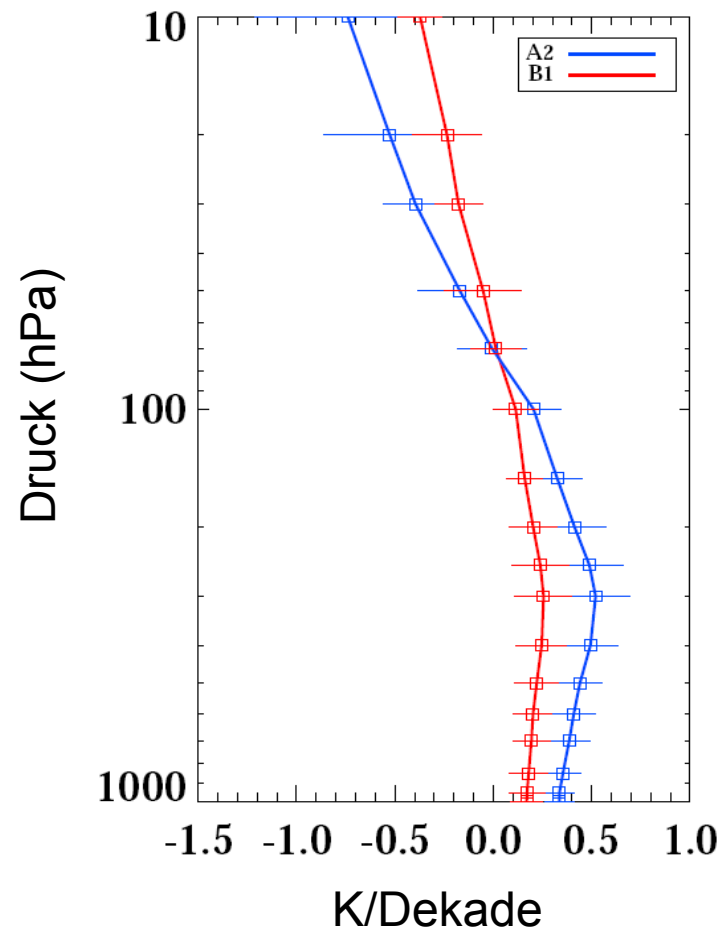


Kapitel 13

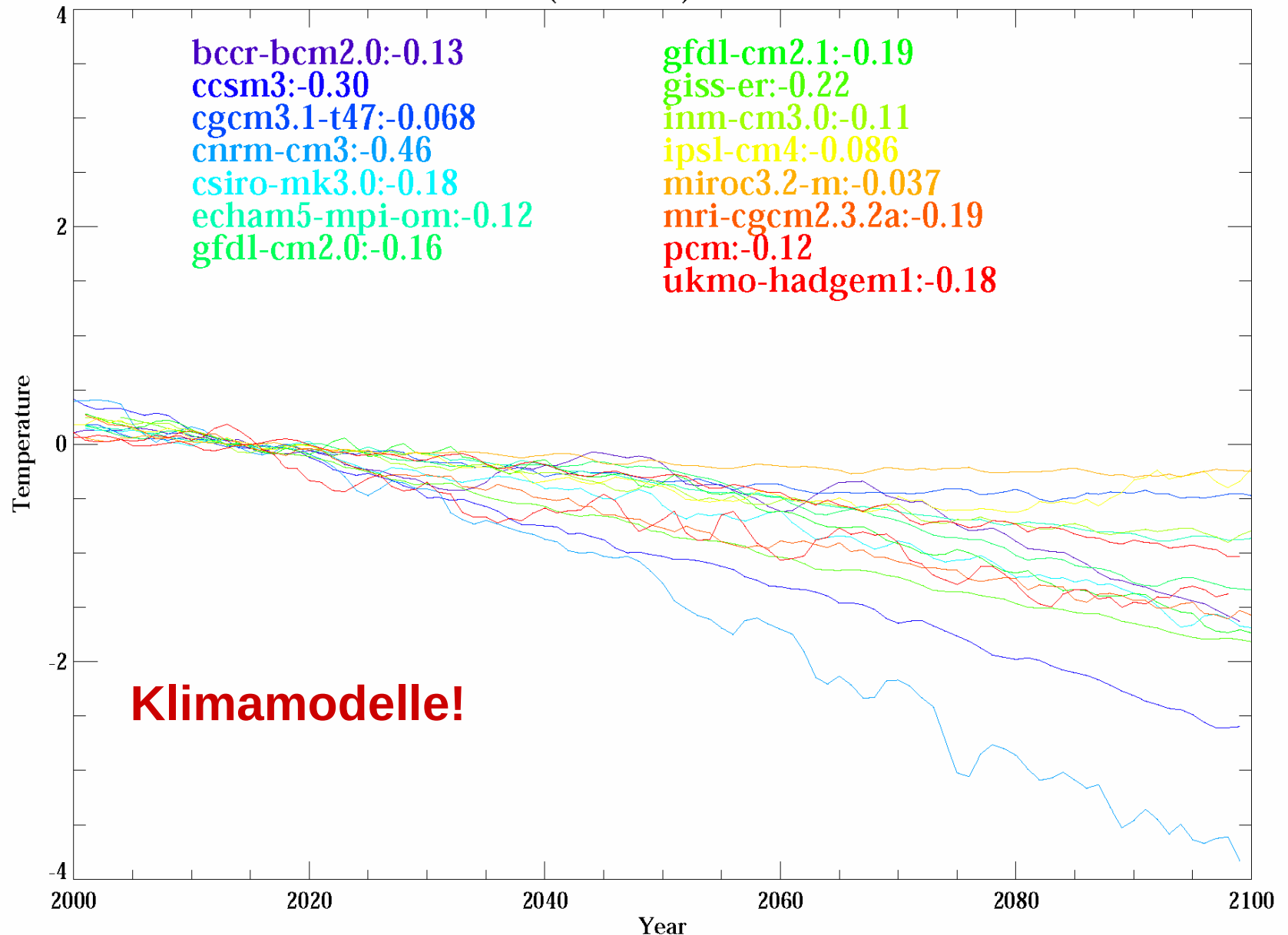
Einfluss zukünftiger Temperaturänderungen auf die Ozonchemie



