Bestimmung des Ozonabbaus in der arktischen und subarktischen Stratosphäre

Chemical ozone loss in the Arctic and sub-Arctic stratosphere

Astrid Schulz

Ber. Polarforsch. Meeresforsch. 387 (2001) ISSN 0176 - 5027

Astrid Schulz

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung Forschungsstelle Potsdam Telegrafenberg A43 D- 14473 Potsdam aschulz@awi-potsdam.de

Die vorliegende Arbeit wurde im November 2000 am Fachbereich Geowissenschaften der Freien Universität Berlin als Dissertation vorgelegt. Eine Farbversion dieser Arbeit steht unter http://www.diss.fu-berlin.de/2001/33 zur Verfügung.

# Überblick

Mit Hilfe der Matchmethode, bei der Ozonsondenstarts in einem Netz von Sondierungsstationen auf der Nordhemisphäre zeitlich so koordiniert werden, daß eine möglichst große Anzahl von Luftpaketen zweifach beprobt wird, wurde der chemische Ozonabbau innerhalb des stratosphärischen Polarwirbels für drei aufeinanderfolgende Winter quantifiziert. Der nachgewiesene chemische Ozonverlust unterscheidet sich von Jahr zu Jahr erheblich. Im kältesten der drei Winter, dem Winter 1996/97, wurde im Februar und März Ozonabbau detektiert, wobei maximale Abbauraten von etwa 40 ppbv/Tag im Vortexmittel erreicht wurden. Der Gesamtumfang des chemischen Ozonverlustes war jedoch geringer als in den beiden vorhergehenden Jahren, da nur der zentrale Teil des Polarwirbels von starkem Ozonabbau betroffen war. Daß trotzdem am Ende des Winters extrem niedrige Ozonsäulendichten gemessen wurden, deutet auf einen starken dynamisch bedingten Einfluß hin. Im Winter 1997/98 waren die Temperaturen deutlich höher als in den vorhergehenden Jahren, und es wurden nur geringe Ozonverluste detektiert, die mit dem Auftreten von orographisch angeregten Schwerewellen am Rand des Polarwirbels in Zusammenhang gebracht werden konnten. Im bisher wärmsten mit der Matchmethode untersuchten Winter 1998/99 wurde kein chemischer Ozonabbau detektiert. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß bei der momentanen Chlorbelastung der Stratosphäre in der Arktis das Ausmaß des katalytischen Ozonabbaus durch die Temperaturverteilung bestimmt wird.

Zum erstenmal wurde innerhalb dieser Arbeit der direkte Zusammenhang zwischen den chemischen Ozonverlustraten und der Temperaturgeschichte der Luftpakete untersucht. Dabei konnte aus den Daten der Jahre 1995-2000 gezeigt werden, daß in einer isentropen Höhe von 475 K im Februar genau in denjenigen Luftpaketen statistisch signifikanter Ozonverlust auftritt, die zwischen den beiden Sondierungen oder bis zu zehn Tage vor der ersten Sondierung synoptische Temperaturen unterhalb von 193-195 K erfahren haben. Dieses Ergebnis untermauert das derzeitige Verständnis des saisonalen Ozonabbaus in den Polargebieten, wonach ein verstärkter Ozonverlust erst ausgelöst wird, wenn eine Schwellentemperatur unterschritten wird, die zu einem sprunghaften Anstieg der Konzentration des aktiven Chlors führt. Die innerhalb dieser Arbeit aus den Ozondaten bestimmte Schwellentemperatur für die betrachtete Höhe stimmt mit der in anderen Arbeiten experimentell bestimmten Schwellentemperatur für den Anstieg des aktiven Chlors überein.

i

# Abstract

With the Match technique, which is based on the coordinated release of ozonesondes from a network of sounding stations in the Northern Hemisphere in order to obtain a large number of double probed air parcels, the chemical ozone loss inside the stratospheric polar vortex was quantified during the winters 1996/97, 1997/98, and 1998/99.

Large interannual differences regarding the amount of chemical ozone loss were detected. In winter 1996/97, the coldest winter examined here, ozone loss was detected in February and March, with maximum vortex averaged loss rates around 40 ppbv/day. Overall, the ozone loss was lower than in the two preceding years, because only the inner part of the polar vortex was affected by major ozone loss. Despite this, the total ozone column densities that where observed in spring 1997 were lower compared to both years before, which indicates a large dynamical contribution. In winter 1997/98, temperatures were higher than in preceding years, and only slight ozone loss was detected, which was probably connected to lee wave formation at the edge of the polar vortex. In winter 1998/99, the warmest winter examined with Match so far, no chemical ozone loss was detected. These results demonstrate clearly that, given the present chlorine loading, the amount of ozone destruction in the Arctic stratosphere is determined by the temperature distribution.

In this work, the dependence of the ozone loss rates on the temperature histories of the air parcels was analysed for the first time. Using all Match data that were obtained inside the polar vortex in an isentropic level of 475 K during the years 1995-2000, it was shown that chemical ozone loss in February occurred solely within those air parcels that experienced temperatures below 193-195 K either between the two soundings or up to ten days before the first sounding. According to the present understanding of the seasonal ozone loss in polar regions, stratospheric chlorine is activated below certain threshold temperatures, which then initiates ozone destruction. The results obtained in this work give experimental evidence for the existence of such a threshold temperature being of significance for the ozone destruction. For the altitude under consideration, the threshold temperature determined in this work agrees with the threshold temperature for chlorine activation that was observed by others.

ii

# Inhaltsverzeichnis

Űł	perblick			
Ał	ostract		i	
In	haltsverz	eichnis	1	
Ei	nleitung		3	
Gı	rundlege	Indlegende Größen und Zusammenhänge		
2.1	1 Der ve	ertikale Aufbau der Atmosphäre und die Dynamik	5	
	2.1.1	Thermische Struktur	5	
	2.1.2	Potentielle Temperatur	7	
	2.1.3	Potentielle Wirbelstärke	7	
	2.1.4	Der polare Vortex und die Meridionalzirkulation	10	
	2,1.5	Leewellen	12	
2.2	2 Chem	Chemie in der Stratosphäre		
	2.2.1	Chemische Kontinuitätsgleichung	14	
	2.2.2	Ozon - die Chapman Chemie	14	
	2.2.3	Katalytische Ozonabbauzyklen	15	
	2.2.4	Halogene in der Stratosphäre	17	
	2.2.5	Stratosphärische Sulfataerosole	19	
	2.2.6	Polare Stratosphärenwolken	20	
	2.2.7	Heterogene Chemie und Chloraktivierung		
	2.2.8	Deaktivierung des Chlors	23	
	2.2.9	Katalytischer Ozonabbau in mittleren Breiten	24	
2.3	Ozonn	Ozonmessungen		
	2.3.1	Meßgrößen für Ozon		
	2.3.2	Funktionsweise von Ozonsonden	27	
	2.3.3	Das Starten einer Ozonsonde		
Die	Match Methode			
3.1	Dynan	Dynamisch bedingte Ozonvariabilität in der Arktis		
3.2	Metho	Methoden zur Bestimmung des chemischen Ozonabbaus		
	3.2.1	Zeitliche Entwicklung der Wirbelmittel auf isentropen Flächen		
	3.2.2	Korrelation mit inerten Spurengasen		
	3.2.3	Vergleich von Modellergebnissen mit Einzelmessungen		
3.3	Die Ma	Die Match Kampagnen		
	3.3.1	Entstehung		
	3.3.2	Verwendete Daten für die Kampagnensteuerung	35	
	3.3.3	Kampagnenablauf		
	3.3.4	Beispiel für ein Matchereignis		
3.4	Match Auswertung			
	3.4.1	Auswahl der Matche		
	3.4.2	Statistische Auswertung		
	3.4.3	Temperaturgeschichte der Luftpakete		

4	Ozonverluste im Polarwirbel				
	4.1	Winter	1996/97		
		4.1.1	Meteorologische Situation		
		4.1.2	Die Meßkampagne		
		4.1.3	Über den Wirbel gemittelte Ozonverluste		
		4.1.4	Verteilung des Ozonverlustes im Polarwirbel		
		4.1.5	Vergleich mit anderen Ergebnissen		
	4.2	Winter			
		4.2.1	Meteorologische Situation		
		4.2.2	Die Kampagne		
		4.2.3	Ergebnisse	60	
		4.2.4	Vergleich mit anderen Ergebnissen	64	
	4.3	Winter	1998/99		
		4.3.1	Meteorologische Situation		
		4.3.2	Die Meßkampagne	68	
		4.3.3	Ergebnisse	69	
		4.3.4	Vergleich mit anderen Ergebnissen	71	
	4.4	Vergle	eich der verschiedenen Jahre	71	
5	Tem	peratur	abhängigkeit der Ozonverlustraten	75	
	5.1	Temperaturabhängigkeit in einzelnen Jahren			
	5.2	Gener			
		5.2.1	Ozonabbau nur im Sonnenlicht?		
	5.3	Möglic	her Einfluß von Leewellen im Winter 1997/98		
6	Mate	Match in mittleren Breiten			
	6.1	Ozona	bbau in mittleren Breiten		
	6.2	Experi	menteller Ansatz in mittleren Breiten		
	6.3	Eraebr	nisse und ihre Einschränkungen		
		6.3.1	Winter 1996/97		
		6.3.2	Winter 1998/99		
		6.3.3	Einfluß der Trajektorienlänge		
	6.4	Diskus	sion		
7	Zusa	ammenf	assung	101	
	Liste der Ozonsondenstationen				
	Häufig verwendete Symbole und Abkürzungen				
	Literaturverzeichnis				
	Dan	ksagun	g	117	

2

# 1 Einleitung

Mit dem Anstieg der Sauerstoffkonzentration in der Erdatmosphäre, der vor etwa 2 Milliarden Jahren begann und vor ca. 350 Millionen Jahren abgeschlossen war, bildete sich auch die Ozonschicht [e.g. Brasseur et al., 1999]. Das Ozon absorbiert einen Großteil der solaren UV-B Strahlung ( $\lambda$ =280-315 nm), die deshalb nur abgeschwächt zum Erdboden gelangen kann. Erst unter dem Schutz der Ozonschicht breiteten sich höher entwickelte Organismen an Land aus; die Biosphäre reagiert deshalb empfindlich auf erhöhte UV-B Einstrahlungen. Die energiereichen Photonen der UV-B Strahlung können große organische Moleküle wie die DNA oder Proteine zerstören und damit zu Zellveränderungen bei Menschen, Tieren und Pflanzen führen. Die Entdeckung des Ozonlochs über der Antarktis durch Chubachi [1984] und Farman et al. [1985] rief deshalb ein starkes öffentliches Interesse und große Besorgnis hervor, und es ergab sich die Frage, ob ein ähnliches Phänomen auch über der Arktis stattfinden kann. Dies könnte zu einer erhöhten UV-B Einstrahlung in der sehr viel dichter besiedelten Nordhemisphäre führen.

Den Befürchtungen über die mögliche Ausbildung eines Ozonlochs auch über der Arktis folgten zahlreiche Meßkampagnen und Modellstudien, die den Nachweis erbrachten, daß chemischer Ozonabbau auch in der Arktis stattfindet [Hofmann et al., 1989; Manney et al., 1994; von der Gathen et al.,1995; Rex et al., 1997b]. Während jedoch im antarktischen Winter durch chlor- und bromkatalysierten Ozonabbau regelmäßig die Ozonkonzentration in ganzen Höhenschichten unter die Nachweisgrenze sinkt, fällt der arktische Ozonabbau bislang eher moderat aus. Dieser Unterschied wurde auf die verschiedenen meteorologischen und dynamischen Gegebenheiten zurückgeführt, und zwar in erster Linie auf die stratosphärischen Wintertemperaturen, die in der Arktis deutlich höher liegen als in der Antarktis.

Die Chlorbelastung der Stratosphäre und damit das Potential zur Ozonzerstörung wird trotz der internationalen Abkommen, die den Ausstieg aus der Produktion ozonschädigender Stoffe regeln, während der nächsten Dekaden aller Voraussicht nach noch auf einem hohen Niveau bleiben [WMO, 1995; 1999]. Während dieser Zeit werden vermutlich die stratosphärischen Temperaturen der limitierende Faktor für das Ausmaß der Ozonzerstörung in der Arktis bleiben. Auf diesem Hintergrund wird zunehmend der Zusammenhang zwischen der globalen Klimaänderung und dem stratosphärischen Ozonverlust diskutiert. So deuten Modellstudien darauf hin, daß die zunehmende Konzentration der sogenannten Treibhausgase die arktische Stratosphäre abkühlen und dadurch die Erholung der Ozonschicht verzögern könnte [Shindell et al., 1998; Danilin et al., 1998]. Auch der Ozonverlust selbst kann zu einer Abkühlung führen, und sich dadurch selbst verstärken [MacKenzie und Harwood, 2000]. Beobachtungen zeigen, daß in den vergangenen 30 Jahren die geographische Ausdehnung besonders niedriger Temperaturen in der arktischen Stratosphäre bereits merklich angestiegen ist [Pawson und Naujokat, 1997]. Die genaue Beziehung zwischen der Temperatur und dem chemischen Ozonverlust ist ein zentrales Thema dieser Arbeit.

#### 1 Einleitung

Die Arbeit baut auf dem von von der Gathen et al. [1995] und Rex et al. [1999] eingeführten Verfahren *Match* zur Quantifizierung von chemischem Ozonabbau in der Arktis auf. Dabei werden Ozonsondenstarts in einem Netz von Sondierungsstationen der Nordhemisphäre zeitlich so koordiniert, daß eine möglichst große Anzahl mehrfach beprobter Luftpakete entsteht. Aus den Mehrfachmessungen läßt sich anschließend in einem Lagrangeschen Verfahren der chemische Ozonabbau bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in den Wintern 1997/98 und 1998/99 jeweils eine solche Koordinierung vorgenommen, sowie zusätzlich die Daten der vorhergehenden Kampagne des Winters 1996/97 ausgewertet. Während der Winter 1996/97 relativ kalt war, und durch eine besonders stabile Zirkulation in der Nordhemisphäre auffiel, waren die beiden Winter 1997/98 und 1998/99 für die 90er Jahre ungewöhnlich warm. Dieser Umstand bot die Gelegenheit, im Rahmen dieser Arbeit den chemischen Ozonverlust in der Arktis unter sehr unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen zu untersuchen und zu vergleichen. Dabei wurde erstmals auch die Temperaturgeschichte individueller Luftpakete mit in die Auswertung und Interpretation der Meßergebnisse einbezogen.

Die mittlerweile acht Jahre umfassende Zeitreihe der mit der Matchmethode erzielten Daten wurde weiterhin genutzt, um erstmals die direkte Temperaturabhängigkeit des chemischen Ozonverlustes in der Arktis anhand von Beobachtungsdaten zu analysieren. Dafür wurde für eine Höhenschicht die Temperaturgeschichte aller mehrfach beprobten Luftpakete der vergangenen sechs Jahre untersucht, und der chemische Ozonverlust in Abhängigkeit von der minimalen durchlaufenen Temperatur bestimmt.

Neben den saisonalen starken Ozonverlusten in den Polargebieten ist eine globale Abnahme der Ozonschichtdicke zu beobachten, die im Zeitraum von 1979 bis 1991 je nach Jahreszeit und Hemisphäre etwa zwischen 2% und 4% pro Dekade lag. Mittlerweile hat sich dieser Trend allerdings stark abgeschwächt [WMO, 1999]. Unbestritten ist, daß dieser Ozonrückgang durch große Vulkanausbrüche moduliert wurde. Ob diese Kopplung aber mehr chemischer oder dynamischer Art ist, konnte bisher noch nicht zufriedenstellend geklärt werden. Ein direkter experimenteller Nachweis für *in-situ* Ozonverlust außerhalb des arktischen bzw. ant-arktischen Polarwirbels steht bisher noch aus. Auf diesem Hintergrund wurde die Möglichkeit untersucht, die Matchmethode auch in mittleren Breiten anzuwenden.

Im folgenden Kapitel 2 werden die grundlegenden Größen, die in der Arbeit verwendet werden, definiert und erläutert, sowie die chemischen und dynamischen Mechanismen, die im Zusammenhang mit dem chemischen Ozonabbau in der Stratosphäre stehen, erklärt. Kapitel 3 beschreibt die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Quantifizierung des chemischen Ozonabbaus. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse für den quantitativen chemischen Ozonabbau innerhalb des Polarwirbels für die Winter 1996/97, 1997/98 und 1998/99 vorgestellt, und im Vergleich mit anderen Wintern betrachtet. Kapitel 5 beschäftigt sich mit dem Zusammenhang zwischen den Ozonverlustraten und der Temperaturgeschichte der Luftpakete. In Kapitel 6 wird der Versuch beschrieben, die Matchmethode auch außerhalb des Polarwirbels anzuwenden.

4

# 2 Grundlegende Größen und Zusammenhänge

### 2.1 Der vertikale Aufbau der Atmosphäre und die Dynamik

Im hydrostatischen Gleichgewicht, d.h. für die statische Atmosphäre, heben sich die nach unten gerichtete Gravitationskraft und die nach oben gerichtete Druckgradientenkraft auf.

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}z} = -\rho g \tag{2-1}$$

Dabei beschreibt p den Atmosphärendruck, z die geometrische Höhe,  $\rho$  die Massendichte der Luft und g die Erdbeschleunigung. Zusammen mit der idealen Gasgleichung

$$\rho = \frac{p}{RT}$$
(2-2)

mit der Gaskonstante R = 287 m<sup>2</sup>s<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup> für trockene Luft und der Annahme einer konstanten Temperatur T ergibt sich eine exponentielle Druckabnahme nach oben, so daß sich der atmosphärische Druck in der Höhe z wie folgt aus dem Druck in der Referenzhöhe z<sub>0</sub> berechnet:

$$p(z) = p(z_0)e^{-\frac{(z-z_0)}{H_0}}$$
 (2-3)

Die atmosphärische Skalenhöhe  $H_0$ =RT/g, innerhalb derer der Druck auf 1/e seines ursprünglichen Wertes abgenommen hat, liegt dabei für typische atmosphärische Temperaturen zwischen 7 und 8 km. Aus Gleichung (2-3) wird deutlich, daß der atmosphärische Druck monoton mit der Höhe z abnimmt, also eine geeignete Höhenskala darstellt. In dieser Arbeit wird jedoch vorwiegend die potentielle Temperatur (siehe Abschnitt 2.1.2) als Höhenskala verwendet.

#### 2.1.1 Thermische Struktur

Die Atmosphäre wird aufgrund ihrer vertikalen Temperaturstruktur, die in Abbildung 2.1 dargestellt ist, in verschiedene Schichten eingeteilt. In der Troposphäre, die sich vom Erdboden bis in ca. 18 km Höhe in den Tropen und 6-8 km Höhe in den Polargebieten erstreckt, nimmt die Temperatur mit der Höhe ab, und zwar im globalen Mittel um etwa 6,5 K pro km. Die Troposphäre enthält etwa 90% der atmosphärischen Masse. Ihre primäre Wärmequelle ist der Erdboden. Sie wird nach oben hin durch die Tropopause begrenzt.

Oberhalb der Tropopause befindet sich die Stratosphäre, in der die Temperatur allgemein nach oben hin zunimmt. Anders als in der Troposphäre gibt es in der Stratosphäre keine konvektiven Prozesse, deshalb wird die vertikale thermische Struktur hier in erster Näherung



Abbildung 2.1: Thermischer Aufbau der Atmosphäre. Abbildung nach [Brasseur und Solomon, 1986].

durch den Strahlungshaushalt und die Ozonverteilung bestimmt. Etwa 90% des atmosphärischen Ozons befinden sich in der Stratosphäre. Oberhalb der Tropopause nimmt das Ozonmischungsverhältnis rapide zu. Die von den Ozonmolekülen absorbierte solare UV-Strahlung führt zu einer Erwärmung in der Stratosphäre. In der unteren Stratosphäre geschieht dies hauptsächlich in den Wellenlängenbereichen 240-280 nm und 310-400 nm, den sogenannten Hartley und Huggins Banden. Die Energieabgabe in der Stratosphäre erfolgt dagegen hauptsächlich durch die Infrarotabstrahlung der  $CO_2$ -Moleküle bei 15  $\mu$ m. Die absolute Temperaturverteilung in der Stratosphäre hängt jedoch nicht nur von den radiativen Prozessen ab, sondern wird auch durch adiabatische Kompression und Dekompression und die Wechselwirkung mit planetaren Wellen beeinflußt. Die Stratosphäre zeichnet sich weiterhin durch einen im Vergleich zur Troposphäre extrem niedrigen Wassergehalt aus. Sie erstreckt sich bis in eine Höhe von ca. 50 km, wo sich die Stratopause befindet.

Oberhalb der Stratopause, in der Mesosphäre, kehrt sich der Temperaturgradient wieder um, so daß die Temperatur mit der Höhe abnimmt. Die Temperatur erreicht ihr Minimum in der Mesopause, die den oberen Abschluß der Mesosphäre bildet. Hier beginnt die Thermosphäre, in der die Temperatur mit zunehmender Höhe wieder ansteigt. In diesem Höhenbereich ist die solare UV-C Strahlung so stark, daß die stabilen Grundbausteine der Luft, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, photodissoziieren. Dadurch ändert sich in dieser Schicht das mittlere Molekulargewicht der Luft mit der Höhe. Der Höhenbereich vom Erdboden bis ca. 100 km Höhe, in dem das

mittlere Molekulargewicht quasi konstant ist, wird auch als Homosphäre bezeichnet, der Bereich oberhalb der Homosphäre als Heterosphäre. Oberhalb von ca. 70 km spielen weiterhin ionisierende Prozesse eine Rolle, so daß dieser Bereich auch als lonosphäre bezeichnet wird.

#### 2.1.2 Potentielle Temperatur

Die potentielle Temperatur  $\Theta$  ist als diejenige Temperatur definiert, die ein Luftpaket mit dem Druck p und der Temperatur T hätte, wenn es trockenadiabatisch auf einen Referenzdruck von p<sub>0</sub> = 1000 hPa gebracht würde:

$$\Theta = T\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\kappa} \quad . \tag{2-4}$$

Dabei ist  $\kappa = R/c_p$  der Adiabatenexponent, der für trockene Luft (wie sie in der Stratosphäre gegeben ist) den Zahlenwert  $\kappa = 0,286$  hat [Brasseur und Solomon, 1986]. Während sich durch adiabatische Verschiebungen die Temperatur T und der Druck p ändern, bleibt die potentielle Temperatur erhalten. Flächen gleicher potentieller Temperatur werden auch als Isentropen bezeichnet.

Der Gradient von  $\Theta$  ist ein Maß für die Stabilität der atmosphärischen Schichtung. Ein Luftpaket, das beispielsweise nach oben aus seiner Ruhelage ausgelenkt wird, paßt sich sofort dem Umgebungsdruck an, expandiert dabei aber adiabatisch, d.h. seine potentielle Temperatur bleibt erhalten. Nimmt hier  $\Theta$  nach oben zu, ist das Luftpaket nun kälter als die umgebende Luft, besitzt damit eine größere Dichte und erfährt deshalb eine rücktreibende Kraft. Nimmt hingegen  $\Theta$  nach oben ab, ist die Dichte des Luftpakets nun kleiner als die der Umgebung und es erfährt einen Auftrieb - in diesem Fall ist die Schichtung also instabil.

In der Stratosphäre, wo die Temperatur im allgemeinen nach oben hin zunimmt, nimmt auch die potentielle Temperatur nach oben hin monoton zu, so daß die Luftmassen hier sehr stabil geschichtet sind<sup>1</sup>. Aufgrund dieser monotonen Zunahme nach oben eignet sich die potentielle Temperatur als Höhenskala. Da sich Luftpakete bei Abwesenheit diabatischer Prozesse auf Isentropen bewegen, wird innerhalb dieser Arbeit weitgehend die potentielle Temperatur als Höhenkoordinate verwendet. In Tabelle 2.1 auf der folgenden Seite 8 ist der Zusammenhang zwischen der potentiellen Temperatur und der geometrischen Höhe für die hier hauptsächlich behandelten Winter aufgelistet.

#### 2.1.3 Potentielle Wirbelstärke

Die potentielle Wirbelstärke (potential vorticity, PV) nach Ertel [1942] ist definiert als

$$PV = -g(\zeta_{\Theta} + 2\Omega\sin\Phi)\frac{\partial\Theta}{\partial\rho}, \qquad (2-5)$$

<sup>1.</sup> Dies gilt nicht für lokal begrenzte Gebiete brechender Schwerewellen.

·					
Θ[K]	h [km]	h [km]	h [km]		
	Januar	Februar	März		
	1996/97				
400	15,3 ± 0,5	15,6 ± 0,5	15,4 ± 0,6		
425	17,0 ± 0,4	17,1 ± 0,4	16,9 ± 0,5		
450	18,4 ± 0,3	18,5 ± 0,5	18,2 ± 0,5		
475	19,8 ± 0,3	19,7 ± 0,5	19,4 ± 0,4		
500	21,0 ± 0,4	20,9 ± 0,4	20,5 ± 0,5		
525	22,1 ± 0,4	21,9 ± 0,4	21,5 ± 0,5		
550	23,2 ± 0,5	22,8 ± 0,3	22,4 ± 0,5		
	1997/98				
400	15,3 ± 0,6	15,2 ± 0,6	15,3 ± 0,3		
425	17,0 ± 0,5	16,8 ± 0,6	16,7 ± 0,3		
450	18,4 ± 0,5	18,2 ± 0,5	18,1 ± 0,3		
475	19,9 ± 0,5	19,4 ± 0,6	19,3 ± 0,3		
500	21,0 ± 0,5	20,6 ± 0,6	20,3 ± 0,3		
525	22,1 ± 0,4	21,7 ± 0,5	21,4 ± 0,5		
550	23,1 ± 0,4	22,6 ± 0,5	22,4 ± 0,4		
	1998/99				
400	14,8 ± 0,4	15,0 ± 0,6	14,8 ± 0,5		
425	16,3 ± 0,4	16,5 ± 0,6	16,2 ± 0,4		
450	17,7 ± 0,4	17,9 ± 0,6	17,4 ± 0,4		
475	19,1 ± 0,4	19,2 ± 0,6	18,5 ± 0,4		
500	20,3 ± 0,4	20,5 ± 0,5	19,6 ± 0,4		
525	21,4 ± 0,4	21,6 ± 0,5	20,6 ± 0,3		
550	22,5 ± 0,4	22,6 ± 0,5	21,5 ± 0,3		

**Tabelle 2.1:** Mittlere geometrische Höhen der isentropen Niveaus innerhalb des Polarwirbels für den Winter 1996/97. Die Werte stellen jeweils den Mittelwerte der Daten aller im entsprechenden Zeitraum innerhalb des Polarwirbels geflogenen Ozonsonden dar. Als Maß für die Variabilität ist jeweils die Standardabweichung mit angegeben.

wobei g die Erdbeschleunigung,  $2\Omega \sin \Phi$  den Coriolisparameter<sup>1</sup> und  $\Theta$  die potentielle Temperatur darstellt. Die isentrope relative Wirbelstärke  $\zeta_{\Theta}$  gibt dabei den Anteil der Rotation des Windfeldes senkrecht zur lokalen isentropen Fläche an.

Die potentielle Wirbelstärke ist wie die potentielle Temperatur eine Erhaltungsgröße, solange keine diabatischen Prozesse wie z.B. die Dissipation von Schwerewellen stattfinden, und ist deshalb ein dynamischer Tracer für horizontale Bewegungen. Sie nimmt nach oben hin zu. In der polaren Stratosphäre kann die PV eines Luftpakets, das sich auf einer isentropen Fläche bewegt, über einen Zeitraum von wenigen Wochen in erster Näherung als konstant angenommen werden.

In dieser Arbeit wird weitgehend die normierte potentielle Wirbelstärke (nPV) verwendet [Rex et al., 1998]. Sie beruht auf der von Dunkerton und Delisi [1986] eingeführten skalierten potentiellen Wirbelstärke, die mit einem konstanten Faktor  $k = 2, 65 \cdot 10^5$  multipliziert wurde. Dieser Faktor ist so gewählt, daß der Zahlenwert der normierten potentiellen Wirbelstärke auf der 475 K Isentrope dem Zahlenwert für die Ertelsche potentielle Wirbelstärke entspricht. Die Einheit für die normierte potentielle Wirbelstärke ist s<sup>-1</sup>, und sie errechnet sich aus der nach Ertel definierten PV wie folgt:

$$nPV = \frac{(PV)}{\left(g \cdot \frac{\partial \Theta_0(p)}{\partial p}\right)} \cdot k$$
(2-6)

Dabei ist  $\Theta_0(p)$  ein mittleres Profil der potentiellen Temperatur, das aus ca. 500 Radiosondenprofilen der Monate Dezember, Januar und Februar von Ny-Ålesund berechnet wurde. Zwischen 350 K und 700 K wird  $\Theta_0(p)$  durch die Umkehrfunktion der folgenden Funktion beschrieben:

$$p = p_0 \cdot \exp(a_0 + a_1 \cdot \Theta_0 + a_2 \cdot (\Theta_0)^2 + a_3 \cdot (\Theta_0)^3)$$
 (2-7)

mit

$$a_{0} = 12,480$$

$$a_{1} = -3,212 \cdot 10^{-2} \text{K}^{-1}$$

$$a_{2} = 3,708 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-2}$$

$$a_{3} = -1,627 \cdot 10^{-8} \text{K}^{-3}$$

$$p_{0} = 1,0 \text{ hPa}$$

Die normierte potentielle Wirbelstärke erlaubt es, den Rand des Polarwirbels mit einem höhenunabhängigen Zahlenwert zu definieren.

<sup>1.</sup>  $\Omega$  ist die Winkelgeschwindigkeit der Erdrotation und  $\phi$  die geographische Breite.

#### 2.1.4 Der polare Vortex und die Meridionalzirkulation

Im Winter sinkt die stratosphärische Temperatur durch die fehlende Sonneneinstrahlung an den Polen stark ab, so daß ein großer Temperaturgradient zwischen dem Winterpol und dem Äquator entsteht. Dieser Temperaturgradient geht mit einem starken thermischen Westwind einher. Zum Pol hin nimmt die potentielle Wirbelstärke zu, und es entsteht eine Luftmasse mit hohen PV-Werten, die als Polarwirbel oder polarer Vortex bezeichnet wird. Der Polarwirbel wird durch eine Zone mit hohem PV-Gradienten begrenzt, in der die Windgeschwindigkeiten ein Maximum erreichen. Da die PV in erster Näherung eine Erhaltungsgröße darstellt, verhindert der hohe PV-Gradient am Wirbelrand einen Transport von Luftpaketen aus dem Wirbel heraus bzw. in den Wirbel hinein. Der Polarwirbel wird deshalb häufig als isolierte Luftmasse behandelt, in der kaum Austausch über die Wirbelkante erfolgt. Daß dieses auch weitgehend der Fall ist, zeigen Spurengasmessungen, bei denen große Gradienten an der Wirbelkante auftreten [z.B. Pierce et al., 1994]. Andererseits können sich am Rand des Polarwirbels sogenannte Filamente bilden, die sich vom Vortexrand ablösen und so Luft aus dem Polarwirbel in mittlere Breiten transportieren. Die Größe dieses Effekts ist allerdings umstritten [z.B. Norton und Chipperfield, 1995; Mo et al., 1998]. Außerhalb des Polarwirbels schließt sich eine Zone mit einem sehr flachen PV-Gradienten an, in der durch brechende planetare Wellen eine starke horizontale Durchmischung stattfindet. Diese Zone wird nach McIntyre und Palmer [1983] als surf zone bezeichnet.

Der Temperaturgradient zwischen den Tropen und dem Winterpol führt also zu einer im wesentlichen zonalen Strömung in der Stratosphäre. Durch die Dissipation von Schwerewellen und Rossby-Wellen<sup>1</sup>, die bis in die Stratosphäre vordringen, wird diese Strömung jedoch abgebremst. Da das Abbremsen einer ostwärts gerichteten Strömung einer Westwärtsbewegung gleichkommt, führt die Corioliskraft zu einer Meridionalkomponente in der Strömung, und die Luftmassen werden langsam polwärts transportiert. Der Druck in den darunterliegenden Schichten nimmt dadurch zu, d.h. die Luft am Winterpol sinkt gegenüber den Druckkoordinaten langsam ab. Dieser zunächst adiabatische Prozeß führt zu einer Temperaturerhöhung der absinkenden Luftmassen, deren Temperatur dadurch über dem Strahlungsgleichgewicht liegt, was wiederum durch eine erhöhte Infrarotabstrahlung kompensiert wird. Da es sich dabei um einen diabatischen Prozeß handelt, sinken die Luftmassen im Polarwirbel nun relativ zu den Isentropen ab. Das Prinzip, nach dem die mittlere zonale Vertikalbewegung einer Schicht durch Dissipation von Wellen in den darüberliegenden Schichten kontrolliert wird, wird als *downward control* bezeichnet [Haynes et al., 1991; Holton et al., 1995].

Das Absinken der Luftmassen in hohen Breiten ist Teil einer langsamen globalen Meridionalzirkulation der Atmosphäre [Brewer, 1949; Dobson, 1956], deren aufsteigender Ast in den Tro-

Rossby-Wellen sind großskalige atmosphärische Wellen, deren Rückstellkräfte auf der Breitenabhängigkeit des Coriolis-Parameters beruhen, und die im wesentlichen durch die globale Land-Meer-Verteilung und durch thermische Kontraste angeregt werden. Die Auslenkungen, die durch Rossby-Wellen verursacht werden, sind hauptsächlich horizontal. Die Wellenzahlen 1-3 können bis in die Stratosphäre vordringen.

pen liegt. Die Umwälzzeit dieser sogenannten Brewer-Dobson Zirkulation beträgt etwa 5 Jahre [Solomon, 1999]. Der Antrieb dieser Meridionalzirkulation, die oben beschriebene Wechselwirkung brechender planetarer Wellen mit dem zonalen Grundstrom, wird nach Holton et al. [1995] als *extratropical pump* bezeichnet.

