffatome im elektronischen Grundzustand (³P), die durch Rekombination mit molekularem Sauerstoff Ozon bilden. Diese beiden Reaktionen würden zu einer ständigen Zunahme des Ozons in der Stratosphäre führen, wenn nicht gleichzeitig Reaktionen möglich wären, die das so gebildete Ozon auch wieder verbrauchen. Diese Reaktionen sind die Photolyse des Ozons selbst und seine Reaktion mit Sauerstoffatomen:

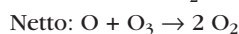
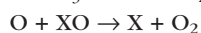
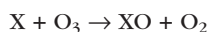


Abhängig von der Wellenlänge werden in der Ozonphotolyse sowohl Sauerstoffatome im Grundzustand (³P) als auch solche im elektronisch angeregten Zustand (¹D) gebildet. Während erstere praktisch nur mit O₂ rekombinieren und das Ozon zurückbilden, werden letztere sowohl in Stößen mit N₂/O₂ deaktiviert oder sie führen in Reaktion mit Wasserdampf zur Bildung der so wichtigen OH-Radikale (siehe unten).

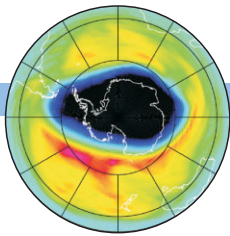
Die oben genannten Reaktionen werden nach ihrem Entdecker [2] auch als Chapman-Reaktionen bezeichnet. Sie sind die Basis der Ozonbildung in der Stratosphäre und auch heute noch in allen chemisch-dynamischen Modellen enthalten. In quantitativer Form, d.h. auf der Basis der heute verfügbaren besten Geschwindigkeitskonstanten bzw. Photolyseraten, werden durch diese „reine Sauerstoffchemie“ allerdings Ozonmengen vorausgesagt, die die tatsächlichen Werte um fast einen Faktor 2 übersteigen. Aus diesem Grunde ist der Verbesserung des chemischen Ozonmodells seit Beginn des 50iger Jahre des letzten Jahrhunderts große Aufmerksamkeit gewidmet worden. Der Fortschritt kam aus der Entdeckung der katalytischen Zyklen [3] und der Einführung weiterer chemischer Konstituenten.

Katalytische Zyklen des Ozonabbaus

Da Ozon ein relativ häufiges Spurengas der Stratosphäre ist, das in seiner Konzentration die meisten Spezies, die mit ihm reagieren können, übersteigt, war die homogene Gasphasenkatalyse der einzige Weg, die Ozonkonzentration auf das beobachtete Maß zu reduzieren:



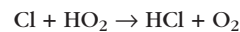
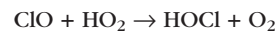
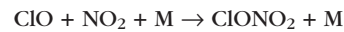
Hierin ist X der Katalysator, der im Ozonabbau zu XO oxidiert und in nachfolgender Reaktion mit Sauerstoffatomen wieder zurückgebildet wird. Netto entspricht deshalb die o.g. Sequenz der Reaktion $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{O}_2$, die auch be-



reits in der reinen Sauerstoffchemie vorkommt, aber durch die Anwesenheit von X erheblich beschleunigt wird. Zu den Katalysatoren, die für die Ozonchemie als bedeutend erkannt wurden, gehören das OH-Radikal [3], das NO-Ra-

dikal [4,5], das Cl-Atom [6], das Br-Atom [7] und das I-Atom [8]. Während die ersten beiden natürlichen Ursprungs sind, sind die letzteren im wesentlichen anthropogen. Ihre Quellen sind der Wasserdampf, das N₂O, die FCKWs, die Halone und das Methylidid. Das Auftreten der FCKWs und der Halone in der Stratosphäre aufgrund der anthropogenen Emissionen hat den Ozonabbauzyklus verstärkt und den negativen Trend in der Ozonmenge eingeleitet.

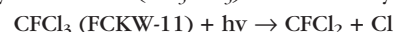
Das Vorhandensein mehrerer Katalysatoren des Ozonabbaus hat die Stratosphärenchemie verkompliziert. Nicht nur, dass jeder dieser Katalysatoren auf das Ozon einwirkt, sondern die Katalysatoren und ihre oxidierten Formen sind auch untereinander gekoppelt. Wichtige Kopplungsreaktionen sind z.B. die Reaktionen von ClO mit NO₂ oder HO₂ und von Cl mit HO₂:



unter Bildung von Chlornitrat (ClONO₂), hypochloriger Säure (HOCl) bzw. Chlorwasserstoff (HCl). Durch solche Reaktionen wird gleichzeitig das Niveau von zwei Katalysatorfamilien abgesenkt und in temporären Senken gespeichert.

Heutige Modelle der stratosphärischen Ozonchemie enthalten mehr als 30 verschiedene chemische Spezies, die mehrere hundert Reaktionen eingehen. Dabei hat es sich eingebürgert, diese Chemie nicht aus Sicht des Ozons, sondern eher aus Sicht des jeweiligen katalytischen Zyklus' zu betrachten. So zeigt Abbildung 1 das heutige Verständnis der durch den ClO_x-Zyklus induzierten Chemie des stratosphärischen Ozons.

Ähnliche Schemata lassen sich für HO_x, NO_x oder BrO_x zeichnen [1]. Sie sind jeweils durch folgende Charakteristika gekennzeichnet: Im Zentrum stehen die beiden Formen (X, XO) des Katalysators (hier: Cl, ClO), die durch sehr hohe Flüsse miteinander verknüpft sind. Da mit der Interkonversion dieser beiden Spezies auch der Verlust von O und O₃ verknüpft ist, ist der Gesamtfluss proportional zur Rate des Ozonabbaus. Relativ große Flüsse führen auch von ClO_x in die temporären Senken ClONO₂ und HOCl. Weniger stark, aber doch von Bedeutung, ist auch der Fluss von Cl nach HCl. Aus diesen Senken können die aktiven Spezies Cl und ClO wieder freigesetzt werden, weshalb sie nur als „temporär“ bezeichnet werden. Völlig unbedeutend dagegen ist der direkte Fluss von Cl aus den Quellverbindungen wie den FCKWs, dem Methylchlorid (CH₃Cl) und dem Methylchloroform (CH₃CCl₃) durch Photolyse, z.B.:



Diese ist zwar für das Entstehen von ClO_x-Spezies verantwortlich, aber zu einem gegebenen Zeitpunkt ist ihr Beitrag zu ClO_x und dem ClO_x-induzierten Ozonabbau völlig vernachlässigbar. Unter den „stabilen“ Chlorverbindungen dominieren HCl, HOCl und ClONO₂ deutlich über den organischen Cl-Quellgasen. Dies wird uns im Zusammenhang mit der Ausbildung des Ozonlochs in der polaren Stratosphäre im Winter weiter beschäftigen müssen.

ABB. 1 | DIE ClO_x-CHEMIE DER STRATOSPHERE

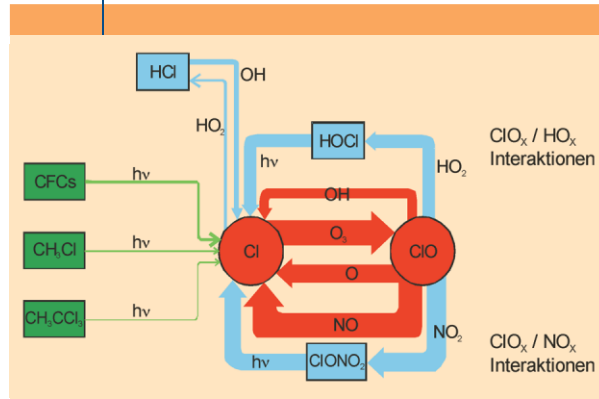


Abb. 1 In diesem Schema sind die aktiven Katalysatoren rot, die temporären Reservoirverbindungen blau und die Quellverbindungen grün gezeichnet. Die Dicke der Pfeile geben in etwa die jeweiligen verbindenden Flüsse zwischen den einzelnen Spezies an.

ABB. 2 | KATALYSIERTER OZONABBAU

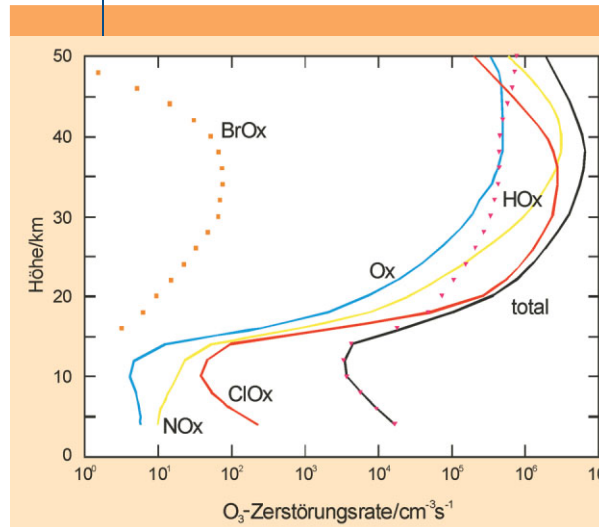


Abb. 2 Vertikalprofile der absoluten Flüsse des Ozonabbaus durch verschiedene Katalysatorengruppen. Ergebnisse einer Berechnung mit einem ein-dimensionalen Modell [1]. Die Kurve O_x entspricht der einfachen Chapman-Chemie.

ABB. 3 | OZONVERTEILUNG

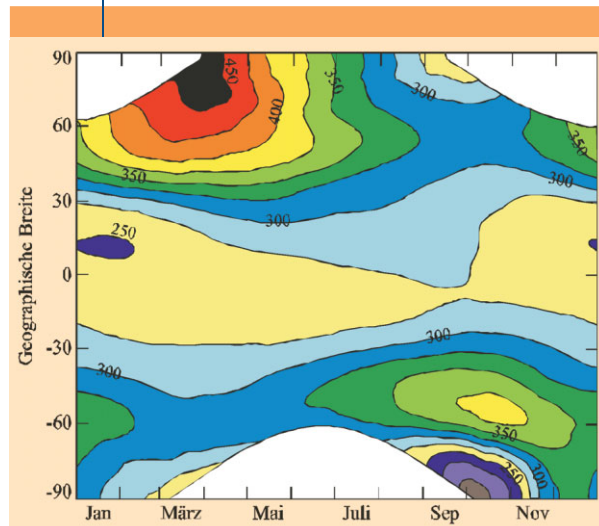
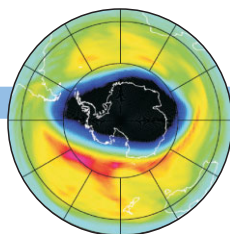


Abb. 3 Gemittelte globale Verteilung des Ozons, gemessen mit Satelliteninstrumenten. Die Konturlinien gleicher Ozonmengen sind in Dobson-Einheiten (englisch: Dobson units, DU) dargestellt. Dobson-Einheiten sind Säulendichten, also ein Maß für die Gesamtmenge an Ozon in einer Säule über einem bestimmten Ort. 1 DU entspricht einer matm.cm; 300 DU z.B. entsprechen danach einer Säule von reinem Ozon bei 1 atm Druck von 3 mm Höhe.



Alle Quellgase der ozonabbauenden Katalysatoren (H₂O, N₂O, FCKW, Halone, CH₃I u.a.) gelangen über die Troposphäre in die Stratosphäre. Das Freisetzen der Katalysatoren HOx, NOx, ClOx, BrOx und IOx erfolgt im wesentlichen photochemisch. Aufgrund der unterschiedlich starken UV-Absorptionen und der verfügbaren Solarstrahlung sind deshalb nicht alle Katalysatoren in allen Höhen gleichermaßen aktiv, sondern es bestehen deutliche Höhenabhängigkeiten. Wie aus Abbildung 2 zu erkennen ist, ist der Gesamtfluss des Ozonabbaus in der oberen Stratosphäre am größten und hat sein relatives Minimum in der Nähe der Tropopause.

Unter den Spezies, die diesen Abbau treiben, ist ClOx in der mittleren und unteren Stratosphäre, dort wo sich am meisten Ozon befindet, dominant. In niedrigen Höhen bestimmt HOx den Ozonabbau. Da aber HOx im Gegensatz zu ClOx natürlich ist, wird der beobachtete Ozontrend im wesentlichen auf das anthropogene ClOx zurückgeführt.

Globale Ozonverteilung

Wie gezeigt wurde, ist das Ozon photochemischen Ursprungs. Seine Hauptbildungsregion ist deshalb immer die äquatoriale Stratosphäre, in der die Sonne ganzjährig am intensivsten scheint. Ozon wird, wie jedes andere Spurengas, aber auch transportiert. Im welchem Ausmaß ein solcher Transport stattfindet, hängt von der Lebensdauer ab. In der oberen und mittleren Stratosphäre ist das Ozon sehr kurzlebig, da seine Verbrauchsreaktionen durch Photolyse und die Reaktion mit Sauerstoffatomen sehr schnell sind. Das Ozon befindet sich hier praktisch im photochemischen Gleichgewicht; der Transport kann nicht konkurrieren. Anders ist es in der unteren Stratosphäre. Hier wird die chemische und photochemische Lebensdauer länger und deshalb der Transport konkurrenzfähig. Die Folge ist, dass das Ozon auch in geographische Breiten transportiert wird, in denen es photochemisch kaum selbst entstehen könnte. In der Tat wird die globale Verteilung des Ozons (Abbildung 3) ganz wesentlich durch diesen Transport bestimmt.

Zu bestimmten Jahreszeiten wird in den höheren Breiten transportbedingt sogar deutlich mehr Ozon in der Gesamtsäule vorgefunden als über dem Äquator, denn die globale Zirkulation der Stratosphäre hat eine ausgeprägte Saisonalität mit starken Flüssen in Richtung des Winterpols, d.h. nach Norden im Dezember, Januar und Februar und nach Süden im Juni, Juli und August. Aus diesem Grund hat die globale Ozonverteilung eine Asymmetrie mit maximalen Werten im jeweiligen hemisphärischen Frühjahr in höheren Breiten bei 60 - 70°. Wie noch gezeigt wird, sind die jeweiligen Jahreszeiten mit den hohen Ozonwerten gerade auch die Zeiten der Ausbildung des polaren Ozonlochs aufgrund der meteorologischen Konditionierung und der anthropogenen FCKW-Chemie.

Die Saisonalität des Ozons in mittleren und höheren Breiten macht sich auch in Deutschland durch einen Wechsel von einem Frühjahrsmaximum zu einem Herbstminimum bemerkbar (Abbildung 4). Über diese Veränderungen

des Ozons, die durch großräumigen Transport bedingt sind, hinaus kann das Ozon aber auch lokal starken Fluktuationen unterlegen sein, die durch die Wetterlagen bedingt sind.

Hoch- und Tiefdruckgebiete sind mit einer Hebung bzw. Senkung der Tropopause verknüpft, wodurch die Gesamtsäule des Ozons verringert bzw. erhöht wird. Die hierdurch erzeugte Variabilität des Ozons ist in der Größenordnung von ± 20 %. Die Kurven aus verschiedenen Jahren und Zeiträumen zeigen auch einen systematischen negativen Trend der Ozongesamtmenge an diesem Ort. Über die großräumigen Veränderungen des Ozons wird noch genauer berichtet.