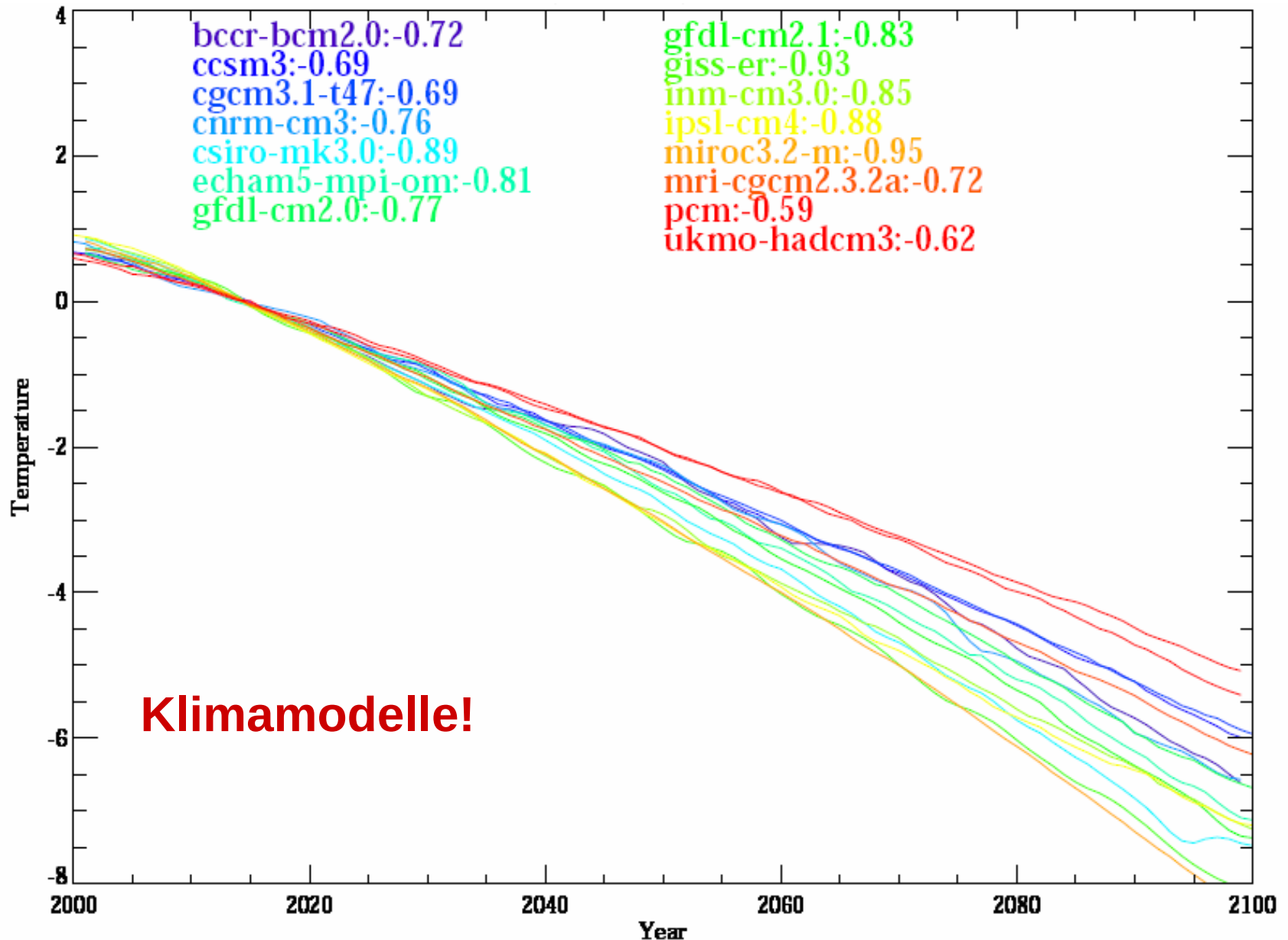
Kapitel 13: Gliederung

- Einleitung
- Obere Stratosphäre
- Polare untere Stratosphäre
 - Arktischer Frühling
 - Antarktischer Frühling