Die Ausprägung des Polarwirbels ist auf den beiden Hemisphären deutlich unterschiedlich. Klimatologisch gesehen ist der antarktische Polarwirbel kälter als der arktische, während gleichzeitig die südhemisphärischen Tropen wärmer sind als die nordhemisphärischen [Labitzke und van Loon, 1992]. Der Polarwirbel in der antarktischen Stratosphäre ist relativ zirkular geformt und die Zirkulation sehr zonal. Sowohl das Wirbelzentrum, das durch die maximale PV bestimmt wird, als auch das Kältezentrum fallen in etwa mit dem geographischen Pol zusammen. Der klimatologische arktische Polarwirbel dagegen ist nicht zonal symmetrisch, sondern das Zentrum ist um ca. 10° Breite gegenüber dem Pol in Richtung Spitzbergen verschoben. Der Grund für diese Verschiebung ist ein über den Alëuten gelegenes stratosphärisches Hochdruckgebiet. Diese Verlagerung des Polarwirbels kann als die Auswirkung einer stehenden planetaren Welle der zonalen Wellenzahl 1 gedeutet werden. Das klimatologische Kältezentrum fällt im nordhemisphärischen Winter nicht exakt mit dem Zentrum des Polarwirbels zusammen, sondern liegt noch weiter südlich.

Ein weiterer Unterschied des Nordpolarwirbels gegenüber dem Südpolarwirbel liegt in der Variabilität von Jahr zu Jahr und der Variabilität innerhalb eines Jahres. Während die Variabilität im antarktischen Winter so gering ist, daß der Polarwirbel in einzelnen Jahren dem klimatologischen Mittel sehr ähnlich ist, gibt es im arktischen Polarwirbel sehr große Unterschiede von Jahr zu Jahr und innerhalb eines Jahres. Der arktische Polarwirbel ist häufig deformiert und gegenüber dem Pol verschoben. Im Gegensatz zur Südhemisphäre kann es hier schon im Winter zu großen Stratosphärenerwärmungen kommen, die unter Umständen zum vollständigen Zusammenbruch des Polarwirbels führen können. Bei diesem von Scherhag [1952] entdeckten Phänomen steigen die stratosphärischen Temperaturen innerhalb weniger Tage um einige 10 K an, was zu einer Umkehr des Temperaturgradienten in hohen Breiten führen kann. Statt der sonst vorherrschende Westwinde treten hier nun Ostwinde auf. Man spricht von einer großen Stratosphärenerwärmung (major warming) dann, wenn in einer Höhe 10 hP oder darunter im zonalen Mittel von 60° Breite Ostwind vorherrscht. Eine kleine Stratosphärenerwärmung (minor warming) liegt bereits vor, wenn in einer stratosphärischen Schicht ein schneller Temperaturanstieg von mindestens 25 K in einer Woche auftritt. Das final warming am Ende des Winters stellt den Übergang von der Winterzirkulation zur Sommerzirkulation dar, und kann in den verschiedenen Jahren zu sehr unterschiedlichen Zeitpunkten zwischen März und Mai eintreten [Naujokat, 1992].

Große Stratosphärenerwärmungen treten längst nicht in allen Wintern auf. Wie von Labitzke und van Loon [1988] gezeigt wurde, besteht ein statistisch signifikanter Zusammenhang zwischen dem Auftreten großer Stratosphärenerwärmungen und der jeweiligen Phase des elfjährigen Sonnenfleckenzyklus und der *Quasi-Biennial Oscillation* (QBO)<sup>1</sup>. Im solaren Minimum wird in der QBO-Ostphase das Auftreten großer Stratosphärenerwärmungen begünstigt, wäh-

rend sich in der QBO-Westphase regelmäßig stabile und kalte Polarwirbel bilden. Im solaren Maximum dreht sich die Beziehung jedoch um - hier treten große Stratosphärenerwärmungen gerade in der QBO-Westphase auf.

#### 2.1.5 Leewellen

Leewellen entstehen beim Überströmen von Gebirgsketten durch stabil geschichtete Luft. Es handelt sich dabei um stationäre atmosphärische Schwerewellen, d.h. die rücktreibende Kraft ist die Gravitation. Bei dieser Art atmosphärischer Wellen ist die Auslenkung der Luftpakete im wesentlichen vertikal. Leewellen können sich nach der windabgewandten Seite (Lee) der Gebirge und nach oben hin bis in die Stratosphäre ausbreiten. Dabei nehmen die Amplituden der Wellen nach oben hin zu. Stark vereinfacht gilt ohne Dämpfung für die Geschwindigkeitsamplitude |v| einer Welle mit der Massendichte  $\rho$  der Luft

$$|\mathbf{v}| \propto \rho^{-\frac{1}{2}}.$$
 (2-8)

Da die Dichte exponentiell mit der Höhe z abnimmt, ergibt sich daraus

$$|v(z)| \propto e^{\frac{z}{2H}}$$
, (2-9)

Abbildung 2.2: Simulation einer Leewelle. Gezeigt sind die Isolinien der potentiellen Temperatur. (Abbildung aus [Leutbecher und Volkert, 2000]).

wobei H die atmosphärischen Skalenhöhe ist [z.B. Brasseur und Solomon, 1986; Andrews et al., 1987]. Damit nimmt auch die Amplitude der Welle exponentiell nach oben hin zu. Spätestens, wenn durch diese Auslenkung die Isentropen einen vertikalen Verlauf nehmen, wird die Schichtung jedoch instabil, d.h. die Welle bricht. Abbildung 2.2 zeigt zur Veranschaulichung das Ergebnis einer dreidimensionalen Simulation der Ausbreitung einer Leewelle nach [Leutbecher und Volkert, 2000]. Durch die vertikale Bewegung der Luft kommt es zu adiabatischen Temperaturschwankungen, die bei entsprechenden Windrichtungen und -geschwindigkeiten zu Temperaturfluktuationen von bis zu 15 K führen können [Carslaw et al., 1998]. Modellstu-



<sup>1.</sup> Die QBO ist eine Schwingung der tropischen Stratosphäre, bei der mit einer variablen Periodenlänge von zwei bis drei Jahren abwechselnd starke Ost- und Westwindregime aus der oberen Stratosphäre nach unten absinken, und jeweils zu einer Umkehr des zonalen Winds führen [z.B. Naujokat, 1986]. Dadurch ändern sich die Ausbreitungseigenschaften planetarer Wellen in der Stratosphäre. Dies hat auch Auswirkungen auf Transportprozesse und damit auf die Verteilung der Spurengase wie z.B. Ozon in der Stratosphäre.

dien zeigen, daß die größten Amplituden in der Stratosphäre unter Bedingungen erreicht werden, in denen starke stratosphärische Winde vorherrschen, also insbesondere auch im Randbereich des Polarwirbels [Carslaw et al., 1999].

Carslaw et al. [1998] zeigten weiterhin, daß die durch Leewellen verursachten Temperaturschwankungen einen erheblichen Einfluß auf die Bildung polarer Stratosphärenwolken haben, und damit den chemischen Ozonverlust verstärken können.

### 2.2 Chemie in der Stratosphäre

#### 2.2.1 Chemische Kontinuitätsgleichung

Das Volumenmischungsverhältnis µi eines Spurengases in der Atmosphäre ist definiert als

$$\mu_i = \frac{n_i}{n_a} \tag{2-10}$$

mit der Volumendichte n<sub>i</sub> des entsprechenden Spurengases und der Volumendichte n<sub>a</sub> der umgebenden Luft. Für alle Spurengase gilt bei Vernachlässigung molekularer Diffusion die chemische Kontinuitätsgleichung

$$\frac{d\mu_i}{dt} = \frac{\partial\mu_i}{\partial t} + u\frac{\partial\mu_i}{\partial x} + v\frac{\partial\mu_i}{\partial y} + w\frac{\partial\mu_i}{\partial z} = S_i$$
(2-11)

wobei  $S_i$  die photochemischen Quellen und Senken des entsprechenden Spurengases beschreibt, und u, v und w die Geschwindigkeitskomponenten in x, y und z-Richtung sind. Der Term

$$u\frac{\partial \mu_i}{\partial x} + v\frac{\partial \mu_i}{\partial y} + w\frac{\partial \mu_i}{\partial z}$$

beschreibt also durch die Advektion verursachte Änderung des Mischungsverhältnisses. Im Lagrangeschen System, das der Bewegung des Luftpaketes folgt, verschwindet dieser Term. Wenn es für ein Spurengas keine photochemischen Quellen und Senken gibt, folgt also aus Gleichung (2-11), daß das Mischungsverhältnis erhalten bleibt, wenn man der Bewegung des zugehörigen Luftpaketes folgt. Im Gegensatz dazu bleibt etwa die Volumendichte nicht erhalten.

### 2.2.2 Ozon - die Chapman Chemie

Die erste Theorie zur Entstehung des Ozons in der Stratosphäre stammt aus dem Jahr 1930 von dem Briten Sydney Chapman [Chapman, 1930]. Danach entsteht das stratosphärische Ozon aus der Photolyse von molekularem Sauerstoff unter dem Einfluß kurzwelliger UV-Strahlung<sup>1</sup>:

$$O_2 + hv (\lambda \le 242 \text{ nm}) \rightarrow 20$$
 (R1)

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$
 (R2)

Die maximale Ozonproduktion erfolgt in den Tropen in einem Höhenbereich oberhalb von ca. 30 km. Das dort produzierte Ozon wird anschließend durch die Meridionalzirkulation in Richtung der Pole transportiert.

<sup>1.</sup> M bezeichnet hier und im folgenden einen beliebigen Stoßpartner, der aus Impulserhaltungsgründen notwendig ist. In der Regel ist dies  $N_2$  oder  $O_2$ .

Gleichermaßen durch Photolyse wird das Ozon jedoch auch wieder aufgespalten:

$$O_3 + h\nu (\lambda \le 1140 \text{ nm}) \rightarrow O_2 + O$$
 (R3)

Diese Reaktion ist am effektivsten für Strahlung im UV-Bereich und begründet die schützende Eigenschaft der Ozonschicht. Die hier aufgenommene Strahlungsenergie wird als kinetische Energie der Dissoziationsprodukte abgeführt und letztendlich in Wärme umgewandelt. Ein großer Teil des durch Reaktion (R3) entandenen atomaren Sauerstoffs bildet innerhalb weniger Sekunden durch Reaktion (R2) wieder Ozon. Da Ozon und atomarer Sauerstoff auf diese Weise in einem schnellen photochemischen Gleichgewicht stehen, wird die Summe ( $O_3 + O$ ) häufig als  $O_x$  bezeichnet. Der oben erwähnte Transport des Ozons von niedrigen in hohe Breiten ist deshalb strenggenommen ein Transport von  $O_x$ . Ein kleiner Teil des atomaren Sauerstoffs führt jedoch wieder zu einem Ozonverlust:

$$O + O + M \rightarrow O_2 + M$$
 (R4)

$$O + O_3 \rightarrow 2 O_2$$
 (R5)

Basierend auf diesen Reaktionen kann zwar qualitativ die Lage des Ozonmaximums und damit die Existenz der Ozonschicht hergeleitet werden, die berechneten Ozonkonzentrationen sind jedoch gegenüber den Beobachtungen um einen Faktor zwei zu groß [z.B. Warneck, 1988].

#### 2.2.3 Katalytische Ozonabbauzyklen

Zusätzlich können jedoch noch verschiedene Radikale mit Ozon reagieren. Die katalytischen Reaktionszyklen laufen in der Regel nach folgendem Schema ab:

$$\begin{array}{rcl} X^{\bullet} + O_{3} & \rightarrow & XO^{\bullet} + O_{2} \\ O_{3} + & h\nu & \rightarrow & O + O_{2} \\ O + XO^{\bullet} & \rightarrow & O_{2} + X^{\bullet} \\ \end{array} \tag{C1}$$
 Netto: 2 O<sub>3</sub> + hv  $\rightarrow & 3 O_{2} \end{array}$ 

Dabei sind X• und XO• Radikale, die als Katalysatoren fungieren. Diese können z.B.  $HO_x = (HO + HO_2)$  sein [Bates und Nicolet, 1950], oder die Stickoxide NO und NO<sub>2</sub>, die in der Summe auch als NO<sub>x</sub> bezeichnet werden [Crutzen, 1970].

Wie von Richard Stolarski und Ralph Cicerone [1974] vorgeschlagen, kann die Rolle des Katalysators auch von Chlor übernommen werden, das nach Überlegungen von Molina und Rowland [1974] in der Stratosphäre als Photolyseprodukt von industriell hergestellten Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen (FCKW) vorhanden sein sollte.

$$\begin{array}{rcl} \mathsf{CI}^{\bullet} + \mathsf{O}_3 & \to & \mathsf{CIO}^{\bullet} + \mathsf{O}_2 \\ \\ \mathsf{O}_3 + & \mathsf{hv} \ (\lambda \leq 1140 \ \mathsf{nm} \ ) & \to & \mathsf{O} + \mathsf{O}_2 \\ \\ & \mathsf{O} + \mathsf{CIO}^{\bullet} & \to & \mathsf{O}_2 + \mathsf{CI}^{\bullet} \\ \\ & \mathsf{Netto:} \ 2 \ \mathsf{O}_3 + \mathsf{hv} \ & \to & 3 \ \mathsf{O}_2 \end{array} \tag{C2}$$

Dieser Reaktionszyklus spielt vor allen Dingen in der oberen Stratosphäre eine Rolle, da die Konzentration von atomarem Sauerstoff nach oben hin zunimmt [Brasseur und Solomon, 1986]. Von Luisa und Mario Molina wurde schließlich noch ein weiterer Abbauzyklus mit Chlor vorgestellt, der sogenannte Dimerzyklus, der unabhängig von atomarem Sauerstoff funktioniert [Molina und Molina, 1987].

$$2 [CI \bullet + O_3 \rightarrow CIO \bullet + O_2]$$

$$CIO \bullet + CIO \bullet + M \rightarrow CI_2O_2 + M$$

$$CI_2O_2 + hv (\lambda \le 1140 \text{ nm}) \rightarrow 2 CI \bullet + O_2$$

$$Netto: 2 O_3 + hv \rightarrow 3 O_2$$
(C3)

Diese Reaktionskette stellt bei erhöhten CIO-Konzentrationen im Winter einen der beiden wichtigsten Abbauzyklen in der unteren polaren Stratosphäre dar. Sie ist um so effektiver, je niedriger die Temperaturen sind, da das Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gemäß

$$Cl_2O_2 + M \rightarrow ClO + ClO + M$$
 (R6)

thermisch zersetzt werden kann. Da weiterhin die Dimerbildung des CIO stark von der absoluten CIO-Konzentration abhängt und generell bei höheren Drücken effektiver ist, ist der Zyklus (C3) nur in der unteren Stratosphäre wichtig.

Ein zweiter für die untere Stratosphäre relevanter Zyklus, der gleichermaßen ohne atomaren Sauerstoff auskommt, kombiniert die Chlorradikale mit Bromradikalen:

$$\begin{array}{rcl} \mathsf{CIO} + \mathsf{BrO} & \to & \mathsf{CI}^{\bullet} + \mathsf{Br}^{\bullet} + \mathsf{O}_2 \\ \\ \mathsf{CI}^{\bullet} + \mathsf{O}_3 & \to & \mathsf{CIO} + \mathsf{O}_2 \\ \\ \\ \mathsf{Br}^{\bullet} + \mathsf{O}_3 & \to & \mathsf{BrO} + \mathsf{O}_2 \end{array} \tag{C4}$$

Obwohl dieser Zyklus keine direkte Sonneneinstrahlung benötigt, findet er dennoch nur tagsüber statt, da einerseits das benötigte CIO in der Dunkelheit vorwiegend als Dimer Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorliegt und andererseits das Brom bei fehlender Sonneneinstrahlung in den Verbindungen BrONO<sub>2</sub> oder BrCl verbleibt. Im Gegensatz zum Dimerzyklus (C3) ist der ClO/BrO-Zyklus jedoch kaum temperaturabhängig.



**Abbildung 2.3:** Links: Hauptquellen des Anfang der 1990er Jahre in die Stratosphäre eingetragenen Chlors. Rechts: Szenarien für die Entwicklung der stratosphärischen Chlormenge bei Einhaltung des Montreal Protokolls und der verschiedenen Nachbesserungen. Abbildungen nach [WMO, 1999].

Die Zyklen (C3) und (C4) dominieren den schnellen katalytischen Ozonabbau, der im Winter in den Polargebieten zu den beobachteten massiven Ozonverlusten führt. Die relative Bedeutung der Zyklen hängt hauptsächlich von der CIO-Konzentration, also vom Grad der Chloraktivierung ab; je höher die CIO-Konzentration ist, desto stärker kommt der Zyklus (C3) zum tragen. Außerhalb der Polargebiete und im Sommer läuft der Ozonabbau langsamer ab, und andere katalytische Abbauzyklen bekommen mehr Bedeutung. Dieses Thema wird in Abschnitt 2.2.9 auf Seite 24 noch einmal aufgegriffen.

#### 2.2.4 Halogene in der Stratosphäre

Das für den chemischen Ozonabbau in den Polargebieten wichtigste Halogen ist das Chlor. Obwohl Chlor viele natürliche Quellen am Erdboden hat (z.B. Seesalz, oder HCl aus Vulkanausbrüchen), ist mehr als 80% des derzeitigen stratosphärischen Chlors ausschließlich anthropogenen Ursprungs [WMO, 1999]. In Abbildung 2.3 ist der relative Anteil der Quellgase am Chloreintrag in die Stratosphäre dargestellt. Die dabei wichtigsten Verbindungen CFCl<sub>3</sub> (CFC-11) und CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CFC-12) zeichnen sich dadurch aus, daß sie wasserunlöslich und weitgehend chemisch inert sind. Erst unter dem Einfluß der UV-Strahlung in der Stratosphäre kann reaktives Chlor von diesen Verbindungen abgespalten werden. Das abgespaltene Chlor ist jedoch sehr reaktiv und bildet sofort stabilere chemische Verbindungen. Das stratosphärische Chlor liegt deshalb im ungestörten Fall in Form der beiden Reservoirgase HCl und CIONO<sub>2</sub> vor. Das gegenwärtige (1994) Mischungsverhältnis von Chlor in der Stratosphäre beträgt etwa 3,5 ppbv [Zander et al., 1996]. Durch verschiedene internationale Abkommen, die mit der Unterzeichnung des sogenannten Montreal Protokolls 1987 begannen und seither mehrfach verschärft wurden, ist jedoch eine Reduzierung des stratosphärischen Chlors in den nächsten Jahren und Jahrzehnten zu erwarten (siehe Abbildung 2.3). Satellitenmessungen deuten daraufhin, daß die stratosphärischen Chlormenge inzwischen schon nicht mehr zunimmt [Anderson et al., 2000].

Weiterhin von Bedeutung für die stratosphärische Ozonchemie ist, wie bereits erwähnt, Brom. Anders als Chlor liegt Brom tagsüber in der Stratosphäre hauptsächlich in den aktiven Formen BrO und Br vor, da HBr leicht mit OH reagiert und BrONO<sub>2</sub> sowie HOBr und BrCl schnell photodissoziieren. In der unteren Stratosphäre gibt es derzeit (1995) ca. 18 pptv Brom, von denen im arktischen Winter tagsüber je nach Sonnenzenithwinkel zwischen 50% und 95% als BrO vorliegen [McKinney et al., 1997]. Die Hauptquellen für stratosphärisches Brom sind Methylbromid (CH<sub>3</sub>Br), das zu etwa 40% anthropogenen Ursprungs ist, sowie industriell hergestellte Halone [Brasseur et al., 1999].

Andere Halogene spielen nach dem heutigen Kenntnisstand für den chemischen Ozonabbau keine Rolle. Ein Abbauzyklus, der analog zu (C4) mit Jod statt mit Brom abläuft, wurde zwar zunächst als relativ effektiv angenommen [Solomon et al., 1994], neuere Messungen bestätigen dies jedoch nicht [Turnipseed et al., 1997]. Weiterhin ergaben Messungen eine Obergrenze von 1 pptv für stratosphärisches Jod [Wennberg et al., 1997; Wittrock et al., 2000], so daß Jod bislang keine ernsthafte Gefahr für die Ozonschicht darstellt. Das in der Stratosphäre vorhandene Fluor ist nahezu komplett in stabilem HF gebunden, und damit langfristig neutra-lisiert. Fluor trägt aus diesem Grund nicht zur stratosphärischen Ozonzerstörung bei [Solomon, 1999].

Das Ausmaß der durch die Halogene verursachten Ozonzerstörung hängt also maßgeblich davon ab, zu welchem Grad das Chlor aus den Reservoirgasen freigesetzt wird. Für diese Freisetzung waren zunächst nur Gasphasenreaktionen bekannt. So kann das CIONO<sub>2</sub> unter UV-Einstrahlung direkt photolysiert werden.

$$CIONO_2 + h\nu \rightarrow CIO + NO_2$$
 (R7)

Der Abbau von HCl in der Gasphase beruht auf einer Kette von Reaktionen, die mit der Photolyse von Ozon im UV-Bereich beginnt, bei der ein angeregtes Sauerstoffatom  $O(^{1}D)$  entsteht.

$$O_3 + hv(\lambda \le 310 \text{ nm}) \rightarrow O_2 + O(^1\text{D})$$
(R8)

Die nachfolgenden Reaktionen des O(<sup>1</sup>D) können weiter zu der Produktion von Hydroxylradikalen führen<sup>1</sup>.

$$O(^{1}D) + H_{2}O \rightarrow 2 OH \bullet$$
 (R9)

<sup>1.</sup> Weitere Quellen für OH sind die Photolyse von HOCI und von HNO3.

$$O(^{1}D) + CH_{4} \rightarrow CH_{3} + OH$$
 (R10)

welches dann schließlich das CI• aus dem HCI freisetzen kann:

$$HCI + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O + CI^{\bullet}. \tag{R11}$$

Crutzen [1974] berechnete auf dieser Grundlage ein relatives CIO-Maximum in ca. 40 km Höhe und leitete daraus maximalen Ozonverlust in derselben Höhe ab. Mittlerweile ist ein Ozonverlust in diesem Höhenbereich auch experimentell nachgewiesen; dieser hat allerdings durch die dort relativ geringen Ozonkonzentrationen nur einen geringen Effekt für die gesamte Ozonsäule.

Für die von Chubachi [1984] und Farman [1985] entdeckten massiven Ozonverluste im antarktischen Frühjahr mußte deshalb eine andere Erklärung gefunden werden. Diese fand man schließlich in der heterogenen Konversion der Reservoirgase zu reaktivem Chlor an der Oberfläche stratosphärischer Kondensate, die zuerst von Solomon et al. [1986] vorgeschlagen wurde.

#### 2.2.5 Stratosphärische Sulfataerosole

In allen Breiten findet sich zwischen der Tropopause und ca. 30 km Höhe die sogenannte Junge-Schicht aus flüssigen Sulfataerosolen (*stratospheric sulfate aerosol*, SSA), die aus Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Wasser bestehen [Junge et al., 1961, Carslaw et al., 1997]. Die Schwefelsäure entsteht durch Oxidation von schwefelhaltigen Verbindungen wie Carbonylsulfid (OCS), das vom Erdboden emittiert wird, und Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), das aus Vulkanausbrüchen stammt. Im Temperaturbereich zwischen 200 K und 240 K liegt der theoretische  $H_2SO_4$ -Gehalt der Sulfataerosole zwischen 60% und 80% [WMO, 1999]. Typische Radien dieser Aerosole liegen bei 0.1 µm [WMO, 1999]. Nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo 1991 erhöhte sich die Konzentration der Aerosole stark. So nahm in 20 km Höhe die Oberflächendichte der Aerosole um mehr als eine Größenordnung zu [WMO, 1999]. Ein zweiter wichtiger Vulkanausbruch, der in den letzten Dekaden zu einem wesentlichen SO<sub>2</sub>-Eintrag in die Stratosphäre geführt hat, war der Ausbruch des El Chichon 1982. Mittlerweile ist die Sulfatbelastung der Stratosphäre jedoch stark zurückgegangen und entspricht wieder dem Zustand von 1979 [Jäger et al., 2000].

Die Sulfataerosole können einerseits selbst schon eine Oberfläche für heterogene Reaktionen stellen, bei denen Chlor aktiviert und damit katalytischer Ozonabbau initiiert wird [Solomon et al., 1998], andererseits bilden sie die Kondensationskeime, aus denen sich bei niedrigeren Temperaturen durch Aufnahme von Wasser und HNO<sub>3</sub> polare Stratosphärenwolken bilden können.

#### 2.2.6 Polare Stratosphärenwolken

Im Winter können sich in den Polargebieten polare Stratosphärenwolken (*polar stratospheric clouds*, PSC) bilden. Die PSCs haben verschiedene Auswirkungen auf die Chemie der polaren Stratosphäre. Einerseits bilden sie die Oberfläche für heterogene Reaktionen, andererseits binden sie solange sie existieren Stickoxidverbindungen, die dann nicht mehr in der Gasphase zur Deaktivierung des reaktiven Chlors zur Verfügung stehen (Abschnitt 2.2.7). Große Kondensate können außerdem absinken und damit aus der ursprünglichen Luftschicht heraussedimentieren. Dieser Luftschicht werden dadurch die in den Kondensaten enthaltenen Verbindungen wie Wasser oder Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) unwiederbringlich entzogen. Dieser Prozeß wird als Dehydrierung bzw. Denitrifizierung bezeichnet. Insbesondere die Denitrifizierung hat einen erheblichen Einfluß auf die Chlorchemie und kann deshalb zu einer Verlängerung des chemischen Ozonverlustes am Ende des Winters führen [Peter, 1994]. Im antarktischen Winter spielt dieser Effekt eine große Rolle, aber auch in der Arktis konnte in einigen Wintern Denitrifizierung nachgewiesen werden [z.B. Waibel et al., 1999].

Die in der Stratosphäre vorkommenden polaren Stratosphärenwolken unterscheiden sich bezüglich ihrer Phase und Zusammensetzung, Zwischen 15 und 20 km Höhe ist Wasser mit einem Partialdruck in der Größenordnung von etwa 4.10<sup>-4</sup>hPa vorhanden, was dem Sättigungsdampfdruck über Eis bei 191 K entspricht. Damit liegt hier der Frostpunkt T<sub>Eis</sub>, also die Temperatur, unterhalb der Eispartikel stabil existieren können, bei etwa 191 K. Die Variation von TEis mit der Höhe ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Aus Eiskristallen gebildete polare Stratosphärenwolken werden als PSC Typ II bezeichnet. In der antarktischen Stratosphäre wird regelmäßig während des Winters großflächig T<sub>Eis</sub> unterschritten, so daß sich hier in jedem Winter im gesamten Polarwirbel PSC II Kondensate bilden können. In der Arktis dagegen erlauben die synoptischen Temperaturen nur selten die Bildung von PSC II Partikeln. Oberhalb gro-Ber Gebirgsketten, beispielsweise in Skandinavien, an denen Leewellen angeregt werden



Abbildung 2.4: Die Variation der PSC-Existenztemperaturen mit der isentropen Höhe. Die Werte wurden nach [Hanson und Mauersberger, 1988] berechnet. Für die Berechnung wurde ein konstantes H<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnis von 4,6 ppmv angenommen sowie ein gemessenes mittleres HNO<sub>3</sub>-Profil aus dem Januar 1978 [Gille und Russel III, 1984].

und zu großen Temperaturschwankungen in der Stratosphäre führen (siehe Abschnitt 2.1.5), können sich jedoch auch in der Nordhemisphäre regelmäßig Eis-PSCs bilden. Diese Wolken sind mit bloßem Auge sichtbar, und zeigen bei flachem Sonnenstand, wenn die Unterseite der Wolken beleuchtet wird, bunt schillernde Farben. Sie sind schon lange unter dem Namen Perlmutterwolken bekannt, und ihre Beschreibung reicht bis in das 19. Jahrhundert zurück.

Aber auch oberhalb der Eistemperatur können Stratosphärenwolken existieren, die als PSC Typ I bezeichnet werden. Als erstes wurden für die Zusammensetzung dieser Aerosole bimolekulare Kondensate aus Wasser und Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) vorgeschlagen [Toon et al., 1986; Crutzen und Arnold, 1986]. Labormessungen bestätigten schließlich die thermodynamische Stabilität fester Teilchen aus Salpetersäuretrihydrat (HNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O; *nitric acid trihydrate*, NAT) unter stratosphärischen Bedingungen [Hanson und Mauersberger, 1988]. Diese NAT-PSCs werden auch als Typ Ia bezeichnet. Abbildung 2.4 zeigt die höhenabhängige Temperatur T<sub>NAT</sub>, unterhalb der NAT nach Hanson und Mauersberger [1988] thermodynamisch stabil ist. Offensichtlich ist jedoch die homogene Nukleation, also das gleichzeitige Kondensieren von HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O, energetisch behindert, so daß sich nicht automatisch beim Unterschreiten von T<sub>NAT</sub> auch NAT bildet. Der genaue Bildungsmechanismus für NAT ist noch umstritten [WMO, 1999].

Von den festen Typ Ia Wolken werden flüssige Typ Ib Wolken unterschieden. Typ Ib Aerosole bestehen aus ternären<sup>1</sup> Lösungen, die Wasser, Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) enthalten, und werden auch als STS (*supercooled ternary solution*) bezeichnet. Nach dem heutigen Verständnis entstehen STS-Tröpfchen direkt aus den Sulfataerosolen. Bei abnehmender Temperatur steigen die Löslichkeiten von HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O, und die Sulfataerosole nehmen kontinuierlich immer mehr HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O aus der Gasphase auf - aus der binären H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O-Lösung entsteht also bei niedrigeren Temperaturen ohne Nukleationsbarriere eine ternäre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub>-Lösung. Im Temperaturbereich zwischen 3 und 6 K unterhalb von T<sub>NAT</sub> sinkt dabei der Massenanteil von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von ca. 40% auf ca. 3%, während der Anteil von HNO<sub>3</sub> auf 40% steigt und das Volumen der Aerosole sich verzehnfacht [Carslaw, 1997].

In dieser Arbeit wird T<sub>NAT</sub> als Indikator für das Vorhandensein polarer Stratosphärenwolken verwendet. Die Berechnung erfolgt dabei wie für Abbildung 2.4. Die geographische Ausdehnung von Temperaturen unterhalb von T<sub>NAT</sub> in einer isentropen Fläche auf der Nordhalbkugel wird im folgenden mit A<sub>NAT</sub> bezeichnet, die entsprechende Fläche für T<sub>Eis</sub> mit A<sub>Eis</sub>. Auf die Bedeutung von T<sub>NAT</sub> für die Chloraktivierung wird am Ende des folgenden Abschnitts 2.2.7 eingegangen.

<sup>1.</sup> ternär (lat.) = dreifach

#### 2.2.7 Heterogene Chemie und Chloraktivierung

Die wichtigsten bekannten heterogenen bzw. Mehrphasenreaktionen, die an der Oberfläche fester und flüssiger stratosphärischer Kondensate ablaufen, sind die folgenden<sup>1</sup> [WMO, 1999]:

$$CIONO_2(g) + HCI(s/aq) \rightarrow HNO_3(s/aq) + CI_2(g)$$
 (R12)

$$CIONO_{2}(g) + H_{2}O(s/aq) \rightarrow HOCI(g) + HNO_{3}(s/aq)$$
(R13)

$$HOCI(g) + HCI(s/aq) \rightarrow H_2O(s/aq) + CI_2(g)$$
(R14)

$$N_2O_5(g) + H_2O(s/aq) \rightarrow 2HNO_3(s/aq)$$
 (R15)

$$BrONO_2(g) + H_2O(s/aq) \rightarrow HOBr(g) + HNO_3(s/aq).$$
(R16)

Die Reaktionsgeschwindigkeiten von (R12) - (R14) nehmen mit sinkender Temperatur stark zu. Auf diese Abhängigkeit wird am Ende dieses Abschnitts noch einmal eingegangen. Die wichtigste dieser Reaktionen ist (R12), in der aus den beiden Reservoirgasen HCI und CIONO<sub>2</sub> gasförmiges Cl<sub>2</sub> freigesetzt wird. Das Cl<sub>2</sub> photodissoziiert unter Sonnenlichteinfluß schnell zu zwei Chlorradikalen (Cl•), die dann in einem der oben dargestellten katalytischen Abbauzyklen zu chemischem Ozonabbau führen. Dabei erfolgt die Reaktion

$$CI \bullet + O_3 \rightarrow CIO \bullet + O_2$$
 (R17)

sehr schnell, so daß ständig ein Großteil des aus den Reservoirgasen freigesetzten Chlors als CIO oder  $Cl_2O_2$  vorliegt. Die Prozesse, die das Chlor aus den Reservoirgasen in  $CIO_x =$  $(CIO + 2Cl_2O_2 + CI)$  überführen, werden allgemein als Chloraktivierung bezeichnet. Reaktion (R12) benötigt jedoch sowohl HCI als auch CIONO<sub>2</sub>, so daß bei einer Ungleichverteilung des Chlors auf die Reservoirgase nur ein Teil des Chlors über diese heterogene Reaktion aktiviert werden kann. Beispielsweise überwiegt im allgemeinen im Sommer das Reservoirgas HCI [z.B. Michelsen et al, 1996; Dessler et al., 1997]<sup>2</sup>, durch die schnellere Rückbildung von CIONO<sub>2</sub> (s.u.) kann aber im Verlauf des Winters der Anteil von CIONO<sub>2</sub> überwiegen [Webster, 1993; Notholt, 2000].