Polare Stratosphärische Wolken

Polare stratosphärische Wolken (englisch: „polar stratospheric clouds“, PSCs) ermöglichen oberflächenkatalysierte Reaktionen, die die anthropogenen Chlorverbindungen besonders effizient in Ozon zerstörende Spezies umwandeln. Durch ihre Sedimentation entfernen diese Wolkenteilchen darüber hinaus Stickstoffverbindungen aus der Stratosphäre und verhindern damit die Möglichkeit, die schädlichen Chlorverbindungen wieder zu deaktivieren.

ABB. 4 | OZON: SAISONALE UNTERSCHIEDE

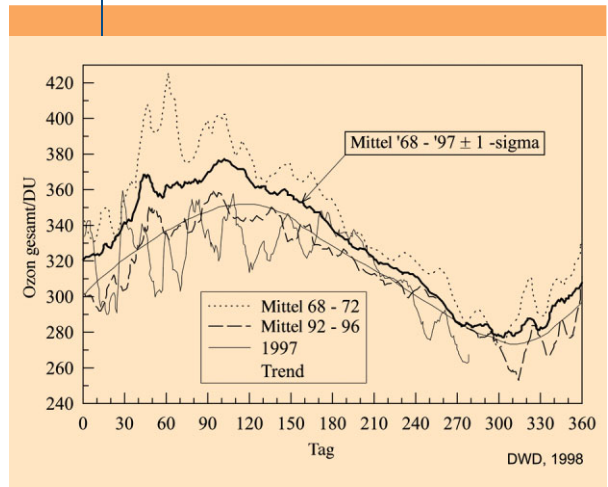


ABB. 5 | POLARE OZONCHEMIE IN KÜRZE

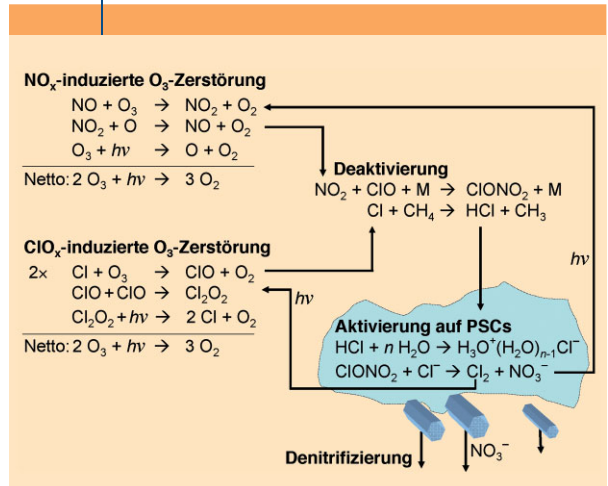
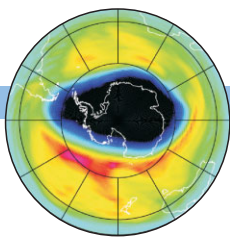


Abb. 4 Saisonale Variabilität des Gesamt Ozons, gemessen an der Station Hohenpeißenberg des Deutschen Wetterdienstes (DWD, 1998). Die Kurven aus verschiedenen Jahren zeigen auch einen abnehmenden Trend des Ozons, insbesondere in den Frühjahrsmonaten.

Abb. 5 Aus NO_x und ClO_x werden Reservoirsubstanzen gebildet, die Ozon nicht angreifen (z.B. die Reaktion von NO₂ mit ClO zu ClONO₂). Dieser Desaktivierung steht in der Gasphase nur eine relativ langsame Aktivierung via Photolysereaktionen entgegen. Hingegen kommt es auf den Oberflächen von Aerosolen und polaren stratosphärischen Wolken (PSC) zu extrem effizienter Aktivierung, weil heterogene Reaktionen durch Dissoziation und Hydratation der involvierten Spezies zu Cl⁻ und NO₃⁻ kinetisch sehr beschleunigt werden. Das freigesetzte Chlorgas wird effizient photolysiert und beschleunigt den Chlor-induzierten Kreislauf.

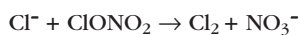


Falschfarbendarstellung des 532 nm-Rückstreuungsnals. Dunkelblau: molekulare Rückstreuung; hellblau/grün: sehr dünne Aerosolfelder; gelb/rot: dichtere Aerosolverteilungen oder dünne Wolkenfelder. (1) Antarktischer Kontinent. (2) Antarktische Halbinsel. (3) Zirren unterhalb etwa 11 km Höhe. (4) Einzelne Eis-PSCs. (5) Große Felder von $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Tröpfchen oder Salpetersäuretrihydrat-Kristallen $\text{HNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (6) Leewellenwolken oberhalb der Bergekette der Antarktischen Halbinsel. (7) Ungefährere Position des Randes des Polarwirbels. Kleines Bild: zugehörige Flugbahn von CALIPSO. [Quelle: www-calipso.larc.nasa.gov/products/lidar/].

Die Rolle der PSCs beim Ozonabbau

Seit der Entdeckung des antarktischen Ozonlochs im Jahr 1985 [9] haben Feldbeobachtungen, Labormessungen und Modellstudien überzeugend die zentrale Bedeutung kleiner luftgetragener Partikel für die Ozonzerstörung in der unteren polaren Stratosphäre belegt. Wie in niedrigen und mittleren Breiten kann das Ozon auch im polaren Winter durch NO_x - und ClO_x -katalysierte Zyklen abgebaut werden (Abbildung 5 links). Allerdings ist die Kinetik dieser Prozesse sehr langsam, weil unter den dortigen Zwielichtbedingungen nur wenig UV-Licht vorhanden ist, das durch Photolyse von HCl und ClONO_2 den Deaktivierungsreaktionen (Abb. 5, Mitte) entgegenwirken könnte. Sauerstoffatome, die die Zyklen der globalen Stratosphäre schließen, fehlen unter diesen Bedingungen praktisch völlig.

Im Jahr 1986, also nur ein Jahr nach der Entdeckung des Ozonlochs, schlugen Solomon et al. [10] vor, dass Reaktionen auf den Oberflächen von polaren stratosphärischen Eisteilchen für eine Aktivierung des Chlors in der Stratosphäre verantwortlich sein könnten, und dass das so aktivierte Chlor zu der raschen beobachteten Ozonzerstörung unmittelbar nach Ende der Polarnacht führen würde. Später konnte gezeigt werden [e.g. 11], dass insbesondere die Reaktion

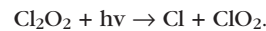


die nach Dissoziation des Salzsäuregases auf der wasserreichen Oberfläche der PSC-Teilchen abläuft (Abb. 5, rechts), zur Bildung von sehr leicht photolysierbarem Chlorgas führt. Durch die Sedimentation der PSC-Teilchen mit dem darauf haftendem Nitrat kann es zusätzlich zu einer De-

nitrifizierung der Stratosphäre kommen (Abbildung 5, unten). Damit wird die Freisetzung und die Photolyse gasförmiger HNO_3 verhindert und die Bildung von neuem NO_2 , das durch die Rekombinationsreaktion



zur Deaktivierung der Chlorradikale beitragen könnte, vermieden. Der NO_x -Zyklus verliert damit völlig an Bedeutung; der ClO_x -Zyklus wird durch das freigesetzte Chlor beschleunigt. Die Effizienz des ClO_x -Zyklus wird auch dadurch gesteigert, dass er, wegen des Fehlens der O-Atome, nicht über die Reaktion $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$, sondern über die Bildung des Cl_2O_2 -Dimers abläuft:

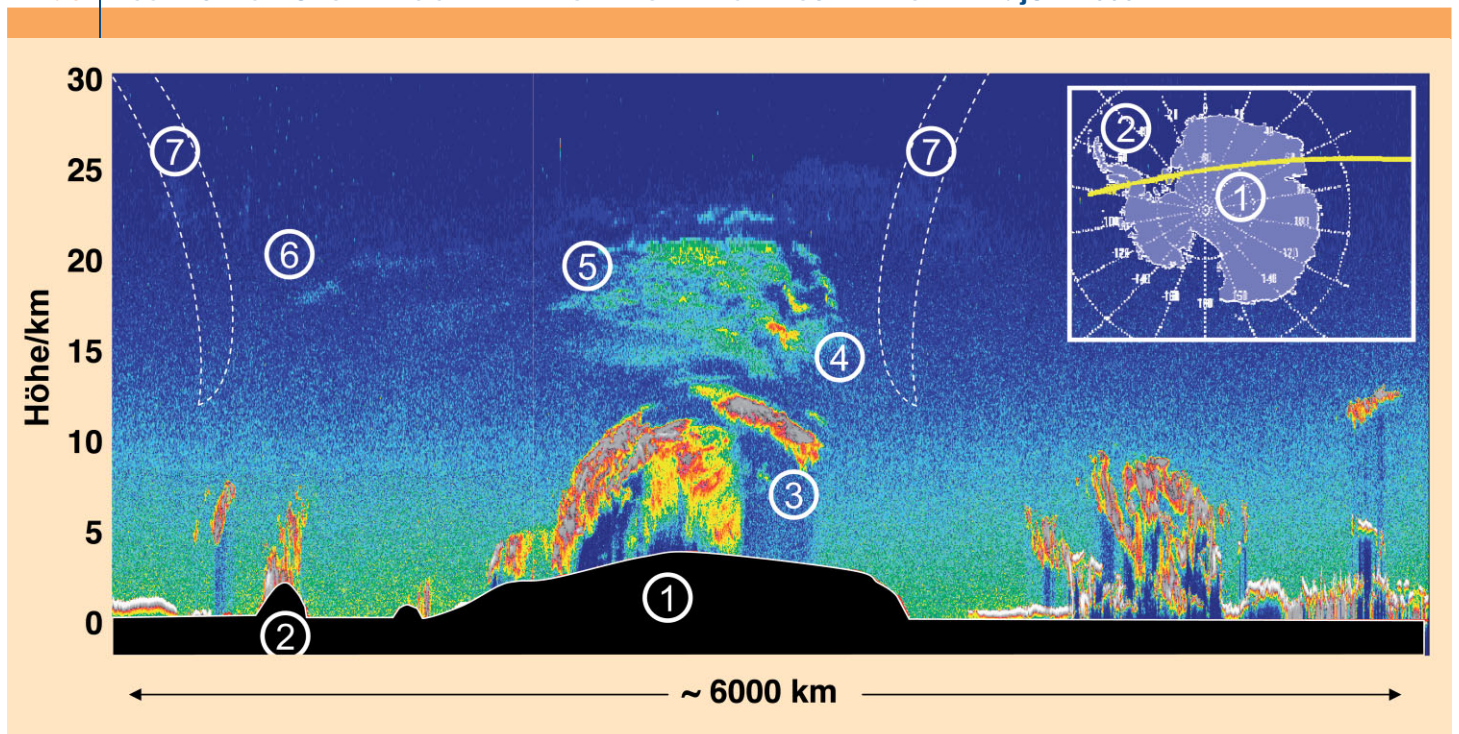


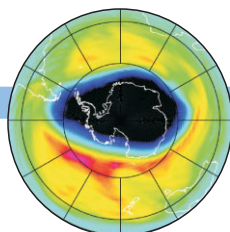
Dieser Dimer wird selbst bei tief stehender Sonne leicht photolysiert und setzt Cl-Atome frei, die das Ozon zerstören [12].

Vorkommen von PSCs

Aus Gründen der unterschiedlichen Land-See-Verteilung auf der Nord- und Südhemisphäre kühlt die Stratosphäre über dem Südpol im Winter (Mai-Oktober) auf erheblich niedrigere Temperaturen ab, als die nordpolare Stratosphäre (Dezember-März). Dies führt dazu, dass die Antarktis sehr viel ausgedehntere PSC-Felder und die Arktis eher kleinskaligere, ja in warmen Wintern gar keine PSCs, ausbildet [13, 15]. Abbildung 6 gibt einen Eindruck der PSCs über der Antarktis aufgrund der Messungen des Satelliten-Lidars CALIPSO, das erst seit April 2006 im Orbit ist. Auf der etwa 20 Minuten dauernden Passage über die Antarktis ist

ABB. 6 | PSC-BEOBACHTUNGEN DES SATELLITENGETRAGENEN CALIPSO-LIDARS AM 22. JUNI 2006





eine von dichten Zirrusfeldern in der Troposphäre bedeckte Antarktis zu erkennen. Über den Zirren erstrecken sich jedoch PSCs bis in etwa 25 km Höhe. Das antarktische Hauptland ist von dichten PSCs bedeckt, aber die Strömungsstörung der antarktischen Halbinsel verursacht auch PSCs im Lee der Bergwellen.

In der Arktis gibt es keine PSCs von ähnlichen Dimensionen, weil die Wintertemperaturen in der unteren Stratosphäre im Allgemeinen um etwa 10 K höher bleiben. Umso wichtiger sind Leewellen unter arktischen Bedingungen, da sie lokal/regional für zusätzliche Abkühlung sorgen können. Abbildung 7 zeigt die Fotografie einer solchen Leewellenwolke über Kiruna/Nordschweden, die Vermessung einer solchen Wolke mit einem Lidar bei Unterfliegung mit einem Forschungsflugzeug sowie ein Schema, das die Entstehung der Wolke aufgrund der Temperaturwelle illustriert. Sowohl das Foto als auch die Lidar-Beobachtung zeigen zwei stark unterschiedliche Bereiche: Einen optisch dichteren Bereich (gelb/rot im Lidarbild), der aus Eisteilchen besteht, und - nachgelagert - einen optisch sehr dünnen Schleier (grün/blau im Lidarbild), der ein um 1-2 Größenordnungen niedrigeres Rückstreuverhältnis aufweist. Dieser nachgelagerte Schleier enthält kein Eis, sondern hauptsächlich kondensierte HNO_3 .

Abbildung 7 beschreibt auch die Bildungsprozesse von PSCs. Durch starke Abkühlung in der Leewelle nehmen $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Tröpfchen (grün), die sich überall in der stratosphärischen Luft befinden, sehr rasch HNO_3 auf (gelb), bevor sie den Frostpunkt unterschreiten und es zur Eisbildung kommt (weiß). Weiter im Lee erwärmt sich die Luft wieder und die Eisteilchen verdampfen. Vorher können sie aber als heterogene Keime zur Nukleation von Salpetersäure-Trihydrat-Kristallen ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \equiv \text{Nitric Acid Trihydrate} \equiv \text{NAT}$) beitragen (rot). Unter typischen Bedingungen in der unteren Stratosphäre hat NAT eine um 7-8 K höhere Gleichgewichtstemperatur als Eis, entsteht also beim Abkühlen deutlich früher bzw. häufiger. Die Bildung großer NAT-Teilchen ist relevant zum Verständnis der Denitrifizierung, worauf noch genauer eingegangen wird.