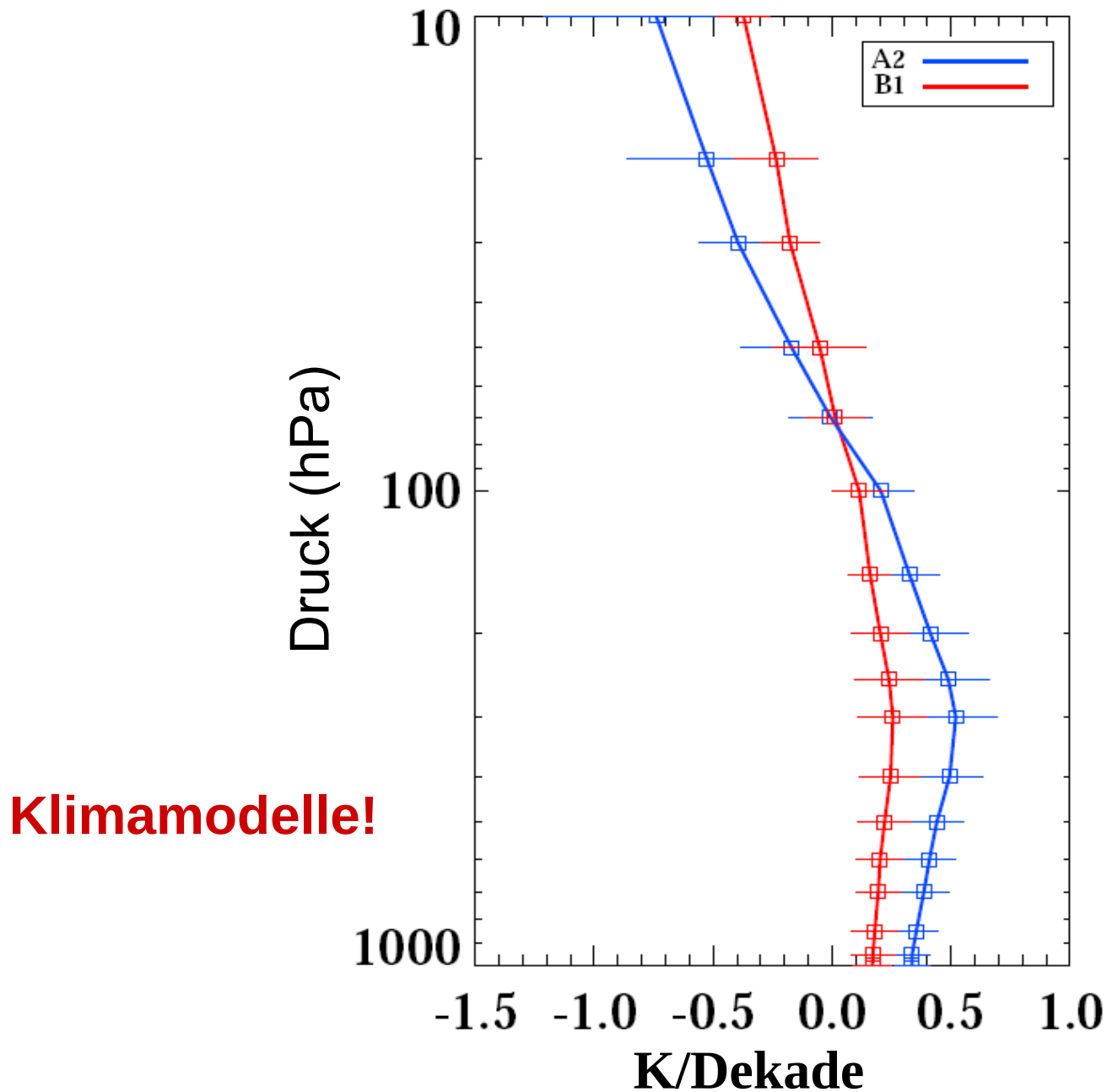
Global gemittelte Temperatur @ 50hPa: A2 Szenario