Ohne HCl kommt hingegen Reaktion (R13) aus, die jedoch nur bei sehr tiefen Temperaturen effektiv ist. Das hier entstehende gasförmige HOCl kann unter Sonneneinstrahlung dissoziieren, so daß Cl bzw.  $CIO_x$  entsteht:

$$HOCI + h\nu \rightarrow OH^{\bullet} + CI^{\bullet}.$$
 (R18)

Da  $CIO_x$  jedoch über eine Reaktion mit HO<sub>2</sub> auch wieder HOCI bilden kann, steht HOCI tagsüber im Gleichgewicht mit  $CIO_x$ , d.h. die HOCI-Konzentration ist wesentlich durch die  $CIO_x$ -

<sup>1.</sup> Die Kürzel g, s und aq bezeichnen in dieser Reihenfolge die gasförmige, feste und flüssige Phase.

Webster et al. [1993] gehen allerdings davon aus, daß auch schon am Anfang des Winters mehr CIONO<sub>2</sub> als HCI vorliegt.

Konzentration gesteuert. Durch die heterogene Reaktion (R14) mit HCl kann das HOCl schließlich selbst zu weiterer Chloraktivierung beitragen. (R15) involviert zwar keine Chlorverbindungen, hat aber einen großen Einfluß auf die Lebensdauer des aktivierten Chlors, da sie  $NO_x = (NO + NO_2)$  in das relativ langlebige HNO<sub>3</sub> überführt [z.B. Borrmann et al., 1997].

Die oben erwähnte Temperaturabhängigkeit der heterogenen Reaktionen ist stark nichtlinear. Wie Labormessungen zeigen, ist die Bildung von NAT deshalb nicht notwendig, um unter stratosphärischen Bedingungen eine starke Chloraktivierung zu erreichen, da im Temperaturbereich unterhalb von T<sub>NAT</sub> die Reaktionsgeschwindigkeiten auf flüssigen Sulfataerosolen diejenigen auf NAT übersteigen [Ravishankara und Hanson, 1996]. Dies wird analog auch für STS angenommen, das sich bei sinkenden Temperaturen aus den Sulfataerosolen bildet [Ravishankara und Hanson, 1996; Del Negro et al., 1997]. Diese Untersuchungen legen nahe, daß Phasenübergänge in der PSC-Bildung nicht ausschlaggebend für die Chloraktivierung sind. Trotzdem hat der Temperaturbereich um T<sub>NAT</sub> eine große Bedeutung für die Chloraktivierung, die auf die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von (R12) und (R13) zurückzuführen ist. Die heterogenen Reaktionskoeffizienten steigen durch die zunehmenden Löslichkeiten von H<sub>2</sub>O und HCI exponentiell mit der sinkenden Temperatur an [Ravishankara und Hanson, 1996]. Im Bereich um T<sub>NAT</sub> sinkt dadurch für typische Bedingungen die Lebensdauer von CIONO2 bei einer Temperaturabnahme von ca. 5 K um eine Grö-Benordnung, und erreicht etwa bei T<sub>NAT</sub> eine Zeitspanne von wenigen Tagen [WMO, 1999]. Eine CIONO<sub>2</sub>-Lebensdauer von weniger als einem Tag kann als Kriterium für effektive Chloraktivierung betrachtet werden [Del Negro et al., 1997]. Kawa et al. [1997] konnten so einen beobachten sprunghaften Anstieg der Chlorkonzentration unterhalb von 195 K (entsprechend etwa T<sub>NAT</sub> in der betrachteten Höhe) im Modell reproduzieren, ohne NAT in die Berechnungen mit einzubeziehen.

#### 2.2.8 Deaktivierung des Chlors

Wieviel Ozon durch das aktivierte Chlor nun tatsächlich abgebaut werden kann, hängt unter anderem von dessen Lebensdauer ab. Diese wird durch die Rückführung des Chlors in die Reservoirgase beschränkt. Messungen in der Arktis zeigen, daß hier am Ende des Winters zunächst die Konzentration des CIONO<sub>2</sub> ansteigt, und erst später ein Anstieg von HCI, begleitet von einer Abnahme der CIONO<sub>2</sub>-Konzentration, auftritt [Webster et al., 1993]. Die Lebensdauer des aktiven Chlors in der Arktis ist daher maßgeblich durch die Geschwindigkeit der CIONO<sub>2</sub>-Bildung bestimmt. Die Bildung von CIONO<sub>2</sub> erfolgt über die Reaktion

$$CIO + NO_2 + M \rightarrow CIONO_2 + M.$$
 (R19)

Damit diese Reaktion stattfinden kann, müssen sowohl NO<sub>2</sub> als auch CIO zur Verfügung stehen. Wenn CIO<sub>x</sub> vorhanden ist, liegt ein Großteil davon tagsüber als CIO vor. Begrenzt wird die Reaktion daher im wesentlichen durch die Konzentration von NO<sub>2</sub>, und damit NO<sub>x</sub>. Die hauptsächliche Quelle für NO<sub>2</sub> in der unteren polaren Stratosphäre ist HNO<sub>3</sub>. Da die Freisetzung von NO<sub>2</sub> aus dem HNO<sub>3</sub> über Photolyse erfolgt, kann dieser Prozeß bei großen Sonnenzenithwinkeln sehr langsam verlaufen, und ist damit der zeitbestimmende Faktor für die Deaktivierung von  $CIO_x$  zum Reservoirgas  $CIONO_2$  [Douglass et al., 1995]. Mit zunehmender Sonneneinstrahlung steht daher im allgemeinen mehr  $NO_2$  zur Verfügung, und die Lebensdauer des  $CIO_x$  nimmt ab.

Die (wesentlich langsamere) Bildung von HCl kann im wesentlichen auf zwei Arten erfolgen. Einerseits kann atomares Chlor mit Methan reagieren

$$CI^{\bullet} + CH_4 \rightarrow HCI + CH_3^{\bullet}, \tag{R20}$$

wobei der Ablauf dieser Reaktion durch die Konzentration von CI• begrenzt ist. Diese ist jedoch insbesondere in der arktischen Stratosphäre gering, da hier auch am Ende des Winters noch eine hohe  $O_3$  Konzentration zu finden ist und damit Reaktion (R17) noch sehr effektiv ablaufen kann und das CI schnell in CIO bzw.  $Cl_2O_2$  überführt. Eine weitere Möglichkeit bietet die Reaktion von CIO mit OH, die jedoch zwei verschiedene Kanäle hat:

$$OH^{\bullet} + CIO^{\bullet} \rightarrow CI^{\bullet} + HO_2^{\bullet}$$
 (R21)

$$OH \bullet + CIO \bullet \rightarrow HCI + O_2,$$
 (R22)

und nur in ca. 8% der Fälle über (R22) zur Bildung von HCI führt [Sander et al., 2000]. Die Bildung des HCI Reservoirs verläuft in der arktischen Stratosphäre deshalb sehr viel langsamer als die Bildung von CIONO<sub>2</sub>.

#### 2.2.9 Katalytischer Ozonabbau in mittleren Breiten

Wennberg et al. [1994] bestimmten für die mittleren Breiten die relative Bedeutung der verschiedenen katalytischen Ozonabbauzyklen auf der Grundlage von Messungen der Konzentrationen von OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CIO und BrO, die im Mai 1993 stattgefunden hatten. Der gesamte berechnete katalytische in-situ Ozonverlust in einer Höhe von ca. 50 hPa liegt in der Größenordnung von 10% pro Monat<sup>1</sup>, wobei der Abbau durch HO<sub>x</sub> etwa für die Hälfte des Ozonabbaus verantwortlich ist, gefolgt von dem Anteil der CIO und BrO involvierenden Zyklen. Deren Anteil liegt bei bis zu 30%. Die NO<sub>x</sub>-Zyklen tragen schließlich mit weniger als 20% bei. Der wichtigste HO<sub>x</sub> Abbauzyklus ist dabei

$$\begin{array}{rcl} \mathsf{OH}^{\bullet} + \mathsf{O}_3 & \to & \mathsf{HO}_2^{\bullet} + \mathsf{O}_2 \\ \mathsf{HO}_2^{\bullet} + \mathsf{O}_3 & \to & \mathsf{OH}^{\bullet} + \mathsf{O}_2 + \mathsf{O}_2 \end{array} \tag{C5}$$
$$\operatorname{Netto:} 2\mathsf{O}_3 & \to & 3\mathsf{O}_2 \end{array}$$

<sup>1.</sup> Zum Vergleich: In dieser Arbeit bestimmte Ozonverlustraten in der polaren Stratosphäre erreichen kurzfristig mehr als 40 ppbv/Tag. Hochgerechnet auf einen Monat wären dies bei einem Anfangswert von 3 ppmv Ozon etwa 40% pro Monat.

Ein Teil des halogenkatalysierten Abbaus findet über den in Abschnitt 2.2.3 besprochenen CIO/BrO-Zyklus (C4) statt, sowie über den CIO-Zyklus (C2). Wichtiger sind jedoch die beiden Zyklen des Typs

$$\begin{array}{rcl} \mathsf{HO}_2^{\bullet} + \mathsf{CIO}^{\bullet} & \to & \mathsf{HOCI} + \mathsf{O}_2 \\ \\ \mathsf{HOCI} + \mathsf{hv} & \to & \mathsf{OH}^{\bullet} + \mathsf{CI}^{\bullet} \\ \\ \mathsf{CI}^{\bullet} + \mathsf{O}_3 & \to & \mathsf{CIO}^{\bullet} + \mathsf{O}_2 \\ \\ \mathsf{OH}^{\bullet} + \mathsf{O}_3 & \to & \mathsf{HO}_2^{\bullet} + \mathsf{O}_2 \end{array} \tag{C6}$$

$$\begin{array}{rcl} \mathsf{Netto:} & 2\mathsf{O}_3 & \to & 3\mathsf{O}_2 \end{array}$$

der analog auch mit BrO statt CIO ablaufen kann. Der Abbau durch  $\mathrm{NO}_{\mathrm{X}}$  erfolgt über die Zyklen

$$\begin{array}{rcl} \mathsf{NO} + \mathsf{O}_3 & \to & \mathsf{NO}_2 + \mathsf{O}_2 \\ \\ \mathsf{O}_3 + \mathsf{hv} & \to & \mathsf{O} + \mathsf{O}_2 \\ \\ \mathsf{NO}_2 + \mathsf{O} & \to & \mathsf{NO} + \mathsf{O}_2 \\ \\ \mathsf{Netto:} \ \mathsf{2O}_3 & \to & \mathsf{3O}_2 \end{array} \tag{C7}$$

und

$$\begin{array}{rcl} \mathsf{NO} + \mathsf{O}_3 & \to & \mathsf{NO}_2 + \mathsf{O}_2 \\ \\ \mathsf{NO}_2 + \mathsf{O}_3 & \to & \mathsf{NO}_3 + \mathsf{O}_2 \\ \\ \\ \mathsf{NO}_3 + \mathsf{h}_{\mathcal{V}} & \to & \mathsf{NO} + \mathsf{O}_2 \end{array} \tag{C8}$$
 
$$\begin{array}{rcl} \mathsf{Netto:} & 2\mathsf{O}_3 & \to & 3\mathsf{O}_2 \end{array}$$

Wennberg et al. [1994] zeigten weiterhin, daß die Ozonverlustraten sehr sensitiv auf Änderungen der NO<sub>x</sub>-Konzentration sind. Einerseits beeinflußt NO über die Reaktion

$$HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow OH^{\bullet} + NO_2$$
 (R23)

das Verhältnis zwischen OH und HO<sub>2</sub> und greift damit in den Zyklus (C5) ein, der dadurch bei hohen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen weniger effektiv ist. Andererseits kann NO<sub>2</sub> durch Reaktion (R19) das CIO in CIONO<sub>2</sub> überführen, so daß auch die Halogenzyklen bei höherem NO<sub>x</sub> weniger effizient sind.

Auch in mittleren Breiten muß für das Verständnis des chemischen Ozonabbaus der Einfluß kondensierter Materie mit einbezogen werden. Außerhalb der Polargebiete treten nur selten Temperaturen unterhalb von T<sub>NAT</sub> auf, so daß polare Stratosphärenwolken hier nicht von Bedeutung sind (wenn man vom Randbereich des Polarwirbels absieht). Von Bedeutung sind deshalb nur die stratosphärischen Sulfataerosole, die in Abschnitt 2.2.5 besprochen wurden.

Eine wichtige, nicht stark temperaturabhängige Reaktion ist die Hydrolyse von  $N_2O_5$  auf Sulfataerosolen

$$N_2O_5(g) + H_2O(aq) \rightarrow 2HNO_3(aq),$$
 (R24)

durch die die NO<sub>x</sub>-Konzentration beeinflußt wird [WMO, 1999]. Bei einer Erhöhung der Aerosoloberflächen, beispielsweise durch einen Vulkanausbruch, verringert sich dadurch die NO<sub>x</sub>-Konzentration der unteren Stratosphäre. Solomon et al. [1996] zeigten mit Hilfe eines 2D-Modells, daß dieser Effekt zwar den NO<sub>x</sub>-katalysierten Ozonabbau verringert, durch die oben beschriebenen Rückkopplungen aber der Ozonabbau durch die HO<sub>x</sub> und ClO<sub>x</sub> Zyklen verstärkt wird, was insgesamt zu einer Zunahme des Ozonabbaus durch die erhöhten Aerosoloberflächen führt.

Solomon et al. [1996] berücksichtigten weitere Multiphasenreaktionen auf Sulfataerosolen, so die Hydrolyse von BrONO<sub>2</sub>

$$BrONO_2(g) + H_2O(aq) \rightarrow HNO_3(aq) + HOBr(g)$$
(R25)

sowie die direkte Chloraktivierung auf den Sulfataerosolen über die Reaktionen

$$CIONO_{2}(g) + HCI (aq) \rightarrow HNO_{3}(aq) + CI_{2}(g)$$
(R26)

$$CIONO_{2}(g) + H_{2}O(aq) \rightarrow HNO_{3}(aq) + HOCI(g)$$
(R27)

$$HOCI(g) + HCI(aq) \rightarrow H_2O(aq) + CI_2(g)$$
 (R28)

$$HOBr(g) + HCI (aq) \rightarrow H_2O(aq) + BrCI(g).$$
 (R29)

Diese Reaktionen sind stark von dem Wassergehalt der Sulfataerosole und damit von der Temperatur abhängig. Nach Solomon et al. [1998] tragen diese Reaktionen (insbesondere bei erhöhter Aerosolbelastung) im Temperaturbereich zwischen 200 und 210 K (-73°C bis -63°C) signifikant zu dem modellierten in-situ Ozonverlust in mittleren Breiten bei.

#### 2.3 Ozonmessungen

#### 2.3.1 Meßgrößen für Ozon

Die Ozonkonzentration [O<sub>3</sub>] gibt die Anzahl der Ozonmoleküle pro Volumeneinheit an. Aus der Konzentration berechnet sich der Ozonpartialdruck  $p_{O_3}$  mit der Temperatur T und der allgemeinen Gaskonstante  $R_a = 8,3143$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> gemäß

$$p_{O_2} = R_a \cdot T \cdot [O_3]. \qquad (2-12)$$

Da sowohl die Ozonkonzentration als auch der Ozonpartialdruck in einem Luftpaket bei adiabatischen Zustandsänderungen stark veränderlich ist, wird in dieser Arbeit vorwiegend das Volumenmischungsverhältnis  $\mu_{O_3}$  verwendet. Das Mischungsverhältnis ist eine dimensionslose Größe, die jedoch in der Regel mit den Einheiten ppmv (*parts per million volume*) = 10<sup>-6</sup>, ppbv (*parts per billion volume*) =  $10^{-9}$  und pptv (*parts per trillion volume*) =  $10^{-12}$  benutzt wird. Sie berechnet sich aus der Konzentration bzw. dem Partialdruck über

$$\mu_{O_3} = \frac{[O_3]}{\rho_n} = \frac{\rho_{O_3}}{p}, \qquad (2-13)$$

wobei  $\rho_n$  die Anzahldichte der Luft und p der Luftdruck ist.

Für die Biosphäre von großer Bedeutung ist die Ozonsäulendichte  $N_{O_3}$ , da sie in direktem Zusammenhang mit der UV-Belastung am Erdboden steht. Das Gesamtozon  $N_{O_3}$  ergibt sich aus der Konzentration oder dem Mischungsverhältnis gemäß

$$N_{O_3} = \int_{0}^{\infty} [O_3] dz = \int_{0}^{\infty} (\mu_{O_3} \cdot \rho_n) dz.$$
 (2-14)

Dabei ist z die vertikale Koordinate. Die Ozonsäulendichte wird in Dobson-Einheiten (1 DU =  $2,687 \cdot 10^{16}$  Moleküle cm<sup>-2</sup>) gemessen, wobei 100 DU einer Schichtdicke des Ozons von 1 mm entspricht, wenn das Ozon auf einen Normaldruck von 1013 hPa und einer Temperatur von 15°C gebracht würde. Typische Ozonsäulendichten liegen zwischen 200 und 400 DU.

#### 2.3.2 Funktionsweise von Ozonsonden

Die innerhalb dieser Arbeit verwendeten Ozonmeßdaten stammen von Ozonsonden. Ozonsonden werden seit Mitte der 1960er Jahre zur Messung der vertikalen Verteilung des atmosphärischen Ozons bis in Höhen über 30 km benutzt. Da sie weltweit standardmäßig an vielen meteorologischen Stationen benutzt werden und deshalb vergleichbare Messungen an einer Vielzahl von Orten liefern, eignen sie sich besonders gut für die Match Methode.

Die ECC-Sonden (*electrochemical cell*) bestehen aus einem elektrochemischen Ozonsensor, einer batteriebetriebenen Teflon-Gaspumpe und einem elektronischen Wandler (*Interface*), der den Ozonsensor an eine Radiosonde ankoppelt.

Die elektrochemische Konzentrationszelle einer Ozonsonde besteht aus zwei Platin-Elektroden, die sich in getrennten Anoden- und Kathodenkammern mit Kaliumjodidlösungen unterschiedlicher Konzentration befinden. Dabei enthält die Kathodenkammer eine 1%ige Lösung und die Anodenkammer eine gesättigte Lösung. Die beiden Kammern sind durch eine Ionenbrücke verbunden, die nur den Durchgang der Ionen, nicht aber der Flüssigkeiten ermöglicht. Die Konzentration der Elektrolytlösungen in den beiden Kammern bleibt dadurch erhalten.

Eine batteriebetriebene Teflon-Gaspumpe pumpt nun mit einem definierten Fluß Außenluft durch die Kathodenzelle. Wenn mit der Außenluft Ozon in die Meßzelle gelangt, bildet sich in der Kathodenzelle molekulares Jod:

$$2 \text{ KI} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ KOH} + \text{I}_2 + \text{O}_2 \tag{R30}$$

Die Menge des entstandenen Jods wird elektrochemisch bestimmt, wobei in der Kathodenzelle die Reaktion

$$l_2 + 2e^- \rightarrow 2l^-$$
 (R31)

und in der Anodenzelle die Reaktion

$$3l^- \rightarrow l_3^- + 2e^-$$
 (R32)

abläuft. Es fließen also pro Ozonmolekül, das in die Meßzelle gelangt ist, zwei Elektronen. Der gemessene Strom ist demnach proportional zur Ozonkonzentration, sofern ein konstanter Volumenstrom der Außenluft durch die Kathode fließt.

Die Ozonkonzentration errechnet sich nun nach

$$p_{O_{a}} = 4,307 \cdot 10^{-4} \cdot I \cdot T_{b} \cdot t$$
 (2-15)

aus dem Partialdruck des Ozons  $p_{O_3}$  [mPa], der Stromstärke I [ $\mu$ A] und der Boxtemperatur der Sonde T<sub>b</sub> [K]. Die Größe t [s] ist die Zeit, in der 100 cm<sup>3</sup> Luft von der Pumpe in den Sensor gedrückt werden.

Der im Ozonsensor gemessene Strom wird durch das Interface an die Radiosonde gegeben. Von der Radiosonde werden zusätzlich die Parameter Druck und Temperatur, sowie die Windrichtung und -stärke gemessen, die gemeinsam mit den Ozondaten an die Bodenstation übertragen werden. Außerdem besitzt die Radisonde einen Feuchtesensor, der jedoch in der Stratosphäre keine verläßlichen Werte mehr liefert.

Die Genauigkeit der Ozonmessung der ECC-Sonden in der mittleren Stratosphäre, also im Bereich des Ozonmaximums, beträgt etwa ±5 % [Smit et al., 1998].

#### 2.3.3 Das Starten einer Ozonsonde

Die ECC Sonden werden an mit Helium (an einigen Stationen auch mit Wasserstoff) gefüllten Latexballonen gestartet und steigen dann mit einer Geschwindigkeit von typischerweise 5 m/s bis in die Stratosphäre auf, wo der Ballon schließlich platzt. Dabei können Höhen von 30 km, im Einzelfall bis zu 35 km erreicht werden.

Die Vorbereitung einer Sonde zum Start erfolgt in einer dreistufigen Prozedur.

- Eine Woche bis drei Tage vor dem geplanten Sondenstart werden die Kathoden- und die Anodenzelle mit der jeweiligen Lösung befüllt.
- Einige Stunden vor dem geplanten Start werden die Lösungen erneuert, und die Charakteristiken des Ozonsensors, der Pumpe und des Interfaces bestimmt.



Abbildung 2.5: Ozonmeßdaten einer Sonde, die am 24. Januar 1998 von Ny-Ålesund aus gestartet wurde. Auf der linken Seite ist das Profil der Ozonkonzentration aufgetragen, auf der rechten Seite das Profil des Ozonmischungsverhältnisses für dieselbe Sondierung.

 Unmittelbar vor dem Sondenstart wird die Ozonsonde montiert und mit dem heliumgefüllten Latexballon verbunden. Diese letzte Startvorbereitung benötigt noch einen Zeitaufwand von etwa anderthalb Stunden.

Während des Aufstieges führt der Ozonsensor im Abstand von 0,1 s Messungen aus, die an der Bodenstation in der Regel über 10 s gemittelt werden. Die vertikale Auflösung der Ozonsondenmessungen beträgt unter Berücksichtigung der Ansprechzeit des Ozonsensors auf Änderungen der Ozonkonzentration der Außenluft, die etwa 30 s beträgt [Komhyr und Harris, 1971], und einer Aufstiegsgeschwindigkeit von etwa 5 m/s etwa 150 m.

In Abbildung 2.5 sind die Meßdaten einer Sonde zu sehen, die am 24. Januar 1998 in Ny-Ålesund gestartet wurde. Das linke Diagramm zeigt die Ozonkonzentration gegenüber der Höhe, wobei das typische Maximum zwischen 16 und 18 km Höhe deutlich zu sehen ist. Im rechten Diagramm ist das Ozonmischungsverhältnis aufgetragen. Zwischen 10 und 16 km steigt das Ozonmischungsverhältnis stark an. Oberhalb von 16 km ist nur noch ein schwacher Anstieg des Mischungsverhältnisses zu sehen.

## 3 Die Match Methode

### 3.1 Dynamisch bedingte Ozonvariabilität in der Arktis

Im Verlauf des Winters nimmt die Ozonsäulendichte innerhalb des arktischen Polarwirbels durch die fortlaufende Meridionalzirkulation, bei der ozonreiche Luft von der mittleren tropischen Stratosphäre in die untere Stratosphäre hoher Breiten transportiert wird, im allgemeinen zu. Abbildung 3.1 zeigt den Jahresgang der Ozonsäulendichte aus den Ozonsondierungen, die zwischen 1991 und 2000 in Ny-Ålesund vorgenommen wurden. Man erkennt deutlich einen Anstieg der Ozonsäulendichte, der normalerweise Ende November einsetzt, und von Jahr zu Jahr unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Da dieser Anstieg zeitlich mit dem Einsetzen des chemischen Ozonverlustes zusammenfällt, muß sich chemischer Ozonabbau in der arktischen Stratosphäre nicht zwangsläufig in einer Verringerung der Ozonsäule niederschlagen. Die Ozonsäulendichten sind weiterhin kurzfristigen, dynamisch bedingten Schwankungen unterworfen; so führen troposphärische Hochdruckgebiete zu niedrigen Ozonsäulendichten und niedrigen stratosphärischen Temperaturen [Dobson et al., 1929, Petzoldt et al., 1994]. Sofern diese niedrigen Temperaturen nicht zu verstärkter Chloraktivierung führen und damit katalytischen Ozonabbau auslösen, handelt es sich bei dieser Abnahme der Ozonsäulendichte um einen dynamisch reversiblen Prozeß. Die Gesamtozonsäule ist daher ein relativ ungeeigneter Parameter zur Identifikation von chemischem Ozonverlust.



Abbildung 3.1: Jahresgang der Ozonsäulendichte in Ny-Ålesund. Dargestellt sind die Daten aus den Ozonsondierungen zwischen 1991 und 2000.



**Abbildung 3.2:** Zeitlicher Verlauf des Ozonmischungsverhältnisses in 475 K isentropen Niveau im Winter 1998/99. Es sind jeweils die Messungen aller im Polarwirbel (nPV >  $30 \text{ s}^{-1}$ ) gestarteten Ozonsonden über zehn Tage gemittelt. Die vertikalen Linien geben die einfache Standardabweichung an.

Aber auch in einzelnen Höhenschichten des Polarwirbels ist chemischer Ozonverlust nicht unmittelbar ablesbar. Einerseits macht sich auch hier das diabatische Absinken der gesamten Luftmasse bemerkbar: Bei Abwesenheit photochemischer Prozesse bleibt das Volumenmischungsverhältnis des Ozons  $\mu_{O_3}$  in der absinkenden Luftmasse erhalten; ändert sich  $\mu_{O_3}$  mit der Höhe, führt das diabatische Absinken  $(\partial \Theta)/(\partial t) < 0$  deshalb zu einer Änderung des Ozonmischungsverhältnisses in einer isentropen Höhe:

$$\frac{\partial \mu_{O_3}}{\partial t} = -\frac{\partial \mu_{O_3}}{\partial \Theta} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial t}$$
(3-1)

Im Höhenbereich zwischen 10 km und 30 km nimmt das Ozonmischungsverhältnis in der Regel mit der Höhe zu  $((\partial \mu_{O_3})/(\partial \Theta) > 0)$ , so daß das diabatische Absinken hier zu einer Erhöhung des Ozonmischungsverhältnisses führt. In Abbildung 3.2 ist als Beispiel der zeitliche Verlauf des Mischungsverhältnisses im Polarwirbel auf der 475 K Isentrope für den Winter 1998/99 gezeigt. In diesem Winter gab es keinen starken chemischen Ozonverlust, so daß der dynamisch bedingte Anstieg klar zu erkennen ist.

Neben der langsamen dynamisch bedingten Ozonänderung durch das diabatische Absinken gibt es jedoch für Messungen, die an einem festen geographischen Ort durchgeführt werden, noch ein weiteres Problem. Im Gegensatz zum antarktischen Polarwirbel, der den Winter hindurch sehr stabil und polzentriert ist, zeigt der arktische Polarwirbel eine starke dynamische Variabilität. Die Position einer einzelnen Meßstation relativ zum Wirbel kann deshalb innerhalb kurzer Zeit stark schwanken, was sich auch in einer hohen Variabilität der gemessenen Ozonprofile niederschlägt. Abbildung 3.3 zeigt drei Ozonprofile, die im Januar 1992 an der



Abbildung 3.3: Ozonprofile, die innerhalb von 4 Tagen an der Station Ny-Ålesund gemessen wurden.

Station Ny-Ålesund gemessen wurden. Zwischen dem ersten Profil vom 25. Januar und dem zweiten vom 27. Januar ist eine starke Abnahme der Ozonkonzentration in einer Höhenschicht zwischen 12 und 20 km zu sehen, während das Profil vom 29. Januar wieder dem ersten Profil ähnelt. Diese schnelle Variation deuten daraufhin, daß hier Luftmassen unterschiedlicher Herkunft beprobt wurden.

Durch die starke dynamische Variabilität der Ozonverteilung insbesondere in der arktischen Stratosphäre, wird die Trennung zwischen chemischem Ozonabbau auf der einen Seite und reinen Transportphänomenen auf der anderen Seite sehr erschwert. Um dieses Problem zu lösen, gibt es unterschiedliche Ansätze.

### 3.2 Methoden zur Bestimmung des chemischen Ozonabbaus

Neben der Match Methode, die im folgenden Abschnitt 3.3 behandelt wird, gibt es noch einige weitere Strategien, den chemischen Ozonabbau in der arktischen Stratosphäre von der dynamischen Ozonvariabilität zu trennen, von denen im folgenden die wichtigsten besprochen werden.
#### 3.2.1 Zeitliche Entwicklung der Wirbelmittel auf isentropen Flächen

Eine Methode, die unter anderem Knudsen et al. [1998a] für den Winter 1996/97 anwendeten, ist die Beobachtung der zeitlichen Entwicklung des über den Polarwirbel gemittelten Ozonmischungsverhältnisses in einzelnen Höhenschichten. Dabei wurden alle im Polarwirbel gestarteten Ozonsonden ausgewertet und daraus für verschiedene isentrope Höhen Wirbelmittel des Ozonmischungsverhältnisses gebildet. Aus dem diabatischen Absinken der einzelnen Schichten sowie einer Abschätzung der Transportes über die Vortexgrenze wurde die zu erwartende Entwicklung des Ozonmischungsverhältnisses in den entsprechende Höhenschichten berechnet und mit den Messwerten verglichen. Diese Methode wurde im wesentlichen auch von Rex et al. [2000] verwendet, wobei allerdings der Austausch über die Wirbelkante nicht berücksichtigt wurde. In abgewandelter Form wurde diese Methode auch von Sinnhuber et al. [1998] sowie Langer et al. [1999] angewendet, wobei hier die Meßdaten von einem einzelnen ortsfesten Radiowellenspektrometer stammen. Eine Überdeckung der verschiedenen Bereiche des Polarwirbels mit Messungen ist hier deshalb von der Bewegung des Wirbels relativ zur Station abhängig.

Bei der von Manney et al. [1997, und Referenzen darin] verwendeten Methode wurden aus den Ozondaten des Microwave Limb Sounders (MLS) auf dem Upper Air Research Satelliten (UARS) Vortexmittelwerte für verschiedene isentrope Höhen berechnet. Die zeitliche Entwicklung dieser Vortexmittelwerte wurde dabei um den aus Winddaten und diabatischen Absinkraten berechneten Transport korrigiert und die verbleibende Ozonänderung chemischen Prozessen zugeschrieben.

Die wesentlichen Unsicherheiten dieser Methoden liegen einerseits in der korrekten Berechnung des über den Polarwirbel gemittelten Ozons - eine ungleichmäßige Beprobung des Polarwirbels kann insbesondere bei großer horizontaler Variabilität des Ozons zu einem systematischen Fehler in der Bestimmung des Wirbelmittels führen - andererseits in der Berücksichtigung des Transportes über die Wirbelkante.

# 3.2.2 Korrelation mit inerten Spurengasen

Bei dieser Methode, die zuerst Proffitt et al. [1993] für den Winter 1991/92 anwendeten, wird Ozon im Verhältnis zu einem chemisch quasi inerten Spurengas (*Tracer*, hier N<sub>2</sub>O) betrachtet. Da alle Transportprozesse sowohl das Ozon wie auch den Tracer gleichermaßen beeinflussen, wird das Verhältnis der Spurengase durch dynamische Prozesse nicht verändert. Ändert sich dieses Verhältnis im Laufe des betrachteten Zeitraumes, so wird davon ausgegangen, daß das Ozon chemisch abgebaut wurde. Müller et al. [1997] wendeten diese Methode für den Winter 1996/97 an und benutzten für diese Analyse Satellitendaten, die aus dem Halogen Occultation Experiment (HALOE) auf UARS stammen. Als Tracer wurde dabei HF verwendet.

Ein Problem dieser Methode besteht darin, daß das Ergebnis unter Umständen durch Mischungsprozesse über den Rand der Polarwirbels verfälscht werden kann. Eine Diskussion

der dadurch auftauchenden Fehler findet sich in beispielweise in Waugh et al. [1997] und Michelsen et al. [1998].

#### 3.2.3 Vergleich von Modellergebnissen mit Einzelmessungen

Bei der von Goutail et al. [1997] benutzten Methode wird in einem 3-D chemischen Transportmodell zunächst das Ozon als inertes Spurengas behandelt, d.h. es ist nicht in die chemischen Reaktionen involviert. Die so errechneten dynamischen Veränderungen der Ozonsäule und des Ozonprofils werden mit Messungen verglichen. Goutail et al. [1997] benutzten Messungen der Ozonsäulendichte von fünf stationären SAOZ (Système d'Analyse par Observation Zénithale) Meßgeräten und Ozonprofile eines ballongebundenen SAOZ Geräts. Die Initialisierung des Modells erfolgte mit Ozondaten aus Satellitenmessungen (MLS).

Eine Schwäche dieser Methode liegt darin, daß die Initialisierungswerte für das Modell von einem anderen Meßgerätetyp stammen als die Ozonmessungen, mit denen die Modellergebnisse letztendlich verglichen werden. So können systematische Abweichungen zwischen den beiden Meßmethoden zu Fehlern in dem abgeleiteten Ozonverlust führen.