Thermodynamik von PSCs

Während Solomon et al. [10] für ihre Hypothese der oberflächenkatalysierten Chloraktivierung noch annahmen, die PSCs bestünden nur aus Wassereis, lernte man durch Lidar- und Satellitenbeobachtungen bald, dass PSCs auch bei Temperaturen einige Kelvin über dem Frostpunkt existierten. Die Erklärung liegt in der Zusammensetzung der PSCs, die aus H_2SO_4 , HNO_3 und H_2O bestehen. Bei höherer Temperatur existieren immer wässrige Schwefelsäure-Aerosole. Laborexperimente [13] aber belegen, dass das Gefrieren des Schwefelsäure-Aerosols kinetisch stark unterdrückt ist und dass das $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Aerosol zu massiver Unterkühlung neigt. Daher kommt es bei Abkühlung durch die Dampfdruckerniedrigung zur Aufnahme von Wasser in die Tröpfchen. Allerdings ist die reine Wasseraufnahme viel zu schwach, um dadurch die Bildung von PSCs erklären zu

können. Hierzu bedarf es vielmehr auch der Aufnahme von Salpetersäure. Die Teilchen bleiben dabei flüssig und gefrieren erst bei noch niedrigeren Temperaturen, wenn sich Eis unterhalb des Frostpunktes bildet. Bei ausbleibender Kristallisation wachsen zunächst große Tröpfchen heran, die dann einen Eiskern bilden, der von der restlichen Schwefel- und Salpetersäure in flüssiger oder fester Form überzogen wird. Diese Teilchen bieten der Umgebung sehr unterschiedliche Reaktionsoberflächen zur Chloraktivierung an.

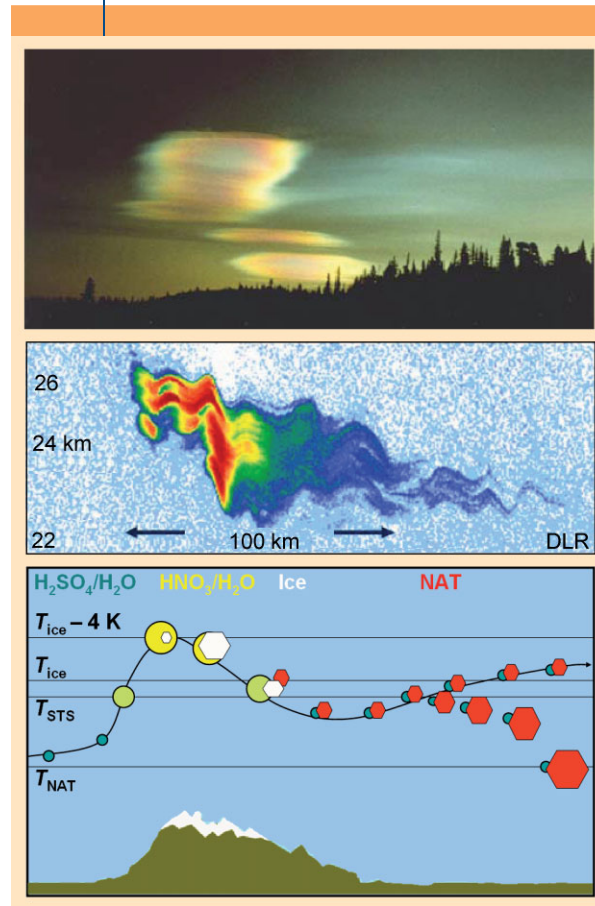
Ein tieferes Verständnis der Thermodynamik flüssiger PSCs entwickelte sich zunächst anhand von in-situ-Messungen, die mit Hilfe thermodynamischer Elektrolytmodelle erklärt werden konnten. Abbildung 8 zeigt Messungen des Gesamtvolumens von PSC-Teilchen, die vom Bord des amerikanischen Höhenforschungsflugzeugs ER-2 aus gemacht wurden, das am 24. 1. 1989 während der amerikanischen AASE-Kampagne von Stavanger (Norwegen) in etwa 20 km Höhe in Richtung Nordpol flog. Je weiter das Flugzeug nach Norden vordrang, desto kälter wurde die Luft und desto stärker wuchs das Teilchenvolumen. Das auf diesem Flug beobachtete Teilchenwachstum lässt sich nicht durch NAT-Bildung erklären, wie die gestrichelte Kurve in Abbildung 8 zeigt. Wenn NAT-Teilchen sich unmittelbar unterhalb der Temperatur bilden würden, ab der NAT über-

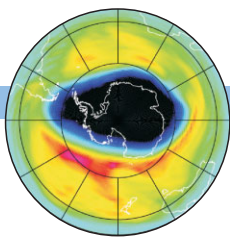
$\text{NAT} = \text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
= Nitric Acid Trihydrate
= Salpetersäure-Trihydrat

Gebirgsüberströmungen können zu Polaren Stratosphärenwolken führen. Oben: Eiswolken in etwa 20 km Höhe über Kiruna, Nordschweden

(Foto T. Deshler).
Mitte: Flugzeuggetragene Lidarbeobachtungen solcher Bergwolken [Wirth et al., 1999]; rot: starke Rückstreuung durch Eispartikel; grün/blau: schwache Rückstreuung durch flüssige und feste HNO_3 -haltige Teilchen, die auf den Eisteilchen gebildet wurden und über weite Distanzen auf der Lee-Seite des Gebirges beobachtet werden können. Unten: schematische Darstellung der mikrophysikalischen Abläufe – einströmendes $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Aerosol (grün) – HNO_3 -Aufnahme (gelb) – Eisnukleation (weiß) – Nukleation von Salpetersäuretrihydrat-Kristallen, $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (rot).

ABB. 7 | POLARE STRATOSPHÄRENWOLKEN





(A) In-situ Messung des Teilchengesamtvolumens an Bord des amerikanischen Höhenforschungsflugzeugs ER-2 am 24. Januar 1989 (Datenpunkte) und Vergleich mit einem Modell der Bildung von Salpetersäuretrihydrat-Kristallen, $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (gestrichelt), der reinen H_2O -Aufnahme in flüssige $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Aerosoltröpfchen (punktiert), und der gekoppelten HNO_3 - und H_2O -Aufnahme (fett durchgezogen). Die Daten geben klare Evidenz für die Bildung flüssiger $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Tröpfchen [14]. (B) Mittels eines Elektrolytmodells berechnete Veränderung der Tröpfchenzusammensetzung als Funktion der Temperatur während des Flugs der ER-2 in (A).

ABB. 8 | PSC-MESSUNGEN

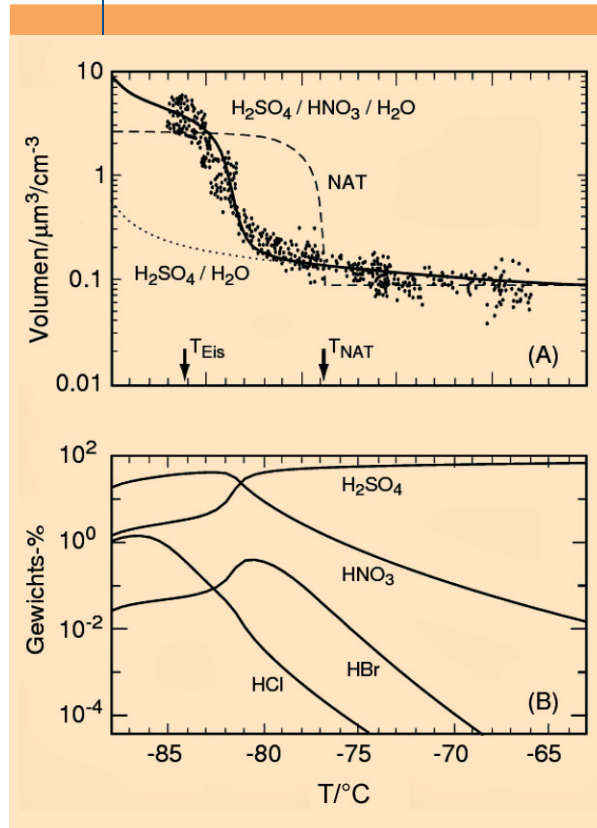
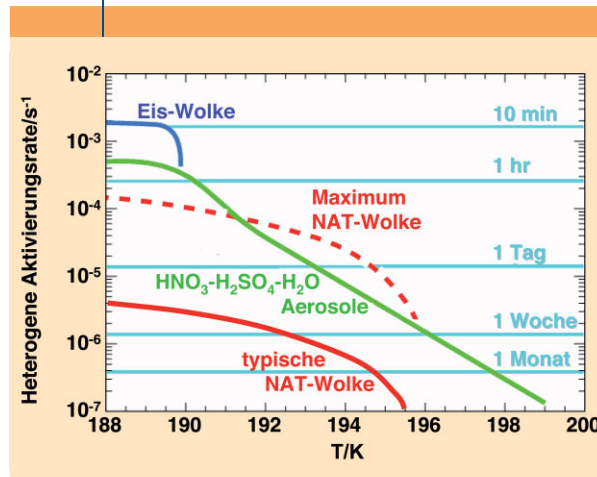


ABB. 9 | CHLORAKTIVIERUNG



Raten für die Umsetzung von ClONO_2 bei der Reaktion $\text{Cl}^- + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NO}_3^-$ in kondensierter Phase (flüssig oder fest). Berechnungen für das Druckniveau 50 hPa und Mischungsverhältnisse 1ppb HCl (total), 10 ppb HNO_3 und 5 ppm H_2O . Raten für flüssige Aerosole, Eiswolken und „Maximum NAT-Wolke“ beziehen sich auf Aerosole und Wolken im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase. Rate für „typische NAT-Wolke“ bezieht sich auf für die Arktis charakteristische NAT-Wolken, die aufgrund ihrer sehr niedrigen NAT Anzahldichten das Gleichgewicht mit der Gasphase nicht erreichen und daher um mindestens zwei Größenordnungen niedrigere Oberflächendichten aufweisen (Adaptiert von K. Carslaw, pers. commun., 2000).

sättigt ist (T_{NAT}), müsste sich das Teilchenvolumen gemäß dieser gestrichelten Kurve entwickeln. Es käme also zu einem sprunghaften Volumenanstieg, der nicht zu beobachten ist.

Ein zentraler Beitrag zur Erklärung von PSCs und damit zum Verständnis der Chloraktivierung und Ozonzerstörung gelang 1993/94. Mit thermodynamischen Elektrolytmodellen für ternäre Lösungen, also für Lösungen aus HNO_3 , H_2O und H_2SO_4 , zeigten Carslaw et al. [14], dass die ionischen Wechselwirkungen innerhalb unterkühlter $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Lösungströpfchen bei stratosphärischen Temperaturen eine gekoppelte starke Aufnahme von HNO_3 und H_2O verursachen. Die beiden Gase erhöhen gegenseitig ihre Löslichkeit in den schwefelsauren Tröpfchen, die für jedes der beiden alleine eine abstoßende Umgebung darstellen. Darüberhinaus kommt es zur Aufnahme reaktiver Gase wie HBr und HCl, die in den Tröpfchen zu Chlorid und Bromid dissoziieren, was die Grundlage für die hohe chemische Reaktivität dieser Spezies bei der Halogenaktivierung darstellt.

Die durchgezogene Kurve in Abbildung 8 zeigt die gute Übereinstimmung der Theorie ternärer Elektrolytlösungen mit den Beobachtungen. Somit war neben den NAT-Wolken im Abwind leewelleninduzierter Eiswolken gezeigt, dass PSCs häufig als flüssige $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Teilchen vorliegen. Eine direkte chemische Analyse der Teilchen mit einem ballongetragenen in-situ Massenspektrometer gelang aber erst im Januar 2000 [16].

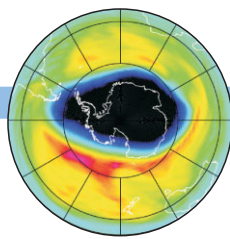
Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Entstehung fester PSCs meistens nur einen Nukleationsübergang benötigt, nämlich die Entstehung von Eis, während die Bildung flüssiger PSCs durch Aufnahme von HNO_3 in die $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Tröpfchen kontinuierlich verläuft:

- Bei niedrigen Temperaturen unter etwa 200 K beginnen die flüssigen Tröpfchen HNO_3 und andere lösliche Spurengase aufzunehmen, wachsen dadurch unterhalb etwa 192 K massiv im Volumen an;
- Unterhalb des Frostpunktes bei etwa 188 K können Wassereis-Kristalle in den Teilchen entstehen und damit zu optisch dichten PSCs führen;
- Auf dem Wassereis kann sich NAT bilden, das aufgrund seiner höheren Existenztemperatur auch nach dem Verdampfen der Eiswolken bestehen bleibt und durch den gesamten Polarwirbel transportiert werden kann.

Chemie von PSCs

Das gewachsene Verständnis der Thermodynamik von PSCs setzt einige Randbedingungen für die heterogene Chemie auf den Teilchenoberflächen:

- Flüssige PSCs aus $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Lösungströpfchen sind die primären Orte der heterogenen Reaktionen zur Chloraktivierung, da sie sich ohne Nukleationsbarriere bilden, chlorhaltige Spezies absorbieren und hydratisierte Cl^- -Ionen für Reaktionen zur Verfügung stellen;
- Kristalline PSCs sind als Orte heterogener Chemie zweitrangig, da sie zwar Oberflächen mit sehr ähnlichen Reaktivitäten wie die Tröpfchen bereitstellen können,



aber durch erhebliche Nukleationsbarrieren selbst nur in geringen Anzahlichten oder nur in kleinen Gebieten innerhalb des polaren Wirbels entstehen;

- Kristalline PSCs haben aber indirekt auf die Chemie der polaren Winterstratosphäre einen erheblichen Einfluss, da sie durch Sedimentation der Gasphase NO_y (= $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3 + \dots$) entziehen, den Chlor-Zyklus stärken und somit die Ozonzerstörung anfachen.

Abbildung 9 zeigt die Rate für die Chloraktivierung am Beispiel der Reaktion $\text{Cl}^- + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NO}_3^-$. Die Raten für diese Reaktion in flüssigen $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikeln (grüne Kurve) und in voll ausgeprägten, mit der Luft in thermodynamischen Gleichgewicht stehenden NAT-Wolken (rot gestrichelt) verhalten sich relativ zueinander etwa so, wie die durchgezogene und gestrichelte Kurve in Abbildung 8. Die Kurve für typische NAT-Wolken zeigt aber, dass der Nettoeffekt von NAT im arktischen Polarwirbel erheblich kleiner ist, als der der Aerosole und flüssigen PSCs, weil die NAT-Teilchen im Allgemeinen nur in geringen Anzahlichten auftreten. In anderen Worten, der größte Teil der HNO_3 verbleibt in der Gasphase, anstatt in die kondensierte Phase zu resublimieren.