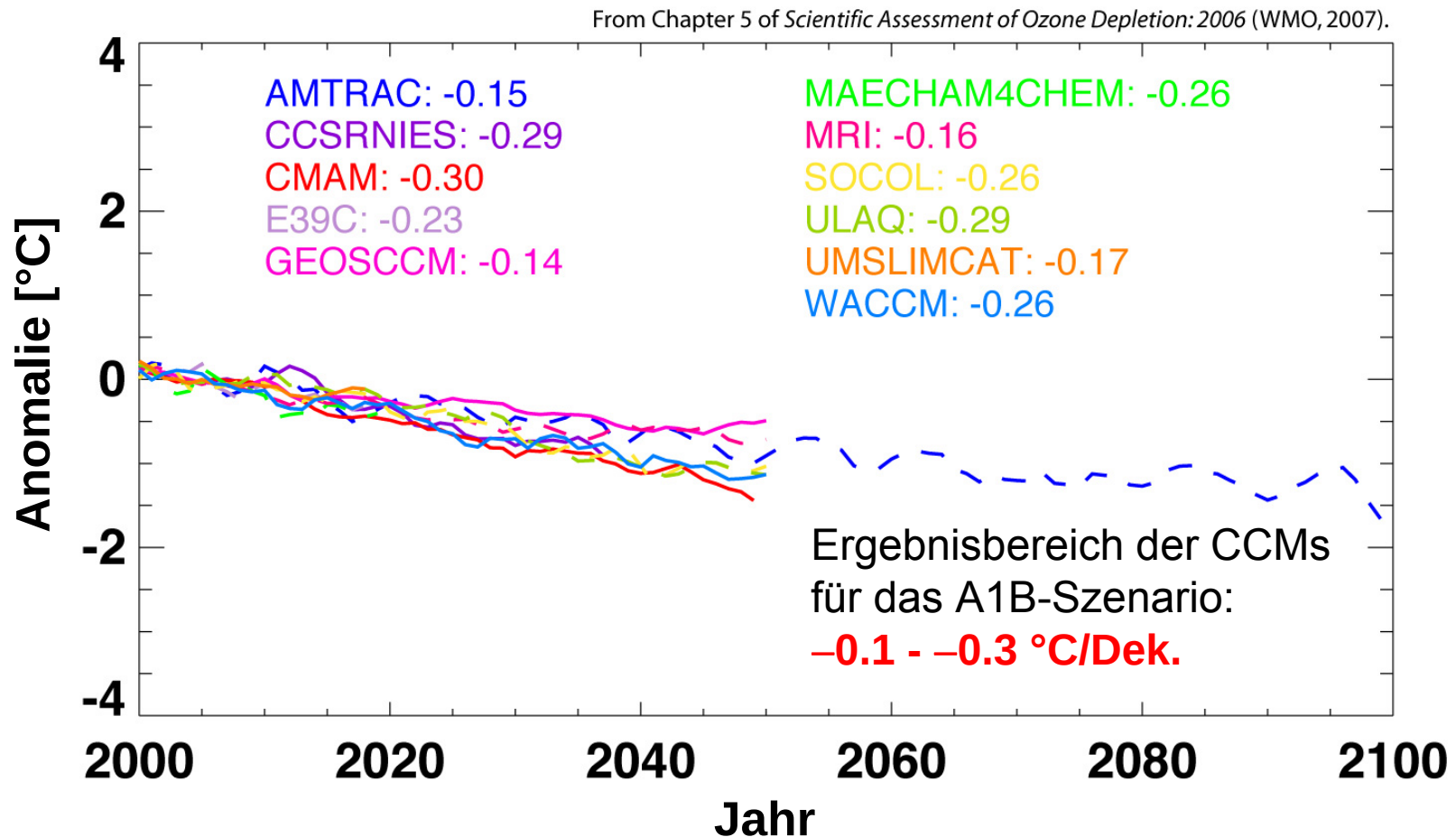
Global gemittelte Temperatur @ 10hPa: A2 Szenario



Global gemittelter Temperatortrend 2000-2100



Entwicklung der globalen mittleren Jahres- temperatur in der unteren Stratosphäre @50hPa



Klima-Chemie Modelle!

Einleitung

- Eine Abschätzung der Sensitivität der Ozonchemie auf Temperaturänderungen in der Atmosphäre ist kompliziert, da gleichzeitige Veränderungen in der Dynamik, dem Transport und der Strahlung auftreten.
- Zusätzlich ändert sich der chemische Zustand (die Zusammensetzung) der Atmosphäre, wenn sich die Konzentrationen der Spurengase ändert und die Ozon zerstörenden Substanzen (engl. ozone depleting substances, ODSs) in den kommenden Jahrzehnten abnehmen.
- Dies wiederum wird die Sensitivität des stratosphärischen chemischen Systems auf Temperaturänderungen beeinflussen.

Obere Stratosphäre

- Die Sensitivität der Ozonchemie auf Temperaturänderungen ist für den Bereich der oberen Stratosphäre relativ gut verstanden.
- Dort ist das chemische System photochemisch kontrolliert und auf Gasphasenreaktionszyklen beschränkt, die gut verstanden sind.
- Die stärkste stratosphärische Abkühlung durch erhöhte Treibhausgaskonzentrationen (siehe Kapitel 6 und 8) beobachtet man in der oberen Stratosphäre und Mesosphäre.

Obere Stratosphäre

- Die dominierenden Ozonabbauzyklen in der oberen Stratosphäre (NO_x , ClO_x und HO_x) verlangsamen sich mit abnehmender Temperatur (siehe z.B. Haigh und Pyle, 1982).

Haigh, J.D., und J.A. Pyle, Ozone perturbation experiments in a two-dimensional circulation model, *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 108, 551-574, 1982.

- CCM Simulationen unter der Bedingung einer CO_2 Verdopplung (z.B. Jonsson et al., 2004) zeigen einen Anstieg des Ozonmischungsverhältnis in der oberen Stratosphäre von 15-20%, verursacht durch eine Abkühlung von 10-12°C (siehe Kapitel 8).

Jonsson, A.I., J. de Grandpré, V.I. Fomichev, J.C. McConnell, und S.R. Beagley, Doubled CO_2 -induced cooling in the middle atmosphere: Photochemical analysis of the ozone radiative feedback, *J. Geophys. Res.*, 109, D24103, doi: 10.1029/2004JD005093, 2004.

Obere Stratosphäre

- In der unteren Mesosphäre ist die Ozonzunahme primär durch die negative Temperaturabhängigkeit der folgenden Reaktion gegeben:



- Die Situation in der oberen Stratosphäre ist bedeutend komplexer, da dort die verschiedenen Ozonabbauzyklen, die höhenabhängig sind, einen größeren Einfluss auf die Ozonkonzentration haben:
 - 50-60 km: HO_x ,
 - 45-50 km: alle Zyklen,
 - unterhalb 45 km: NO_x .

Obere Stratosphäre

- Die langsameren Ozonverlustraten sind vorwiegend nicht durch die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsraten (-konstanten) bestimmt, sondern durch die Reduktion der Menge (Häufigkeit) von atomarem Sauerstoff, d.h., dass sich die O_x Aufteilung (engl. partitioning) verändert.
- Die Ozonverlustraten limitierenden Reaktion aller Verlustzyklen sind proportional zur Anzahldichte vom atomaren Sauerstoff.
- Die Anzahldichte des atomaren Sauerstoffs ihrerseits ist stark durch die folgende Reaktion bestimmt:
$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

(Jonsson et al., 2004).