# 3.3 Die Match Kampagnen

## 3.3.1 Entstehung

Die Match Methode wurde zum ersten Mal für den Winter 1991/92 angewendet [von der Gathen et al., 1995, Rex et al., 1998]. In jenem Winter waren im Rahmen der *European Arctic Stratospheric Ozone Experiments* (EASOE) ca. 1200 Ozonsonden gestartet worden. Ausgehend von den Orten der Ozonsondenmessungen wurden aus den Wind- und Temperaturanalysen des Europäischen Zentrums für Mittelfristige Wettervorhersagen (EZMW) isentrope Rückwärtstrajektorien von 10 Tagen Länge gerechnet. Diese Trajektorien wurden anschließend daraufhin untersucht, ob sie mit einer zweiten Ozonsondenmessung zusammentreffen (engl.: *match*). Auf diese Weise wurden Luftpakete identifiziert, die mehrmals von Ozonsonden beprobt wurden, so daß die zeitliche Entwicklung des Ozongehaltes untersucht werden konnte. Mit Hilfe einer statistischen Analyse konnten so in einigen Höhenschichten Abbauraten für das Ozon innerhalb des Polarwirbels bestimmt werden.

Im Winter 1994/95 fand das Second European Stratospheric Arctic and Mid-latitude Experiment (SESAME) statt. In diesem Rahmen wurde erstmals eine Match Kampagne durchgeführt, bei der während des Winters die ca. 1000 Ozonsondenstarts an den verschiedenen Stationen zeitlich so koordiniert wurden, daß eine möglichst große Anzahl Luftpakete mehrmals beprobt wurde. Die Durchführung dieser Kampagne und Ergebnisse sind in Rex [1997a] und Rex et al. [1999] beschrieben. Im darauffolgenden Winter 1995/96 standen etwa 600 Ozonsonden für eine weitere Kampagne zur Verfügung [Rex et al., 1997b]. Im Winter 1996/97 fand eine Matchkampagne im Rahmen des EU-Projekts OSDOC (*Ozone Soundings as a tool for Detecting Ozone Change*) statt. Innerhalb dieser Arbeit wurden die Daten der Matchkampagne 1996/97 ausgewertet [Schulz et al., 2000a] sowie die Kampagnen 1997/98 und 1998/99 koordiniert und ausgewertet [Schulz et al., 2000b]. Die Kampagnen in den Wintern 1997/98 und 1998/99 wurden während des *Third European Stratospheric Experiment on Ozone* (THESEO) im Rahmen des Projektes THESEO-O<sub>3</sub>loss durchgeführt. Die in dieser Arbeit behandelten Kampagnen wurden auch im Rahmen des Ozonforschungsprogramms des BMBF gefördert. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4, 5 und 6 dargestellt.

Auch im letzten Winter 1999/2000 konnte im Rahmen der THESEO 2000/ EuroSOLVE Kampagne eine weitere Matchkampagne durchgeführt werden. Die Daten dieser Kampagne wurden in die in Kapitel 5 dargestellte Analyse der Temperaturabhängigkeit der Ozonverlustraten mit einbezogen.

Mittlerweile liegen für einige Jahre Modellstudien vor, in denen versucht wurde, die Matchergebnisse mit einem chemischen Boxmodell [Becker et al, 1998; 2000] und einem 3D Chemischen Transportmodell [Kilbane-Dawe et al., 2000] zu reproduzieren. Die dabei gefundenen systematischen Abweichungen deuten bisher daraufhin, daß möglicherweise noch nicht alle für den chemischen Ozonabbau wichtigen Parameter bekannt bzw. in den Modellen erfaßt sind.

## 3.3.2 Verwendete Daten für die Kampagnensteuerung

Für die Koordinierung der Sondenstarts während der Meßkampagne sind täglich aktualisierte Daten nötig. Dies sind

- Meßdaten der Ozonsonden der beteiligten Institutionen. Die Daten wurden jeweils in einer zentralen Datenbank am Norwegischen Institut für Luftforschung (NILU) gesammelt.
- Meteorologische Analyse- und Vorhersagedaten des Europäischen Zentrums f
  ür Mittelfristige Wettervorhersagen (EZMW) in Reading, die durch den Deutschen Wetterdienst (DWD) in Offenbach prozessiert wurden.
- Trajektorienrechnungen des Meteorologischen Institutes der Freien Universität (FU) Berlin.

Zusätzlich wurden für die Auswertung nach der Kampagne in den Trajektorienrechnungen diabatische Abkühlraten verwendet, die mit dem SLIMCAT Modell der Universität Cambridge berechnet wurden.

#### 3.3.3 Kampagnenablauf

Die Matchkampagnen beruhen darauf, daß von den Orten schon erfolgter Ozonsondierungen Vorwärtstrajektorien gerechnet werden, die einen Vorhersageanteil von bis zu drei Tagen enthalten. Damit wird die zukünftige Position eines bereits beprobten Luftpaketes vorausberechnet und nach Möglichkeit eine zweite Sonde gestartet, sobald das Luftpaket eine weitere 3 Die Match Methode





Ozonsondenstation passiert. Ein solches Paar von Ozonsondenmessungen innerhalb desselben Luftpaketes wird als Match bezeichnet. An den Matchkampagnen ist jeweils ein ganzes Netz von Ozonsondenstationen auf der Nordhemisphäre beteiligt. Dabei schwankte in den verschiedenen Jahren die Anzahl der teilnehmenden Stationen zwischen 29 und 36. In Kapitel 4 sind für die einzelnen Winter jeweils Karten mit den teilnehmend Stationen gezeigt. Eine Liste aller Stationen und ihrer geographischen Position findet sich im Anhang.

Die Kommunikation zwischen der Koordinierungsstelle und den einzelnen Stationen erfolgt größtenteils über e-mail, bei einigen wenigen Stationen auch über Fax. Aufgrund der relativ zeitaufwendigen Vorbereitungsprozedur, die für den Start einer Ozonsonde notwendig ist (siehe Abschnitt 2.3.2), müssen die Ozonsondenstationen spätestens 24 Stunden vor einem angestrebten Sondenstart informiert werden. Dies erfolgt mit den sogenannten Alerts. Mit einem Alert wird einer Station ein möglicher Sondenstart angekündigt, der aufgrund von zweibis dreitägigen meteorologischen Vorhersagedaten einen Match erwarten läßt. Die zuständigen Personen an der jeweiligen Station können daraufhin mit den Vorbereitungen zum Sondenstart beginnen. Am nächsten Tag werden die Berechnungen für diejenigen Stationen, die

einen Alert erhalten haben, wiederholt, wobei der Vorhersageanteil der Trajektorien jetzt nur noch ein bis zwei Tage beträgt. Diese Stationen erhalten nun eine weitere Nachricht, die entweder den mit dem Ozonsondenstart erreichbaren Match bestätigt und den nach den neuen Vorhersagedaten optimalen Startzeitpunkt angibt (Confirmation) oder den möglichen Match nicht bestätigt und der Station nahelegt, den geplanten Ozonsondenstart abzusagen (Non-Confirmation). Neben dem optimalen Startzeitpunkt wird den Stationen noch ein Zeitfenster angegeben, welches so berechnet ist, daß bei einem Sondenstart innerhalb des Zeitfensters der horizontale Abstand zwischen der Sonde und der aufgrund der Trajektorienrechnung erwarteten Position des Luftpaketes zum Zeitpunkt der Messung nicht größer als 300 km ist.

Die Meßdaten der Ozonsondierungen werden in der Regel von den beteiligten Stationen innerhalb weniger Stunden nach dem Sondenstart auf der Datenbank des NILU abgelegt. Aus den Sondendaten werden jeden Abend Startpunkte für die Trajektorien berechnet, wobei jeweils alle Sonden berücksichtigt werden, deren Startzeit nicht länger als neun Tage zurückliegt. Für jede Sondierung wird in neun isentropen Höhen ein Startpunkt berechnet. Dabei wird die genaue Position der Sonden in den verschiedenen Höhen durch Integration der horizontalen Windvektoren bestimmt, die die Sonden während ihres Aufstiegs gemessen haben. Sind nicht genügend Winddaten vorhanden, so werden statt dessen die Analysen (und wenn diese noch nicht vorhanden sind, die Vorhersagedaten) des EZMW verwendet<sup>1</sup>. Diejenigen Stationen, die ihre Daten nicht innerhalb von 24 Stunden an die Datenbank übermitteln können, teilen der Koordinierungsstelle am AWI die Flugdaten der Sonden per e-mail oder Fax mit, so daß auch diese Sonden schon mit in die Koordinierung einbezogen werden können. Bei diesen Sonden werden zunächst vertikale Aufstiege angenommen.

Über Nacht werden schließlich von der FU Berlin mit Hilfe der horizontalen Winddaten des EZMW die zugehörigen Trajektorien berechnet, die dann gegen Morgen zur Verfügung stehen. Diese Trajektorien berücksichtigen das diabatische Absinken der Luftmassen, welches aus der Abweichung der lokalen Temperatur von der im Strahlungsgleichgewicht erwarteten Temperatur abgeschätzt wird. Morgens werden aus diesen Daten zunächst die für die Versendung der Confirmations notwendigen Berechnungen gemacht. Das Ergebnis ist eine Liste möglicher Startzeiten und -fenster an den betroffenen Stationen, die einen Match erwarten lassen. Hier sind auch weitere aus den Trajektoriendaten berechnete Parameter enthalten, die Rückschlüsse auf die Qualität der zu erzielenden Matche bezüglich später in der Auswertung verwendeter Auswahlkriterien (siehe Abschnitt 3.4.1) erlauben. Aus dieser Liste wird nun per Hand eine Auswahl getroffen, und die entsprechenden Stationen erhalten per e-mail oder Fax eine Nachricht. Diese Endauswahl der zu startenden Sonden konnte nicht automatisiert werden, da hier einerseits kampagnenbezogene Kriterien wie eine gleichmäßige Beprobung der Höhenbereiche, die oben erwähnte Qualität der Matche, sowie die Ausnutzung von Mehrfachtreffern eingehen, andererseits häufig Rücksicht auf die jeweils aktuelle Situation an den einzelnen Stationen genommen werden muß. Nach der Versendung der Confirmations werden entsprechend die Alerts für den darauffolgenden Tag berechnet und ausgewählt. Eine

<sup>1.</sup> In früheren Kampagnen wurden hier vertikale Aufstiege angenommen.

#### 3 Die Match Methode

genaue Beschreibung der verschiedenen Programme und Routinen, die für die Kampagnensteuerung verwendet werden, findet sich in [Rex, 1997a].

In Abbildung 3.4 ist der Ablauf der Matchkoordinierung für einen Kampagnentag N schematisch dargestellt. Während der Kampagnenzeit ist eine tägliche Koordinierung notwendig, die auch die Wochenenden mit einbezieht, da bei einer Koordinierungspause von einem Tag bereits ein Ausfall gestarteter Sonden von zwei Tagen entsteht. Die Durchführung einer solchen Matchkampagne ist nur durch das außerordentliche Engagement der beteiligten Stationen möglich.

## 3.3.4 Beispiel für ein Matchereignis

Abbildung 3.5 auf Seite 39 zeigt ein Beispiel für einen Match im 480 K Niveau aus der Kampagne des Winters 1997/98. Die erste Sondierung erfolgte am 17. Februar 1998 von Sodankylä aus, und eine Woche später wurde das Luftpaket abermals beprobt, diesmal von einer Sonde, die in Ny-Ålesund gestartet wurde (Diagramm A). Diagramm B zeigt Details des Starts der Trajektorie. Die Punkte geben jeweils die Position der Trajektorie im Abstand von einer Stunde an. Neben der eigentlichen Sondentrajektorie sind noch vier weitere, sogenannte Schwarmtrajektorien abgebildet, die jeweils im Abstand von 100 km zum Ort der Sondierung beginnen. Zusätzlich gibt es noch zwei weitere Schwarmtrajektorien im Abstand von 5 K potentieller Temperatur ober- und unterhalb der Sondierung, die hier nicht mit eingezeichnet sind. Man erkennt, daß die Position der Sonde zum Zeitpunkt der Messung nicht mit dem Ort der Station übereinstimmt, was durch die Abdrift der Ozonsonde beim Aufstieg in die Stratosphäre, die bis zu zwei Stunden dauern kann, zustandekommt.

In Diagramm C ist die Situation am Ort der zweiten Sondenmessung dargestellt. Die Position der Sonde zum Zeitpunkt der Messung stimmt nicht genau mit dem Endpunkt der Trajektorie überein. Dieser horizontale Abstand wird als Matchradius bezeichnet. Weiterhin ist zu erkennen, daß sich die Positionen der Schwarmtrajektorien relativ zur zentralen Trajektorie zwar geändert haben, der Abstand jedoch nicht wesentlich größer geworden ist. Man kann in diesem Fall also zuversichtlich sein, daß das betrachtete Luftpaket relativ kompakt transportiert wurde, was für die Matchmethode wichtig ist. Abbildung 3.6 auf Seite 40 zeigt die Meßergebnisse der beiden Ozonsondierungen aus diesem Match.

# 3.4 Match Auswertung

Nach dem Ende der Kampagne wird aus den nun vollständig vorhandenen Analysedaten des EZMW ein neuer Trajektoriensatz berechnet, wobei statt der während der Kampagne verwendeten neun isentropen Niveaus diesmal Startpunkte in 66 isentropen Niveaus im Abstand von jeweils 5 K berechnet wurden. Die während der Kampagne verwendeten abgeschätzten diabatischen Abkühlraten werden nun durch Abkühlraten aus den Simulationen des SLIMCAT Modells ersetzt. Aus diesem Trajektoriensatz werden nun noch einmal die möglichen Matche berechnet. Dies ergibt eine zunächst sehr große Anzahl möglicher Treffer, von denen jedoch



Abbildung 3.5: Beispiel für einen Match aus der Kampagne 1997/98. Die erste Sondierung fand am 17.2.1998 in Sodankylä, Finnland, statt. Von hier aus starten die Trajektorienrechnungen in verschiedenen isentropen Höhen, wobei hier als Beispiel die Trajektorie, die in 480 K startet, gezeigt wird. Am 24.2.1998 wurde die zweite Sondierung von Ny-Ålesund aus vorgenommen. A: Überblick über den gesamten Verlauf der Trajektorie, wobei diejenigen Teilstücke heller gekennzeichnet sind, in denen das Luftpaket der Sonneneinstrahlung ausgesetzt war. Nur diese Abschnitte sind es, in denen chemischer Ozonabbau stattfinden kann, falls aktives Chlor vorliegt. B: Start der Trajektorie, deren Position in stündlichem Abstand durch die blauen Punkte gekennzeichnet ist. Durch die Abdrift der Sonde stimmt der Ort der Sondenmessung und damit der Startpunkt der Trajektorie nicht genau mit der Position des Ozonsondenstation überein. C: Endpunkt der Trajektorie. Der Abstand zwischen dem Ort der Sondierung und der Position des Luftpaketes zum selben Zeitpunkt ist der Matchradius.

[Eine Farbversion der Abbildungen kann unter der vorne aufgeführten Adresse bezogen werden.]



Abbildung 3.6: Meßdaten der beiden Ozonsonden des in Abbildung 3.5 dargestellten Matches, wobei links die Daten der ersten Sondierung und rechts die der zweiten zu sehen sind. Der obere Teil zeigt die gesamten Ozonprofile. Die horizontale Linie gibt die Lage des Matchniveaus an. Im unteren Teil sind diejenigen Teile des Profils vergrößert gezeigt, die für den Match von Bedeutung sind, wobei hier die Größen gewählt wurden, die auch in die Matchauswertung eingehen. Man erkennt hier, daß die potentielle Temperatur des Matchniveaus (durchgezogene Linie) im zweiten Profil niedriger liegt als im ersten, was auf das diabatische Absinken zurückzuführen ist.

für die Endauswertung nur diejenigen verwendet werden, die ausgewählte Qualitätskriterien erfüllen.

#### 3.4.1 Auswahl der Matche

In die Bewertung, ob ein Match als tauglich für die Matchauswertung betrachtet wird, gehen folgende Kriterien ein, die im wesentlichen denen aus [Rex 1997a] entsprechen:

- Die maximale Flugzeit der Luftpakete wurde auf 264 Stunden (11 Tage) beschränkt.
- Der Matchradius, also der maximale Abstand zwischen dem Endpunkt der Trajektorie darf 500 km bzw. 300 km am Wirbelrand quer zur Bewegungsrichtung nicht überschreiten (siehe Abbildung 3.7). Als Wirbelrand wurde für die Winter 1996/97 und 1997/98 der nPV-Bereich zwischen 36 s<sup>-1</sup> und 42 s<sup>-1</sup> eingeordnet, im Winter 1998/99 der nPV-Bereich zwischen 30



zwischen 36 s<sup>-1</sup> und 42 s<sup>-1</sup> ein- Abbildung 3.7: Illustration des maximalen Matchradius.

 $s^{-1}$  und 39  $s^{-1}$ . Für 1996/97 wurde der maximale Matchradius auf 400 km (250 km) verkleinert, da so die statistischen Fehler weiter reduziert werden konnten.

- Der größte horizontale Abstand zwischen den Schwarmtrajektorien und der zentralen Trajektorie zum Zeitpunkt der zweiten Ozonsondenmessung darf 1200 km nicht überschreiten. Damit wird sichergestellt, daß solche Luftpakete, die eine starke Divergenz aufweisen, die einerseits auf mögliche Mischungsprozesse hindeutet, und andererseits zu größeren Ungenauigkeiten in der Trajektorienberechnung führen, nicht in der Auswertung verwendet werden.
- Die Differenz zwischen der maximalen und der minimalen potentiellen Wirbelstärke entlang der Trajektorie muß nach einer Glättung durch die Bildung eines gleitenden Mittels über jeweils 5 Stunden kleiner als 25% der mittleren PV entlang der Trajektorie sein.
- Die Lücke zwischen den Meßpunkten im Ozonsondenprofil, über die zur Bestimmung des Ozonmischungsverhältnisses in der benötigten Höhe interpoliert werden muß, darf einen vertikalen Abstand von 550 m nicht überschreiten. Zusätzlich darf der Abstand des interpolierten Wertes zu keinem der beiden Ausgangspunkte größer als 200 m sein.
- Die Variation des Ozonmischungsverhältnisses im gemessenen Profils um den Meßwert in derjenigen isentropen Höhe, in welcher der Match erreicht wurde, darf maximal 15% in einer 2 K Umgebung und maximal 25% in einer 5 K Umgebung betragen.

#### 3.4.2 Statistische Auswertung

Für jedes Luftpaket eines Matches stehen nun zwei Ozonmessungen zur Verfügung. Nach der chemischen Kontinuitätsgleichung (Abschnitt 2.2.1) sollte bei Abwesenheit photochemischer Quellen und Senken in dem Luftpaket das Ozonmischungsverhältnis  $\mu_{O_q}$  zeitlich konstant sein. Dies gilt natürlich strenggenommen nur, wenn es sich um ein infinitesimal kleines Luftpaket handelt, dessen Bewegung exakt im Lagrangeschen Sinn verfolgt wird. In der hier verwendeten quasi-Lagrangeschen Betrachtungsweise, bei der ein größeres Luftpaket in seiner Bewegung verfolgt wird, müßten noch zusätzlich Mischungsprozesse berücksichtigt werden. Nach einer Abschätzung von Rex [1993] sind dabei molekulare Diffusionsvorgänge nicht von Bedeutung, da sie einige Größenordnungen unterhalb der zu erwartenden chemischen Ozonverluste liegen. Der Einfluß kleinskaliger, durch Eddy-Diffusion<sup>1</sup> beschreibbarer Mischungsvorgänge ist dagegen sehr schwer abzuschätzen. Gegenüber der Advektion ist der Effekt turbulenter Diffusion in der Stratosphäre jedoch klein [Brasseur und Solomon, 1986]. Da weiterhin angenommen werden kann, daß diese Mischungsvorgänge nicht systematisch in eine Richtung tendieren, sollten sie als statistische Streuung in der Auswertung behandelbar sein. Wir bleiben deshalb bei einer Lagrangeschen Betrachtungsweise. Für die Änderung des Mischungsverhältnis gilt dann nach (2-11):

$$\frac{d\mu_{O_3}}{dt} = \frac{\partial\mu_{O_3}}{\partial t} = S_{O_3}$$
(3-2)

wobei  $S_{O_3}$  die photochemischen Senken (oder auch Quellen) des Ozons beschreibt. Die Änderung des Ozonmischungsverhältnisses  $\Delta \mu_{O_3}$  zwischen den beiden Sondierungen im Zeitraum  $\Delta t$  ist nun

$$\Delta \mu_{O_3} = \int_{\Delta t} S_{O_3} dt.$$
(3-3)

Da die bekannten Ozonabbaureaktionen Sonnenlicht erfordern, kann man annehmen, daß  $S_{O_3} = 0$  gilt, solange das Luftpaket sich in der Dunkelheit befindet. Daß diese Annahme sinnvoll ist, konnte auch mit Hilfe der Matchmethode selbst gezeigt werden (siehe unten). Es bietet sich deshalb an, die Zeit t aufzuteilen in die *Sonnenzeit* t<sub>s</sub>, während derer das Luftpaket der Sonne ausgesetzt ist und der *Dunkelzeit* t<sub>d</sub>, während der Dunkelheit herrscht. Ist nun

$$L_{s} = \frac{1}{\Delta t_{s}} \int_{\Delta t_{s}} S_{O_{3}} dt_{s}$$
(3-4)

das zeitliche Mittel der Ozonabbaurate während der sonnenbeschienen Zeit  $\Delta t_s$ , so ergibt sich

Der Ansatz der Eddy-Diffusion wird verwendet, um (turbulente) Mischungsvorgänge zu beschreiben, die auf Skalen unterhalb der Auflösung des betrachteten Systems stattfinden. Die mathematische Beschreibung folgt dem Fickschen Gesetz, wobei die geeignete Wahl der Diffusionskonstanten häufig, wie auch in diesem Fall, ein Problem darstellt.

$$\Delta \mu_{O_3} = L_s \cdot \Delta t_s. \tag{3-5}$$

Diese Ozonverlustrate L<sub>s</sub> ist die primäre Größe, die aus den Matchdaten bestimmt wird. L<sub>s</sub> ist genau dann negativ, wenn Ozonverlust vorliegt. Die Bezeichnung als *Verlustrate* ist deshalb etwas irreführend, wurde hier aber übernommen, um konsistent mit früheren Arbeiten zu bleiben. Als Einheit für die Größe t<sub>s</sub> bzw.  $\Delta t_s$  wurde die Bezeichnung *Sonnenstunde* gewählt. Der Ozonabbau L<sub>s</sub> wird im weiteren Verlauf mit der Einheit [ppbv/Sonnenstunde] angegeben.

Durch die jeweiligen Unsicherheiten der eingehenden Daten (Ozonsondierung, Trajektoriengenauigkeit, Matchradius) ist die Aussagekraft eines einzelnen Matches gering. Da jedoch angenommen werden kann, daß diese Unsicherheiten zum großen Teil statistisch verteilt sind, ergibt eine statistische Auswertung eine richtige Schätzung für die mittleren Ozonabbauraten [Rex, 1993]. Ozonabbauraten können daher nur aus jeweils einem Ensemble von Matchen berechnet werden, welches sinnvollerweise so zu wählen ist, daß eine mittlere Abbaurate  $\overline{L_s}$ , die für diese Matche bestimmt wird, interpretierbar ist. Z.B. können innerhalb des Polarwirbels jeweils Matche aus einem bestimmten Höhen- oder Zeitbereich zusammengefaßt werden, und die berechnete Abbaurate dann als über den Vortex gemittelte Ozonabbaurate betrachtet werden, sofern die Matche gleichmäßig über den Wirbel verteilt sind. In der hier vorliegenden Arbeit wurden zum ersten Mal auch mittlere Ozonabbauraten für solche Ensemble von Matchen berechnet, die aufgrund ihrer Temperaturgeschichte einen ähnlichen Ozonabbau erwarten lassen.

Um eine gewisse statistische Unabhängigkeit der einzelnen Matche in einem solchen Ensemble zu gewährleisten, die eine statistische Auswertung erst möglich macht, wird innerhalb eines Ensembles jede Sondenpaarung nur einmal verwendet. Weist ein Sondenpaar Treffer in mehreren Höhen auf, so wird diejenige Höhe verwendet, in der der kleinste Matchradius erzielt wird. Zwischen den Matchen eines Ensembles kann jedoch trotzdem noch eine gewisse statistische Abhängigkeit bestehen, da einzelne Sondierungen in mehreren Matchen auftauchen können.

Für jeden Match i berechnet sich  $(\Delta \mu_{O_3})_i$  aus der Differenz der beiden Sondenmessungen. Für die Berechnung der Sonnenscheindauer  $(\Delta t_s)_i$  werden aus der auf 10-Minuten-Intervalle interpolierten Trajektorie diejenigen Intervalle aufaddiert, die geometrisch der Sonne ausgesetzt sind, d.h. wenn (unter Berücksichtigung der Erdabplattung und der Ablenkung der Strahlen in der Erdatmosphäre, siehe [Rex, 1993]) Strahlen von der Mitte der Sonne das Luftpaket noch erreichen. Für Trajektorien in 20 km Höhe ist dies bis zu einem Sonnenzenithwinkel zwischen 95° und 96° der Fall.

Die Abbauraten werden nun mit Hilfe linearer Regressionen der Änderung des Ozonmischungsverhältnisses gegen die Sonnenscheindauer auf der Matchtrajektorie berechnet, d.h. im Gleichungssystem

$$(\Delta \mu_{O_2})_i = \overline{L_s} \cdot (\Delta t_s)_i + e_i$$
(3-6)

wird  $\overline{L_s}$  so gewählt, daß  $\Sigma e_i^2$ , die Summe der quadratischen Abweichungen  $e_i$  von der Regressionsgeraden, minimal wird. Sofern die einzelnen Werte normalverteilt um die Regressionsgerade sind, berechnet sich bei einer Anzahl von n Matchen der 1 $\sigma$ -Fehler  $\sigma_{\overline{L_s}}$  der mittleren Ozonabbaurate pro Sonnenstunde  $\overline{L_s}$  nach

$$\sigma_{\overline{L_s}} = \sqrt{\frac{\sum e_i^2}{(n-1) \cdot \sum (\Delta t_s)_i^2}}.$$
(3-7)

Aus den mittleren Ozonabbauraten pro Sonnenstunde  $\overline{L_s}$ , die als Vortexmittelwerte interpretiert werden, kann weiterhin eine mittlere Ozonabbaurate pro Tag innerhalb des Polarwirbels,  $\overline{L_t}$ , berechnet werden, indem  $\overline{L_s}$  mit der mittleren Sonnenscheindauer im Polarwirbel für den betrachteten Zeit- und Höhenbereich multipliziert wird.

Zur Überprüfung der oben gemachten Annahme, daß kein chemischer Ozonabbau während der Dunkelheit stattfindet, wurde in [Rex, 1997a] für ein Ensemble von Matchen des Winters 1994/95 eine bivariate Regression durchgeführt, wobei kein signifikanter Ozonabbau während der Dunkelheit, aber signifikanter Ozonabbau während der sonnenbeschienenen Zeit berechnet wurde. Dies ist allerdings nur für ein Ensemble möglich, das sowohl signifikanten Ozonabbau als auch eine geringe Korrelation der Dunkelzeit mit der sonnenbeschienenen Zeit der einzelnen Trajektorien zeigt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dieser Zusammenhang bestätigt werden, indem eine bivariate Regression für alle diejenigen Matchereignisse in 475 K aus den Jahren 1994/95 bis 1999/2000 berechnet wurde, die aufgrund ihrer Temperaturgeschichte Ozonabbau erwarten lassen. Dieses Ergebnis wird in Abschnitt 5.2.1 vorgestellt.

Eine weitergehende Beschreibung der statistischen Auswertung sowie eine ausführliche Fehlerdiskussion für die Matchmethode, in der auch mögliche systematische Fehler besprochen werden, findet sich in Rex [1997a].

#### 3.4.3 Temperaturgeschichte der Luftpakete

In früheren Matchanalysen konnte gezeigt werden, daß der chemische Ozonabbau im zeitlichen Zusammenhang mit dem Auftreten niedriger stratosphärischer Temperaturen in der Nordhemisphäre steht. Innerhalb dieser Arbeit wurde erstmals der direkte Zusammenhang zwischen der Temperaturgeschichte individueller Luftpakete und dem beobachteten Ozonverlust untersucht.

Um Informationen über die Temperaturgeschichte der Luftpakete zu erhalten, wurden für alle Matche startend von der Position der ersten Sondierung Rückwärtstrajektorien von 10 Tagen Länge gerechnet. Als Parameter für die Temperaturgeschichte der Luftpakete wurde die Größe  $T_{min}$  definiert, die die niedrigste Temperatur auf der Rückwärtstrajektorie und auf der Trajektorie zwischen den beiden Sondierungen angibt. Die Definition von  $T_{min}$  ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Da  $T_{min}$  auf den synoptischen Temperaturen aus den EZMW Analysen beruht, sind hier mesoskalische Effekte wie an Bergen oder Frontensystemen ange-



Abbildung 3.8: Definition von Tmin.

regte Schwerewellen, die zu erheblichen Temperaturschwankungen führen können (siehe Abschnitt 2.1.5), nicht erfaßt. Die niedrigste reale Temperatur, die die Luftpakete in dem entsprechenden Zeitraum erfahren haben, kann aus diesem Grund noch tiefer liegen. T<sub>min</sub> ist deshalb die Obergrenze für die minimale Temperatur, die von den Luftpaketen in diesem Zeitraum erfahren wurde.

Dieser Parameter  $T_{min}$  wurde einerseits hinzugezogen, um den in Kapitel 4 vorgestellten quantitativen Ozonabbau innerhalb des Polarwirbels für die Winter 1996/97 bis 1998/99 zu interpretieren. Auf der anderen Seite stellt er die Grundlage für die Analyse der Temperaturabhängigkeit des Auftretens von chemischem Ozonverlust im Polarwirbel dar, die in Kapitel 5 vorgestellt ist. Auch die in Kapitel 6 vorgestellte Untersuchung des Ozonabbaus außerhalb des Polarwirbels basiert auf diesem Temperaturparameter.

# 4 Ozonverluste im Polarwirbel

In diesem Kapitel werden die Matchkampagnen und Auswertungen der Winter 1996/97, 1997/98 und 1998/99 nacheinander vorgestellt und die Ergebnisse in Zusammenhang mit der meteorologischen Situation des jeweiligen Winters und im Vergleich mit anderen Wintern betrachtet. Die hier gezeigten Auswertungen beschränken sich auf den Ozonabbau innerhalb des Polarwirbels. Die Zuordnung, ob ein Match innerhalb oder außerhalb des Polarwirbels stattgefunden hat, erfolgt über den mittleren nPV-Wert der zugehörigen Trajektorie. Liegt dieser Wert oberhalb einer definierten Schwelle, so wird der Match dem Polarwirbel zugeordnet. Dieser Schwellwert für den Rand des Polarwirbels wird in den einzelnen Wintern als zeitlich und gegenüber der potentiellen Temperatur konstanter Wert der normierten potentiellen Wirbelstärke definiert. Für die Winter 1996/97 und 1997/98 wurde der Wert von 36 s<sup>-1</sup> aus früheren Kampagnen beibehalten. Für den Winter 1998/99 wurde die Wirbelgrenze bei 30 s<sup>-1</sup> festgelegt (der Grund dafür wird in Abschnitt 4.3. erläutert). Auf den Ozonabbau außerhalb des so definierten Polarwirbels wird in Kapitel 6 gesondert eingegangen.

# 4.1 Winter 1996/97

## 4.1.1 Meteorologische Situation

Im Winter 1996/97 entwickelte sich der arktische Polarwirbel vergleichsweise spät, war dann aber sehr ausgeprägt, symmetrisch und kalt und bis Ende April stabil und ungestört [Coy et al., 1997, Naujokat und Pawson, 1997]. Das mit dem SLIMCAT Modell berechnete diabatische Absinken der Luftmassen im Polarwirbel zwischen Anfang November und Ende März fiel 1996/97 oberhalb von 425 K geringer aus als in den beiden vorhergehenden Jahren (Tabelle 4.1). Erst Mitte Januar fielen die stratosphärischen Temperaturen unterhalb die PSC-Existenzgrenze  $T_{NAT}$ . Die im Februar auftretenden großen Flächen mit Temperaturen unterhalb der  $T_{NAT}$  Grenze waren hauptsächlich im Wirbelzentrum zu finden. Abbildung 4.1 zeigt eine für den Februar typische Temperaturverteilung. Sowohl die niedrigsten Temperaturen als auch das Wirbelzentrum sind nur wenig vom geographischen Nordpol verschoben. Die Fläche, deren Temperatur unterhalb  $T_{NAT}$  lag, ist durch die durchgehende weiße Linie umrissen. Die durchgehende schwarze Linie gibt die 36 s<sup>-1</sup> Isolinie nPV an und markiert damit den in der Auswertung verwendeten Wirbelrand.

Temperaturen unterhalb von T<sub>NAT</sub> wurden in diesem Jahr bis Ende März beobachtet, was im Vergleich zu den früheren Jahren ungewöhnlich spät war. Über Eureka (Kanada) wurden bis zum 18. März polare Stratosphärenwolken gemessen und bis zum 20. März erhöhte ClO-



**Abbildung 4.1:** Temperaturverteilung auf dem 475 K isentropen Niveau am 25. Februar 1997 aus den EZMW Analysen. Die schwarze Linie markiert die 36 s<sup>-1</sup> Isolinie der nPV, entsprechend dem in der Matchanalyse verwendeten Vortexrand. Die weiße Linie grenzt das Gebiet ein, im dem die Temperatur unterhalb von T<sub>NAT</sub> liegt.

[Eine Farbversion der Abbildungen kann unter der vorne aufgeführten Adresse bezogen werden.]