Denitrifizierung durch PSCs

Der wichtigste Unterschied zwischen den PSC-Beobachtungen in der südlichen und nördlichen Hemisphäre besteht in der häufigen Beobachtung ausgedehnter, lang anhaltender PSCs aus Wassereis und NAT in der Antarktis, während in der Arktis die kleineren und kürzer anhaltenden Gebirgswolken vorherrschen.

Wenn die Umgebungstemperatur wieder ansteigt, bevor es zu einer wesentlichen Sedimentation der Teilchen gekommen ist, werden die aufgenommenen Spurengase wieder in die Luft freigesetzt. Allerdings kann bereits diese temporäre Aufnahme bestimmter Spezies die Gasphase wesentlich beeinflussen. Zum Beispiel entzieht selbst die vorübergehende Aufnahme von HNO_3 dieses Gas der photolytischen Wirkung der Sonnenstrahlung. Für den Zeitraum der HNO_3 -Kondensation werden also keine Stickoxide gebildet, die zur Deaktivierung des Chlors führen könnten. Die vorübergehende Absorption von NO_y nennt man Denoxifizierung, im Gegensatz zur irreversiblen Denitrifizierung durch vertikale Umverteilung von NO_y auf sedimentierenden Teilchen. Anders als die Denoxifizierung tritt Denitrifizierung in der Arktis wesentlich seltener auf. Der arktische Polarwirbel ist meist nur in einem Sektor unter der NAT-Gleichgewichtstemperatur, so dass die NAT-Teilchen nicht genügend Zeit für Wachstum und Sedimentation bekommen [17].

Bereits im Februar 1995 wurden deutliche Hinweise für Denitrifizierung in der Arktis gefunden. Die schwarzen Quadrate in Abbildung 10 zeigen den Verlauf von NO_y am 11. Februar 1995 über Kiruna, der mit Hilfe des ballongetragenen Michelson-Interferometers MIPAS gemessen wurden [18]. Aus den N_2O -Messungen gewonnene NO_y -Werte (offene Quadrate) geben das Höhenprofil an, das NO_y anneh-

men sollte, wenn es nur photochemisch aus N_2O erzeugt würde (gemäß $\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow 2 \text{NO}$) ohne durch Denitrifizierung verändert zu werden. Die Differenz zwischen den schwarzen und den offenen Quadraten zeigt

Messungen starker vertikaler Umverteilung von NO_y Mitte Februar 1995 im arktischen Wirbel. Denitrifizierung: Bereich zwischen 17-21 km. Renitrifizierung (Anreicherung von NO_y): unter 15 km. Schwarze Quadrate: ballongetragene NO_y -Messungen mittels des Spektrometers MIPAS. Feine Punkte unterhalb 13 km Höhe: flugzeuggetragene Messungen während vier Messflügen. Offene Quadrate: aus N_2O -Messungen von MIPAS abgeleitete Werte für NO_y ohne Denitrifizierung. Rote Kurve: vertikal hochauflösendes Modell zur Berechnung der Teilchensedimentation [18].

ABB. 10 | DENITRIFIZIERUNG

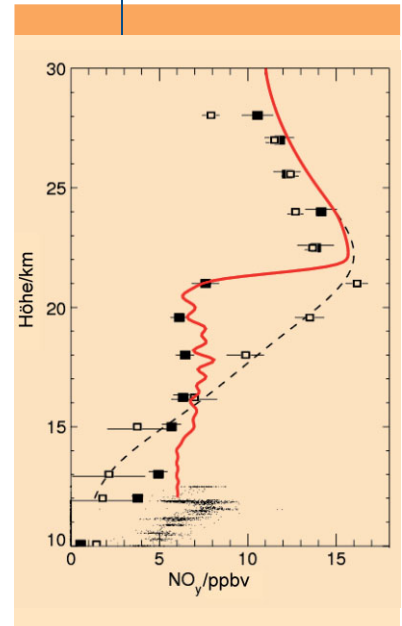
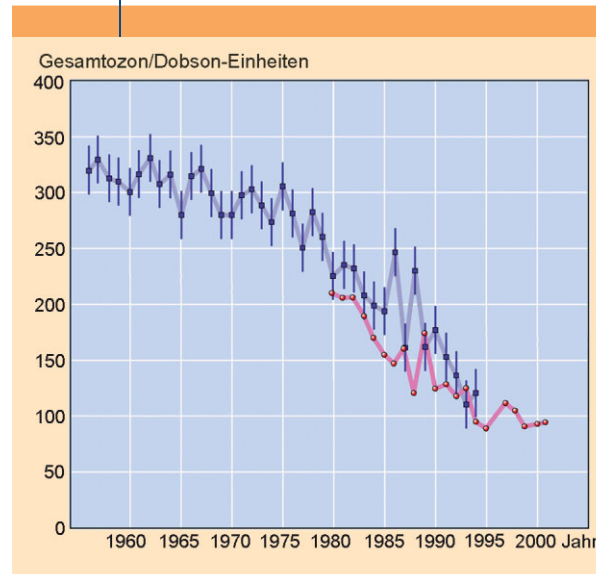
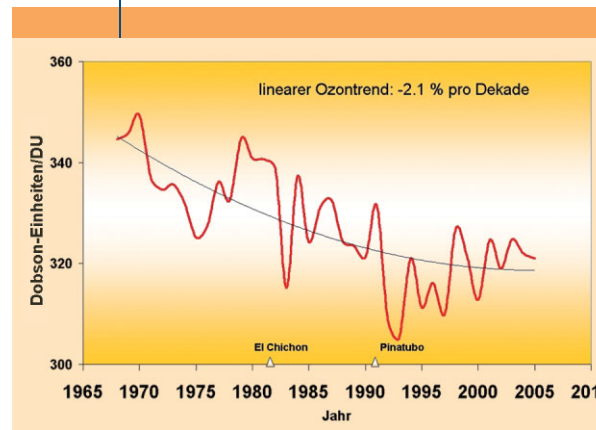


ABB. 11 | MESSUNGEN DER OZONABNAHME



Abnahme des mittleren Ozon­gehaltes über der Messstation Halley-Bay (76° S) in der Antarktis. Die Messungen von Farman et al. (1985) mit einem Dobson-Spektrometer sind mit Satellitenmessungen (TOMS = Total Ozone Monitoring Spectrometer) der NASA verglichen.

ABB. 12 | IN MITTLEREN BREITEN



Abnahme des Gesamt­ozons über mittleren Breiten (MOHp).
[Quelle: H. Claude (DWD), persönliche Mitteilung 2006]

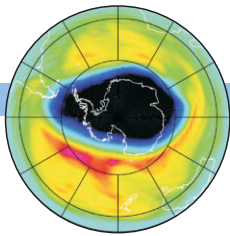
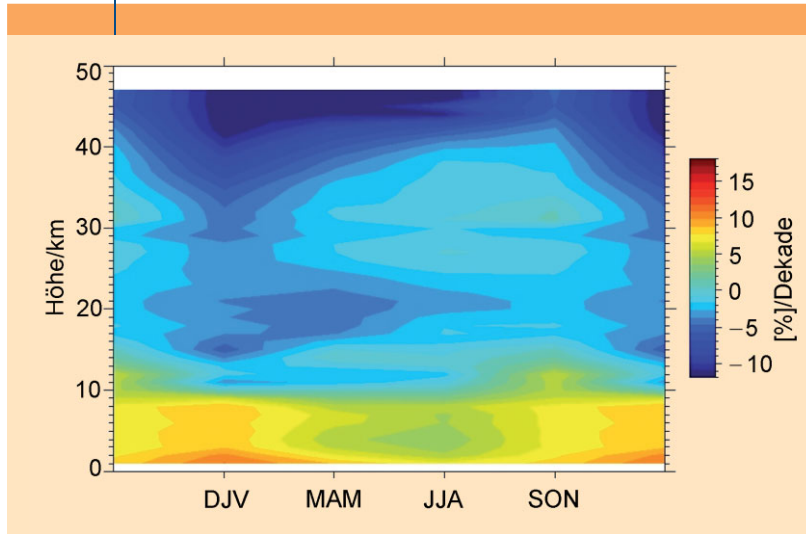


ABB. 13 OZON-TREND



Jahreszeitliche Variabilität des langfristigen Ozonabbau über dem MOHP des DWD. Die Analyse beruht für Höhen bis 30 km auf Messungen mit Ozonsonden im Zeitraum 1967 -2005 und in Höhen über 30 km auf Messungen mit einem LIDAR im Zeitraum 1988 - 2005.

[Quelle: H. Claude (DWD) persönliche Mitteilung]

also den denitrifizierten Anteil an. Zwischen 17 und 21 km Höhe erkennt man deutlich einen durch Denitrifizierung bis zur Hälfte des ursprünglichen NO_y entleerten Bereich. Unterhalb 13 km Höhe findet man umgekehrt eine Anreicherung von NO_y , dort nämlich, wo das von oben hereinfallende kondensierte NO_y aufgrund höherer Temperaturen wieder verdampft ist.

Generell zeigt sich, dass die Denitrifizierung zur Beurteilung arktischer Ozonverluste in Laufe des jetzt begonnenen Jahrhunderts eine zentrale Rolle spielen dürfte. Zwar wird die Chlorbelastung der Atmosphäre aufgrund der internationalen politischen Protokolle zur FCKW-Eindämmung stetig zurückgehen, doch mehren sich die Anzeichen dafür, dass es durch vermehrte Emission von Treibhausgasen in der Stratosphäre bereits zu einer Abkühlung gekommen ist, die bei weiterer Zunahme auch zu einem erhöhten Auftreten von PSCs und einer Verstärkung zukünftiger Denitrifizierung führen kann, und damit zu starken Ozonverlusten in den kalten Wintern der kommenden Jahrzehnte [19].

Beobachtungen des Ozons und seiner Trends

Als einer der ersten Berichte zum Zustand der Ozonschicht, die von der UNEP gemeinsam mit der WMO, im Jahre 1985 [20] veröffentlicht wurde, enthielt er eine kurze Notiz, der erst kurz vor der Fertigstellung formuliert worden war: Es wurde auf eine Veröffentlichung englischer Wissenschaftler hingewiesen, die an der Forschungsstation „Haley Bay“ in der Antarktis seit einigen Jahren, jeweils im Oktober, eine ungewöhnlich starke Abnahme des Ozongehaltes in der Stratosphäre beobachtet hatten [9]. Die Autoren hatten ihre Beobachtungen erst publiziert, nachdem sich diese Messergebnisse in mehreren Jahre wiederholt bestätigt hatten. Obwohl die globale Ozonschicht auch schon seit längerer Zeit mit Satellitenexperimenten überwacht wurde, war dieses Phänomen nicht erkannt worden, denn die ungewöhnlich niedrigen Messwerte waren als fehlerhaft ausgesondert worden. Erst eine nachträgliche Auswertung der

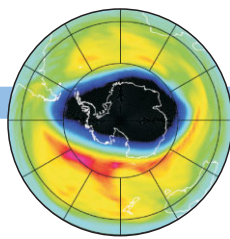
Satellitenbeobachtungen hat die Ergebnisse von Farman et al. [9] bestätigt. Sie waren auch deshalb so überraschend, weil 1985 nach dem damaligen Stand des Wissens über die chemischen und physikalischen Prozesse des Ozonabbaus „nur“ ein globaler Ozonabbau von etwa 15 % bis zum Jahr 2050 auf der Basis der globalen Ozonchemie (siehe oben) vorausgesagt worden war. Dagegen zeigten die Messungen über der Antarktis, dass bereits in den 80er Jahren jeweils im Oktober eine Abnahme der Ozonschicht um mehr als 30 % erfolgte (Abbildung 11).

Die Beobachtung dieses als „Ozonloch“ bekannt gewordenen Phänomens hat die Politik und die Öffentlichkeit in vielen Ländern alarmiert. Es wurden umfangreiche Forschungsprogramme begonnen – in Deutschland z.B. das Ozonforschungsprogramm (OFP) des BMBF [21], um die Ursachen für den dramatischen Ozonverlust zu untersuchen. Gleichzeitig wurden die Messungen zur Überwachung der globalen Ozonschicht und deren internationale Koordination z.B. im Rahmen des internationalen NDSC (= Network for the Detection of Stratospheric Change, seit 2006: NDACC = Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) intensiviert. Heute scheinen die Ursachen für das Ozonloch wissenschaftlich soweit verstanden zu sein, dass mit numerischen Modellen die bisherige Entwicklung der globalen Ozonschicht zufriedenstellend beschrieben werden kann.

Da die Belastung der Stratosphäre durch halogenierte Verbindungen seit dem Beginn des 21. Jahrhunderts nachweislich zurückgeht, wird der Ozongehalt regional (im Bereich des Ozonlochs) wie global allmählich wieder die Werte erreichen, die in den 70er Jahre des letzten Jahrhunderts vorlagen. Es gibt Hinweise darauf, dass dies etwa im Zeitraum 2050 – 2070 der Fall sein könnte, wenn nicht neue, derzeit unvorhersehbare Bedingungen eintreten, die dies verhindern – z.B. die Auswirkungen eines verstärkten Treibhauseffektes auf die Temperaturverteilung in der Stratosphäre (siehe unten). In diesem Abschnitt soll die bisherige Entwicklung und aktuelle Zustand der Ozonschicht insbesondere in den polaren Regionen zusammenfassend dargestellt werden. Eine ausführliche Darstellung wird in dem nächsten Bericht der WMO enthalten sein, der im Frühjahr 2007 erscheinen wird [19].

Die globale Ozonschicht

Aufgrund der Wirkung der katalytischen Reaktionszyklen des anthropogenen Chlors sollte der Ozonabbau in der globalen Stratosphäre (außerhalb der Polarregionen) in Höhen um etwa 40 km am deutlichsten zu beobachten sein. LIDAR-Messungen an verschiedenen Stationen des NDSC haben diese Erwartung und damit die Rolle des Chlors als Ursache für den globalen Ozonabbau bestätigt. Über mittleren Breiten hat der Ozongehalt in diesen Höhen seit 1980 um etwa 15 % abgenommen [22]. Die Abnahme ist aber regional sehr unterschiedlich. Da Ozon in der Stratosphäre nur im Bereich der Tropen gebildet werden kann, hängt seine globale Verteilung einerseits sehr stark von der Intensität und



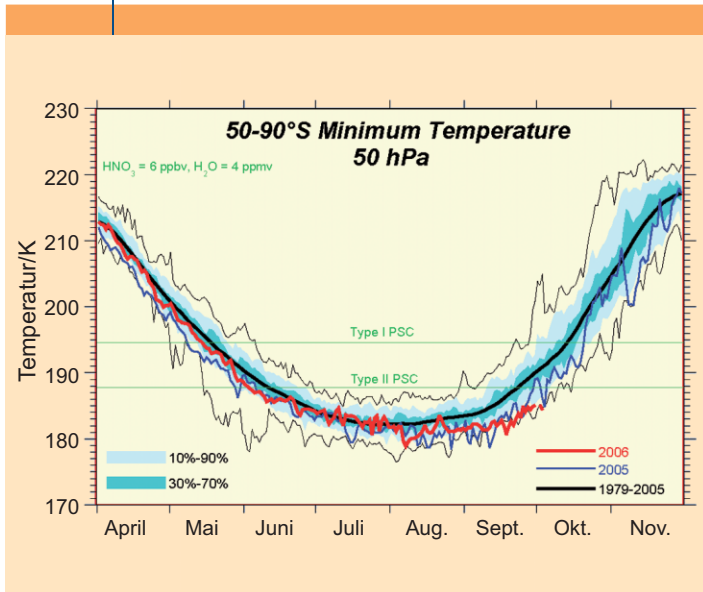
zeitlichen Variabilität der stratosphärischen Zirkulation ab und ist andererseits durch die räumlich ebenfalls sehr variable Wirkung der Gasphasenreaktionen bestimmt, durch die es in der Stratosphäre chemisch abgebaut wird.