Polare untere Stratosphäre

- In der polaren unteren Stratosphäre spielen im Frühling die oben beschriebenen homogenen, Ozon abbauenden Gasphasenreaktionen (Verlustzyklen) bei der Bestimmung der Ozonkonzentrationen eine ganz ähnliche Rolle.
- Jede Temperaturabnahme erniedrigt die Ozonverlust-rate (Zeng und Pyle, 2003).

Zeng, G., and J.A. Pyle, Changes in tropospheric ozone between 2000 and 2100 modeled in a chemistry-climate model, *Geophys. Res. Lett.*, 30 (7), 1392, doi: 10.1029/2002GL016708, 2003.

- Dem steht entgegen, dass chlor- und bromhaltige Reservoirsubstanzen durch heterogene Reaktionen auf Wolken- und kalten Aerosolpartikeln aktiviert werden und somit zu deutlich erhöhten ClO_x und BrO_x Konzentrationen führen.

PSCs



1. PSC composition & phase are key to heterogeneous reaction rates
 - II - Crystalline water Ice ~ 188 K
 - Ia - Crystalline particles above frost point ~ 195 K
 - Ib - liquid particles above the frost point ~ 192 K
2. PSCs control de-nitrification and de-hydration, which influences ozone loss

Polare untere Stratosphäre

- Dies führt im weiteren, bei Anwesenheit von Sonnenlicht, zu signifikanten Ozonverlusten durch die katalytischen ClO_x und BrO_x Zyklen.
- Die Aktivierungsrate von Chlor und Brom auf Oberflächen von Wolken- und Aerosolteilchen ist stark Temperatur abhängig; unterhalb von etwa 195 K wächst sie stark an.
- Für die derzeitige polare untere Stratosphäre, mit erhöhten ODS Konzentrationen, Halogenaktivierung und daraus folgenden Ozonverlusten, wird bei niedrigen Temperaturen jeder Effekt eines Ozonanstiegs in Folge einer Reduzierung der Ozonverluste durch die NO_x und HO_x Gasphasenreaktionen (Verlustzyklen), überkompensiert.

Polare untere Stratosphäre

- In der antarktischen unteren Stratosphäre gehen die Temperaturen im Winter und frühen Frühling immer unter den genannten Schwellwert für die heterogene Halogenaktivierung, mit dementsprechenden signifikanten Ozonverlusten in der Folge.
- Die arktische untere Stratosphäre ist sehr variabel und die Temperaturen liegen im Mittel in der Nähe des Schwellwertes.
- Daraus folgt, dass eine signifikante Abnahme der arktischen Stratosphärentemperaturen große Ozonverluste in dieser Region im Frühjahr zur Folge haben könnte.

Arktischer Frühling

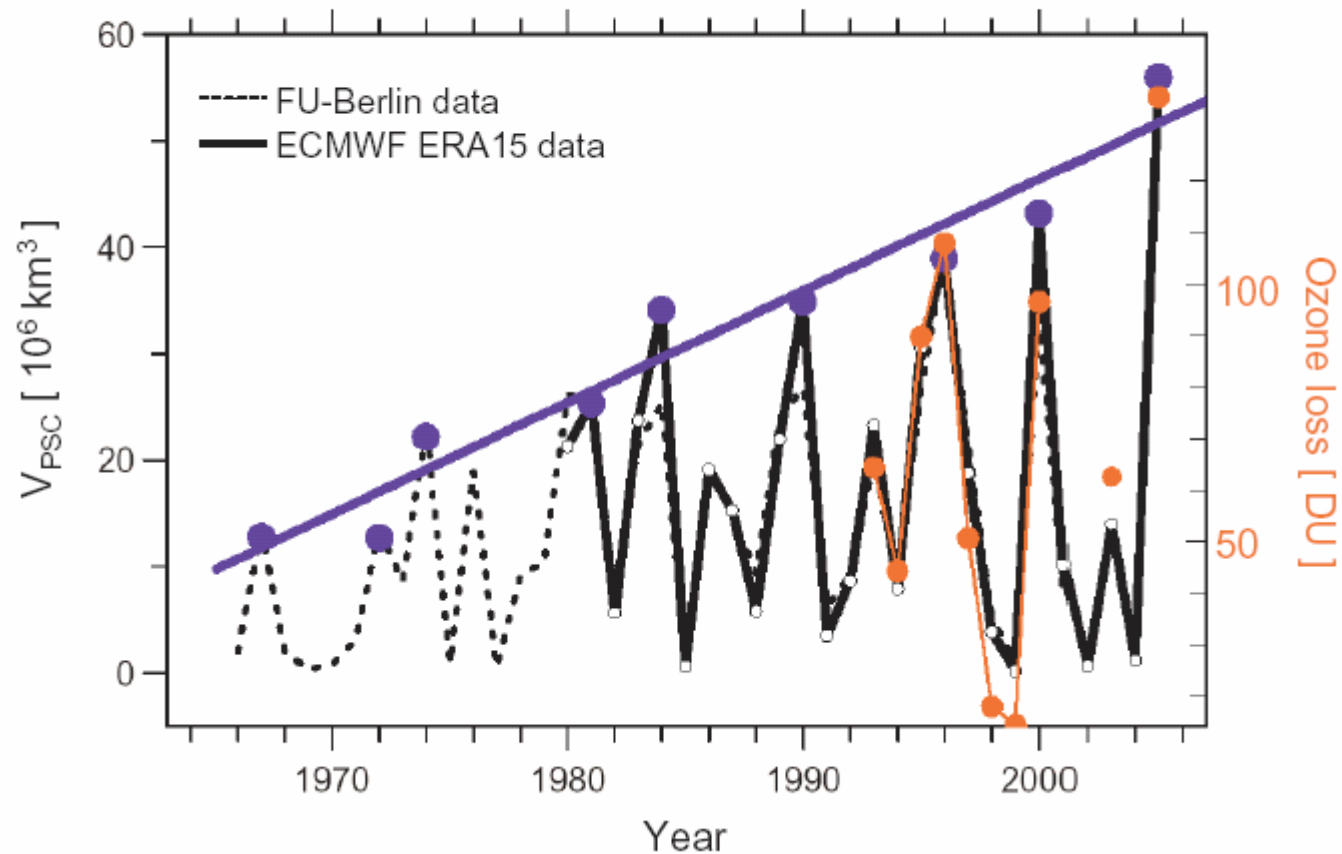
- Eine kompakte lineare Beziehung zwischen chemischen Ozonverlusten in der arktischen Stratosphäre und einem im Polarwirbel gemittelten Gesamtvolumen von PSC (V_{PSC}) wurde von Rex et al. (2004) vorgestellt.