Θ <sub>end</sub> [K]	1994/95	1995/96	1996/97
	ΔΘ [K]	∆Θ [K]	ΔΘ [K]
375	33	42	36
400	42	45	65
425	68	69	67
450	109	89	71
475	162	123	76
500	196	154	89
525	212	171	95
550	222	183	100

**Tabelle 4.1:** Diabatisches Absinken innerhalb des Polarwirbels aus den SLIMCAT Berechnungen für verschiedene isentrope Niveaus. Dabei gibt  $\Theta_{end}$  die potentielle Temperatur an, die die betrachtete Luftschicht am 31. März des betrachteten Jahres hatte.  $\Delta\Theta$  ist das zwischen Anfang November und Ende März aufintegrierte mittlere Absinken im Polarwirbel.



**Abbildung 4.2:** Karte der Ozonsondenstationen, die an der Matchkampagne 1996/97 teilgenommen haben. In der Auswertung des Ozonverlustes innerhalb des Polarwirbels wurden Daten derjenigen Stationen verwendet, die mit einem ausgefüllten Punkt gekennzeichnet sind.

Werte [Donovan et al., 1997]. Auch in Ny-Ålesund (Spitzbergen) wurden bis in den März hinein PSCs detektiert [Neuber, 2000].

In 1996/97 wurden sehr niedrige Ozonsäulendichten gemessen [Newman et al., 1997]. Daß dies zum Teil durch dynamische Prozesse verursacht wurde, legen die Ergebnisse eines dreidimensionalen chemischen Transportmodells nahe, bei denen das Ozon einmal als passiver Tracer, d.h. inertes Spurengas, fungierte und einmal chemisch aktiv integriert wurde. Der in dieser Studie errechnete chemische Ozonverlust lag zwischen 60 und 120 DU gegenüber einer dynamisch bedingten Reduktion von 70 DU bezüglich der klimatologischen Ozonsäulendichten Ende der 1970er Jahre [Lefèvre et al., 1998].

# 4.1.2 Die Meßkampagne

Die Matchkampagne des Winters 1996/97 fand zwischen dem 7. Januar und dem 11. April statt, und wurde von Jessica Steger koordiniert. An der Kampagne nahmen 36 Ozonsondenstationen teil, die in Abbildung 4.2 dargestellt sind. Eine Liste der genauen Namen und Positionen aller Stationen findet sich im Anhang auf den Seiten 103 und 104. Während dieser Kampagne wurden insgesamt 746 Sonden von diesen Stationen gestartet, wobei jedoch nur ein Teil dieser Sondierungen im Polarwirbel stattfand. Für die Bestimmung des Ozonabbaus innerhalb des Polarwirbels wurden Daten der durch ausgefüllte Punkte gekennzeichneten Stationen verwendet.

In der Auswertung wurde der maximal zulässige Matchradius gegenüber dem in den anderen Wintern verwendeten Matchradius (siehe Abbildung 3.7 auf Seite 41) reduziert, und zwar auf 400 km allgemein bzw. 250 km am Vortexrand quer zur Bewegungsrichtung der Trajektorie. Dadurch konnte der statistische Fehler zwischen 450 K und 500 K um etwa 5% verringert werden.

#### 4.1.3 Über den Wirbel gemittelte Ozonverluste

In Abbildung 4.3 A auf der folgenden Seite 50 ist die zeitliche Entwicklung der Ozonverlustraten pro Sonnenstunde im 475 ± 10 K isentropen Niveau dargestellt. Die Ozonverlustraten wurden jeweils für Gruppen von Machtereignissen aus einem Zeitraum von 14 Tagen berechnet. Um einen besseren Eindruck über den zeitlichen Verlauf des Ozonabbaus zu bekommen, ist alle sieben Tage ein Wert für die Ozonabbaurate berechnet. Jedes Matchereignis geht deshalb zweimal in die Analyse ein. Die ausgefüllte Fläche gibt ANAT an, die Fläche in diesem Niveau der Nordhalbkugel, deren Temperatur nach den Analysen des EZMW unterhalb von T<sub>NAT</sub> liegt<sup>1</sup>. Diagramm B zeigt für jeden der Datenpunkte aus Diagramm A die mittlere Minimaltemperatur T<sub>min</sub> (siehe Abschnitt 3.4.3) der einzelnen Matche. Erst ab Ende Januar sind genügend Daten für eine statistische Auswertung vorhanden. Die berechneten Abbauraten beginnen Ende Januar mit relativ niedrigen Werten um -1,9 ± 0,9 ppbv/Sonnenstunde, und gehen Anfang Februar auf Werte zurück, die nicht signifikant von Null verschieden sind. Ab Mitte Februar steigen die Verlustraten wieder an und erreichen Anfang März maximale Werte von  $-3,3 \pm 0,6$  ppbv/Sonnenstunde. Dies ist erheblich weniger als in vorhergehenden Jahren. In vergleichbaren Höhenbereichen wurden in den Wintern 1991/92 und 1994/95 maximale Verlustraten von -10 ± 1 ppbv/Sonnenstunde erreicht, und in 1995/96 -10 ± 3 ppbv/Sonnenstunde [Rex et al., 1997b; 1998; 1999]. Ab dem 10. März gehen die Verlustraten wieder auf Werte zurück, die mit Null verträglich sind, obwohl weiterhin nicht unerhebliche Flächen mit Temperaturen unterhalb von T<sub>NAT</sub> existieren. Diese letzten Werte sind jedoch mit einer relativ großen statistischen Unsicherheit behaftet.

Betrachtet man nun den Ozonabbau pro Tag (Abbildung 4.4 auf Seite 51), bei der die Abbauraten  $\overline{L_s}$  mit der mittleren Sonnenscheindauer im Polarwirbel multipliziert wurden, so ergibt sich ein etwas anderes Bild. Die mittlere Sonnenscheindauer innerhalb des Polarwirbels steigt in Frühjahr an, so daß bei gleicher Abbaurate pro Sonnenstunde später im Jahr höhere Abbauraten pro Tag erreicht werden. Die maximale Rate mit -41 ± 7 ppbv/Tag wird Anfang März erreicht.

Aus Abbildung 4.3 B geht hervor, daß nur ein sehr kleiner Teil der Luftpakete, die in die Analyse des Verlustes Mitte bis Ende März eingehen, den Trajektorien nach wirklich Temperaturen unterhalb von T<sub>NAT</sub> erfahren hat. Dies erklärt sich, wenn man die relative Verteilung der

<sup>1.</sup> Die Berechnung von T<sub>NAT</sub> wird in Abschnitt 2.2.6 erläutert.



**Abbildung 4.3:** A: Ozonverlustraten  $\overline{L_s}$  innerhalb des Polarwirbels im 475 ± 10 K isentropen Niveau. Die Fehlerbalken bezeichnen 1 $\sigma$ . Die ausgefüllte Fläche A<sub>NAT</sub> gibt die geographische Ausdehnung derjenigen Fläche in der Nordhemisphäre an, deren Temperatur nach den Analysen des EZMW unterhalb von T<sub>NAT</sub> lag. Die kursiv gesetzten Zahlen geben jeweils die Anzahl der Matche an, die zu der Berechnung des darüberliegenden Datenpunktes beigetragen haben. B: Minimumtemperaturen (T<sub>min</sub>, siehe Abschnitt 3.4.3) der zugehörigen Luftpakete. Die vertikale Position der Datenpunkte ist der Mittelwert der T<sub>min</sub>-Werte, die vertikale Linie markiert den Bereich der vorkommenden T<sub>min</sub> Werte. Die gestrichelte horizontale Linie bei 195 K ist als Anhaltspunkt für T<sub>NAT</sub> eingezeichnet.



Abbildung 4.4: Ozonabbaurate  $\overline{L_t}$  in 475 ± 10 K. Ansonsten wie Abbildung 4.3 A.



**Abbildung 4.5:** Position der einzelnen Matche aus Abbildung 4.3 relativ zum Polarwirbel. Die Zuordnung der Matche zur relativen Position innerhalb des Polarwirbels beruht auf der mittleren nPV der Trajektorie; dabei ist die Achse so skaliert, daß gleiche Abschnitte auf der Skala gleichen Flächenanteilen des Polarwirbels entsprechen. Der Zahlenwert 0 entspricht dem Wirbelzentrum (maximale nPV), 1 entspricht dem Wirbelrand (36 s<sup>-1</sup>), und 0,3 beschreibt beispielsweise die nPV-Isolinie, die 30% der Wirbelfläche umschließt.

Einzelmatche im Polarwirbel betrachtet, die in Abbildung 4.5 auf Seite 51 gezeigt ist. Die in diese Analyse eingehenden Matche decken im Februar den gesamten Polarwirbel homogen ab, so daß die Ozonverlustraten in diesem Zeitraum als Wirbelmittel betrachtet werden können. Im März allerdings wird das Wirbelzentrum schlechter beprobt, so daß hier der äußere Bereich des Wirbels in den Verlustraten besser repräsentiert ist als der innere. Da aufgrund der generellen Temperaturverteilung im Wirbelzentrum mit höheren Ozonverlustraten zu rechnen ist als am Wirbelrand, wurde der mittlere Ozonverlust im Polarwirbel für diesen Zeitraum möglicherweise unterschätzt.

In Abbildung 4.6 A auf Seite 53 ist ein Höhen- Zeitschnitt der Ozonabbaurate pro Tag zu sehen. In diese Analyse gingen die Daten von 285 Ozonsonden ein und die vertikale Auflösung ist 20 K. Die durchgezogenen Linien stellen Isolinien für A<sub>NAT</sub> dar. Die zugehörigen statistischen Fehler der Ozonabbauraten finden sich in Abbildung 4.6 B. Oberhalb von 425 K steigen die Ozonverlustraten ab Anfang Februar an und erreichen Maximalwerte zwischen -25 und -45 ppbv/Tag. Um den absoluten Ozonverlust in diesem Zeit- und Höhenbereich abzuschätzen, wurden aus den Ozonsondendaten mittlere geometrische Höhen für die isentropen Niveaus berechnet und die Ozonverlustraten mit Hilfe eines mittleren Dichteprofils in Verlustraten für die Konzentration umgerechnet, die dann zunächst vertikal und dann zeitlich aufintegriert wurden. Der so berechnete integrierte Ozonverlust über den dargestellten Bereich beträgt 43 ± 9 DU. Obwohl die Matchanalyse nur einen eingeschränkten Zeit- und Höhenbereich abdeckt, ist dennoch (zumindest im Februar) ein Großteil des vertikalen Bereiches mit hohen ANAT Werten erfaßt. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß der detektierte chemische Ozonverlust von 43 ± 9 DU den überwiegenden Teil des gesamten Ozonverlustes darstellt. Allerdings ist durch die ungenügende Abdeckung der Wirbelmitte im März (s.o.) zu erwarten, daß der Gesamtozonverlust am Ende des Winters etwas unterschätzt wird. Der gesamte berechnete Ozonverlust paßt daher zu Ergebnissen von Müller et al. [1997], die für 1996/97 einen Gesamtverlust in der Ozonsäule von 50-70 DU angeben. Der von Knudsen et al. [1998a] errechnete Gesamtverlust liegt mit 92 DU allerdings höher, was sich aber teilweise mit unterschiedlichen verwendeten diabatischen Abkühlraten (siehe Abschnitt 4.1.5) begründen läßt.

#### 4.1.4 Verteilung des Ozonverlustes im Polarwirbel

In Abbildung 4.7 A auf Seite 54 sind die Ozonverlustraten für verschiedene Bereiche des Polarwirbels berechnet. Die Analyse beinhaltet Matchereignisse zwischen dem 10. Februar und dem 10. März im Höhenbereich zwischen 450 und 500 K. Man erkennt deutlich zwei unterschiedliche Bereiche: Im inneren Teil des Polarwirbels gibt es relativ hohe Ozonverlustraten, die im Wirbelzentrum mehr als –6 ppbv/Sonnenstunde erreichen, während die Ozonverlustraten zum Rand hin sehr viel kleiner bis insignifikant klein werden. Die entsprechenden Luftpakete im Inneren des Polarwirbels haben ausnahmslos innerhalb von 10 Tagen vor der ersten Sondierung oder zwischen den beiden Sondierungen Temperaturen unterhalb von T<sub>NAT</sub> erfahren, während Temperaturen der Luftpakete, die sich näher am Wirbelrand beweg-



**Abbildung 4.6:** A: Ozonverlustraten  $\overline{L_t}$  als Funktion der Höhe und der Zeit. Die feinen schwarzen Linien sind die 0,3, 0,7, 1,5, 4,0 und 8,0 10<sup>6</sup> km Isolinien für A<sub>NAT</sub>. Die fetten Linien sind die 0,3 10<sup>6</sup> km Isolinie für A<sub>Eis</sub>. Die gestrichelten Linien geben das mittlere diabatische Absinken innerhalb des Polarwirbels aus den SLIMCAT-Simulationen an. B: Statistische Fehler (1 $\sigma$ ) für die Ozonverlustraten aus Diagramm A. Alles andere entspricht Diagramm A.

[Eine Farbversion der Abbildungen kann unter der vorne aufgeführten Adresse bezogen werden.]



**Abbildung 4.7:** Relative Position (siehe Abbildung 4.5) des Ozonverlustes. A: Ozonverlustraten  $\overline{L_s}$  für verschiedene Bereiche des Polarwirbels mit 1 $\sigma$ -Fehler. B:  $T_{min}$ -Werte (siehe Abschnitt 3.4.3) der jeweiligen Luftpakete. Die vertikale Position der Punkte gibt den mittleren  $T_{min}$  Wert, während die vertikale Linie den Bereich der vorkommenden  $T_{min}$ -Werte bezeichnet. C: Prozentualer Anteil der Fläche mit Temperaturen unterhalb von  $T_{NAT}$  nach EZMW-Analysen.



Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Polarwirbels mit einem Kältegebiet gleicher Größe in zwei verschiedenen meteorologischen Situationen. A: Barokline Situation: Alle Trajektorien durchlaufen das Kältegebiet. B: Äquivalent-barotrope Situation: Nur ein Teil der Trajektorien durchläuft das Kältegebiet.

ten, teilweise oberhalb von  $T_{NAT}$  blieben (Abbildung 4.7 B). Dies korrespondiert auch mit der generellen Temperaturverteilung im Polarwirbel, wie man in Diagramm C sieht. Hier ist für Januar bis März der jeweils prozentuale Anteil an der Wirbelfläche mit Temperaturen unterhalb von  $T_{NAT}$  gezeigt. Man erkennt, daß im Februar bis Anfang März das Wirbelzentrum fast vollständig von Temperaturen unterhalb von  $T_{NAT}$  beherrscht war, während die Temperaturen im äußeren Teil des Wirbels größtenteils oberhalb von  $T_{NAT}$  lagen.

Die Beobachtung, daß im Winter 1996/97 der Ozonabbau im Innern des Polarwirbels am größten war, paßt qualitativ zu von Müller et al. [1997] dokumentierten Spurengaskorrelationen, die auf höheren Ozonverlust im Wirbelzentrum hindeuten.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, daß der Ozonabbau 1996/97 geringer war als in den vorhergehenden, kalten Wintern 1994/95 und 1995/96 und auch als im Winter 1991/92. Der Grund für den vergleichsweise niedrigen chemischen Ozonabbau liegt offensichtlich nicht darin, daß sich weniger PSCs bilden konnten als in der Vorjahren (verglichen mit 1991/92 sind die Flächen mit T < T<sub>NAT</sub> in 1996/97 eher größer, vgl. Abschnitt 4.4), sondern in der Verteilung dieser niedrigen Temperaturen. Dadurch, daß das Kältegebiet sich im Zentrum des Polarwirbels befand, konnten sich nur dort flächendeckend polare Stratosphärenwolken bilden. Nur die Luftmassen mit großen PV-Werten im Inneren des Polarwirbels konnten dieses Gebiet passieren - was in Abbildung 4.8 schematisch illustriert wird - und Chloraktivierung erfahren. Dadurch blieb der Ozonverlust auf diesen Teil des Polarwirbels beschränkt. Es war also nur ein Teil des Polarwirbels von starkem Ozonabbau betroffen, so daß der über den Vortex gemittelte Ozonabbau moderat ausfiel.

Daß die Ozonsäulendichten am Ende des Winters trotzdem sehr niedrig waren, muß deshalb dynamisch bedingte Gründe haben. Das von SLIMCAT berechnete diabatische Absinken der Luft innerhalb des Polarwirbels (Tabelle 4.1) war geringer als in den Vorjahren, was auf einen geringeren Meridionaltransport hindeutet. Die genaue Berechnung der diabatischen Absinkraten ist jedoch umstritten; so haben Knudsen et al. [1998a] unter Verwendung der gemessenen Ozonkonzentrationen für 1996/97 bis zu 80% höhere diabatische Abkühlraten berechnet als die in dieser Arbeit verwendeten Ergebnisse der SLIMCAT-Simulationen, bei denen klimatologische Ozonwerte verwendet werden, und zusätzliche eine globale Flußkorrektur vorgenommen wird.

Die Ergebnisse zeigen klar, daß die sehr niedrigen Ozonsäulendichten am Ende des Winters 1996/97 nicht durch einen im Vergleich mit den vorhergehenden Wintern besonders hohen chemischen Ozonverlust verursacht sind, was die eingangs erwähnten Modellergebnisse von Lefèvre et al. [1998] experimentell bestätigt. In diesem Winter, der in einigen Aspekten der winterlichen Situation in der Antarktis sehr ähnlich war (kalter, isolierten Vortex, der zentral am Pol liegt), hat offensichtlich das Zusammenspiel zwischen chemischem Ozonabbau und reduziertem Transport von Ozon in die untere, polare Stratosphäre zu den besonders niedrigen Ozonwerten geführt.

#### 4.1.5 Vergleich mit anderen Ergebnissen

Goutail et al. [1997] berechneten die Ozonverluste in der Gesamtsäule für den Winter 1996/97 (für eine Darstellung der Methode siehe Abschnitt 3.2.3.). Diese Ergebnisse sind jedoch schlecht mit den Ergebnissen von Match vergleichbar, da sie die prozentuale Veränderung der Gesamtozonsäule beschreiben. Allerdings ergibt sich eine generelle Übereinstimmung des Zeitraumes, in dem Ozonverlust beobachtet wurde. So bestimmten Goutail et al., [1997] den stärksten Ozonabbau zwischen dem 1. Februar und dem 10. März.

Ein direkter Vergleich ist dagegen mit den Ergebnissen von Manney et al. [1997] möglich. Diese Ozonverlustraten wurden aus den Daten des Microwave Limb Sounder (MLS) auf dem Upper Atmosphere Research Satellite (UARS) berechnet. Die von Manney et al. [1997] angegebene Ozonverlustrate in 465 K beträgt –1,3 %/Tag zwischen dem 20. und dem 26. Februar 1997. Aus den Match Daten konnte für 465 ± 10 K im Zeitbereich zwischen dem 16. Februar und dem 2. März eine Verlustrate von –25 ± 6 ppbv/Tag bestimmt werden. Bei einem anfänglichen Mischungsverhältnis von 2,7 ppmv entspricht dies einer Ozonverlustrate von –0,9 ± 0,2 %/Tag, also einer geringeren Abbaurate als der von Manney et al. [1997] angegebenen. Da die Ergebnisse jedoch innerhalb von 2 $\sigma$  übereinstimmen und die zugrundeliegenden Zeiträume etwas unterschiedlich sind, widersprechen sich die Ergebnisse nicht stark.

Knudsen et al. [1998a] berechneten den mittleren chemischen Ozonverlust im Vortex für 1997 auf verschiedenen isentropen Niveaus mit Hilfe von Ozonsondendaten. Vergleiche mit den Match-Ergebnissen waren auf 450 K und auf 475 K möglich. Knudsen et al. geben den integrierten Ozonverlust in 450 K mit –1,1 ppmv und auf 475 K mit –1,2 ppmv an, während sich in dieser Arbeit für den gleichen Zeitraum für beide Niveaus jeweils –0,9 ± 0,2 ppmv ergeben. Die Abweichung von ca. 20% beruht vollständig auf den verwendeten unterschiedlichen diabatischen Absinkraten. Werden für die Berechnung von Knudsen et al. dieselben Absinkraten verwendet wie in dieser Arbeit, so reduziert sich der akkumulierte Ozonverlust auf –0,9 ppmv in 450 K und –1,0 ppmv in 475 K [Knudsen, 1999].

Auch Sinnhuber et al. [1998] bestimmten den Ozonabbau für den Winter 1996/97. Der errechnete über den Polarwirbel gemittelte Ozonabbau in 475 K Höhe liegt bei –22 ppbv/Tag für Februar, –20 ppbv/Tag für März, und bei –15 ppbv/Tag im April, wobei jeweils über 20 Tage gemittelt wurde. Bei entsprechender zeitlicher Mittelung der Matchdaten ergibt sich bis Mitte März eine gute Übereinstimmung (Die Abbauraten betragen –25,5 ± 5,0 ppbv/Tag im Februar und –20,5 ± 11,1 im März); Ende März sind die mit Match bestimmten Abbauraten nicht mehr signifikant von Null verschieden ( $-2 \pm 32$  ppbv/Tag), aber aufgrund der großen statistischen Unsicherheit mit den von Sinnhuber et al. [1998] bestimmten Ozonabbauraten kompatibel. Die Abweichung im März läßt sich jedoch auch leicht mit einer unterschiedlichen Beprobung des Polarwirbels erklären; die von Sinnhuber et al. verwendeten Messungen fanden in Ny-Ålesund statt, wobei die potentielle Wirbelstärke der Luftmassen in 475 K oberhalb von 48 PVU lag. Dies entspricht im März im Mittel einem Wert von 0,5 für die in dieser Arbeit verwendete relative Position im Polarwirbel, Sinnhuber et al. beprobten also nur die inneren 50% des in dieser Arbeit definierten Polarwirbels, und damit den Teil, in dem zumindest bis Mitte März die höchsten Abbauraten gemessen wurden (Abbildung 4.7).

Ein weiterer Vergleich ist mit den Ergebnissen von Sasano et al. [2000] möglich, bei denen Messungen des Improved Limb Atmospheric Spectrometer (ILAS) auf dem Advanced Earth Observing Satellite (ADEOS) nach der Match Methode ausgewertet wurden. Die vertikale Auflösung der Ozonmessungen beträgt hier etwa 2 km, was in isentropen Koordinaten um 475 K einer Auflösung von 40 - 50 K entspricht. Die Trajektorien wurden aus den Daten des United Kingdom Meteorological Office (UKMO) berechnet, wobei zusätzlich die diabatischen Absinkraten von Knudsen et al. [1998a] verwendet wurden. Wie in dieser Arbeit wurden jeweils Matchereignisse aus einem Zeitraum von 14 Tagen zusammengefaßt, für die dann eine Abbaurate berechnet wurde. Im Höhenbereich zwischen 400 K und 500 K bestimmten Sasano et al. signifikante Ozonverluste, die im wesentlichen auf den Zeitbereich zwischen dem 14. Februar und dem 21. März des Jahres 1997 beschränkt sind und überwiegend zwischen 20 und 50 ppbv/Tag liegen. Die maximal auftretenden Ozonverlustraten liegen bei --84  $\pm$  17 ppbv/Tag in 450 K. Während der Zeitbereich, in dem signifikanter Ozonabbau beobachtet wurde, mit den Matchergebnissen verträglich ist, tendieren die Ozonabbauraten zu höheren Werten als die mit Match bestimmten. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung zwischen den Ergebnissen sind auch hier die von Knudsen et al. [1998a] berechneten diabatischen Absinkraten (siehe oben).

# 4.2 Winter 1997/98

#### 4.2.1 Meteorologische Situation

Der Winter 1997/98 war der bis dahin wärmste Winter, in dem der Ozonverlust mit der Match Methode bestimmt wurde, und wurde bislang diesbezüglich nur durch den darauffolgenden Winter 1998/99 überboten, der in Abschnitt 4.3 behandelt wird. Diese höheren Temperaturen im Winter 1997/98 waren die Auswirkung von stärkerer dynamischer Aktivität als in den vorhergehenden Jahren [Pawson und Naujokat, 1999]. Die stratosphärischen Temperaturen fielen nur für kurze Zeiträume in kleinen geographischen Gebieten unter T<sub>NAT.</sub> Außerdem war die Vortexfläche kleiner als in den vorangehenden Jahren, und der Winter war von einer Serie kleiner Stratosphärenerwärmungen geprägt. Abbildung 4.9 zeigt für einige ausgewählte Tage die Verteilung der normierten potentiellen Wirbelstärke nach den EZMW-Analysen auf der 475 K isentropen Fläche.

Ende Dezember entwickelte sich die erste Stratosphärenerwärmung, die dazu führte, daß der Polarwirbel fast den gesamten Januar hindurch schwach und von einer planetaren Welle 2



**Abbildung 4.9:** PV auf der 475 K isentropen Fläche aus den EZMW-Analysen. Die durchgehende weiße Linie umreißt die Fläche, in der die Temperatur unterhalb von T<sub>NAT</sub> liegt. Der Übergang zwischen blau und rot entspricht der 36 s<sup>-1</sup>-Isolinie der nPV und illustriert damit den für die Auswertung verwendeten Rand des Polarwirbels.

[Eine Farbversion der Abbildungen kann unter der vorne aufgeführten Adresse bezogen werden.]



**Abbildung 4.10:** Ozonsondenstationen, die an der Kampagne im Winter 1997/98 teilgenommen haben. Diejenigen Stationen, deren Daten für die Bestimmung des Ozonverlustes innerhalb der Polarwirbels verwendet werden konnten, sind durch die ausgefüllten Punkte gekennzeichnet.

geprägt war [Naujokat, 2000]. Erst Ende Januar fielen die Temperaturen im Polarwirbel wieder für kurze Zeit unter T<sub>NAT</sub>. Durch Leewellen induzierte polare Stratosphärenwolken wurden zwischen dem 22. und dem 26. Januar über Kiruna beobachtet, wobei die stärksten PSCs am 25. Januar in einem Höhenbereich zwischen 20 und 21 km (etwa 475 bis 500 K) auftraten [Behrendt et al., 2000]. Zwischen dem 24. und dem 26. Januar wurden auch in Sodankylä zwischen 20 und 23 km Höhe (entsprechend etwa 465 - 540 K) PSCs beobachtet [Kivi, 2000]. Anfang Februar erwärmte sich die Stratosphäre wieder. Erst nach Mitte Februar fielen die Temperaturen im Polarwirbel noch ein letztes Mal für einige Tage unter die T<sub>NAT</sub> -Grenze, und auch diesmal konnten PSCs beobachtet werden. So wurde in der Nacht vom 16. auf den 17. Februar eine PSC-Schicht über Andøya beobachtet [Hansen, 2000] sowie am 17. Februar eine Schicht mit festen PSC-Teilchen über Sodankylä [Kivi, 2000]. Das *final warming* fand Anfang April statt [Naujokat, 2000].

#### 4.2.2 Die Kampagne

Im Winter 1997/98 standen nur sehr wenige Ozonsonden für die Matchkampagne zur Verfügung, die im wesentlichen Restbestände der vorhergehenden Kampagne im Winter 1996/97 sowie national geförderte Sonden waren. Die Koordinierung der Ozonsondenstarts fand im Januar und Februar statt und war auf Sondierungen innerhalb des Polarwirbels beschränkt. Insgesamt wurden in diesem Winter von den teilnehmenden Stationen aus 348 Sonden gestartet, von denen etwa 200 innerhalb des Polarwirbels messen konnten. An dieser Kampagne beteiligten sich 29 Stationen, die in Abbildung 4.10 dargestellt sind.

#### 4.2.3 Ergebnisse

In Abbildung 4.11 A auf der folgenden Seite 61 sind die über den Vortex gemittelten Ozonverlustraten pro Tag für den Winter 1997/98 in einem Höhen- Zeitschnitt dargestellt. Die Abbildung 4.11 B enthält die zugehörigen statistischen Fehler. Durch die geringe Anzahl der Sonden ist die Anzahl der Matche (vor allem in den unteren isentropen Niveaus) niedriger als in den vorhergehenden Jahren. Für diese Abbildung wurde deshalb die zeitliche Auflösung auf  $\pm$  10 Tage verschlechtert, damit in allen Höhenschichten genügend Matche zur Verfügung standen. Im Januar tritt nur einer schmalen isentropen Höhenschicht um 475 K schwacher Ozonverlust auf (die Abbauraten unterhalb von 425 K sind aufgrund des hohen statistischen Fehlers nicht signifikant von Null verschieden). Ab Februar treten um das 490 K Niveau höhere Ozonverlustraten auf, die sich gegen Ende Februar weiter nach unten ausdehnen. Maximale Ozonverlustraten von  $-28 \pm 8$  ppbv/Tag werden gegen Ende Februar in 450 K und 490 K erreicht.

Der integrierte Ozonverlust, dessen Berechnung auf Seite 52 erklärt ist, beträgt für den dargestellten Bereich 13  $\pm$  7 DU. Obwohl in dieser Analyse nicht der gesamte vertikale und zeitliche Bereich abgedeckt ist, in dem Ozonverlust erwartet werden könnte, ist dieser Wert für den integrierten Ozonverlust sehr klein. Im vorhergehenden Winter 1996/97 wurde ein akkumulierter Ozonverlust von 43  $\pm$  9 DU beobachtet (siehe Seite 51), in den davorliegenden Jahren 1994/95 und 1995/96 jeweils 120-160 DU [Rex et al., 1999; Goutail et al., 1999, Müller et al., 1997].

Abbildung 4.12 auf Seite 62 zeigt die zeitliche Entwicklung der über den Vortex gemittelten Ozonverlustrate pro Sonnenstunde in 475 K. Bei dieser und den nachfolgenden Analysen wurden für die einzelnen Regressionen der Auswertung wieder Ensemble von Matchen aus einem 14 Tage umfassenden Zeitraum verwendet. Im Januar sind Ozonverlustraten von bis zu  $-10 \pm 6$  ppbv/Tag zu sehen. Dieser Ozonverlust ist zwar signifikant bezüglich des 1 $\sigma$ -Fehlers, jedoch nicht bezüglich 2 $\sigma$ . Die zugehörige Verteilung der Matche über den Polarwirbel ist in Abbildung 4.13 zu sehen. Bis auf die inneren 20% sind alle Bereiche des Polarwirbels zwischen Mitte Januar und Ende Februar relativ gleichmäßig abgedeckt, so daß angenommen werden kann, daß das Ergebnis repräsentativ für den Wirbel ist.

In höheren Niveaus des Polarwirbels ergibt sich bezüglich der Ozonverlustraten ein anderes Bild. Abbildung 4.14 A auf Seite 63 zeigt die Ozonverlustraten pro Sonnenstunde in  $490 \pm 10$  K. Hier werden Mitte Februar deutlich signifikant von Null verschiedene Abbauraten von bis zu -26 ± 10 ppbv/Tag (Abbildung 4.14 B) erreicht. Dieser Unterschied zu den Verlustraten im 475 K Niveau ist zunächst irritierend, da die Flächen A<sub>NAT</sub> in beiden Höhenschichten vergleichbar sind, und man deshalb ein ähnliches Ausmaß Chloraktivierung



**Abbildung 4.11:** A: Ozonverlustraten pro Tag als Funktion der Höhe und der Zeit. Die feinen schwarzen Linien sind die 0,3, 0,7, 1,5, 4,0 und 8, 0  $\cdot$  10<sup>6</sup> km Isolinien für A<sub>NAT</sub>. Die gestrichelten Linien geben das mittlere diabatische Absinken innerhalb des Polarwirbels aus den SLIMCAT-Simulationen an. B: Statistische Fehler (1 $\sigma$ ) für die Abbauraten in Diagramm A. Ansonsten wie Diagramm A.

[Eine Farbversion der Abbildungen kann unter der vorne aufgeführten Adresse bezogen werden.]



**Abbildung 4.12:** Ozonverlustraten für 1998 innerhalb des Polarwirbels im 475  $\pm$  10 K isentropen Niveau. Die ausgefüllte Fläche A<sub>NAT</sub> gibt die geographische Ausdehnung derjenigen Fläche in der Nordhemisphäre an, deren Temperatur nach den Analysen des EZMW unterhalb von T<sub>NAT</sub> lag.



**Abbildung 4.13:** Relative Position der einzelnen Matchereignisse in 475 K, die die Grundlage für die in Abbildung 4.12 dargestellte Analyse bilden. Für die Definition der relativen Position siehe Abbildung 4.5.



**Abbildung 4.14:** Ozonverlustraten für 1998 im 490  $\pm$  10 K isentropen Niveau. A: Ozonverlustraten pro Sonnenstunde. B: Ozonverlustraten pro Tag. Alles andere wir in Abbildung 4.12.

erwarten sollte. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied liefert der Höhen-Zeitschnitt in Abbildung 4.11 A. Berücksichtigt man das durch die gestrichelten Linien gekennzeichnete diabatische Absinken innerhalb des Polarwirbels und verfolgt die entsprechenden Luftschichten zurück, wird deutlich, daß die Luftschicht, die sich Mitte Februar in 490 K befindet, Ende Januar und Anfang Februar größere Flächen unterhalb von T<sub>NAT</sub> beinhaltete als diejenige, die Mitte Februar auf 475 K abgesunken war. Die 490 K-Schicht könnte also in diesem Zeitraum mehr Chloraktivierung erfahren haben als die 475 K-Schicht, was dann der Grund für die unterschiedlichen Ozonabbauraten wäre.

Diese Erklärung scheint aber deshalb unwahrscheinlich, weil während der kalten Periode Ende Januar selbst in keinem der Niveaus starker Ozonabbau auftrat, sondern dieser erst im zeitlichen Zusammenhang mit der zweiten kalten Periode Mitte Februar auftritt. Die Ozonverlustraten im Februar um 490 K steigen scheinbar schon vor dem Absinken der Temperaturen an, doch kann dies auch mit der geringen zeitlichen Auflösung von 20 Tagen erklärt werden<sup>1</sup>.