Im Bereich der Tropen wird ein langfristiger Ozonabbau nicht beobachtet. Über mittleren Breiten, wie z.B. am Meteorologischen Observatorium Hohenpeissenberg (MOHp) des Deutschen Wetterdienstes (DWD) hat der Gesamt-Ozongehalt dagegen in den letzten 40 Jahren um mehr als 8 %

abgenommen (Abbildung 12). Neben den chemischen Abbauprozessen ist dieser Trend aber auch durch andere Effekte beeinflusst (z.B. Vulkanausbrüche); die dominierende Ursache ist aber der Einfluss der anthropogenen Halogenverbindungen [19, 22].

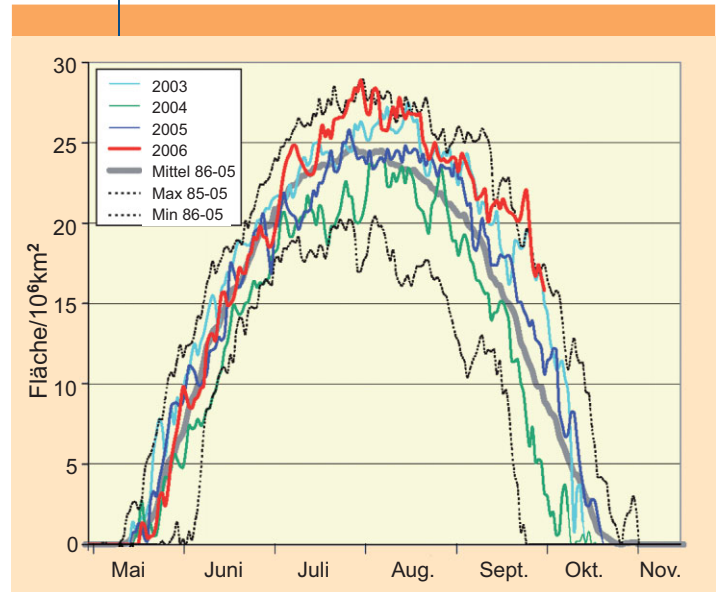
Der Einfluss der höhenabhängigen und jahreszeitlichen Variabilität des langfristigen Ozonabbaus ist in Abbildung 13 zu erkennen. In der oberen Stratosphäre ist der Trend über mittleren Breiten am stärksten. Im Höhenbereich um 20 km

ABB. 14 | ANTARKTIS: TEMPERATUR



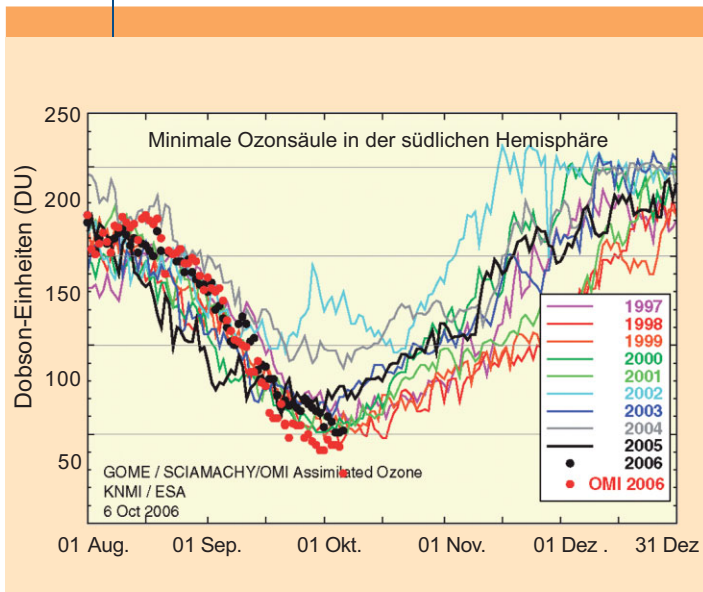
Jahresgang der Minimumtemperaturen im Bereich des Polarwirbels über der Antarktis [24]

ABB. 15 | PSC-BILDUNG



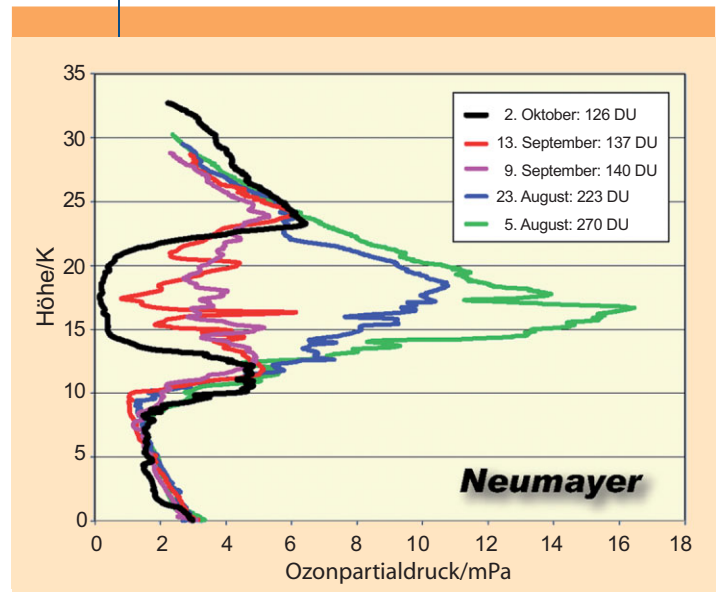
Jahreszeitliche Änderung der Fläche in 17 km Höhe, in der die Temperaturen im Bereich des antarktischen Polarwirbels die Bildung von PSC-Teilchen erlauben [24]

ABB. 16 | OZONWERTE

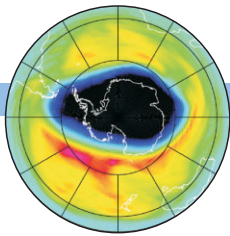


Minimalwerte des Ozongehaltes im Bereich der Südhemisphäre. [24]

ABB. 17 | VERTIKALVERTEILUNG



Änderung der Vertikalverteilung des Ozons über der deutschen Forschungsstation Neumayer (70,7°S, 8,3W) im Zeitraum Anfang August bis Anfang Oktober 2006 [24]



ist eine ausgeprägte jahreszeitliche Variation des Trends zu beobachten. Stärkere Trends ergeben sich für den Winter und das Frühjahr. Sie werden dadurch hervorgerufen, dass arktische, polare Luftmassen, in denen im Winter ein verstärkter Ozonabbau durch heterogene Reaktionen erfolgen kann, durch die stratosphärische Zirkulation in mittlere Breiten transportiert werden. Wegen der grundsätzlich verschiedenen meteorologischen Bedingungen in der Polarregion der Nord- bzw. Südhemisphäre unterscheiden sich die Ozontrends in der Arktis und Antarktis sowie über mittleren Breiten beider Hemisphären sowohl quantitativ als auch qualitativ. Die wichtigsten Aspekte des Ozonabbaus in den Polarregionen werden in den beiden nachfolgenden Abschnitten besprochen.

Die Ozonschicht über der Antarktis

Das Ozonloch im Bereich der Antarktis ist die Folge eines verstärkten saisonalen Ozonabbaus durch heterogene Reaktionen [23]. Die wichtigsten Voraussetzungen dafür sind (1) die anthropogene Erhöhung des globalen Gehaltes an reaktiven, halogenierten Verbindungen (seit 1950 um mehr als einen Faktor 5 im Falle des Chlors und auf fast das Doppelte im Fall des Broms) und (2) die Bildung von polaren stratosphärischen Wolken (PSCs), wenn die Temperaturen in der unteren Stratosphäre unter den Wert von etwa 195 K (-78 °C) sinken. Im Winter geht der Energiegewinn durch Sonnenstrahlung während der Polarnacht südlich des Polarkreises stark zurück und die Luft kühlt sich durch Emission langwelliger Strahlung stark ab. Über dem Polbereich

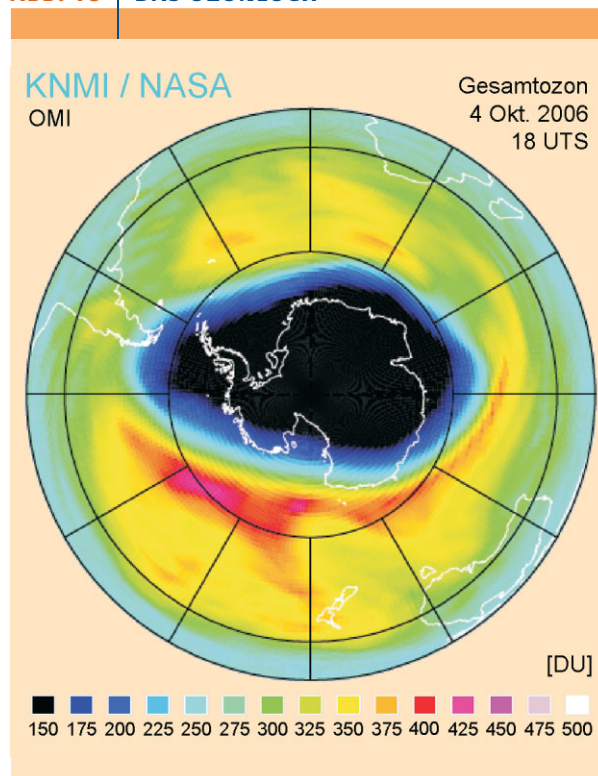
bildet sich ein großräumiges Tiefdruckgebiet, der Polarwirbel, aus. Die meteorologischen Bedingungen führen zur Ausbildung einer Starkwindregion im Randbereich des Polarwirbels, des „polar night jet“ und verhindern während des polaren Winters einen effektiven Luftmassenaustausch (und damit auch Energieaustausch) mit den mittleren Breiten. Dies ist insbesondere für die Südhemisphäre charakteristisch.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den zeitlichen Verlauf des Ozonabbaus in der Antarktis sowie seine räumliche Ausdehnung. Diese Abbildungen sind dem Ozon-Bulletin der WMO entnommen, das regelmäßig auf der Webseite des GAW-Programm (= Global Atmospheric Watch) erscheinen [24]. Abbildung 14 zeigt, dass die Lufttemperatur im Bereich des antarktischen Polarwirbels im Zeitraum von Mitte Mai bis Mitte Oktober in 21 km Höhe (entsprechend einem Druck von ca. 50 hPa) regelmäßig unter Werte abfällt, die eine PSC-Bildung ermöglichen. Erst ab Mitte September, wenn Sonnenstrahlung die polaren Luftmassen wieder zu erwärmen beginnt, nimmt sie wieder zu. Die Fläche des Polarwirbels, in der sich bei solchen meteorologischen Bedingungen PSCs bilden können, ist in Abbildung 15 dargestellt. Sie war Ende Juli 2006 mit etwa 29 Millionen km² so groß wie nie zuvor.

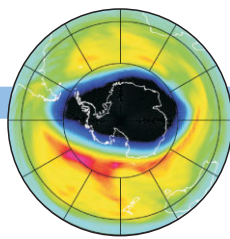
Dementsprechend sind die Voraussetzungen für einen starken Ozonabbau gegeben. Man spricht definitionsgemäß von einem „Ozonloch“, wenn der Gesamtzongehalt auf Werte unter 220 DU absinkt. Abbildung 16 zeigt den zeitlichen Verlauf der geringsten Ozonwerte im Bereich des antarktischen Polarwirbels, der aus Satellitenbeobachtungen ermittelt wurde. Mit Ausnahme von zwei Jahren, 2002 und 2004, fiel der Ozongehalt jeweils im Oktober systematisch auf Werte unter 150 DU ab. Die Analysen zeigen, dass der Ozongehalt Anfang Oktober 2006 erneut im Bereich der niedrigsten Werte liegt, die seit 1997 gemessen wurden. Ursache ist der nahezu vollständige Abbau des Ozons im Höhenbereich von 14 - 21 km. Ein typisches Beispiel für die zeitliche Änderung der Vertikalverteilung von Ozon über der Antarktis zeigt Abbildung 17.

Mit dem Beginn des Frühjahres der Südhemisphäre, also Anfang Oktober, beginnt die Ausdehnung des Polarwirbels wieder abzunehmen, und seine Form wird mit der Zeit immer weniger konzentrisch. Das bedeutet aber auch, dass der Bereich des Ozonlochs dann nicht mehr auf die Polarkappe beschränkt bleibt und die vorhandenen niedrigen Ozonwerte auch über niedrigeren Breiten, insbesondere über dem südamerikanischen Kontinent vorkommen (Abbildung 18). Aus der horizontalen Ausdehnung und der vertikalen Dicke der Schicht, in der der Ozongehalt abgenommen hat lässt sich berechnen, welche Ozonmenge erforderlich ist, um im Bereich das Ozonlochs mindestens den Grenzwert von 220 DU zu erreichen. Diese Größe bezeichnet man als das „ozone mass deficit“. Für das Jahr 2006 ergab sich am 5. Oktober ein Maximalwert von 40,8 Millionen Tonnen, der höchste seit dem Jahr 1997.

ABB. 18 | DAS OZONLOCH



Das Ozonloch über der Antarktis am 04. Oktober 2006 [24]



Obwohl Messungen zeigen, dass die Konzentration der anthropogenen Halogenverbindungen in der Stratosphäre seit der Jahrtausendwende langsam abnimmt, wird das Ozonloch weiterhin auftreten solange der anthropogene Überschuss an reaktiven Chlor- und Bromverbindungen den Wert übersteigt, der in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts vorhanden war. Da die emittierten Quellgase eine lange chemische Lebenszeit haben, ist zu erwarten, dass das Ozonloch noch einige Jahrzehnte (bis 2050 - 2070) auftreten wird.