Rex, M., R.J. Salawitch, P. von der Gathen, N.R.P. Harris, M.P. Chipperfield, und B. Naujokat, Arctic ozone loss and climate change, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L04116, doi: 10.1029/2003GL018844, 2004.

- Sie fanden einen zusätzlichen chemischen Ozonverlust von etwa 15 DU pro 1°C Abkühlung in der unteren arktischen Stratosphäre, basierend auf Ozonsondenmessungen.

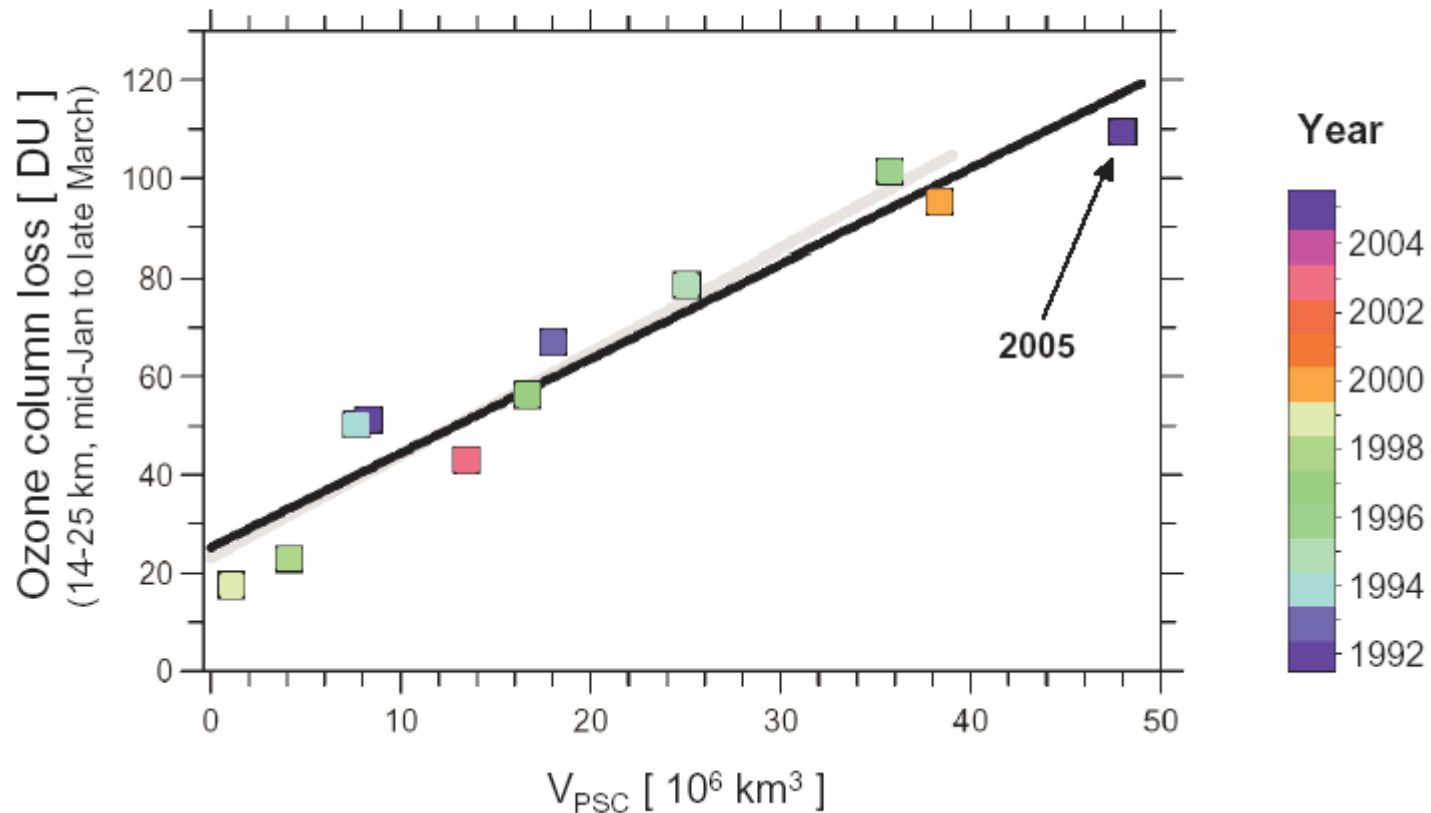
Polare untere Stratosphäre (Arktis)