Eine bessere Erklärungsmöglichkeit bietet sich, wenn man sich anschaut, wo im Polarwirbel der Ozonabbau stattgefunden hat. Abbildung 4.15 A auf Seite 65 zeigt die Ozonverlustraten für verschiedene Bereiche des Polarwirbels, wobei die Matchereignisse zwischen dem 10. Februar und dem 10. März in einem Höhenbereich zwischen 430 K und 500 K verwendet wurden. Während im Innern des Polarwirbels kein signifikanter Ozonabbau auftritt, erreichen die Verlustraten zum Rand des Polarwirbels hin -4,8 ± 1,8 ppbv/Sonnenstunde. Die zugehörigen Minimumtemperaturen T<sub>min</sub> (siehe Abbildung 4.15 B) liegen am Rand des Polarwirbels nur geringfügig niedriger als im Innern des Wirbels, allerdings wird am Rand im Gegensatz zum Wirbelzentrum in einigen Luftpaketen T<sub>NAT</sub> unterschritten. Da aufgrund der geographischen Gegebenheiten der Rand des Polarwirbels häufig über gebirgigen Landmassen zu finden ist, können hier auch gehäuft orographisch induzierte Schwerewellen, sogenannte Leewellen (siehe Abschnitt 2.1.5) entstehen, die zu Temperaturfluktuationen und damit lokaler PSC-Bildung in eingegrenzten vertikalen Schichten führen können. Carslaw et al. [1998] zeigten mit Hilfe von Modellrechnungen, daß solche PSCs innerhalb kürzester Zeit zu einer fast vollständigen Chloraktivierung in den beteiligten Luftmassen führen können. Wie in Abschnitt 5.3 ausführlich diskutiert wird, ist der Einfluß von Leewellen auf den hier beobachtete Ozonverlust am Rand des Polarwirbels sehr wahrscheinlich.

#### 4.2.4 Vergleich mit anderen Ergebnissen

Für den Winter 1997/98 gibt es nur wenige experimentelle Studien zum Ozonverlust.

Goutail et al. [2000] bestimmten eine Totalreduktion von 20% innerhalb des Polarwirbels, wobei die stärksten Ozonverluste im Februar auftraten. Obwohl dieses Ergebnis nicht quantitativ mit dem hier bestimmten Ozonverlust vergleichbar ist, zeigt sich doch eine generelle Übereinstimmung bezüglich des Zeitraums des stärksten Ozonverlustes.

Langer et al. [1999] leiteten chemische Ozonverluste aus Ozonmessungen mit einem Mikrowellenradiometer, die in Ny-Ålesund durchgeführt wurden, ab. Das Meßgerät besitzt eine vertikale Auflösung von 8 km. Das entspricht in 475 K etwa einer Auflösung von 150 K. Die angegebenen Vortexmittelwerte für die Ozonverlustraten in 475 K sind im Dezember und Anfang Februar nicht signifikant von Null verschieden und erreichen Ende Februar eine Verlustrate von  $-32 \pm 10$  ppbv/Tag bzw.  $-4 \pm 1.25$  ppbv/Sonnenstunde. Dies ist gut mit den für Ende Februar mit Match bestimmten Verlustraten in 450 K und 490 K kompatibel, so daß die Ergebnisse unter Berücksichtigung der unterschiedlichen vertikalen Auflösungen gut übereinstimmen.

Hier ist auch noch eine weitere Ungenauigkeit in der Zeitauflösung zu berücksichtigen: Die Zuordnung eines Matches zu einem bestimmten Datum erfolgt über den zeitlichen Mittelwert der beiden Sondierungen. Da der zeitliche Abstand der Sondierungen bis zu elf Tagen betragen kann, kann der Matchzeitraum bis zu 5,5 Tage aus dem angegebenen Zeitintervall herausragen.



Abbildung 4.15: Ozonverlustraten zwischen dem 10. Februar und dem 10. März 1998 für verschiedene relative Positionen im Polarwirbel (Diagramm A) und die zugehörigen T<sub>min</sub>-Werte der Luftpakete (Diagramm B). Die Daten stammen aus dem Höhenbereich zwischen 430 K und 500 K. Auf der Skala der relativen Position im Polarwirbel entspricht 0 dem Wirbelkern und 1 dem Wirbelrand (36 s<sup>-1</sup>). Gleiche Abschnitte auf der Skala entsprechen gleichen Flächenanteilen des Polarwirbels. Beispielsweise entspricht ein Wert von 0,3 derjenigen PV-Isolinie, die 30% der Wirbelfläche umschließt. T<sub>min</sub> ist die minimale Temperatur, die das Luftpaket im Matchzeitraum und den zehn vorhergehenden Tagen durchschritten hat (siehe Abschnitt 3.4.3). Die vertikalen Linien geben in Diagramm A den statistischen Fehler 1 $\sigma$  an, in Diagramm B den Bereich der vorkommenden T<sub>min</sub> Werte der einzelnen Luftpakete.

#### 4.3 Winter 1998/99

#### 4.3.1 Meteorologische Situation

Der Winter 1998/99 war der bisher wärmste mit Match untersuchte Winter. Nach einem relativ kalten Beginn des Winters, in dem schon Ende November Temperaturen unterhalb von  $T_{NAT}$  auftauchten, entwickelte sich Mitte Dezember eine Stratosphärenerwärmung. Diese war die erste als *major warming* klassifizierte Stratosphärenerwärmung seit dem Winter 1990/91, und erst die zweite schon im Dezember stattfindende große Stratosphärenerwärmung in der 41 Jahre umfassenden Berliner Datenreihe [Naujokat, 2000]. Die Temperaturen in der polaren Stratosphäre fielen ab Mitte Januar langsam wieder, blieben jedoch noch bis in den Februar hinein deutlich oberhalb der  $T_{NAT}$ -Grenze. In der ersten Februarhälfte traten wieder Temperaturen unterhalb von  $T_{NAT}$  auf. Mitte Februar entwickelte sich jedoch eine weitere Stratosphärenerwärmung, die die kalte Periode beendete. Trotz des schwach ausgeprägten Polarwirbels fand das *final warming* relativ spät, nämlich erst Anfang Mai statt [Naujokat, 2000].

Die einzigen Messungen polarer Stratosphärenwolken im Winter 1998/99 konnten am 2. Dezember über Sodankylä (Finnland) gemacht werden, wobei die PSCs in einer Höhenschicht zwischen 545 K und 590 K detektiert wurden [Kivi et al., 2000]. Dies liegt weit oberhalb des mit Match untersuchten Höhenbereiches. Visuell konnten polare Stratosphärenwolken am 1. und 2. Dezember in Kiruna (Schweden) beobachtet werden [Kirkwood, 2000]. Für die zweite kalte Phase im Februar sind keine Messungen von PSCs bekannt. An der Station Ny-Ålesund (Spitzbergen) konnten beispielsweise während des



Abbildung 4.16: Normierte potentielle Wirbelstärke am maximalen nPV-Gradienten in 475 K für die verschiedenen Jahre. Die Fehlerbalken geben die einfache Standardabweichung an. [Eine Farbversion der Abbildungen kann unter der vorne aufgeführten Adresse bezogen werden.]



**Abbildung 4.17:** Normierte potentielle Wirbelstärke (obere Zeile) und Temperaturen der EZMW-Analysen auf der 475 K isentropen Fläche für zwei Tage im Winter 1998/99. Die weiße Linie umreißt diejenige Fläche, in der die Temperatur unerhalb von T<sub>NAT</sub> liegt.

[Eine Farbversion der Abbildungen kann unter der vorne aufgeführten Adresse bezogen werden.]

gesamten Winters 1998/99 trotz häufig durchgeführter Lidar-Messungen keine PSCs nachgewiesen werden [Neuber, 2000]. Dies schließt jedoch nicht aus, daß sich in diesem Zeitraum überhaupt PSCs bilden konnten.

Da der polare Vortex insgesamt sehr viel schwächer ausgeprägt als in den vorhergehenden Jahren war, wurde die sonst in allen Jahren einheitlich verwendete nPV-Wert von 36 s<sup>-1</sup> für die Definition des Wirbelrands nicht übernommen. Auf dem 475 K Niveau wurde aus den Analysen des EZMW der maximale Gradient in der potentiellen Wirbelstärke in äquivalenter Breite analog zu dem von Nash et al. [1996] vorgeschlagenen Verfahren bestimmt. In Abbildung 4.16 ist die über jeweils einen Monat gemittelte zeitliche Entwicklung der normierten potentiellen Wirbelstärke am maximalen nPV-Gradienten in 475 K für die verschiedenen Jahre abgebildet. Die nPV am maximalen Gradienten in den ersten drei Monaten des Jahres 1999 liegt deutlich unterhalb der entsprechenden Werte für die vier vorhergehenden Jahre. Der Mittelwert der täglichen nPV-Werte am maximalen Gradienten im Januar und Februar 1999 lag bei 29,7 ± 1,1 s<sup>-1</sup>. Der für die Matchauswertung verwendete nPV-Wert für den Vortexrand, der in den vorhergehenden Jahren jeweils bei 36 s<sup>-1</sup> lag, wurde für 1999 deshalb auf 30 s<sup>-1</sup> reduziert.



**Abbildung 4.18:** Ozonsondenstationen der Kampagne im Winter 1998/99. Die ausgefüllten Punkte kennzeichnen diejenigen Stationen, deren Daten für die Bestimmung des Ozonverlustes innerhalb des Polarwirbels verwendet werden konnten.

In Abbildung 4.17 auf der vorhergehenden Seite sind aus den EZMW-Analysen abgeleitete Karten der nPV und der Temperatur auf der 475 K Isentropen gezeigt. Die Skala der nPV ist hier gegenüber derjenigen von Abbildung 4.9 (Winter 1997/98) verschoben, so daß der für die Auswertung verwendete Wirbelrand, der diesmal durch die 30 s<sup>-1</sup> Isolinie gegeben ist, wieder dem Übergang zwischen rot und blau entspricht. Es ist einmal der 15. Januar dargestellt, an dem ein deutlich gestörter Polarwirbel zu erkennen ist und die Temperaturen im Polargebiet größtenteils oberhalb von 203 K liegen. Der 12. Februar hingegen fällt in die kalte Phase, und es ist ein kleines Gebiet synoptischer Temperaturen unterhalb von T<sub>NAT</sub> über Skandinavien zu erkennen.

## 4.3.2 Die Meßkampagne

Die Kampagne des Winters 1998/99 fand zwischen Dezember 1998 und Ende Februar 1999 statt. Die Ozonsondenstarts wurden dabei sowohl innerhalb als auch außerhalb des Polarwirbels koordiniert. In diesem Kapitel werden jedoch nur die Ergebnisse innerhalb des Polarwirbels diskutiert - eine Beschreibung der Ergebnisse außerhalb des Wirbels findet sich in Kapitel 6. Die an dieser Kampagne beteiligten Stationen sind in Abbildung 4.18 dargestellt.
### 4.3.3 Ergebnisse

In Abbildung 4.19 A auf der folgenden Seite 70 ist die zeitliche Entwicklung der Ozonverlustraten pro Tag sowie die geographische Ausdehnung der Temperaturen unterhalb von  $T_{NAT}$  für 475 ± 10 K zu sehen. Es tritt kein signifikanter Ozonverlust auf. Die einzige Periode, während der  $T_{NAT}$  auf diesem isentropen Niveau unterschritten wurde, liegt um den 10. Februar. Keines der Luftpakete, die in die Matchanalyse eingehen, hat jedoch in der zehntägigen Geschichte vor der ersten Sondierung oder zwischen den beiden Sondierungen  $T_{NAT}$  unterschritten (Abbildung 4.19 B). Die relativ kleine Fläche des Polarwirbels, in der es im Februar möglicherweise polare Stratosphärenwolken gegeben haben könnte, wurde also mit Match nicht direkt beprobt, so daß der Ozonabbau eventuell unterschätzt wurde. Wegen der geringen geographischen Ausdehnung des kalten Gebietes ist jedoch anzunehmen, daß der Effekt nicht sehr groß sein kann. Diese Annahme wird auch dadurch unterstützt, daß die einzelnen Matchereignisse im Februar die verschiedenen nPV-Bereiche des Polarwirbels sehr homogen abdecken (Abbildung 4.19 C). Die berechneten Ozonverlustraten können deshalb als repräsentativ für einen Großteil des Polarwirbels betrachtet werden.

Dieses Ergebnis unterscheidet sich deutlich von den mit Match erzielten Ergebnissen für alle vorhergehenden Winter. Einerseits bestätigt diese Beobachtung eindrücklich das momentante Verständnis des saisonalen, polaren Ozonabbaus, nach dem erst das Auftreten genügend niedriger Temperaturen den Anstoß für verstärkten katalytischen Ozonabbau geben kann. Andererseits stellt dieses Ergebnis als eine Art Nullabgleich auch eine Validierung der Matchmethode dar.

Wie im Winter 1996/97, in dem der chemische Ozonabbau von einem reduzierten Transport ozonreicher Luft nach Norden flankiert wurde und so extrem niedrige Ozonsäulendichten zustande kamen, arbeiteten auch im Winter 1998/99 die Dynamik und die Chemie zusammen in dieselbe Richtung - allerdings in diesem Fall in Richtung hoher Ozonsäulendichten. Der ausgebliebene chemische Ozonverlust im Winter 1998/99 und das vergleichsweise starke diabatische Absinken der Luftmassen im Polarwirbel führte zu Ozonmischungsverhältnissen, die für die neunziger Jahre ungewöhnlich hoch lagen. Im 475 K Niveau lag das gemittelte Ozonmischungsverhältnis aller Ozonsondierungen, die im Februar und März innerhalb des Polarwirbels messen konnten, bei  $3,7 \pm 0,3$  ppmv (bzw. bei  $3,8 \pm 0,3$  ppmv, wenn nur diejenigen Sondierungen mit normierten PV-Werten oberhalb von  $36 \text{ s}^{-1}$  berücksichtigt werden)<sup>1</sup>. Dies ist deutlich höher als in den beiden vorhergehenden Jahren, in denen die über Februar und März gemittelten Mischungsverhältnisse im Wirbel bei  $3,1 \pm 0,4$  ppmv (1997) und  $3,0 \pm 0,3$  ppmv (1998) lagen.

<sup>1.</sup> Der Fehler gibt die einfache Standardabweichung an.



den Bereich der vorkommenden T<sub>min</sub> Werte an. Die gestrichelte horizontale Linie zeigt etwa T<sub>NAT</sub>. C: Relative Position der einzelnen Matchereignisse (siehe Abbildung 4.5 für eine Erklärung der relativen Position). Symbole entspricht dem mittleren T<sub>min</sub> der einzelnen Matchereignisse, die vertikale Linie gibt Abbildung 4.19: A: Ozonverlustrate pro Tag in 475  $\pm$  10 K. Jeder Punkt enthält Matchereignisse aus einem zeitlichen Bereich von  $\pm$ 7 Tagen um das angegebene Datum, deren Anzahl kursiv am Regressionsanalyse. B: T<sub>min</sub> Werte der entsprechenden Luftpakete. Die vertikale Position der unteren Rand des Diagramms angegeben ist. Die vertikalen Linien bezeichnen die 1 $\sigma$  Fehler der

### 4.3.4 Vergleich mit anderen Ergebnissen

Rex et al. [2000] bestimmten den chemischen Ozonverlust innerhalb des Polarwirbels durch die zeitliche Entwicklung der mittleren Ozonsondenprofile unter Berücksichtigung des diabatischen Absinkens (siehe Abschnitt 3.2.1). Auch mit dieser Methode wurde zwischen Anfang Januar und Ende Februar in einem vertikalen Bereich zwischen 400 K und 500 K kein Ozonverlust im Polarwirbel beobachtet.

Vergleiche der  $O_3/CH_4$  - Relation zwischen Februar/März 1999 und November 1998 aus den HALOE Daten innerhalb des Polarwirbels zeigen kaum Unterschiede, so daß auch diese Analyse auf geringen bis keinen chemischen Ozonverlust hindeutet [Müller et al., 2000].

Goutail et al. [2000] leiteten nach der in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Methode einen Ozonverlust von 5% der Gesamtsäule innerhalb des Polarwirbels zwischen Dezember 1998 und Ende Februar 1999 ab. Die mit derselben Methode bestimmten Ozonverluste der vorhergehenden fünf Jahre liegen zwischen 18% und 32%, d.h. der für den Winter 1998/99 abgeleitete Ozonverlust ist als sehr gering einzuordnen, was zu den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen paßt.

## 4.4 Vergleich der verschiedenen Jahre

In den vorhergehenden Abschnitten wurden die mit der Matchmethode erzielten Ergebnisse für die polaren Ozonverluste der Winter 1996/97, 1997/98 und 1998/99 vorgestellt. Schon in der Betrachtung dieser drei Jahre allein wurde die große interannuale Variabilität des chemischen Ozonverlustes deutlich. Auf diese Variabilität soll hier unter Einbeziehung der Ergebnisse vorhergehender und nachfolgender Jahre noch einmal eingegangen werden.

In Abbildung 4.20 auf der folgenden Seite 72 ist eine Übersicht der über den Polarwirbel gemittelten Ozonverlustraten pro Sonnenstunde auf dem 475 K isentropen Niveau für alle bisherigen Match Winter zu sehen<sup>1</sup>. Die Ergebnisse für die Winter 1991/92 [von der Gathen et al., 1995; Rex et al., 1998] und 1993/94 [Herrmann, 2000] sind passive Matchanalysen, d.h. in den entsprechenden Wintern fand keine Koordinierung der Ozonsondenstarts statt, sondern die Analysen beruhen auf während des Winters zufällig entstandenen Matchereignissen. Die Kampagnen und Auswertungen der Jahre 1994/95 und 1995/96 sowie 1999/2000 sind in [Rex et al., 1997b; 1999; 2000] beschrieben.

Im Zeitraum zwischen 1990 und 2000 ist das Mischungsverhältnis des inorganischen Chlors in 55 km Höhe ca. von 2,7 ppbv auf 3,5 ppbv gestiegen [Anderson et al., 2000]. Nimmt man dies als Richtwert für die Entwicklung in der unteren Stratosphäre, so gab es in dem hier betrachteten Zeitraum also einen monotonen Anstieg der Chlormenge um ca. 30%. Eine Auswirkung dieser Chlorzunahme auf das Ausmaß des chemischen Ozonverlustes ist jedoch in

<sup>1.</sup> Die Daten des Winters 1994/95 stammen aus 475  $\pm$  5 K, des Winters 1999/2000 aus 480-485 K, aller anderen Winter aus 475  $\pm$  10 K. Als Vortexgrenze wurde im Winter 1998/99 30 s<sup>-1</sup> gewählt, in allen anderen Wintern 36 s<sup>-1</sup>.



Abbildung 4.20: Zeitlicher Verlauf der Ozonverlustraten pro Sonnenstunde in 475 K für alle Winter, die bisher mit Match untersucht wurden. Die Datenpunkte geben die über den Polarwirbel gemittelten Ozonverlustraten pro Sonnenstunde mit einem 1o-Fehler an, wobei jeder Punkt das Ergebnis einer linearen Regression ist, die Matchereignisse aus einem Bereich von ± 7 Tagen um das angegebene Datum enthält. Die ausgefüllten Flächen beschreiben die geographische Ausdehnung der Temperaturen unterhalb von T<sub>NAT</sub> auf der Nordhalbkugel, die dunklere Abstufung innerhalb dieser Flächen ist die Ausdehnung von T<sub>Eis</sub>.

den hier gezeigten Daten nicht zu erkennen. Die Ozonverlustraten für die verschiedenen Jahre zeigen vielmehr eine große Variabilität, aus der kein zeitlicher Trend ableitbar ist. Während in den kalten Wintern 1991/92, 1994/95, 1995/96 und 1999/2000 maximale Verlustraten zwischen –5 und –10 ppbv/h erreicht wurden, traten im wärmsten Winter 1998/99 trotz der hohen Chlorbelastung keine statistisch signifikanten Ozonverlustraten auf.

Wie in den vorhergehenden Abschnitten für die Winter 1996/97, 1997/98 und 1998/99 gezeigt wurde, läßt sich das unterschiedliche Ausmaß des Ozonverlustes statt dessen fast ausschließlich aus der Variabilität der meteorologischen Bedingungen erklären.

Die Ergebnisse zeigen einerseits deutlich, daß die momentane Chlorbelastung der Stratosphäre nicht zwangsläufig zu hohem chemischen Ozonverlust in der arktischen Stratosphäre führen muß, wie der Winter 1998/99 zeigt, sondern daß die aktuellen Temperaturen der entscheidende Parameter sind. Andererseits unterstützen sie die Annahme, daß sich ein Rückgang der Chlorkonzentration in der Stratosphäre nicht sofort in geringerem arktischen Ozonverlust äußern muß. Während der nächsten Jahrzehnte, in denen weiterhin mit einer relativ hohen Chlorkonzentration in der Stratosphäre zu rechnen ist [WMO, 1999], werden deshalb die meteorologischen Bedingungen den Ausschlag geben, ob es zu weiteren starken Ozonverlusten in der arktischen Stratosphäre kommt oder ob die Talsohle schon durchschritten ist.

Da offensichtlich die Temperaturen der limitierende Faktor für die Ozonzerstörung in der Arktis sind, soll der Zusammenhang zwischen den Temperaturen und dem Ozonverlust in den Matchdaten noch einmal genauer betrachtet werden.

Für alle Jahre gilt, daß jedem Zeitraum mit hohen Verlustraten eine relativ große geographische Ausdehnung der Flächen unterhalb  $T_{NAT}$  vorausgeht. Der Zusammenhang des Rückgangs der Ozonverlustraten mit kleiner werdenden geographischen Ausdehnungen der Temperaturen unterhalb von  $T_{NAT}$  ist nicht ganz so eindeutig. Wenn keine Temperaturen unter  $T_{NAT}$  mehr auftreten, geht der Ozonverlust in vielen Jahren innerhalb von maximal 14 Tagen auf nicht signifikant von Null verschiedene Werte zurück. Dies ist aber z.B. nicht der Fall für den Winter 1995/96; dies konnte damit erklärt werden, daß während der besonders kalten Periode das in großen Kondensaten eingefrorene HNO<sub>3</sub> aus der entsprechenden Luftschicht heraussedimentiert ist, was zu einer irreversiblen Denitrifizierung der Luftmassen geführt hat. Gegen Ende des Winters konnte deshalb das zur Bildung des Reservoirgases CIONO<sub>2</sub> notwendige NO<sub>2</sub> nicht in ausreichender Menge freigesetzt werden, was zu einer verzögerten Deaktivierung der Chlorradikale führte [Rex et al., 1997b]. Insgesamt spielt dieser Effekt in den arktischen Wintern bisher jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

Aus den Beobachtungen des Ozonverlustes läßt sich also deutlich ableiten, daß tiefe Temperaturen notwendig sind, um chemischen Ozonabbau auszulösen. Wie tief diese Temperaturen genau sein müssen, bleibt bei dieser Betrachtung jedoch offen. Die hier jeweils gezeigte geographische Ausdehnung der Temperaturen unterhalb von T<sub>NAT</sub> wurde ausgewählt, da sowohl Modellergebnisse als auch Messungen polarer Stratosphärenwolken oder erhöhter CIO- Werte darauf hindeuten, daß  $T_{NAT}$  eine Art Grenztemperatur für den Ozonabbau darstellt. Eine große geographische Ausdehnung von Temperaturen unterhalb von  $T_{NAT}$  geht jedoch mit einer noch größeren Ausdehnung von beispielsweise Temperaturen unterhalb von  $T_{NAT}$  + 3 K einher<sup>1</sup>, und korreliert auch stark mit der Ausdehnung der Flächen, deren Temperatur mindestens 3 K unterhalb von  $T_{NAT}$  liegt. Welche Temperatur hier genau von Bedeutung ist, kann aus den bisherigen Beobachtungen deshalb nicht abgeleitet werden. Eine direkte quantitative Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von chemischem Ozonabbau aus den Daten der Matchkampagnen wird im folgenden Kapitel 5 beschrieben.

<sup>1.</sup> Der Wert von 3 K wurde hier exemplarisch gewählt.

# 5 Temperaturabhängigkeit der Ozonverlustraten

Die mittlerweile acht Jahre umfassende Zeitreihe von Matchanalysen stellt eine hervorragende Basis für weitere statistische Untersuchungen dar, um allgemeine Merkmale des chemischen Ozonverlustes zu finden bzw. zu überprüfen. In diesem Kapitel wird die Abhängigkeit der Ozonverlustraten von den stratosphärischen Temperaturen untersucht, wobei außer den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen auch vorhandene Daten anderer bisheriger Matchkampagnen verwendet wurden.

Die in der polaren Stratosphäre auftretenden niedrigen Temperaturen spielen eine Schlüsselrolle für das Zustandekommen des halogenkatalysierten Ozonabbaus. Dieser Zusammenhang setzt bei der Bildung polarer Stratosphärenwolken an. So nahm man zunächst an, daß die Chloraktivierung vorwiegend durch heterogene Reaktion an der Oberfläche fester PSCs stattfindet. Aus thermodynamischen Überlegungen ergeben sich bestimmte Schwellentemperaturen, unterhalb derer feste Kondensate wie NAT stabil existieren können. Die Temperaturabhängigkeit des Auftretens dieser Kondensate ist auch vielfach experimentell untersucht worden [z.B. Beyerle et al., 1994; Larsen et al., 1997; Biele, 1998]. Die Bildungsmechanismen fester Kondensate wie auch die Reaktionsgeschwindigkeiten für Reaktionen an deren Oberflächen sind jedoch noch weitgehend unklar [WMO, 1999].

Wie bereits in Abschnitt 2.2.7 beschrieben, zeigen neuere Laboruntersuchungen jedoch, daß die Geschwindigkeit der Mehrphasenreaktionen an flüssigen Aerosolen die der Reaktionen an festen Kondensaten deutlich übersteigen kann, sofern die Temperaturen niedrig genug sind [Ravishankara und Hanson, 1996]. Diese Reaktionen sind sehr temperaturabhängig, was hauptsächlich an der bei abnehmenden Temperaturen stark ansteigenden Löslichkeit der Reaktanden (vor allen Dingen HCI) liegt. Man nimmt deshalb mittlerweile an, daß es weniger die Temperaturschwellen für Phasenübergänge der PSCs sind, die für die Chloraktivierung von Bedeutung sind, als das Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeiten von Multiphasenreaktionen auf flüssigen Aerosolen (Sulfataerosole oder auch STS) bei tiefen Temperaturen [WMO, 1999].

Auch die Temperaturabhängigkeit des Auftretens von aktivem Chlor (ClO<sub>x</sub>) ist experimentell untersucht worden. Toohey et al. [1993] zeigten für Flugzeugmessungen innerhalb des arktischen Polarwirbels im Winter 1991/92 mit Hilfe von Rückwärtstrajektorien, daß erhöhte ClO-Werte genau in denjenigen Luftpaketen auftraten, deren Temperatur in den beiden vorhergehenden Wochen 195 K (in einigen Fällen auch 198 K) unterschritten hatte. Vergleichbare Studien mit Flugzeug- und Satellitendaten kommen zu ähnlichen Ergebnissen [Schoeberl et al., 1993a, 1993b]. Auf der Südhemisphäre zeigten flugzeuggetragene Messungen in ca. 450 K isentroper Höhe bei Temperaturen unterhalb von 195 K einen starken Anstieg von ClO, begleitet von einem Rückgang der HCI-Konzentration, der offensichtlich unabhängig von

einem Anstieg der PSC-Oberflächen war [Kawa et al., 1997]. Dies wurde als Hinweis auf Chloraktivierung an kalten Sulfataerosolen gedeutet.

Abgesehen von dem qualitativen Zusammenhang zwischen chemischem Ozonverlust und dem Auftreten niedriger Temperaturen, wie er im vorhergehenden Abschnitt 4.4 beschrieben wird, lagen bisher jedoch keine direkten Messungen der Temperaturabhängigkeit des Ozonverlustes in der Stratosphäre vor.

## 5.1 Temperaturabhängigkeit in einzelnen Jahren

Für die folgende Untersuchung zur Abhängigkeit der Ozonverlustraten von der Temperaturgeschichte der Luftpakete wurden dieselben Daten verwendet, die die Grundlage für die in Abbildung 4.20 auf Seite 72 gezeigten Diagramme bilden, dabei jedoch nur die Daten der Winter 1994/95 bis 1999/2000, in denen eine aktive Koordinierung der Sondenstarts stattgefunden hatte. Für die einzelnen Matchereignisse wurden die jeweiligen minimalen Temperaturen T<sub>min</sub> in der 10-tägigen Temperaturgeschichte berechnet (siehe Abschnitt 3.4.3 für eine genaue Definition von T<sub>min</sub>). Die einzelnen Matchereignisse wurden nun nach ihren T<sub>min</sub>-Werten gruppiert, wobei jeweils Matche aus einem 2 K breiten T<sub>min</sub>-Bereich zusammengefaßt wurden. Für diese Gruppen wurden Ozonverlustraten pro Sonnenstunde L<sub>s</sub> bestimmt.

In Abbildung 5.1 auf der folgenden Seite 77 sind die Ozonverlustraten in Abhängigkeit von  $T_{min}$  für die Winter 1995, 1996 und 1997 dargestellt. Für 1996 wurden nur Daten bis zum 15. Februar verwendet, da später durch Denitrifizierung die Lebensdauer des aktiven Chlors stark verlängert war [Rex et al., 1997b] und deshalb ein direkter Zusammenhang des Ozonverlustes mit niedrigen Temperaturen nicht mehr zu erwarten ist. Abbildung 5.2 auf Seite 78 zeigt dieselbe Analyse für die darauffolgenden Winter 1998, 1999 und 2000. Generell ist zu beobachten, daß die höchsten Ozonverlustraten bei denjenigen Luftpaketen mit den niedrigsten T<sub>min</sub>-Werten auftreten. Oberhalb von ca. 195 K (-78,15°C) treten kaum noch signifikante Ozonverlustraten auf. Im T<sub>min</sub>-Bereich zwischen ca. 191 K (-82,15°C) und 195 K ist nur in einigen Wintern hoher Ozonverlust zu sehen, während in anderen kein signifikanter Ozonabbau zu sehen ist. Für T<sub>min</sub>-Werte unterhalb von 191 K ist dagegen ausnahmslos in allen Wintern, in denen dieser Wert vorkommt, deutlich signifikanter Ozonverlust zu sehen.

Diese Ergebnisse deuten daraufhin, daß ein Unterschreiten von  $T_{NAT}$  in einem Luftpaket nicht notwendigerweise zu großen Ozonverlusten führt, sondern daß erst Temperaturen, die etwa 4 K darunter liegen, in jedem Fall deutlichen Ozonabbau auslösen. Allerdings sollte man sich auch hier vor Augen führen, daß die  $T_{min}$ -Werte auf den synoptischskaligen Temperaturanalysen des EZMW beruhen, bei denen teilweise systematische Abweichungen von Meßdaten dokumentiert wurden. So zeigte Knudsen [1996] für die Winter 1994/95 und 1995/96 im Temperaturbereich um  $T_{NAT}$  systematisch positive Abweichungen der EZMW-Analysen gegenüber Radiosondenmessungen in der Größenordnung von 1-2 K, die jedoch nach einer Umstellung des Algorithmus am EZMW Ende Januar 1996 nicht mehr auftraten.



Abbildung 5.1: Ozonverlustraten pro Sonnenstunde in Abhängigkeit von T<sub>min</sub>. Für die Analyse wurden jeweils Matchereignisse aus einem 2 K breiten Temperaturbereich zusammengefaßt (gekennzeichnet durch die horizontalen Linien), deren Anzahl die kursiv gesetzten Zahlen angeben, und anschließend der Ozonverlust pro Sonnenstunde berechnet. Die horizontale Position der Datenpunkte gibt jeweils den Mittelwert der T<sub>min</sub> Werte an. Die vertikalen Fehlerbalken stellen den 1 $\sigma$ -Fehler der Regression dar. Als Anhaltspunkt für T<sub>NAT</sub> ist eine gestrichelte Linie bei 195 K eingezeichnet.



Abbildung 5.2: Wie Abbildung 5.1, jedoch für die darauffolgenden drei Jahre.



**Abbildung 5.3:** Ozonverlustraten für verschiedene  $T_{min}$  Werte im Februar. Die Analyse enthält die Matche in 475 K des jeweiligen Februars aus den Jahren 1995 bis 2000. Die vertikale gestrichelte Linie wurde bei einem  $T_{min}$  von 195 K gezogen, was etwa  $T_{NAT}$  in 475 K entspricht. Wie in den vorhergehenden Abbildungen 5.1 und 5.2 wurden jeweils die Daten aus einem 2 K breiten  $T_{min}$ -Bereich zusammengefaßt, der durch die horizontalen Linien gekennzeichnet ist. Die horizontale Position des Datenpunkts entspricht dem mittleren  $T_{min}$ -Wert der beitragenden Matchereignisse, deren Anzahl durch die kursiv gedruckten Zahlen gegeben ist. Die vertikalen Fehlerbalken geben den 1 $\sigma$ -Fehler der Regression an.