Die Ozonschicht über der Arktis

Die Forschungsarbeiten in der nordpolaren Stratosphäre haben bestätigt, dass die grundlegenden chemischen und physikalischen Prozesse, die einen Ozonabbau treiben, auch in der Nordhemisphäre im Winterhalbjahr wirken können [1]. Allerdings sind die meteorologischen Bedingungen im arktischen Polarwirbel erheblich variabler. Der Polarwirbel hat eine geringere Ausdehnung, ist selten konzentrisch um dem Nordpol und damit im Bereich der astronomischen Polarnacht ausgebildet und wird häufig durch die intensiven dynamischen Prozesse der Zirkulation im Verlauf des Winters stark verlagert oder sogar zerstört. Dabei erfolgt ein intensiver Luftmassenaustausch zwischen dem Polarregion und den wärmeren mittleren Breiten. Im Mittel ist deshalb die Temperatur im Bereich der arktischen Ozonschicht etwa 10 °C höher als in der Antarktis und sie kann im Verlauf des Winters stark schwanken. Während z.B. im Januar und Februar 2005 die Temperaturen sogar unterhalb von 190 K (- 83 °C) lagen, stiegen sie im Januar 2006 schon Mitte Januar auf Werte oberhalb des Schwellenwerts für eine PSC-Bildung an.

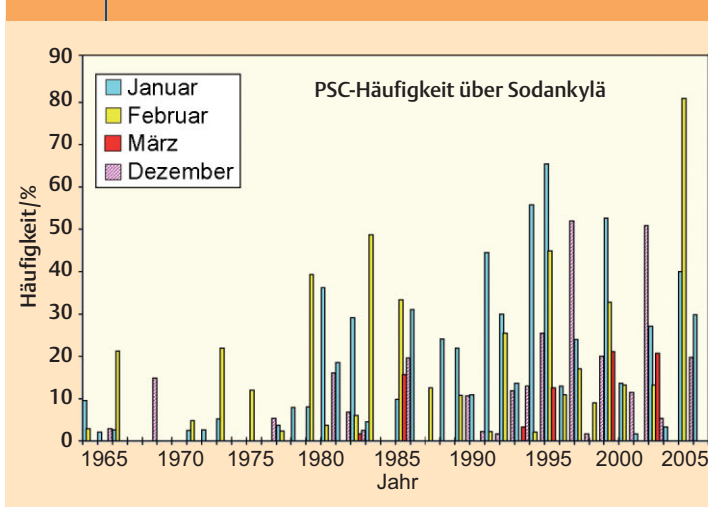
Die Bedingungen, die einen verstärkten Ozonabbau fördern, sind deshalb auch nicht in jedem Winter so anhal-

tend gegeben wie es in der Antarktis der Fall ist. Eine PSC-Bildung, die Voraussetzung für einen heterogenen Ozonabbau, wird zwar auch in der Arktis beobachtet, erfolgt aber wesentlich weniger systematisch und nicht generell über den gesamten Bereich der Polarregion. Abbildung 19 zeigt allerdings, dass die meteorologischen Voraussetzungen für eine PSC-Bildung über der Station Sodankylä in Nordfinnland offenbar während der letzten 40 Jahr an Häufigkeit zugenommen haben und z.B. im Februar 2005 an 80 % der Tage vorgelegen haben. Eine Ursache für diese Zunahme ist vermutlich die langfristige Abnahme der mittleren Temperatur in der unteren Stratosphäre als Folge des Treibhauseffekts.

Der in der Arktis häufig intensive Luftmassenaustausch zwischen polaren und mittleren Breiten bewirkt auch eine starke Variabilität des Ozongehaltes in der unteren Stratosphäre. Deshalb ist es schwierig, geringere Ozonwerte einem möglichen Ozonabbau durch chemische Prozesse zuzuschreiben. Dies gelingt aber näherungsweise, wenn man die Messungen in der Stratosphäre mit Ergebnissen eines numerischen Chemie-Transport-Modells vergleicht, in dem Ozon als Tracer behandelt und die Chemie des Ozonabbaus „abgeschaltet“ wird. Eine solche Studie haben Goutail et al. [25] für alle arktischen Winter seit 1993/1994 durchgeführt. Sie fanden, dass die Messungen an sieben Stationen des heutigen GAW/NDACC-Messnetzes in der Arktis in diesem Zeitraum auf einen arktischen Ozonabbau hinweisen, der zwischen 5 % (im Winter 1998/1999) und 30 % (im Winter 1994/1995) schwankt. Ein Trend wird allerdings nicht beobachtet. Abbildung 20 zeigt die Ergebnisse dieser Studie für den Winter 2005/2006, für den ein Ozonverlust von $13 \pm 3 \%$ bestimmt wurde [26].

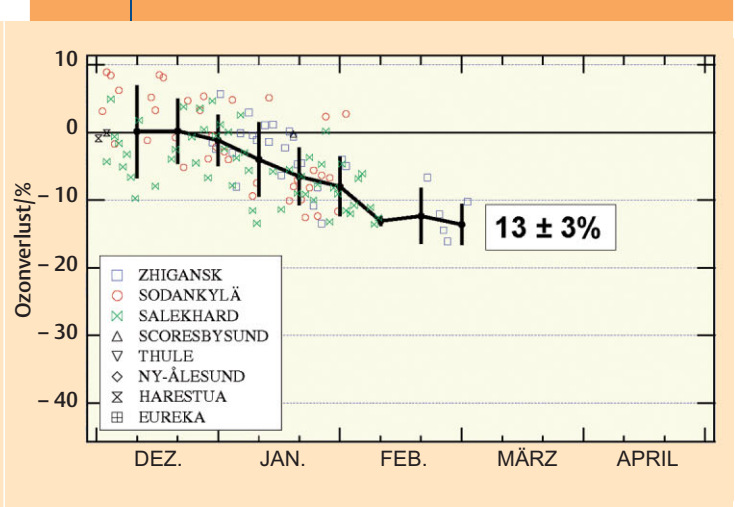
Im Vergleich zu dem Ozonverlust, der im Ozonloch über der Antarktis zu beobachten ist, ist dieser Ozonabbau

ABB. 19 | ARKTIS: PSC-BILDUNG

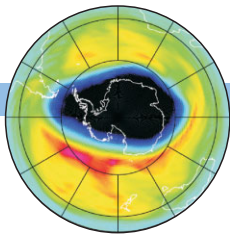


Häufigkeit der meteorologischen Bedingungen für die Bildung von PSC-Teilchen in den Wintermonaten der letzten 40 Jahre über der Station Sodankylä in Nordfinnland [26].

ABB. 20 | OZONABBAU

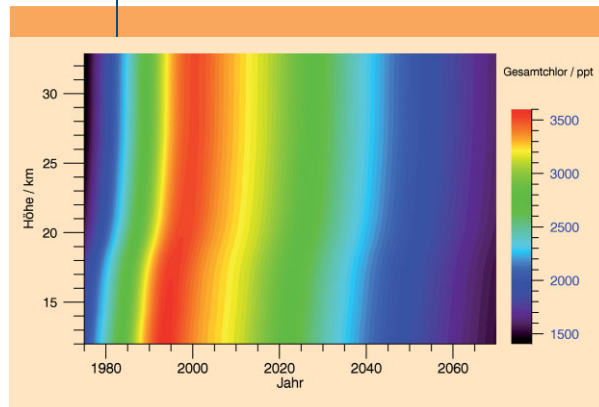


Abschätzung des chemischen Ozonabbaus in der arktischen Stratosphäre im Winter 2005/2006 durch Vergleich der Ozongehalte über verschiedenen Messstationen des GAW/NDACC-Messnetzes mit den Ergebnissen eines numerischen 3D-CTM. [Quelle: 25,26].



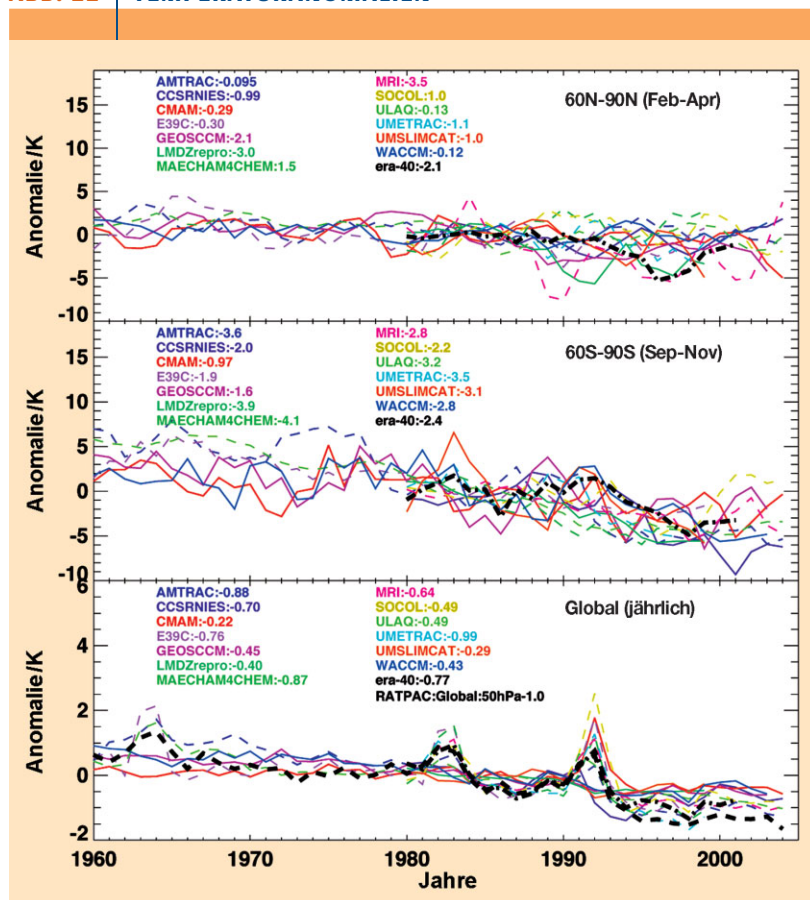
Zeitliche Änderung des Gehaltes von anorganischen Chlorverbindungen in der Stratosphäre der Nordhemisphäre.
[Quelle: A. Engel, priv. Mitteilung].

ABB. 21 | CHLORVERBINDUNGEN



gering. Ein Rückgang der Belastung der Stratosphäre durch anthropogene Halogenverbindungen und damit auch der Ozonzerstörung im arktischen Winter wird bis zur Mitte des 21. Jahrhunderts erwartet (Abbildung 21). Falls jedoch

ABB. 22 | TEMPERATURANOMALIEN



Simulierte und beobachtete Temperaturanomalien in 50 hPa (etwa 20 km Höhe) abgeleitet von CCM-Simulationen (farbige Linien), ERA-40 Re-Analysen und Radiosondendaten (schwarz gestrichelte Linien). Für die polare Nordhemisphäre (oberes Bild) wurde das 3-monatige Mittel für Februar, März und April berechnet, für die polare Südhemisphäre (mittleres Bild) wurden entsprechend die Monate September, Oktober und November verwendet. Jährliche Mittelwerte wurden zur Berechnung der globalen Anomaliewerte benutzt (unteres Bild) [aus 32].

der anthropogene Treibhauseffekt, der zu einer Abnahme der Temperatur in der unteren Stratosphäre führt, nicht gedämpft werden kann, steigt das Potenzial für eine Stabilisierung des Polarwirbels und für die PSC-Bildung im arktischen Winter. Die möglichen Folgen können ein großräumiger und intensiver chemischer Ozonabbau durch heterogene Reaktionen in dieser Region der Stratosphäre sein, der außerdem die Rückkehr zu den ungestörten Bedingungen verzögern könnte.

Modellierung von Ozon, Temperatur und Ozon-Klima-Wechselwirkungen

Untersuchungen der Jahr-zu-Jahr-Variabilität sowie der langzeitigen Veränderung der stratosphärischen Ozonschicht haben gezeigt, dass eine vollständige Beschreibung der Beobachtungen die gemeinsame Berücksichtigung dynamischer, physikalischer und chemischer Prozessen erfordert. Ferner ist zu berücksichtigen, dass auch Veränderungen in der Troposphäre für Veränderungen der Ozonschicht von Bedeutung sind [27, 19]. Alle diese Vorgänge und deren Rückkopplungen hängen aber auch vom jeweiligen Zustand des Klimas ab, welches sich seinerseits verändert. Über Strahlungsprozesse und dynamische Rückkopplungen tragen Veränderungen der Ozonschicht zudem selbst zu einer Klimaänderung bei.

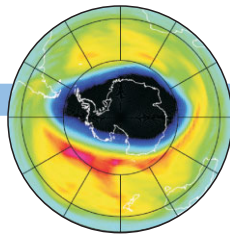
Aus diesem Grund sind die Entwicklung der Ozonschicht und die des Klimas in komplexer Weise miteinander gekoppelt, was eine belastbare Abschätzung der zukünftigen Entwicklung äußerst schwierig macht.

Mit Hilfe von numerischen Atmosphärenmodellen können einzelne Prozesse in der Atmosphäre identifiziert und hinsichtlich ihrer Bedeutung untersucht werden. Chemie-Klima-Modelle (engl. Chemistry Climate Models: CCMs) bieten darüber hinaus die Möglichkeit, Rückkopplungen von dynamischen und chemischen Prozessen zu untersuchen. Der Vergleich von Modellergebnissen mit entsprechenden Beobachtungsdaten liefert zusätzliche Erkenntnisse, die zu einem besseren Verständnis atmosphärischer Vorgänge und Veränderungen beitragen.

Im Folgenden werden einige Ergebnisse von Untersuchungen zusammengefasst, die auf Analysen von Beobachtungsdaten und Ergebnissen von Modellsimulationen basieren. Obwohl sich die Qualität von Atmosphärenmodellen in den letzten Jahren deutlich erhöht hat (siehe z.B. [27]), gibt es allerdings immer noch eine Reihe von Unsicherheiten, die auf eine unvollständige Beschreibung atmosphärischer Prozesse in den Modellen und damit auf Lücken im Verständnis hindeuten.

Veränderungen der stratosphärischen Temperatur

Für die Kopplung von Klima und chemischen Prozessen in der Atmosphäre spielt die Temperatur eine Schlüsselrolle. Die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre ist unter anderem bestimmt von der Effizienz chemischer Reaktionen, die ihrerseits häufig temperaturabhängig sind. Die



Zunahme der Konzentration der Treibhausgase wie CO_2 , CH_4 , und N_2O hat in den vergangenen Jahrzehnten nicht nur zu einem Anstieg der troposphärischen Temperatur geführt (Treibhauseffekt; [28,29], sondern auch zu einer deutlichen Abkühlung der Stratosphäre [29,30]. Niedrigere stratosphärische Temperaturen führen zu einer Verlangsamung von einigen Gasphasenreaktionen, die Ozon abbauen. Zum anderen intensiviert sich die Ozonerstörung in der polaren unteren Stratosphäre durch verstärkte Aktivierung von Halogenverbindungen auf PSCs.