Long term evolution of V_{PSC}



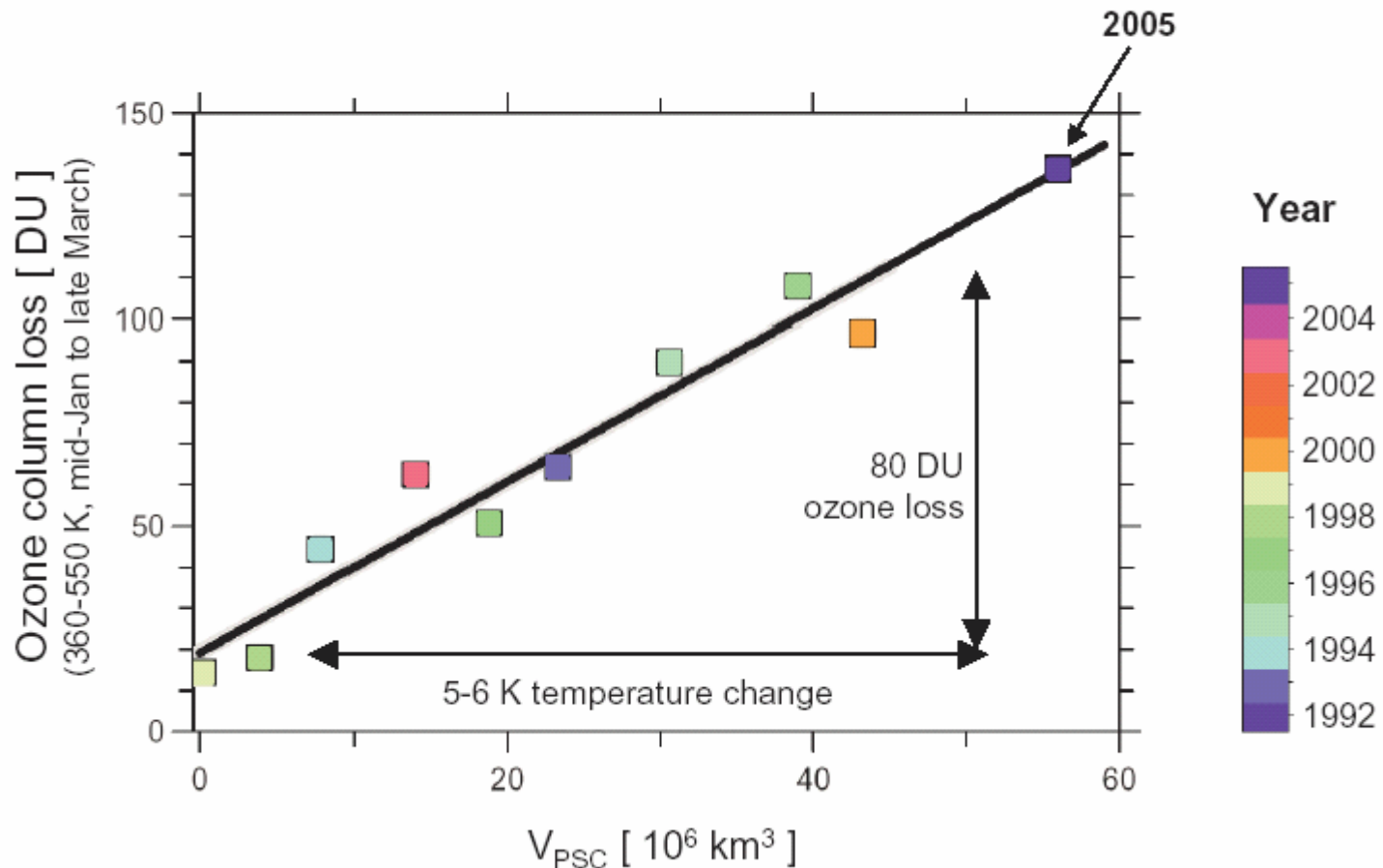
Polare untere Stratosphäre (Arktis)

Ozone loss (14-25 km) vs. V_{PSC} (400-550 K)



Polare untere Stratosphäre (Arktis)

Ozone loss (360-550 K) vs. V_{PSC} (360-550 K)



Arktischer Frühling

- In einer ähnlichen Studie von Tilmes et al. (2004) wird dies bestätigt.

Tilmes, S., R. Müller, J.-U. Grooß, und J.M. Russell III, Ozone loss and chlorine activation in the Arctic winters 1991-2003 derived with the tracer-tracer correlations, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2181-2213, 2004.

- Die Größe V_{PSC} ist im wesentlichen eine Maßzahl für die Temperatur; die gefundene Beziehung zeigt die Empfindlichkeit des arktischen chemischen Ozonverlustes von der Temperatur; aber andere Faktoren (z.B. die "Isolation" des Polerwirbels) sind ebenfalls an die Temperatur gekoppelt und beeinflussen die chemischen Ozonverluste.