# 5.2 Generelle Temperaturabhängigkeit

Für die folgende Analyse wurden die im vorhergehenden Abschnitt verwendeten Daten der verschiedenen Winter zusammengefaßt und gemeinsam ausgewertet. In Abbildung 5.3 sind die Ozonverlustraten für Luftpakete mit gleichem T<sub>min</sub> Wert im Februar dargestellt. Die Analyse enthält Daten aus allen Wintern zwischen 1995 und 2000. Während bei denjenigen Luftpaketen, deren T<sub>min</sub>-Wert unterhalb von 194 K liegt, signifikanter Ozonabbau beobachtet werden kann, zeigen die Luftpakete mit T<sub>min</sub> Werten oberhalb von 194 K keinen signifikanten Ozonabbau. Die Ergebnisse zeigen damit die Existenz einer Temperaturschwelle bei ca. 194 K (etwa –79°C), die für den Ozonabbau von Bedeutung ist. Diese direkt aus den Ozondaten abgeleitete Temperaturschwelle entspricht vom Zahlenwert her derjenigen Temperaturschwelle, die in anderen Messungen für das Auftreten erhöhter CIO-Werte in vergleichbaren Höhen bestimmt wurde [z.B. Kawa et al., 1997].



**Abbildung 5.4:** Ozonverlustraten für verschiedene T<sub>min</sub> Werte, Januar (schwarze Quadrate) und Februar (hellere Quadrate) aus den Jahren 1995 bis 2000. Die kursiv gedruckten Zahlen am unteren Rand des Diagramms geben die jeweilige Anzahl der Matchereignisse an, die zu dem darüberliegenden Datenpunkt für Januar beitragen. Die Zahlen für Februar sind in Abbildung 5.3 aufgeführt. Alles weitere entspricht Abbildung 5.3.

Vergleicht man diese Ergebnisse für Februar mit den Daten für Januar (Abbildung 5.4), fällt auf, daß dort für vergleichbare  $T_{min}$  Werte höhere Ozonverlustraten auftreten. Diese Abweichungen sind nicht signifikant bezüglich des  $2\sigma$ -Fehlers, und nur für einige  $T_{min}$  Werte signifikant bezüglich 1 $\sigma$ . Da sie aber einheitlich in eine Richtung tendieren, sollen kurz mögliche Ursachen diskutiert werden.

Die höheren Ozonverlustraten im Januar verglichen mit Februar für gleiche  $T_{min}$ -Werte könnten z.B. durch eine längere Lebensdauer von  $ClO_x$  im Januar<sup>1</sup> erklärt werden. Diese kann einerseits dazu führen, daß im Januar höhere  $ClO_x$  Konzentrationen erreicht werden, die dann zu höheren Abbauraten pro Sonnenstunde führen. Andererseits könnte bei einer längeren Lebensdauer des aktivierten Chlors die Länge der Rückwärtstrajektorie von 10 Tagen zu kurz sein, um den gesamten Zeitraum abzudecken, in dem eine Chloraktivierung für den beobachteten Ozonverlust verantwortlich sein kann. Einige Luftpakete könnten deshalb erhöhte  $ClO_x$  Werte aufweisen, die auf eine vor dem  $T_{min}$ -Zeitraum liegende Chloraktivierung zurückzuführen sind. Dieser Effekt könnte erklären, daß im Januar auch im  $T_{min}$ -Bereich zwischen 196 K und 198 K etwas Ozonverlust beobachtet wurde. Da jedoch die Trajektorienge-

Die Lebensdauer von ClO<sub>x</sub> wird im wesentlichen von der NO<sub>x</sub> Konzentration bestimmt, die im Januar aufgrund des fehlenden Sonnenlichtes kleiner sein sollte (siehe Abschnitt 2.2.8).



Abbildung 5.5: Wie Abbildung 5.4, aber Ozonverlustraten pro Tag ( $\overline{L_t}$ , siehe Text).

nauigkeit mit der Länge der Trajektorien stark abnimmt [Knudsen et al., 2000], wurde es nicht für sinnvoll erachtet, für die Analyse im Januar längere Trajektorien zu verwenden.

Um einen Eindruck zu bekommen, welchen Einfluß dieser Unterschied in den Ozonabbauraten zwischen Januar und Februar auf den tatsächlich stattfindenden Ozonverlust haben kann, wurden aus denselben Daten weiterhin die Ozonverlustraten pro Tag berechnet. Hier wurde allerdings anders vorgegangen als bei der Berechnung der über den Vortex gemittelten Abbauraten pro Tag für die einzelnen Jahre, die in Kapitel 4 beschrieben sind. Dort wurden, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, zunächst durch eine lineare Regression die über der Vortex gemittelten Ozonabbauraten pro Sonnenstunde bestimmt, und diese anschließend mit der mittleren Sonnenscheindauer im Polarwirbel multipliziert. Da diese Vorgehensweise hier nicht möglich ist, wurden die Abbauraten pro Tag  $\overline{L}_t$  hier direkt aus der linearen Regression von  $\Delta \mu_{O_3}$  gegenüber der Flugzeit des Luftpaketes  $\Delta t$  bestimmt, d.h. statt für Gleichung (3-6) wurde die least square Lösung für die Gleichung

$$(\Delta \mu_{O_2})_i = \overline{L}_t \cdot (\Delta t)_i + e_i$$
(5-1)

bestimmt. Die so bestimmten Abbauraten sind in Abbildung 5.5 gezeigt.

Im Gegensatz zu den Abbauraten  $\overline{L_s}$  zeigen die Abbauraten  $\overline{L_t}$  keinen systematischen Unterschied zwischen Januar und Februar. Man kann dies dahingehend interpretieren, daß der



**Abbildung 5.6:** Änderung des Ozonmischungsverhältnisses gegenüber der Sonnenscheindauer  $\Delta t_s$  auf der Trajektorie. Die Analyse beinhaltet diejenigen Matche aus dem Januar und Februar der Jahre 1995 bis 2000, deren Minimumstemperatur T<sub>min</sub> unterhalb von 195 K liegt. Jeder eingezeichnete Datenpunkt enthält Matche mit  $\Delta t_s \pm 5$  h. Die eingezeichnete Regressionsgerade ergibt für diese Auswahl von Matchen einen Ozonabbau von –2,73  $\pm$  0,27 ppbv/Sonnenstunde.

chemische Ozonverlust im Januar schneller abläuft als im Februar (beispielsweise weil sich aus den oben besprochenen Gründen, die letztendlich auf die geringere Sonneneinstrahlung zurückzuführen sind, höhere ClO<sub>x</sub>-Konzentrationen bilden können); da der Ozonabbau jedoch sowohl im Januar als auch im Februar auf die Phasen beschränkt ist, während derer die Luftpakete der Sonneneinstrahlung ausgesetzt sind, führt dies insgesamt gesehen nicht zu einem höheren Ozonabbau, da die Sonneneinstrahlung im Januar im Mittel über kürzere Zeiträume erfolgt.

#### 5.2.1 Ozonabbau nur im Sonnenlicht?

Aus den Daten in Abbildung 5.4 wurden nun diejenigen Matche ausgewählt, deren T<sub>min</sub> unterhalb von 195 K lag. In Abbildung 5.6 ist für diese Gruppe von Matchen die Änderung des Ozonmischungsverhältnisses  $\Delta \mu_{O_3}$  gegenüber der Sonnenzeit  $\Delta t_s$  dargestellt. Die einfache Regression ergibt eine mittlere Ozonabbaurate von -2,73 ± 0,27 ppbv/Sonnenstunde. Der hiermit zur Verfügung stehende große Datensatz von Matchereignissen, die Ozonverlust zeigen, wurde nun zur nochmaligen Überprüfung der Annahme, daß der chemische Ozonabbau nur unter dem Einfluß von Sonnenlicht stattfindet, genutzt. Dafür wurde eine bivariate Regression gemäß

$$\Delta \mu_{O_3} = L_s \cdot \Delta t_s + L_d \cdot \Delta t_d$$

berechnet. Dabei ist L<sub>d</sub> analog zur Definition von L<sub>s</sub> (Gleichung (3-4) auf Seite 42) das zeitliche Mittel der Ozonverlustrate während der Dunkelzeit  $\Delta t_d$  auf der Trajektorie. Für die mittlere

Ozonverlustrate im Sonnenlicht  $\overline{L_s}$  und die mittlere Ozonverlustrate in der Dunkelheit  $\overline{L_d}$  ergeben sich dabei die Werte

 $\overline{L_s} = -2.55 \pm 0.53$  ppbv/h und  $\overline{L_d} = 0.10 \pm 0.25$  ppbv/h.

Dieses Ergebnis zeigt deutlich, daß der mit Match detektierte Ozonabbau ausschließlich unter dem Einfluß von Sonnenlicht stattfindet, was mit dem gegenwärtigen Verständnis des chemischen Ozonabbaus in der Stratosphäre konsistent ist. Diese Analyse wurde bisher nur für eine Untergruppen von Matchen aus individuellen Jahren gemacht [Rex, 1997a], und war mit einer größeren statistischen Unsicherheit behaftet.

## 5.3 Möglicher Einfluß von Leewellen im Winter 1997/98

Abbildung 5.7 zeigt noch einmal die Ozonverlustraten im Jahr 1997/98 für verschiedene T<sub>min</sub>-Bereiche, wobei diesmal der vertikale Bereich auf 430 K bis 500 K ausgedehnt ist und die



**Abbildung 5.7:** Winter 1997/98: Verlustraten für verschiedene  $T_{min}$ . Der Höhenbereich umfaßt 430 K bis 500 K. Die kursiv gesetzten Zahlen geben die jeweilige Anzahl der Matchereignisse für die Datenpunkt an, dabei bezieht sich die obere Reihe auf die Daten vor dem 10.2. (weiße Quadrate), die untere Reihe auf die Daten nach dem 10.2. (schwarze Quadrate).

Kampagne in zwei Zeitabschnitte unterteilt wurde. Die ausgefüllten Quadrate enthalten Matchereignisse nach dem 10. Februar 1998, beruhen also auf denselben Daten wie Abbildung 4.15. Die nicht ausgefüllten Quadrate enthalten die Daten von Anfang Januar bis zum 10. Februar. Auffällig ist, daß für den niedrigsten  $T_{min}$ -Bereich, der jeweils zwischen 193 K und 195 K (-80°C und -78°C) liegt, im zweiten Zeitraum signifikanter Ozonabbau zu sehen ist, während im ersten Zeitraum überhaupt kein Ozonverlust auftritt. Deshalb sollen im folgenden die jeweiligen in die Datenpunkte mit dem niedrigsten  $T_{min}$ -Wert eingehenden Luftpakete genauer betrachtet werden. Dabei werden Argumente dafür gesammelt, daß der Ozonverlust im zweiten Zeitraum durch Leewellenaktivität über Skandinavien verstärkt wurde.

Der Datenpunkt für den früheren Zeitraum beruht auf 43 Matchereignissen, derjenige für den späteren Zeitraum auf 13 Matchereignissen. Im Mittel verbrachten die Luftpakete aus dem früheren Zeitraum 12 Stunden unterhalb von 195 K, von denen 6 Stunden zwischen den beiden Sondierungen lagen. Die 13 Luftpakete aus dem späteren Zeitraum verbrachten im Mittel 6 Stunden unterhalb von 195 K, von denen 5 Stunden zwischen den beiden Sondierungen lagen. Die Luftpakete beider Zeiträume erfuhren solche niedrigen Temperaturen also nur kurzzeitig, und teilweise zwischen den Match-Sondierungen.

Wie aus den Analysen in Abschnitt 5.1 hervorgeht, muß eine Minimumtemperatur zwischen 191 K und 195 K nicht notwendigerweise zu hohem Ozonverlust führen, so daß die Frage naheliegt, ob im späteren Zeitraum mesoskalische Temperaturfluktuationen eine Rolle gespielt haben könnten, die dazu führten, daß die reale Minimaltemperatur der Luftpakete unterhalb des T<sub>min</sub>-Wertes lag. Elf der 13 Luftpakete aus der späteren Periode erfuhren die Temperaturen unterhalb von 195 K zwischen dem 17. und dem 19. Februar über den skandinavischen Bergen, und zwar in einem Höhenbereich zwischen 480 K und 500 K. Dies fand jeweils entweder kurz vor der ersten Sondierung oder zwischen den beiden Sondierungen statt. Im Zeitraum davor (also bis zu zehn Tage vor der ersten Sondierung) lagen bei allen Trajektorien die Temperaturen oberhalb von 195 K.

Die Temperaturverteilung in 475 K für den 18. Februar ist in Abbildung 5.8 auf Seite 85 gezeigt. Man erkennt ein Kältegebiet über Skandinavien, das sich am Rand des Polarwirbels befindet. Um diesen Zeitpunkt gab es mehrere PSC-Beobachtungen. In der Nacht vom 16. auf den 17. Februar wurden mit einem Lidargerät PSCs über Andøya (Nordnorwegen) beobachtet [Hansen, 2000]. In Sodankylä (Finnland) wurden am 17. Februar zwischen 18,5 km und 19,5 km Höhe eine PSC-Schicht beobachtet, die aus festen Teilchen (PSC Ia, vgl. Abschnitt 2.2.6) bestand [Kivi, 2000]. Diese Höhe entspricht unter Berücksichtigung von Radiosondendaten in etwa einer potentiellen Temperatur von 440 K bis 465 K, liegt also etwas unterhalb der isentropen Höhe, in der der Ozonverlust beobachtet wurde. Allerdings kann die Beziehung zwischen der geometrischen Höhe und der potentiellen Temperatur unter dem Einfluß von Leewellen sehr variabel sein.

Ab dem 19. Februar wurden in Ny-Ålesund mit einem Mikrowellenradiometer erhöhte CIO-Werte gemessen [Klein et al., 2000]. In Abbildung 5.9 auf Seite 86 ist der Verlauf einer Trajek-



**Abbildung 5.8:** Temperaturverteilung in 475 K am 18. Februar 1998 nach den EZMW Analysen. Die fette schwarze Linie bezeichnet den Rand des Polarwirbels. Weiß umrandet sind die Gebiete, in denen die Temperatur unterhalb von  $T_{NAT}$  liegt.

[Eine Farbversion der Abbildungen kann unter der vorne aufgeführten Adresse bezogen werden.]

torie zu sehen, die am 19.2.1998 um 12:00 UT (universal time = Greenwich-Zeit) in Ny-Ålesund im 475 K isentropen Niveau endet. Man erkennt, daß das entsprechende Luftpaket zwischen dem 16. und dem 17. Februar die skandinavischen Bergrücken überquert hatte. Auch dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß der hier beobachtete Ozonverlust durch Chloraktivierung verursacht wurde, die zwischen dem 16. und dem 19. Februar über Skandinavien stattfand.

In Abbildung 5.10 auf Seite 86 sind die Ergebnisse eines Leewellen-Vorhersagemodells (Mountain Wave Forecast Model, [Bacmeister et al., 1994]) für den 18. Februar 1998, 12:00 UT in 50 hPa zu sehen [Eckermann, 2000]. Das geographische Gebiet mit den niedrigsten synoptischen Temperaturen, das sich über Skandinavien befindet, fällt demnach mit einer hohen Schwerewellenaktivität zusammen. Die berechnete Amplitude der Temperaturabweichungen kann dabei an einigen Orten mehr als 8 K betragen. Während die Situation auch am 16., 17. und 19. Februar ähnlich ist, befindet sich das Kältegebiet in den Tagen vorher und nachher außerhalb derjenigen Zonen, in denen Leewellenaktivitäten zu erwarten sind. Die starke Leewellenaktivität in anderen geographischen Gebieten fällt mit synoptischen Temperaturen weit über 200 K zusammen, so daß es unwahrscheinlich ist, daß dort durch die Leewellen T<sub>NAT</sub> unterschritten wurde. In der Summe deuten die Beobachtungen darauf hin, daß der Ozonabbau im Februar 1998 durch den Einfluß von Leewellen verstärkt wurde.



**Abbildung 5.9:** Trajektorie eines Luftpaketes, das sich am 19.2.1998 um 12:00 UT im 475 K Niveau über Ny-Ålesund befindet. Die fetten Punkte geben die Position der Trajektorie um 00:00 UT des entsprechenden Tages im Februar an.



Abbildung 5.10: Berechnete maximale Amplituden der durch Leewellen verursachten Temperaturschwankungen am 18. Februar 1998 um 12:00 UT. Die Daten wurden von S. Eckermann [2000] mit einem Leewellen-Vorhersagemodell [Bacmeister et al., 1994] berechnet. Die hellblauen Konturen zeigen die synoptischen Temperaturen zum selben Zeitpunkt.

[Eine Farbversion der Abbildungen kann unter der vorne aufgeführten Adresse bezogen werden.]

# 6 Match in mittleren Breiten

## 6.1 Ozonabbau in mittleren Breiten

In mittleren Breiten ist ein Rückgang des stratosphärischen Ozons bislang nur als statistischer Trend meßbar. Die natürliche Variabilität in der Ozonsäule in mittleren Breiten ist hoch, und wird durch unterschiedliche dynamische Vorgänge verursacht. Synoptische Schwankungen, die im Zeitraum von Tagen auftreten, können eine Variabilität von 30 % verursachen, die jahreszeitlichen Schwankungen liegen bei etwa 15 % gegenüber dem Jahresmittel [WMO, 1999]. Durch die QBO<sup>1</sup> (Quasi-Biennial Oscillation) werden im Mittel Fluktuationen von 2-4 % hervorgerufen. Weitere Schwankungen werden durch die ENSO<sup>2</sup> (El Niño/ Southern Oscillation), die NAO (North Atlantic Oscillation, s.u.) und den elfjährigen Sonnenfleckenzyklus verursacht. Um einen möglichen Trend in einer Zeitreihe sichtbar zu machen, werden deshalb statistische Modelle angewendet, in denen diese bekannten dynamischen Einflüsse berücksichtigt werden. Für den Bereich zwischen 50°N und 65°N und den Zeitraum von 1979 bis 1997 ergibt sich in der Ozonsäule im Sommer/Herbst ein Trend von -2,8 ± 1,3 %/Dekade und im Winter/Frühjahr ein Trend von  $-4.4 \pm 2.6$  %/Dekade. Diese Trends sind jedoch regional sehr unterschiedlich - so beträgt beispielsweise der Trend im Frühjahr über Europa etwa -7 %/Dekade. Ein Großteil des beobachteten Trends resultiert, wie auch der polare Ozonabbau im Winter und Frühjahr, aus der unteren Stratosphäre [WMO, 1999]. Während jedoch die Ursachen für die starke saisonale Ozonabnahme an den Polen weitgehend verstanden und unumstritten sind, ist die Zuordnung des Trend in mittleren Breiten zu bestimmten Ursachen schwieria,

In den Jahren 1992 und 1993 wurden in mittleren Breiten besonders niedrige Ozonsäulendichten gemessen, was mit der Eruption des Mt. Pinatubo und der damit verbundenen stark erhöhten Aerosolbelastung der Stratosphäre in Verbindung gebracht wurde [WMO, 1999]. Ob diese Kopplung allerdings durch direkte chemische Effekte oder eher durch dynamisch Veränderungen hervorgerufen wurde, ist umstritten.

So konnten Solomon et al. [1996, 1998] den Verlauf des Ozonverlustes seit 1979 mit Hilfe eines 2D-Modells rekonstruieren und kommen zu dem Schluß, daß dieser durch die Zunahme der stratosphärischen Chlor- und Brombelastung unter Berücksichtigung der jeweiligen Aerosolverteilung erklärt werden kann. Danach führt insbesondere Chloraktivierung auf kalten

<sup>1.</sup> Siehe Fußnote auf Seite 12.

<sup>2.</sup> ENSO bezeichnet eine großräumige Variation sowohl der Meeresoberflächentemperaturen als auch der zonalen Luftdruckdifferenzen im tropischen Pazifik, die einen Einfluß auf die troposphärischen Zirkulationsmuster und damit auf planetare Wellen in der Stratosphäre hat. Die Periodenlänge schwankt zwischen zwei und fünf Jahren.

Aerosolen (bei 200 K bis 210 K) zu *in-situ* chemischem Ozonverlust in mittleren Breiten, der dadurch bei einer hohen Aerosolbelastung nach starken Vulkanausbrüchen ansteigt.

Neben der stratosphärischen Chemie beeinflussen die Vulkanaerosole jedoch auch die Strahlungseigenschaften und damit die Dynamik der Atmosphäre. Hadjinicolaou et al. [1997] konnten mit Hilfe des SLIMCAT Modells die niedrigen Ozonsäulenwerte in 1992/1993 simulieren, ohne direkte chemische Effekte der Vulkanaerosole zu berücksichtigen, und kommen zu dem Schluß, daß der Ozontrend in mittleren Breiten durch die interannuale Variabilität der Zirkulation und den Transport ozonarmer Luft aus den Polargebieten erklärt werden kann. Auch Chipperfield [1999] kommt mit Hilfe von SLIMCAT Simulationen zu dem Ergebnis, daß der direkte chemische Einfluß der Vulkanaerosole in 1992/1993 gegenüber dem dynamischen Einfluß nur einen geringen Anteil an der negativen Ozonanomalie in nördlichen mittleren Breiten hat.

Knudsen et al. [1998b] begründen einen Teil des Trends durch den Transport der durch chemischen Ozonabbau in Mitleidenschaft gezogenen Luft am Ende des Winters aus den Polargebieten in die mittleren Breiten.

Weitere Studien, in denen die Bedeutung der dynamischen Veränderungen hervorgehoben wird, stammen von Hood et al. [1997], die einen großen Teil des zonal gemittelten Ozontrends von 1979-1991 in mittleren Breiten auf eine Änderung des advektiven Transports zurückführen, und Steinbrecht et al. [1998], die ein Viertel des Ozontrends der letzten 30 Jahre über Hohenpeißenberg mit einem lokalen Trend in der Tropopausenhöhe erklären. In einer Studie von Appenzeller et al. [2000] konnte ein Viertel des lokalen negativen Ozontrends der letzten 30 Jahre über Arosa (Schweiz) auf einen Trend der NAO<sup>1</sup> zurückgeführt werden, und andererseits für Reykjavik (Island) gezeigt werden, daß hier erst unter Berücksichtigung der NAO ein negativer Ozontrend sichtbar wird, da der Trend in der NAO hier in Richtung höherer Ozonsäulendichten wirkt.

Wenig Einfluß scheint dagegen der Transport von prozessierter (also aktives Chlor enthaltender) Luft aus dem Polarwirbel in mittlere Breiten, wo dann *in-situ* chemischer Ozonverlust stattfinden könnte, zu haben [Norton und Chipperfield, 1995; WMO, 1999].

Es gibt bisher jedoch keinen experimentellen Nachweis für *in-situ* chemischen Ozonverlust in mittleren Breiten. Deshalb soll im folgenden der Frage nachgegangen werden, inwieweit ein solcher Ozonverlust in mittleren Breiten mit der Matchmethode detektiert werden kann. In den Wintern 1996/97 und 1998/99 war die Koordination der Ozonsondenstarts auf die mittleren Breiten ausgedehnt worden, so daß hier eine relativ hohe Anzahl von Matchen außerhalb des Polarwirbels vorliegt, die der folgenden Auswertung zugrunde liegen. In diesen Jahren war die starke Aerosolbelastung der Stratosphäre durch den Ausbruch des Mt. Pinatubo schon wieder weitgehend abgeklungen [WMO, 1999]. Die folgenden Untersuchungen beziehen sich also auf den chemischen Ozonabbau in mittleren Breiten bei Hintergrundaerosol-Bedingun-

<sup>1.</sup> Die NAO beschreibt die Schwankung der Bodendruckdifferenz zwischen den Azoren und Island [Hurrel, 1995]. Diese wirkt sich über den Tropopausendruck auf das Gesamtozon aus.

gen, und sind daher nicht direkt mit den von Solomon et al., [1998] erzielten Ergebnissen vergleichbar.

## 6.2 Experimenteller Ansatz in mittleren Breiten

Die Match Methode ist ein statistischer Ansatz, der darauf beruht, Ensembles von Matchereignissen zu bestimmen, für die anschließend ein mittlerer Ozonabbau berechnet werden kann. Während innerhalb des Polarwirbels z.B. für einen bestimmten Zeit- und Höhenbereich der mittlere Ozonabbau im Polarwirbel bestimmt werden kann, ist es nicht sinnvoll, einen mittleren Ozonabbau in mittleren Breiten zu definieren, da hier mit großen regionalen Unterschieden zu rechnen ist. Statt dessen wurde analog zu der Analyse der Temperaturabhängigkeit der Ozonverlustraten innerhalb des Polarwirbels vorgegangen, wie sie im vorherigen Kapitel 5 beschrieben ist. Wie dort wurden für alle Matchereignisse aus einem Höhenbereich (der hier auf 475 ± 25 K ausgedehnt wurde) Rückwärtstrajektorien gerechnet, mit deren Hilfe dann die minimale Temperatur T<sub>min</sub> bestimmt wurde. Eine genaue Definition des Parameters T<sub>min</sub> findet sich in Abschnitt 3.4.3.

Aufgrund der höheren dynamischen Variabilität außerhalb des Polarwirbels ist hier mit einem stärkeren Einfluß von Mischungsprozessen zu rechnen als innerhalb des Polarwirbels. Da anzunehmen ist, daß dies bei längeren Flugzeiten der Luftpakete stärker zum tragen kommt als bei kürzeren, wurde die maximale Trajektorienlänge  $\Delta t_{max}$ , die für die Auswertung innerhalb des Polarwirbels 264 Stunden (11 Tage) betrug, auf 150 Stunden (ca. 6 Tage) verkürzt. Im Winter 1998/99 zeigten die Matche, deren Flugzeit  $\Delta t$  oberhalb von 150 Stunden lag, im Mittel eine Ozonzunahme von 5%. Dies wurde als Hinweis auf mögliche Mischungsprozesse gewertet, so daß diese Matche aus der Auswertung ausgeschlossen wurden. Aus Konsistenzgründen wurden auch im Winter 1996/97 nur maximale Trajektorienlängen von 150 Stunden kurden auch im Winter 1996/97 nur maximale Trajektorienlängen von 150 Stunden von 150 Stunden verwendet. Der Einfluß dieser Verringerung von  $\Delta t_{max}$  wird in Abschnitt 6.3.3 dargelegt.

In beiden betrachteten Wintern ergibt sich eine hohe Korrelation zwischen den Ozonmeßwerten der ersten und der zweiten Sondierung. Der Korrelationskoeffizient beträgt für jeweils den gesamten in der Auswertung verwendeten Datensatz 0,74 für 1996/97 und 0,84 für 1998/99. Um auszuschließen, das dies allein auf der Höhenvariation des Ozonmischungsverhältnisses beruht, wurden zusätzlich die Korrelationen für die Daten aus jeweils 10 K breiten Höhenbereichen berechnet. Für 1996/97 lagen in diesem Fall die berechneten Koeffizienten zwischen 0,51 und 0,67, für 1998/99 zwischen 0,65 und 0,82. Analog wurden auch die Daten aus eingeschränkten Zeitbereichen (jeweils 1 Monat) betrachtet, wobei sich vergleichbare Korrelationen ergaben. Daraus läßt sich ableiten, daß beispielsweise Trajektorien, die in Gebieten mit besonders geringen Ozonmischungsverhältnissen starteten, im Mittel auch in solchen endeten. Dies unterstützt die Annahme, man habe jeweils das gleiche Luftpaket beprobt.

## 6.3 Ergebnisse und ihre Einschränkungen

#### 6.3.1 Winter 1996/97

In Abbildung 6.1 A auf der folgenden Seite 91 sind die Ozonverlustraten für verschiedene minimale Temperaturen T<sub>min</sub> außerhalb des Polarwirbels für den Winter 1996/97 gezeigt. Während für die höheren Tmin-Werte kein deutlich signifikanter Ozonverlust zu sehen ist, zeigt der Datenpunkt mit den niedrigsten T<sub>min</sub>-Werten (191 K bis 197 K oder -82°C bis -76°C) eine statistisch signifikante Ozonverlustrate von  $-4.4 \pm 1.5$  ppbv/Sonnenstunde. Da die minimalen Temperaturen, welche die zugehörigen Luftpakete erfahren haben, unterhalb oder knapp oberhalb von T<sub>NAT</sub> liegen, liegt es nahe, daß in diesen Luftpaketen eine Chloraktivierung an polaren Stratosphärenwolken stattgefunden hat. Wie aus Abbildung 6.1 B hervorgeht, stammen die Luftpakete, in denen dieser Ozonabbau beobachtet wird, aus einem nPV-Bereich zwischen 34 s<sup>-1</sup> und 36 s<sup>-1</sup>, also aus der unmittelbaren Umgebung des Polarwirbels. Ob dieser Bereich dem Wirbel zugeschlagen wird oder nicht, hängt von der genauen Definition des Polarwirbels ab. In jedem Fall ist dieser Bereich nicht unabhängig vom Polarwirbel zu betrachten. Der hier beobachtete Ozonabbau gibt also einen Hinweis darauf, daß auch direkt außerhalb bzw. im Randbereich des Polarwirbels in-situ chemischer Ozonverlust auftritt. Die Temperaturabhängigkeit legt nahe, daß dieser Abbau auf denselben chemischen Prozessen beruht wie der Ozonverlust innerhalb des Polarwirbels. Da solche tiefen Temperaturen, die im Bereich von T<sub>NAT</sub> liegen, jedoch sehr selten außerhalb des Polarwirbels auftreten, ist durch diese Prozesse kein großflächiger Ozonabbau in mittleren Breiten zu erwarten.

Der für die mittleren Breiten weitaus wichtigere Aspekt dieser Analyse ist deshalb die Beobachtung, daß in diesem Winter bei höheren Temperaturen T<sub>min</sub>, und damit auch in größerem Abstand zum Polarwirbel, kein deutlich signifikanter Ozonabbau auftritt. Ein durch Chloraktivierung an kalten Sulfataerosolen im Temperaturbereich oberhalb von ca. 197 K (–76°C) ausgelöster Ozonverlust ist hier mit Match also nicht detektierbar. Aufgrund des statistischen Fehlers läßt sich für diesen Temperaturbereich eine Obergrenze von ca. –3 ppbv/Sonnenstunde für den chemischen Ozonabbau ableiten.

#### 6.3.2 Winter 1998/99

Auch im Winter 1998/99 wurden während der Matchkampagne Ozonsondenstarts außerhalb des Polarwirbels koordiniert. In Abbildung 6.2 A auf Seite 92 sind die aus den dabei erzielten Matchen berechneten Ozonabbauraten für verschiedene  $T_{min}$ -Werte gezeigt, in Abbildung 6.2 B sind (analog zu Abbildung 6.1 B für den Winter 1996/97) die zugehörigen nPV-Werte aufgetragen. Wie im Winter 1996/97 sind auch hier die Luftpakete mit den niedrigsten  $T_{min}$  Werten im Mittel dichter am Polarwirbel zu finden als diejenigen mit den höheren  $T_{min}$  Werten.

Die auffälligsten Merkmale in Abbildung 6.2 A sind einerseits, daß das Maximum der hier auftretenden Ozonabbauraten mit  $-8.0 \pm 2.2$  ppbv/Sonnenstunde sehr hoch ist (in keinem der



**Abbildung 6.1:** A: Winter 1996/97: Ozonverlustraten pro Sonnenstunde außerhalb des durch die 36 s<sup>-1</sup> nPV-Isolinie begrenzten Polarwirbels. Die Matche stammen aus dem Höhenbereich zwischen 450 und 500 K. Die horizontale Position der Symbole gibt den mittleren T<sub>min</sub>-Wert der eingehenden Matche an, die horizontalen Linien markieren die 6 K breiten T<sub>min</sub>-Klassen. Die kursiv geschriebenen Zahlen am unteren Rand des Diagramms geben die jeweilige Anzahl der Matche an, die in dem entsprechenden Datenpunkt enthalten sind. Die vertikale gestrichelte Linie bei 195 K ist als Anhaltspunkt für T<sub>NAT</sub> eingezeichnet.

B: Normierte potentielle Wirbelstärken für die Daten aus Diagramm A. Jeder Datenpunkt stellt jeweils den Mittelwert der nPV des entsprechenden Matchensembles dar. Die Fehlerbalken geben die einfache Standardabweichuung an. Die horizontale Linie illustriert die Position der Wirbelkante bei 36 s<sup>-1</sup>.



**Abbildung 6.2:** A: Winter 1998/99: Ozonverlustraten für verschiedene T<sub>min</sub> Werte für Matche außerhalb des Polarwirbels. Die Matche stammen aus dem Höhenbereich zwischen 450 K und 500 K. Kursiv ist jeweils die Anzahl der Einzelmatche angegeben.

B: Normierte potentielle Wirbelstärken für die Daten aus Abbildung 6.2. Jeder Datenpunkt stellt jeweils den Mittelwert der nPV des entsprechenden Matchensembles dar. Die Fehlerbalken geben die einfache Standardabweichuung an. Die horizontale Linie illustriert die Position der Wirbelkante bei 30 s<sup>-1</sup>.

hier behandelten Winter 1996/97, 1997/98 und 1998/99 wurden innerhalb des Polarwirbels so hohe Ozonabbauraten bestimmt), andererseits, daß diese hohen Ozonabbauraten zwar in denjenigen Luftpaketen auftreten, die die niedrigsten Temperaturen erfahren haben, daß jedoch diese oberhalb von T<sub>NAT</sub> liegen<sup>1</sup>. Die Trennung zwischen signifikanten und nicht signifikanten Abbauraten ergibt sich bei etwa 205 K (-68°C). Faßt man alle Matche, für die T<sub>min</sub> > 205 K ist, zusammen, errechnet sich eine gesamte mittlere Ozonabbaurate von 0,2 ± 1,3 ppbv/Sonnenstunde, während eine Regression für alle Matche mit T<sub>min</sub> < 205 K eine Abbaurate von  $-5,0 \pm 1,3$  ppbv/Sonnenstunde ergibt. Falls sich diese Abbauraten als real herausstellen, kann der hier beobachtete Ozonabbau nicht mit denselben chemischen Mechanismen erklärt werden wie der Ozonabbau innerhalb des Polarwirbels. Es gibt allerdings einige Hinweise darauf, daß es sich hier um einen durch die Matchmethode verursachten Artefakt handelt, der mit den relativ großem horizontalen Ozongradienten im Winter 1998/99 zusammenhängt.