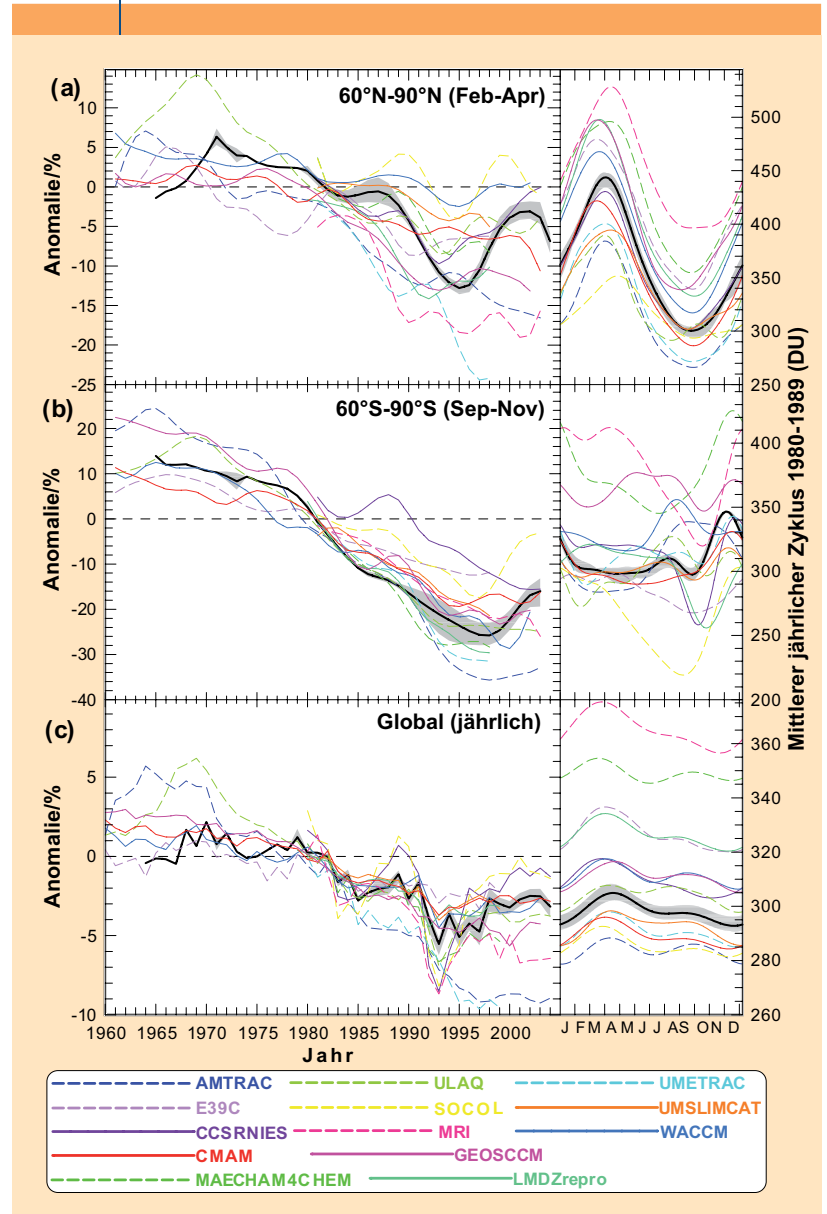
Analysen von Temperaturmessungen in der Atmosphäre mit Radiosonden oder Satelliteninstrumenten haben ergeben, dass sich die globale untere Stratosphäre in den letzten beiden Jahrzehnten im Mittel um bis zu 2°C abgekühlt hat. Ergebnisse von Modellsimulationen zeigen, dass hierbei die Abnahme der Ozonschicht und damit die verminderte Heizung der Stratosphäre eine maßgebliche Rolle gespielt hat (z.B. [19]). Abbildung 22 zeigt die zeitliche Entwicklung der Temperatur in etwa 20 km Höhe (50 hPa). Dargestellt sind die Ergebnisse von CCM Simulationen sowie von meteorologischen Analysen (ERA-40) und Radiosondenaufstiegen [29]. Betrachtet man die global und jährlich gemittelten Temperaturanomalien im unteren Teil der Abbildung, so zeigt sich ein verstärkter Temperaturrückgang seit etwa 1980, der durch die globale Ausdünnung der Ozonschicht gerade in dieser Zeit verursacht wird. Die von den CCMs berechneten Temperaturabnahmen (ab 1980) liegen zwischen $0,22$ und $0,99^\circ\text{C}$ pro Dekade (der Mittelwert aller Modelle liegt bei $0,64^\circ\text{C}$ pro Dekade). Die auf Beobachtungen basierenden Abschätzungen liegen bei $0,77^\circ\text{C}$ (ERA-40) beziehungsweise bei $1,0^\circ\text{C}$ pro Dekade (RATPAC). Die durch die großen Vulkanausbrüche verursachten positiven Temperaturanomalien werden von den Modellen in etwa reproduziert.

Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Temperatur in 20 km Höhe über den Polargebieten während der Frühlingsmonate (Abbildung 22 oberer und mittlerer Teil), so fällt dort die deutlich erhöhte Jahr-zu-Jahr-Variabilität auf, die durch den Einfluss dynamischer Vorgänge verursacht ist. Die thermische Struktur der Stratosphäre sowie die Variabilität der Stratosphärentemperatur hängen entscheidend von der Dynamik atmosphärischer Wellen (vor allem von planetaren Wellen) ab, die in der Troposphäre angeregt werden und sich bis in die Stratosphäre ausbreiten.

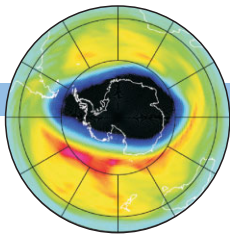
Aufgrund des erwarteten weiteren Anstiegs der atmosphärischen Treibhausgaskonzentrationen wird mit einer weiteren Erwärmung der Troposphäre und einer weiteren Abkühlung der Stratosphäre gerechnet [19, 28]. Ferner ist zu beachten, dass dieser Klimaeffekt auch die Dynamik der Troposphäre und Stratosphäre verändert, was seinerseits wiederum auf die thermische Struktur der Atmosphäre zurückwirkt. Die mit Hilfe von CCMs durchgeführten Simulationsrechnungen bis Mitte dieses Jahrhunderts wurden unter der Annahme eines „Business as usual“-Szenarios durchgeführt, d.h. es wird von einem weiteren Anstieg der Treibhausgaskonzentration wie bisher ausgegangen. Fer-

ner wird ein stetiger Rückgang der stratosphärischen Chlorkonzentration angenommen [31]. Die sich daraus in Zukunft berechnenden höheren Ozonkonzentrationen führen zu größeren Ozon-Erwärmungsraten in der Stratosphäre, die der strahlungsbedingten Abkühlung durch die erhöhten Treibhausgaskonzentrationen entgegenwirken. Dies wird in einer für die Zukunft berechneten geringeren Abkühlung der unteren Stratosphäre sichtbar: Der aus CCM Simulationen berechnete Temperaturtrend liegt in 20 km Höhe im

ABB. 23 | OZONANOMALIEN



Linke Bildhälfte: (a) Anomalien der Ozongesamtsäule für die Frühlingsmonate der polaren Nordhemisphäre (Februar, März, April), (b) der polaren Südhemisphäre (September, Oktober, November) und (c) das globale Jahresmittel. Dargestellt sind die Ergebnisse von CCM-Simulationen (farbige Linien) und von verschiedenen Beobachtungen. Die schwarze Linie kennzeichnet den Mittelwert der Beobachtungen, die graue Schraffur den Bereich den verschiedenen Messdaten. Rechte Bildhälfte: Mittlere Jahresgänge basierend auf den Daten der Jahre 1980 bis 1989 [aus 32].



globalen Mittel zwischen $-0,14$ und $-0,30$ °C pro Dekade [19]. Saisonale Erwärmungen, vor allem in den Polarregionen während der Winter- und Frühlingsmonate sind jedoch möglich.

Veränderungen der Ozonschicht

Die zukünftige Entwicklung der stratosphärischen Ozonschicht ist von großem gesellschaftlichem Interesse. Es stellt sich u.a. die Frage, ob die getroffenen Maßnahmen zum Schutz der Ozonschicht (Montreal Protokoll) ausreichen. Geht die Zerstörung der Ozonschicht weiter oder hat ihre Erholung bereits begonnen? Wann wird die Ozonschicht wieder hergestellt sein? Um diese Fragen zu beantworten, ist es jedoch zuerst erforderlich die Entwicklung während der vergangenen Jahrzehnte weitestgehend zu verstehen.

Die Ausdünnung der stratosphärischen Ozonschicht, vor allem während der letzten 25 Jahre, wurde maßgeblich durch den starken Anstieg der Chlorkonzentration in der Stratosphäre verursacht. Abbildung 23 zeigt die zeitliche Entwicklung von Anomalien der Ozongesamtsäule für die Polarregionen und das globale Jahresmittel. Dargestellt sind Ergebnisse von Analysen verschiedener Messdaten sowie von CCM Simulationen. Zusätzlich sind die mittleren Jahresgänge (basierend auf den Jahren 1980 bis 1989) für diese geographischen Regionen dargestellt. Die simulierten mittleren Jahresgänge stimmen für die polare Nordhemis-

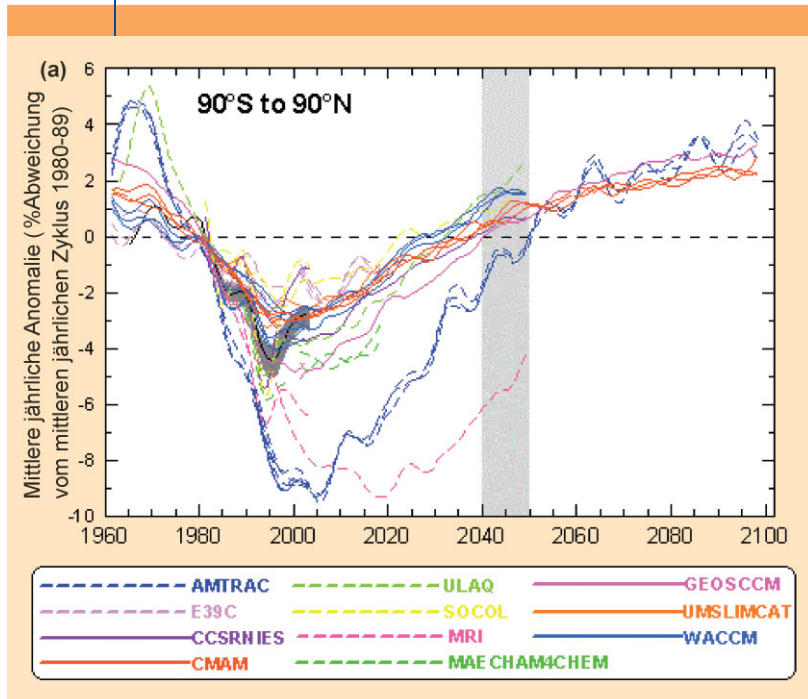
phäre sowie im globalen Mittel qualitativ gut mit den beobachteten Jahresgängen überein. Die meisten Modelle weisen jedoch eine Abweichung hinsichtlich der Absolutwerte auf; für den Bereich der polaren Südhemisphäre ist das Ergebnis vieler Modelle selbst qualitativ unbefriedigend [32].

Die von den meisten Modellen simulierten Ozontrends stimmen mit den Beobachtungen recht gut überein. Große Abweichungen zeigen sich im Bereich der Nordpolarregion im Frühling (Abbildung 23a). Dies ist nicht weiter verwunderlich, da dort die dynamische Variabilität eine dominierende Rolle spielt. Deutlich besser sieht das Ergebnis im Bereich der Südpolarregion aus (Abbildung 23b). Dort wird die langzeitliche Entwicklung der Ozonschicht in erster Linie durch die Halogen-Beladung der Stratosphäre bestimmt. Betrachtet man die Ergebnisse für die globalen Jahresmittel, so fällt auf, dass die meisten Modelle die beobachtete zeitliche Entwicklung zufriedenstellend reproduzieren, vor allem für den Zeitraum nach 1980. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass die Mehrzahl der CCMs die beobachteten langzeitlichen Veränderungen der stratosphärischen Ozonschicht während der letzten Jahrzehnte in ausreichender Qualität reproduzieren können. Problematisch ist es in der nördlichen polaren Stratosphäre, wo es die hohe dynamische Variabilität schwierig macht, die beobachteten Veränderungen entsprechend zu simulieren. Eine belastbare Abschätzung der zukünftigen Entwicklung dynamischer und chemischer Veränderungen in der Stratosphäre ist deshalb gerade dort besonders schwierig.

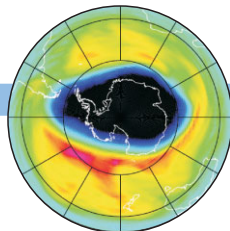
Eine derzeit intensiv diskutierte Frage ist, ob die Erholung der Ozonschicht bereits begonnen hat. Die Beantwortung dieser Frage ist nicht einfach, da eine Vielzahl von dynamischen und chemischen Faktoren Einfluss auf die Entwicklung der Ozonschicht haben. In letzter Zeit gab es eine Reihe von Veröffentlichungen, die den beobachteten Anstieg der stratosphärischen Ozonkonzentration nach 1996 kontrovers diskutieren. Teilweise werden die Beobachtungen bereits als erste Anzeichen für die Erholung der Ozonschicht gewertet [32-34], obwohl die Chlorbeladung der Stratosphäre erst etwa seit dem Jahr 2000 leicht zurückgeht. Andere Autoren erklären diesen offensichtlichen Ozonanstieg durch andere Vorgänge, wie die sich ändernde Sonnenaktivität [35,36] oder ein sich ändernder Transport in der Atmosphäre [37,38]. Eine eindeutige Beantwortung der Frage nach dem Zeitpunkt des Beginns einer nachhaltigen Regeneration der Ozonschicht ist deshalb derzeit noch nicht möglich.

Hinsichtlich der langfristigen Weiterentwicklung der Ozonschicht zeigen die verschiedenen CCMs trotz einheitlich verwendeter Randbedingungen eine relativ große Streuung, vor allem in den Polarregionen. Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der global gemittelten Gesamtzonwerte in Abbildung 24 und vernachlässigt die Ergebnisse der beiden Modelle, die die Beobachtungen in den 90er Jahren am deutlichsten unterschätzen, so kommt man zu der Erkenntnis, dass etwa um das Jahr 2040 die globalen Mittel-

ABB. 24 | OZONANOMALIEN



Anomalien der Ozongesamtsäule für globale Jahresmittelwerte. Dargestellt sind die Ergebnisse von verschiedenen CCM-Simulationen (farbige Linien) und von Beobachtungen. Die schwarze Linie kennzeichnet den Mittelwert der Beobachtungen, die graue Schraffur den Bereich der verschiedenen Messdaten. Der graue vertikale Balken kennzeichnet den Zeitraum (2040-2050), in dem die Halogenkonzentrationen in der Stratosphäre in etwa wieder auf dem Stand von 1980 sein sollten [aus 27].



werte des Gesamt Ozons erreicht werden, wie sie um 1980 beobachtet wurden. Nach den Ergebnissen der CCM Simulationen schließt sich das Ozonloch über der Antarktis einige Jahre später (nicht gezeigt). Diese leichte Verzögerung wird durch die besonderen Vorgänge in der polaren unteren Stratosphäre verursacht, wo niedrigere Temperaturen zu einer verstärkten Aktivierung von Halogenen auf PSCs führen. Zuverlässige Aussagen über den Zeitpunkt der vollständigen Erholung der Ozonschicht über der nördlichen Hemisphäre können aufgrund der großen dynamischen Variabilität nicht gemacht werden.