Arktischer Frühling

- Die von Rex und Kollegen abgeleitete lineare Beziehung von Ozonverlust zu V_{PSC} gilt durchweg für die letzten Nord-Winter.
- Dies ist in gewisser Weise überraschend vor allem vor dem Hintergrund der in hohem Maße nicht-linearen Natur einiger der relevanten Prozesse.
- Diese lineare Beziehung wurde gefunden durch die Mittelung über die Lebenszeit des arktischen Polarwirbels von Mitte Dezember bis Ende März; dies verknüpft eine Reihe komplexer, nicht-linearer Prozesse (z.B. mikrophysikalische Details der PSC-Bildung, Denitrifizierung und Dehydrierung, chemische Aktivierung auf PSC-Oberflächen).

Arktischer Frühling

- Es muss beachtet werden, dass die lineare Beziehung zwischen Ozonverlusten und V_{PSC} für gegenwärtige Bedingungen mit einem erhöhten ODS Gehalt gültig ist.
- Wenn die Konzentration der ODSs in der Stratosphäre in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts abnimmt ist es wahrscheinlich, dass sich die Beziehung zwischen Ozonverlust und V_{PSC} verändert.
- Ferner können sich die Bedingungen für den Polarwirbel ändern (z.B. die Größe); deshalb ist unklar, ob diese lineare Beziehung auch zur Vorhersage geeignet ist.

Antarktischer Frühling

- Im Gegensatz zu den Bedingungen im arktischen Polarwirbel ist das Ausmaß der Ozonverluste im antarktischen Polarwirbel vor allem durch die Menge der verfügbaren stratosphärischen Halogene bestimmt.
- Ein wichtiger Prädiktor für das Ozonmassendefizit während der Existenz des antarktischen Polarwirbels ist das verzögerte, effektive, äquivalente stratosphärische Chlor (engl. lagged effective equivalent stratospheric chlorine, **EESC**), welches 82% der Varianz im Ozonmassendefizit erklärt (Huck et al., 2005).

Huck, P.E., A.J. McDonald, G.E. Bodeker, und H. Struthers, Interannual variability in Antarctic ozone depletion controlled by planetary waves and polar temperatures, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L13819, doi: 10.1029/2005GL022943, 2005.

Estimating halogen (Cl & Br) levels over Antarctica

- Beobachtungen zeigen, dass es etwa 5.5 Jahre dauert, um Luftmassen aus der Troposphäre in die antarktische Stratosphäre zu verfrachten - troposphärische FCKWs im Januar 2000 bestimmen den Chlorgehalt in der antarktischen Stratosphäre im Juli 2005!
- Man nutzt beobachtete FCWK Konzentrationen und Abschätzungen über das mittlere Alter der Luft, um die anteiligen Freigaberaten als Funktion des Alters zu ermitteln.

$$EEESC(t) = \underbrace{\sum n_i f_i \rho_i}_{\text{Cl-containing halocarbons}} + \alpha \underbrace{\sum n_i f_i \rho_i}_{\text{Br-containing halocarbons}}$$

n = # Cl or Br atoms, f = release rate, ρ = chemical mixing ratio,
 α = scaling factor to account for Br efficiency for ozone loss

Antarktischer Frühling

- Die in 100 hPa beobachteten polaren Temperaturen beeinflussen die Jahr-zu-Jahr Variabilität der Anomalien des Ozonmassendefizits.
- Die Größe des antarktischen Ozonlochs ist in erster Linie abhängig von EESC und erst in zweiter Konsequenz abhängig von den Temperaturen am Rand des Polarwirbels (engl. collar temperature; Newman et al., 2004).

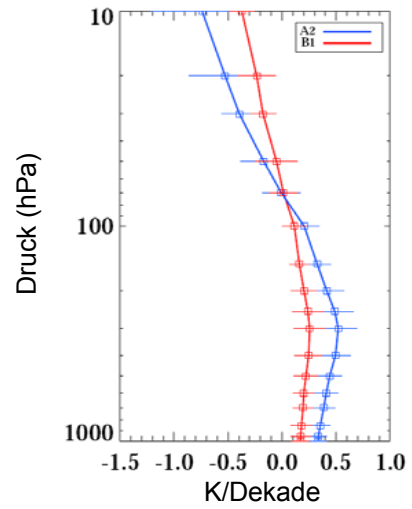
Newman, P.A., S.R. Kawa, und E.R. Nash, On the size of the Antarctic ozone hole, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L21104, doi: 10.1029/2004GL020596, 2004.

Antarktischer Frühling

- Es wurde abgeschätzt, dass eine Abnahme der Temperatur von 1°C im Bereich des Polarwirbels Ende September zu einer Vergrößerung des Ozonlochs von etwa einer Million km^2 führt.
- Alle diese Erkenntnisse und Abschätzungen zur Bedeutung von EESC basieren auf Regressionsanalysen der Jahre 1979-2003 (siehe Huck et al., 2005 und Newman et al., 2004).
- Die verwendeten Modelle sind sicherlich für zukünftige Abschätzungen stratosphärischer Ozonverluste nur dann gültig, wenn die stratosphärischen Bedingungen ähnlich sind wie in der Zeit zwischen 1979-2003.

Antarktischer Frühling

- Diese Abschätzungen der antarktischen Ozonentwicklung (der Ozonverluste) verlieren zunehmend an Bedeutung, wenn sich das Ozonloch Mitte dieses Jahrhunderts zu schließen beginnt.



Ende Kapitel 13