Die Modellsimulationen ergeben, dass die 1980er Ozonwerte schon einige Jahre vor dem Zeitpunkt erreicht werden, zu dem die Halogenkonzentrationen in der Stratosphäre etwa wieder auf dem Stand von 1980 sein sollten (grauer Balken in Abbildung 24). Sensitivitätsstudien mit CCMs haben gezeigt, dass diese beschleunigte Erholung der globalen Ozonschicht auf den Klimawandel zurückzuführen ist [19]: In der mittleren und oberen Stratosphäre verlangsamen sich bei geringeren Temperaturen die Ozon abbauenden Gasphasenreaktionen und die Ozonkonzentration nimmt dort zu. Die aufgrund niedriger Temperaturen im Bereich der polaren unteren Stratosphäre erhöhten chemischen Ozonabbauraten spielen bei der globalen Betrachtung nur eine untergeordnete Rolle. Im globalen Mittel führt die Klimaänderung deshalb zu einer um einige Jahre schnelleren Erholung der stratosphärischen Ozonschicht.

Zusammenfassung

Das Ozon in der Atmosphäre gehört zu dem am längsten und am umfassendsten beobachteten Spurengasen. Das Muster seiner Verteilung über den Globus und mit der Höhe – vom Boden bis in ca. 80 km Höhe – ist gut bekannt. Seine Bedeutung in den verschiedenen Schichten der Atmosphäre ist allerdings sehr unterschiedlich. Während das Ozon in der Troposphäre als Quelle von Photooxidantien (wie dem OH-Radikal) wirkt und zur Erwärmung des Globus aufgrund seines Treibhauseffektes beiträgt, ist das Ozon in der Stratosphäre hauptsächlich für den Schutz der Biosphäre vor der kurzwelligen Strahlung der Sonne verantwortlich. In beiden Regionen wird das Ozon auch durch unterschiedliche Mechanismen gebildet und verbraucht.

Das Ozon in der Stratosphäre wird durch Photochemie des Sauerstoffs gebildet. In der reinen Sauerstoffatmosphäre stellt sich deshalb eine bestimmte Konzentration ein. Die Gegenwart von anthropogen emittierten Spurengasen wie N_2O oder die FCKW hat diese Konzentration aufgrund einer Beschleunigung seiner Abbaureaktionen verringert. Besonders starke Ausprägungen hat diese Ozonabnahme in den Polarregionen im Winter erfahren. Als Ursache wurde neben der reinen Gasphasenchemie die Oberflächenchemie von chlorhaltigen Komponenten an sog. polaren stratosphärischen Wolken (PSCs) identifiziert. Damit wird das jährliche Ausmaß des Ozonverlustes in den Polarregionen auch von den mikrophysikalischen Voraussetzungen (Temperatur, Geschwindigkeit der Partikelbildung) in der polaren Stratosphäre abhängig. Diese sind

im Süden über der Antarktis regelmäßig intensiver als im Norden über der Arktis. Aufgrund der Beschlüsse des Montrealer Protokolls zum Schutz der Ozonschicht sowie dem Verbot der Produktion von FCKW und anderer halogener Spurengase wird das Ozonloch in einigen Jahrzehnten wieder verschwunden sein. Die spannende Frage ist allerdings, wie der bevorstehende Klimawandel, der sich mit umgekehrten Vorzeichen – nämlich einer Abkühlung der Luft – auch in der Stratosphäre auswirkt, die Erholung der Ozonschicht beeinflussen bzw. verzögern könnte.

Summary

Ozone in the atmosphere is one of the longest and most comprehensively observed trace gases. The pattern of its distribution in global atmospheric space is well understood, although its importance with respect to chemistry and climatology differs significantly in different altitude regions. Whilst ozone in the lower troposphere is mainly important as a source of photooxidants (such as the OH radical) and contributes to global warming via its greenhouse effect, the role of stratospheric ozone is mainly as a protective shield of the terrestrial biosphere against the short wavelength radiation of the sun. In both regions ozone has different mechanisms of formation and destruction.

Ozone in the stratosphere is formed via the photochemistry of oxygen. As a result a certain concentration of ozone is established in an oxygen-only atmosphere. However, the appearance of anthropogenic trace gases such as N_2O and CFCs have reduced this concentration since they have accelerated the processes of ozone destruction. The reduction of the stratospheric ozone concentration has seen its largest extent over the polar regions in winter/spring. Next to a number of gas phase reactions these reductions have been identified to be caused by surface reactions occurring on polar stratospheric clouds (PSCs). As a consequence the annual extents of destruction are also dependent on the microphysical conditions (temperature, rate of particle formation) of the polar stratosphere in winter. These are in average much more favourable for destruction in the south over Antarctica compared to the north over Arctica.

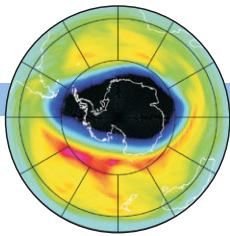
As a result of the Montreal Protocol for the protection of the ozone layer and the associated cease of the production of CFCs and other halogenated compounds the ozone hole is expected to close in some decades to come. The interesting question, however, is how the expected recovery of the ozone layer might be modified or even delayed by climate change, which has an opposite sign – namely a net cooling effect – in the stratosphere and hence will intensify PSC formation.

Schlagworte

Stratosphärisches Ozon, Ozonloch, Polare Stratosphärische Wolken, chemisch-dynamische Modellierung, Ozon-Klima-Wechselwirkung.

Literatur

- [1] R. Zellner, Chemistry of the Stratosphere, *Global Aspects of Atmospheric Chemistry* **1999**.
- [2] S. Chapman, A theory of upper atmosphere ozone, *Mem. Roy. Meteorol. Soc* **1930**, 103
- [3] D. R. Bates und M. Nicolet, The Photochemistry of Atmospheric Water Vapour, *J. Geophys. Res.* **1950**, 55, 301
- [4] P. J. Crutzen, Ozone Production Rates in an Oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere, *J. Geophys. Res.* **1971**, 76: 7311.
- [5] H. S. Johnston, Reduction of Stratospheric Ozone by Nitrogen Oxide Catalysts from Supersonic Transport Exhaust, *Science* **1971**, 173, 517.
- [6] M. J. Molina und F. S. Rowland, Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes, Chlorine Atom Catalyzed Destruction of Ozone, *Nature* **1974**, 249, 810.
- [7] S. C. Wolfsy et al., The chemistry of atmospheric bromine, *Geophys Res Lett.* **1975**, 2, 215.
- [8] Solomon S, Garcia RR, Ravishankara AR On the role of iodine in ozone depletion. *J. Geophys Res* **1994**, 99: 20491-20499.
- [9] J. C. Farman, B. G. Gardiner und J. D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClOx/NOx interaction, *Nature* **1985**, 325, 207.



- [10] Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland, und D. J. Wuebbles, On the depletion of Antarctic ozone, *Nature* **1986**, 321, 755–758.
- [11] Koch, T.G. et al., Mechanisms for the heterogeneous hydrolysis of hydrogen chloride, chlorine nitrate and dinitrogen pentoxide on water-rich atmospheric particle surfaces, *J. Geophys. Res.* 1997, 102, D1, 1513–1522.
- [12] Molina, L. T., and M. J. Molina, Production of Cl₂O₂ from the self-reaction of the ClO radical, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 433–436.
- [13] Koop, T., Biermann, U. M., Raber, W., Luo, B. P., Crutzen, P. J., Peter, Th., Do stratospheric aerosol droplets freeze above the ice frost point?, *Geophys. Res. Lett.* **1995**, 22(8), 917–920.
- [14] Carslaw, K. S., B. P. Luo, S. L. Clegg, T. Peter, P. Brimblecombe, P. J. Crutzen, Stratospheric aerosol growth and HNO₃ gas-phase depletion from coupled HNO₃ and water uptake by liquid particles, *Geophys. Res. Lett.* **1994**, 21 (23), 2479–2482.
- [15] Poole, L. R., und M. C. Pitts (1994), Polar stratospheric clouds climatology based on SAM II observations from 1978–1989, *J. Geophys. Res.*, 99, 13083–89.
- [16] Voigt, C., J. Schreiner, A. Kohlmann, P. Zink, K. Mauersberger, N. Larsen, T. Deshler, C. Kröger, J. Rosen, A. Adriani, F. Cairo, G. Di Donfrancesco, M. Viterbini, J. Ovarlez, H. Ovarlez, C. David, A. Dörnbrack, Nitric Acid Trihydrate (NAT) in Polar Stratospheric Clouds, *Science* **2000**, 290, 1756–1758.
- [17] Mann, G. W., S. Davies, K. S. Carslaw, M. P. Chipperfield, and J. Kettleborough (2002), Polar vortex concentration as a controlling factor in Arctic denitrification, *J. Geophys. Res.*, 107(D22), 4663, doi:10.1029/2002JD002102.
- [18] Waibel, A.E. et al., Arctic ozone loss due to denitrification, *Science* **1999**, 283, 2064–2069.
- [19] WMO (World Meteorological Organization), *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. xx*, Geneva, Switzerland, in press, **2007**.
- [20] WMO, Scientific Assessment of Ozone Depletion 1984, WMO – Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No 16, Genf, **1985**.
- [21] Zellner, R., Peter, T., Dämmer, K. und Quintern, L. (Hrsg.), et al., *10 Jahre Deutsche Ozonforschung 1989–1999*, Verlag für Marketing und Kommunikation, Worms, ISBN: 3-9806997-0-6.
- [22] W. Steinbrecht et al., Long-term evolution of upper stratospheric ozone at selected stations of the Network for the Detection of Stratospheric Change (NDSC), *J. Geophys. Res.* **2006**, 111, D10308, doi: 10.1029/2005JD006454.
- [23] S. Solomon, Stratospheric ozone depletion: a review of concepts and history, *Rev. Geophys.* **1999**, 37, 275.
- [24] WMO, Antarctic Ozone Bulletin No 4/2006a, www.wmo.ch/web/arep/ozone.html.
- [25] F. Goutail et al., Early unusual ozone loss during the Arctic winter 2002/2003 compared to other winters, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, 5, 665.
- [26] WMO, Joint WMO/EC SCOUT-O3 Arctic Ozone Bulletin No 1/2006b, http://www.wmo.ch/web/arep/ozone.html.
- [27] V. Eyring et al., Multi-model projections of ozone recovery in the 21st century, *J. Geophys. Res.*, **2006**.
- [28] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), *Climate Change 2001: The Scientific Basis: Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by J. T. Houghton et al., Cambridge University Press, Cambridge, U.K., **2001**, S. 881,
- [29] M. Free et al., Radiosonde Atmospheric Temperature Products for Assessing Climate (RAT-PAC): A new data set of large-area anomaly time series, *J. Geophys. Res.* **2005**, 110, D22101, doi: 10.1029/2005JD006169.
- [30] W. J. Randel und F. Wu, Biases in stratospheric and tropospheric temperature trends derived from historical radiosonde data, *J. Clim.*, **2006**.
- [31] WMO (World Meteorological Organization), *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 47*, Geneva, Switzerland, **2003**.
- [32] V. Eyring et al., Assessment of temperature, trace species and ozone in chemistry-climate model simulations of the recent past, *J. Geophys. Res.* **2006**, 111, D22308, doi: 10.1029/2006JD007327.
- [33] Yang, E.-S., Cunnold, D. M., Newchurch, M. J., Salawitch, R. J., Change in ozone trends at southern high latitudes, *Geophys. Res. Lett.* 32, L12812, doi:10.1029/2004GL022296, **2005**
- [34] Reinsel et al., Trend analysis of total ozone data for turnaround and dynamical contributions, *J. Geophys. Res.*, 110, D16306, doi:10.1029/2004JD004662, **2005**
- [35] Steinbrecht, W., Claude, H., Winkler, P., Enhanced upper stratospheric ozone: Sign of recovery or solar cycle effect?, *J. Geophys. Res.*, 109 (D2), doi:10.1029/2003JD004284, **2004**
- [36] M. Dameris et al., Solar cycle effect delays onset of ozone recovery, *Geophys. Res. Lett.* **2006**, 33, L03806, doi:10.1029/2005GL024741.
- [37] Hadjinicolaou, P., J. A. Pyle, and N. R. P. Harris (2005), The recent turnaround in stratospheric ozone over northern middle latitudes: A dynamical modeling perspective, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L12821, doi:10.1029/2005GL022476.

- [38] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), *IPCC/TEAP special report on safeguarding the ozone layer and the global climate system: Issues related to hydrofluorocarbons and perfluorocarbons*, edited by B. Metz et al., Cambridge University Press, Cambridge, U.K., **2005**, S. 478.

Die Autoren:



Martin Dameris beendete 1987 seine Promotion in Chemie und im Jahr 2000 seine Habilitation in Meteorologie an der Ludwig-Maximilians-Universität München. Seit 1991 ist er als Wissenschaftler am Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt e.V. (DLR), Institut für Physik der Atmosphäre, in Oberpfaffenhofen tätig. 2001 wurde er zum DLR-Seniorwissenschaftler ernannt.
E-Mail: martin.dameris@dlr.de



Thomas Peter, geboren 1958, ist seit 1999 Professor für Atmosphärenchemie am Institut für Atmosphäre und Klima der ETH Zürich. Nach dem Studium der Physik in Marburg, München und Maryland promovierte er 1988 mit einer theoretischen Arbeit zur Schwerionen-getriebenen Inertialfusion. 1990 wechselte er an das Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz, wurde 1995 zum Leiter der MPG-Nachwuchsgruppe für heterogene Chemie und Mikrophysik atmosphärischer Aerosole, zum Koordinator des Bereichs Aerosole im Deutschen Ozonforschungsprogramm und zum Mitglied des Koordinierungsgruppe des Projektes SPARC des World Climate Research Programme. Seine Forschung konzentriert sich auf physikochemische Prozesse der Aerosol-Wolken-Wechselwirkung.
E-Mail: thomas.peter@env.ethz.ch



Ulrich Schmidt, geboren 1943, studierte von 1964 bis 1970 Meteorologie an der Universität Mainz. Er promovierte 1975 am Max-Planck-Institut für Chemie. 1976 wechselte er an das Institut für Chemie der Atmosphäre des Forschungszentrum Jülich und begann mit experimentellen Forschungsarbeiten zur Chemie und Dynamik der Stratosphäre sowie zur globalen Veränderung der Ozonschicht. 1995 folgte er einem Ruf auf die Professur für Physik der Atmosphäre an der Universität Frankfurt am Main.



Reinhard Zellner ist Ihnen bereits vom vorhergehenden Aufsatz über Luftchemie und Klima bekannt.

Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Dr. h. c. Reinhard Zellner
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Duisburg-Essen
Universitätsstraße 5
45141 Essen
E-Mail: reinhard.zellner@uni-duisburg-essen.de