In Abbildung 6.3 auf Seite 94 sind die Volumenmischungsverhältnisse des von den Ozonsonden gemessenen Ozons im Januar und Februar für die verschiedenen nPV Bereiche gezeigt. Der Wert für die potentielle Wirbelstärke wurde dabei für jede Sondierung aus den Analysen des EZMW bestimmt. Man erkennt, daß im Januar und Februar 1999 die Änderung des Ozonmischungsverhältnisses mit der normierten potentiellen Wirbelstärke unterhalb von 30 s<sup>-1</sup>, der in diesem Winter für Match verwendeten Wirbelgrenze, stark zunimmt (unteres Diagramm). Im Vergleich dazu ist der Gradient im Ozonmischungsverhältnis bezüglich der nPV außerhalb des Polarwirbels im Winter 1996/97 sehr viel schwächer (oberes Diagramm). Der in 1998/99 mit Match bestimmte Ozonverlust außerhalb des Polarwirbels stammt also aus einem Gebiet mit großen horizontalen Ozongradienten. Wenn in einem Match die beiden Sondierungen in Regionen mit unterschiedlicher nPV gemacht wurden, kann dies zu scheinbarem Ozonverlust führen. Dieser nPV-Unterschied ist deshalb möglich, weil der Matchradius, also der Abstand zwischen dem Endpunkt der Trajektorie und der Position der zweiten Sondierung, nicht verschwindet, sondern bis zu 400 km beträgt<sup>2</sup>.

Abbildung 6.4 zeigt, daß dieser Effekt existiert. Hier wurden Ozonverlustraten für Gruppen von Matchen mit unterschiedlichen nPV-Differenzen ΔnPV zwischen den beiden Sondierungen berechnet. Während der nPV-Wert eines Matches jeweils aus der mittleren nPV der Trajektorie stammt, wurde hier für die einzelnen Sondierungen der nPV-Wert aus den Analysen des EZMW für die jeweilige Position der Sonde zum Meßzeitpunkt bestimmt. Die schwarzen Quadrate enthalten alle Matche mit einem T<sub>min</sub> oberhalb von 205 K. Man erkennt eine leichte Abhängigkeit der berechneten Ozonverlustraten von der nPV- Differenz der Sonden, die allerdings nicht statistisch signifikant ist, da die Werte innerhalb der 1σ Fehlergrenze übereinstim-

<sup>1.</sup> T<sub>NAT</sub> variiert in den betrachteten Höhenbereich etwa zwischen 193,5 und 196 K bzw. -79,6°C bis -77,1°C (vgl. Abbildung 2.4 auf Seite 20).

<sup>2.</sup> Der Zahlenwert von 400 km ist jedoch nicht f
ür den errechneten Ozonverlust verantwortlich; verringert man den Matchradius auf maximal 200 km, so ändert sich Abbildung 6.2 nur geringf
ügig - die Anzahl der Matche nimmt zwar deutlich ab, die errechneten neuen Ozonverlustraten liegen jedoch innerhalb der Fehlerbalken des urspr
ünglichen Diagramms.



**Abbildung 6.3:** Ozonmischungsverhältnis für drei verschiedene isentrope Niveaus in Abhängigkeit von der normierten potentiellen Wirbelstärke. Das obere Diagramm enthält die Daten der Ozonsondierungen im Januar und Februar 1997, das untere Diagramm diejenigen aus dem Januar und Februar 1999. Die vertikale Linie bezeichnet jeweils den Rand des Polarwirbels, wie er für die Matchauswertung des jeweiligen Jahres verwendet wurde. Der obere Balken am unteren Rand des Diagramms gibt jeweils den nPV-Bereich an, aus dem die Matche des T<sub>min</sub>-Bereichs mit signifikantem Ozonabbau aus den Abbildungen 6.1 A und 6.2 A stammen, der untere den entsprechenden Bereich für die Matche aus dem T<sub>min</sub>-Bereich ohne Ozonabbau. Die Datenpunkte stellen ein gleitendes Mittel der jeweiligen Sondenmessungen über einen nPV-Bereich von je 2 s<sup>-1</sup> dar, wobei die Fehlerbalken die einfache Standardabweichung angeben.

men. Diese Abhängigkeit ist jedoch zu erwarten, da die Matche aus nPV-Bereichen stammen, in denen der horizontale Ozongradient sehr groß ist (vgl. Abbildungen 6.3). Für ein  $\Delta$ nPV von 0 ± 2 s<sup>-1</sup> ergibt sich eine nicht signifikante Ozonverlustrate von 0,3 ± 1,4 ppbv/Sonnenstunde. Diejenigen Matche, deren T<sub>min</sub> unterhalb von 205 K liegt (grüne Dreiecke), zeigen eine etwas stärkere Abhängigkeit von  $\Delta$ nPV. In diesem Fall ist allerdings für eine nPV-Abweichung von 0 ± 2 s<sup>-1</sup> die Ozonverlustrate mit -3,8 ± 1,8 statistisch signifikant von Null verschieden. Dieser Wert ist jedoch etwas niedriger als die Abbauraten von -5,0 ± 1,3 ppbv/Sonnenstunde, die sich, wie oben erwähnt, für den gesamten Datensatz mit T<sub>min</sub> < 205 K ergeben. Offensichtlich



Abbildung 6.4: Winter 1998/99, außerhalb des Polarwirbels: Ozonverlustraten für verschieden nPV-Abweichungen zwischen den Sondierungen.  $\Delta$ nPV ist die Differenz zwischen der nPV der zweiten und der ersten Sondierung, d.h. für  $\Delta$ nPV > 0, hat die zweite Sondierung bei einer höheren normierten potentiellen Wirbelstärke stattgefunden als die erste. Jeder Datenpunkt enthält Matche aus einem  $\pm 2 \text{ s}^{-1}$  breiten Bereich um den angegebenen  $\Delta$ nPV-Wert. Jeder Match trägt daher zu zwei Datenpunkten bei. Die kursiv gedruckten Zahlen am unteren (oberen) Rand geben die Anzahl der der eingehenden Matche für die dreieckig (quadratisch) markierten Daten an.

stammt ein Teil der hohen Abbauraten aus Abbildung 6.2 aus einem methodenbedingten Artefakt, und ist nicht auf chemischen Ozonabbau zurückzuführen. Es bleibt also noch zu klären, inwieweit die verbleibende Rate von  $-3.8 \pm 1.8$  auf realen chemischen Ozonverlust zurückzuführen ist.

Einen Hinweis darauf könnten die Ergebnisse einer bivariaten Regression geben, wie sie in Abschnitt 5.2.1 für die Matche innerhalb des Polarwirbels, die aufgrund ihrer Temperaturgeschichte Ozonabbau erwarten lassen, gemacht wurde. Für die Analyse im Polarwirbel standen allerdings wesentlich mehr Matche zur Verfügung als hier. In Abbildung 6.5 sind die Matche aus Abbildung 6.2, deren T<sub>min</sub> Wert unterhalb von 205 K liegt (dieselben also, die zu den Dreiecken in Abbildung 6.4 beitragen) noch einmal dargestellt, diesmal die Änderung des Ozonmischungsverhältnisses  $\Delta \mu_{O_3}$  gegenüber der Zeit, während der das Luftpaket der Sonne ausgesetzt war. Dargestellt ist außerdem die Regressionsgerade, die zu einer Ozonverlustrate von  $-5,0 \pm 1,3$  ppbv/Sonnenstunde führt. Für diese Gruppe von insgesamt 115 Matchen ist es möglich, eine bivariate Regression zu berechnen:

$$\Delta \mu_{O_3} = L_s \cdot \Delta t_s + L_d \cdot \Delta t_d$$

Dabei ergibt sich

 $L_s = -5.2 \pm 3.4$  ppbv/h und  $L_d = 0.2 \pm 2.6$  ppbv/h.



**Abbildung 6.5:** Änderung des Ozonmischungsverhältnisses gegenüber der Sonnenzeit für die Matche aus dem Winter 1998/99 im Höhenbereich zwischen 450 K und 500 K, deren T<sub>min</sub> unterhalb von 205 K liegt. Die Datenpunkte sind gleitende Mittel über ± 10 h. Die einfache Regression ergibt eine Ozonverlustrate von  $-5,0 \pm 1,3$  ppbv/Sonnenstunde. Eine bivariate Regression ergibt  $-5,2 \pm 3,4$  ppbv/h im Sonnenlicht und  $0,2 \pm 2,6$  ppbv/h in der Dunkelheit.

Der hier beobachtete Ozonverlust findet damit offensichtlich während der sonnenbeschienenen Zeit statt. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß es sich hier nicht um einen bloßen Artefakt handelt. Berechnet man allerdings den Ozonverlust aus demselben Datensatz für verschiedene Zeiträume (Abbildung 6.6 A), so treten ausschließlich für den Februar signifikant von Null verschiedene Werte auf. Da die Sonnenscheindauer auf den Trajektorien im Februar im Mittel länger ist als im Dezember und Januar (Abbildung 6.6 B), könnte die Korrelation des Ozonverlustes mit der Sonnenscheindauer aus der bivariaten Regression auch ein Trugschluß sein. Ein lichtunabhängiger Mechanismus, der zu einer Reduktion des Ozons führt, aber nur im Februar auftritt, könnte in einer bivariaten Regression ebenfalls zu dem Ergebnis führen, daß die Ozonreduktion an Sonnenlicht geknüpft ist. Um dies Problem zu klären, läge es nahe, eine bivariate Regression allein für den Datensatz aus dem Februar zu rechnen; aufgrund der geringen Streuung der Sonnenzeit gegen die Dunkelzeit auf den Februartrajektorien ist dies jedoch leider nicht möglich.

Für Abbildung 6.6 wurde weiterhin der Einfluß der diabatischen Absinkraten untersucht (nicht abgebildet). Die Absinkraten wurden einmal mit dem Faktor 0,1 multipliziert, und einmal mit dem Faktor 2. In beiden Fällen änderte sich die berechnete Ozonabbaurate für alle Datenpunkte nur innerhalb des 1 σ Fehlerbereichs. Es ist daher unwahrscheinlich, daß die Ozonverlustraten das Resultat fehlerhafter diabatischer Absinkraten sind.

Wenn es sich bei dem beobachteten Ozonverlust nicht um realen chemischen Ozonabbau handelt, bleibt als Erklärung noch eine horizontale Durchmischung der Luftmassen, etwa





**B**: Sonnenscheindauern  $\Delta t_s$  auf den Trajektorien, wobei Mittelwerte für dieselben Untergruppen wie in Diagramm A gezeigt sind.

durch die Bildung von Filamenten. Durch die großen horizontalen Ozongradienten könnte sich das Ozonmischungsverhältnis durch Filamente, die sich aus einem Gebiet niedriger nPV in Bereiche höherer nPV bewegen, zu einer mittleren Abnahme des Ozonmischungsverhältnisses geführt haben. Bei einer mittleren Trajektorienlänge von 53 ± 35 Stunden und einer mittleren Sonnenzeit von 27 ± 18 Stunden im Februar für die Luftpakete mit  $T_{min}$  < 205 K müßte also im Mittel das Ozonmischungsverhältnis innerhalb von gut zwei Tagen durch die Filamente um 135 ppbv sinken, um eine scheinbare Ozonverlustrate von –5 ppbv/Sonnenstunde zu erzeugen. Aus Abbildung 6.3 läßt sich abschätzen, daß in dem relevanten nPV-Bereich bereits ein Filament, das aus einem um 4 s<sup>-1</sup> niedrigeren nPV-Bereich stammt, ein um 400 ppbv niedrigeres Ozonmischungsverhältnis als die Umgebung aufweisen sollte. Dies läßt die Möglichkeit, daß der beobachtete Ozonverlust nicht chemischen sondern dynamischen Ursprungs ist, durchaus realistisch erscheinen.

Einen Hinweis, warum dieser Mischungseffekt gerade im Februar verstärkt auftreten könnte, gibt die zeitliche Entwicklung des Ozongradienten. In Abbildung 6.7 ist analog zu Abbildung



**Abbildung 6.7:** Ozonmischungverhältnis im 475 K isentropen Niveau gegenüber der nPV für drei Monate im Winter 1998/99. Die Werte stellen gleitende Mittel über jeweils 4 s<sup>-1</sup> dar. Alles andere wie in Abbildung 6.3.

6.3 das gemessene Ozonmischungsverhältnis aller Sonden gegenüber der nPV aufgetragen, wobei diesmal das 475 K isentrope Niveau für drei verschiedene Zeiträume betrachtet wurde. Man erkennt, daß der Ozongradient gegenüber der nPV im Laufe des Winters ansteigt, und so im Februar stärker ist als im Dezember und Januar.

### 6.3.3 Einfluß der Trajektorienlänge

Wie bereits erwähnt, wurde für die Auswertung in mittleren Breiten die maximale Trajektorienlänge ∆t<sub>max</sub> auf 150 Stunden verkürzt, um die Auswirkungen von horizontaler Mischung auf die Ergebnisse zu verringern. Die Auswirkung auf das Ergebnis ist in den beiden betrachteten Wintern unterschiedlich. Die Abbildungen 6.8 und 6.9 zeigen jeweils die Ozonverlustraten gegenüber der Temperatur T<sub>min</sub> einmal mit der maximalen Trajektorienlänge von 150 Stunden  $(\Delta t_{max} = 150h)$ , die in den vorangegangen Abschnitten 6.3.1 und 6.3.2 verwendet wurde, und einmal mit einer maximalen Trajektorienlänge von 264 Stunden ( $\Delta t_{max} = 264h$ ), wie sie für die Bestimmung der Ozonverluste innerhalb des Polarwirbels (Kapitel 4 und 5) verwendet wurde. Im Winter 1996/97 (Abbildung 6.8) ist der Unterschied des Ergebnisses für die beiden Werte von  $\Delta t_{max}$  minimal - die bestimmten Verlustraten mit  $\Delta t_{max}$  = 264h liegen innerhalb der 1 $\sigma$ -Fehler der Verlustraten mit  $\Delta t_{max}$  = 150h. Ganz anders dagegen im Winter 1998/99 (Abbildung 6.9) - hier verschwinden die mit  $\Delta t_{max}$  = 150h auftretenden großen Ozonverlustraten, wenn ein Atmax von 264h zugelassen wird. Unabhängig davon, ob die für ∆t<sub>max</sub> = 150h bestimmten Ozonverlustraten chemischen oder dynamischen Ursprungs sind, was im vorhergehenden Abschnitt diskutiert wurde, deutet dies stark auf Trajektorienungenauigkeiten oder Mischungsprozesse hin, die besonders bei längeren Trajektorien bzw. Flugzeiten der Luftpakete in Erscheinung treten.



**Abbildung 6.8:** Winter 1996/97: Wie Abbildung 6.1, jedoch für zwei verschiedene maximale Trajektorienlängen der Matche. Die quadratischen Markierungen enthalten nur Matche, deren Sondierungen nicht mehr als 150 Stunden auseinanderliegen. In die Dreiecke gehen alle Matche bis zu einer maximalen Trajektorienlänge von 264 Stunden ein.



**Abbildung 6.9:** Winter 1998/99: Wie Abbildung 6.4, jedoch für zwei verschiedene maximale Trajektorienlängen der Matche. Die quadratischen Markierungen enthalten nur Matche, deren Sondierungen nicht mehr als 150 Stunden auseinanderliegen. In die Dreiecke gehen alle Matche bis zu einer maximalen Trajektorienlänge von 264 Stunden ein.

## 6.4 Diskussion

Die Ergebnisse für die beiden Winter 1996/97 und 1998/99 sind nicht konsistent.

In 1996/97 tritt nur Ozonabbau in der Nähe des Polarwirbels auf, der mit Temperaturen im Bereich von T<sub>NAT</sub> verknüpft ist. Bei höheren Temperaturen ist jedoch kein statistisch signifikanter Ozonabbau zu sehen. Aus diesen Daten allein läßt sich für den chemischen Ozonabbau in mittleren Breiten außerhalb des Temperaturbereichs, in dem PSCs zu erwarten sind, eine Obergrenze von etwa 3 ppbv/Sonnenstunde ableiten.

Im Winter 1998/99 scheint dagegen schon bei Temperaturen oberhalb von T<sub>NAT</sub> Ozonverlust aufzutreten. Aufgrund der hohen Ozongradienten bezüglich der potentiellen Wirbelstärke in 1998/99 könnte es sich dabei jedoch auch um einen dynamisch bedingten Effekt handeln. Für den Winter 1998/99 ist mit den Matchdaten aus den oben dargestellten Gründen nicht entscheidbar, ob außerhalb des Polarwirbels chemischer Ozonabbau aufgetreten ist oder nicht.

Insgesamt zeigt sich, daß die Matchmethode außerhalb des Polarwirbels nur eingeschränkt anwendbar ist. Einiges deutet darauf hin, daß hier, im Gegensatz zum Polarwirbel, die abgeleiteten Ergebnisse unter Umständen durch Mischungsprozesse deutlich verfälscht werden können.

# 7 Zusammenfassung

Mit Hilfe der Matchmethode, bei der Ozonsondenstarts in einem Netz von Sondierungsstationen auf der Nordhemisphäre zeitlich so koordiniert werden, daß eine möglichst große Anzahl von Luftpaketen mehrfach beprobt wird, wurde der chemische Ozonabbau innerhalb des stratosphärischen Polarwirbels für die drei aufeinanderfolgenden Winter 1996/97, 1997/98 und 1998/99 quantifiziert.

Der nachgewiesene chemische Ozonverlust unterscheidet sich von Jahr zu Jahr erheblich. was auf die sehr unterschiedlichen meteorologischen Gegebenheiten zurückgeführt werden kann. Im kältesten der drei Winter, dem Winter 1996/97, wurde im Februar und März Ozonabbau detektiert, wobei die maximalen Raten von etwa 40 ppbv/Tag im Vortexmittel Anfang März erreicht wurden. Der Ozonverlust fand überwiegend im inneren Teil des Polarwirbels statt, wo die niedrigsten Temperaturen herrschten. Da nur ein Teil des Polarwirbels von starkem Ozonabbau betroffen war, fiel der Gesamtumfang des chemischen Ozonverlustes im Vergleich zu den Vorjahren 1994/95 und 1995/96 geringer aus. Daß trotzdem am Ende des Winters extrem niedrige Ozonsäulendichten gemessen wurden, deutet auf einen starken dynamisch bedingten Einfluß hin. Im Winter 1997/98 waren die Temperaturen deutlich höher als in den vorhergehenden Jahren, und es traten nur zeitweise in kleinen Teilen des Polarwirbels Temperaturen auf, die die Existenz polarer Stratosphärenwolken erlauben. In diesem Winter wurden nur geringe Ozonverluste detektiert, die mit dem Auftreten von orographisch angeregten Schwerewellen am Rand des Polarwirbels in Zusammenhang gebracht werden konnten. Im bisher wärmsten mit Match untersuchten Winter 1998/99 wurde kein chemischer Ozonabbau detektiert. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß es bei der momentanen Chlorbelastung der Stratosphäre in der Arktis nicht zwangsläufig zu hohen chemischen Ozonverlusten kommen muß. Während der nächsten Jahrzehnte, in denen die Chlorbelastung aller Voraussicht nach noch auf einem hohen Niveau bleiben wird, entscheiden die stratosphärischen Temperaturen über das Ausmaß des katalytischen Ozonabbaus.

Zum erstenmal wurde innerhalb dieser Arbeit der direkte Zusammenhang zwischen den chemischen Ozonverlustraten und der Temperaturgeschichte der Luftpakete untersucht. Dabei konnte aus den Daten der Jahre 1995-2000 gezeigt werden, daß in einer isentropen Höhe von 475 K im Februar genau in denjenigen Luftpaketen statistisch signifikanter Ozonverlust auftritt, die zwischen den beiden Sondierungen oder bis zu zehn Tage vor der ersten Sondierung synoptische Temperaturen unterhalb von 194 K erfahren haben. Auch die Ozonverlustraten im Januar zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit, wobei hier die Ozonverlustraten tendenziell höher sind als im Februar. Auch ist im Januar oberhalb von 195 K noch leichter Ozonverlust zu beobachten.

#### 7 Zusammenfassung

Dieses Ergebnis untermauert das derzeitige Verständnis des saisonalen Ozonabbaus in den Polargebieten, wonach ein verstärkter Ozonverlust erst ausgelöst wird, wenn eine Schwellentemperatur unterschritten wird, die zu einem sprunghaften Anstieg der Konzentration des aktiven Chlors führt. Die innerhalb dieser Arbeit aus den Ozondaten bestimmte Schwellentemperatur für die betrachtete Höhe stimmt mit der in anderen Arbeiten experimentell bestimmten Schwellentemperatur für den Anstieg des aktiven Chlors überein.

Weiterhin wurde die Möglichkeit untersucht, das Matchverfahren auch außerhalb des Polarwirbels anzuwenden. Die dafür verwendeten Daten stammen aus den Kampagnen der Winter 1996/97 und 1998/99, die eine sehr unterschiedliche Dynamik zeigten. Für den dynamisch aktiveren Winter 1998/99 konnte eine Trennung der dynamisch bedingten Prozesse von chemischen Veränderungen mit der Matchmethode offensichtlich nicht erreicht werden. Der Winter 1996/97 hingegen war durch eine sehr stabilen Zirkulation in der nördlichen Stratosphäre gekennzeichnet. Die hier erzielten Ergebnisse zeigen statistisch signifikanten Ozonabbau nur im unmittelbaren Randbereich des Polarwirbels, und die Temperaturgeschichte der beteiligten Luftpakete deutet auf eine Chloraktivierung gemäß bekannter heterogener Reaktionen hin. Oberhalb von ca. 197 K ist der abgeleitete chemische Ozonverlust nicht signifikant von Null verschieden.

# Liste der Ozonsondenstationen

In dieser Liste sind diejenigen Stationen aufgeführt, die an mindestens einer der Matchkampagnen der Winter 1996/97, 1997/98 und 1998/99 teilgenommen haben.

Kürzel	Stationsname	Land	geogr. Breite	geogr. Länge
AB	Aberystwyth	Großbritannien	52.4	355.9
AL	Alert	Kanada	82.5	297.7
AN	Andøya	Norwegen	69.3	16.0
AT	Athen	Griechenland	37.9	23.8
BI	Bäreninsel	Norwegen	74.3	19.0
BO	Boulder	USA	40.0	254.7
CA	San Pietro Capofiume	Italien	44.7	11.6
СН	Churchill	Kanada	58.8	265.9
DB	De Bilt	Niederlande	52.1	5.2
ED	Edmonton	Kanada	53.6	245.9
EU	Eureka	Kanada	80.0	274.1
GA	Gardermoen	Norwegen	60.1	11.0
GB	Goose Bay	Kanada	53.3	299.6
HP	Haute Provence	Frankreich	43.9	5.7
но	Hohenpeißenberg	Deutschland	47.8	11.0
JA	Jågersborg	Dänemark	55.8	12.5
JO	Jokioinen	Finnland	60.8	23.5
КВ	Kühlungsborn	Deutschland	54.1	11.8
KE	Keflavik	Island/Spanien	64.0	337.4
KI	Kiruna	Schweden	67.9	21.1
LN	Legionowo	Polen	52.4	21.0
L.E	Lerwick	Großbritannien	60.1	358.8
LI	Lindenberg	Deutschland	52.2	14.1
MA	Madrid	Spanien	40.5	356.4
МО	Moskau	Rußland	55.8	37.7

MS	Moshiri	Japan	44.4	142.3
NA	Ny-Ålesund	Norwegen/Deutschland	78.9	11.9
OR	Ørland	Norwegen	63.4	9.2
PA	Payerne	Schweiz	46.8	6.9
PR	Prag	Tschechische Republik	50.0	14.5
RS	Resolute	Kanada	74.7	265.0
SA	Salekhard	Rußland	66.5	66.7
SC	Scoresbysund	Dänemark	70.5	338.0
SO	Sodankylä	Finnland	67.4	26.7
SS	Søndre Strømfjord	Dänemark	67.0	309.4
TE	Teneriffa	Spanien	28.5	343.7
TL	Thessaloniki	Griechenland	40.6	23.0
ТН	Thule	Dänemark	76.5	291.3
UC	Uccle	Belgien	50.8	4.4
VA	Valentia	Irland	51.9	349.8
WA	Wallops Island	USA	37.9	284.6
YA	Yakutsk	Rußland	62.0	129.7
# Häufig verwendete Symbole und Abkürzungen

Diese Liste enthält die wichtigsten in der abschnittsübergreifend verwendeten Variablen, Einheiten und Abkürzungen, wobei jeweils die Seitenzahl der Definition bzw. der ersten Erwähnung angegeben ist.

A <sub>NAT</sub>	Fläche mit  T ≤ T <sub>NAT</sub> auf der Nordhalbkugel	21
DU	Einheit für die Ozongesamtsäule (Dobson Unit)	27
EZMW	Europäisches Zentrum für Mittelfristige Wettervorhersagen	34
NAT	Nitric Acid Trihydrate	21
PSC	Polar Stratospheric Cloud	20
STS	Supercooled Ternary Solution	21
T <sub>min</sub>	minimale Temperatur auf der Trajektorie	44
T <sub>NAT</sub>	NAT-Gleichgewichtstemperatur	21
T <sub>Eis</sub>	Eis-Gleichgewichtstemperatur	20
<u>L</u> s	mittlere Ozonabbaurate pro Sonnenstunde	43
Ē,	mittlere Ozonabbaurate pro Tag	44
nPV	normierte potentielle Vorticity	9
ррbv	parts per billion volume	27
ppmv	parts per million volume	26
pptv	parts per trillion volume	27
$\Delta t_s$	Sonnenscheindauer auf der Trajektorie	42
Θ	Potentielle Temperatur	7
μ <sub>i</sub>	Mischungsverhältnis des Spurengases i	14

,

- Anderson, J., J. M. Russel III, S. Solomon und L. E. Deaver, Halogen Occultation Experiment confirmation of stratospheric chlorine decreases in accordance with the Montreal Protocol, *J. Geophys. Res.*, 105, 4483-4490, 2000.
- Andrews, D. G., J. R. Holton und C. B. Leovy, Middle Atmosphere Dynamics, Academic Press, London, 1987.
- Appenzeller, C., A. K. Weiss und J. Steahelin, North atlantic oscillation modulates total ozone winter trends. *Geophys. Res. Lett.*, *27*, 1131-1134, 2000.
- Bacmeister, J. T., P. A. Newmann, B. L. Gary und K. R. Chan, An algorithm for forecasting mountain wave-related turbulence in the stratosphere, *Weather and Forecasting*, *9*, 241-253, 1994.
- Bates, D. R. und M. Nicolet, Atmospheric hydrogen, *Publ. Astron,. Soc. Pac., 62*, 106-110, 1950.
- Becker, G., R. Müller, D. S. McKenna, M. Rex und K. S. Carslaw, Ozone loss rates in the Arctic stratosphere in the winter 1991/92: Model calculations compared with Match results. *Geophys. Res. Lett.*, 25, 4325-4328, 1998.
- Becker, G. R. Müller, D. S. McKenna, M. Rex, K. S. Carslaw und H. Oelhaf, Ozone loss rates in the Arctic stratosphere in the winter 1994/95: Model simulations underestimate results of the Match analysis, *J. Geophys. Res.*, 105, 15175-15184, 2000.
- Behrendt, A., J. Reichardt, A. Dörnbrack und C. Weitkamp, Leewave PSCs in northern Scandinavia between 22 and 26 January 1998: Lidar measurements of temperature and optical particle properties above Esrange and mesoscale model analysis, *Proceedings of the Fifth European Workshop on Stratospheric Ozone, St. Jean de Luz, Frankreich, 27. September bis 1. Oktober 1999*, 149-152, 2000.
- Beyerle, G., R. Neuber, O. Schrems, F. Wittrock und B. Knudsen, Multiwavelength lidar measurements of stratospheric aerosols above Spitsbergen during winter 1992/1993, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 57-60, 1994.
- Biele, J., A. Tsias, B. P. Luo, K. S. Carslaw, R. Neuber, G. Beyerle, Th. Peter, Non-equilibrium Coexistence of Solid and Liquid Particles in Arctic Stratospheric Clouds, Journal Geophysical Research, eingereicht, 2000.
- Biele, J., Polare stratosphärische Wolken: Lidar-Beobachtungen, Charakterisierung von Entstehung und Entwicklung, Dissertation, FU Berlin, 1998.

106

- Borrmann, S., S. Solomon, J. E. Dye, D. Baumgardner, K. K. Kelly und K. R. Chan, Heterogeneous reactions on stratospheric background aerosols, volcanic sulfuric acid droplets, and type I polar stratospheric clouds: Effect of temperature fluctuations and differences in particle phase, J. Geophys. Res., 102, 3639-3648, 1997.
- Brasseur, G. und S. Solomon, Aeronomy of the Middle Atmosphere, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1986.
- Brasseur, G. P., J. J. Orlando und G. S. Tyndall (Hrsg.), Atmospheric chemistry and global change, Oxford University Press, New York, USA, 1999.
- Brewer, A., Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapor distribution in the stratosphere, *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 75,* 351-363, 1949.
- Carslaw, K. S., Th. Peter und S. L. Clegg, Modeling the composition of liquid stratospheric aerosols. *Rev. Geophys.*, *35*, 125-154, 1997.
- Carslaw, K. S., M. Wirth, A. Tsias, B. P. Luo, A. Dörnbrack, M. Leutebecher, H. Volkert, W. Renger, J. T. Bacmeister und E. Reimer, Increased stratospheric ozone depletion due to mountain-induced atmospheric waves, *Nature*, *392*, 675-678, 1998.
- Carslaw, K. S., T. Peter, J. T. Bacmeister und S. Eckermann, Widespread solid particle formation by mountain waves in the Arctic stratosphere, *J. Geophys. Res.*, *104*, 1827-1836, 1999.
- Chapman, S., A theory of upper atmospheric ozone, Mem. R. Soc., 3, 103-125, 1930.
- Chipperfield, M. P., Multiannual simulations with a three-dimensional chemical transport model, J. Geophys. Res., 104, 1781-1805, 1999.
- Chubachi, S., A special ozone observation at Syowa station, Antarctica, from Feb. 1982 to Jan. 1983, in: C. S. Zerefos und A. Ghazi, Atmospheric Ozone, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium held in Halkidiki, Griechenland, 3.-7. September 1984, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 285, 1984.
- Coy, L., E. R. Nash und P. A. Newman, Meteorology of the polar vortex: Spring 1997, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2693-2696, 1997.
- Crutzen, P. J. und F. Arnold, Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime 'ozone hole', *Nature*, *324*, 651-655, 1986.
- Crutzen, P. J., The influence of nitrogen oxide on the atmospheric ozone content, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *96*, 320-327, 1970.
- Crutzen, P. J., Estimates of possible future ozone reductions from continued use of fluoro-chloro-methanes (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCl<sub>3</sub>), *Geophys. Res. Lett.*, *1*, 205-208, 1974.
- Danilin, M. Y., N.-D. Sze, M. K. W. Ko, J. M. Rodriguez und A. Tabazadeh, Stratospheric cooling and Arctic ozone recovery, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2141-2144, 1998.

- Del Negro, L. A., D. W. Fahey, S. G. Donnelly, R. S. Gao, E. R. Keim, R. C. Wamsley, E. L. Woodbridge, J. E. Dye, D. Baumgardner, B. W. Gandrud, J. C. Wilson, H. H. Jonsson, M. Loewenstein, J. R. Podolske, C. R. Webster, R. D. May, D. R. Worsnop, A. Tabazadeh, M. A. Tolber, K. K. Kelly und K. R. Chan, Evaluating the role of NAT, NAD, and liquid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> solutions in Antarctic polar stratospheric cloud aerosol: Observations and implications, *J. Geophys. Res.*, 102, 13255-13282, 1997.
- Dessler, A. E., D. B. Considine, J. E. Rosenfield, S. R. Kawa, A. R. Douglass und J. M. Russel III, Lower stratospheric chlorine partitioning during the decay of the Mt. Pinatube aerosol cloud, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1623-1626, 1997.
- Dobson, G. M. B., D. N. Harrison und J. Lawrence, Measurements of the amount of ozone in the earth's atmosphere and its relation to other geophysical conditions: Part III, Proc. R. Soc., A122, 456-486, 1929.
- Dobson, G., Origin and distribution of the polyatomic molecules in the atmosphere. *Proc. R. Soc. London, Ser. A, 236*, 187-193, 1956.
- Donovan, D. P., H. Fast, Y. Makino, J. C. Bird, A. I. Carswell, J. Davies, T. J. Tuck, J. W. Kaminski, C. T. McElroy, R. L. Mittermeier, S. R. Pal, V. Savastiouk, D. Velkov und J. A. Whiteway, Ozone, Column CIO, and PSC measurements made at the NDSC Eureka observatory (80°N, 86°W) during the spring of 1997, *Geophys. Res. Lett., 24*, 2709-2712, 1997.
- Douglass, A. R., M. R. Schoeberl, R. S. Stolarski, J. W. Waters, J. M. Russell III, A. E. Roche und S. T. Massie, Interhemispheric differences in springtime production of HCl and CIONO<sub>2</sub> in the polar vortices, *J. Geophys. Res.*, 100, 13967-13978, 1995.
- Dunkerton, T. J. und D. P. Delisi, Evolution of potential vorticity in the winter stratosphere of January-February 1979, *J. Geophys. Res., 91*, 1199-1208, 1986.

Eckermann, S., persönliche Mitteilung, 2000.

- Ertel, H., Ein neuer hydrodynamischer Wirbelsatz, Meteorol. Z., 59, 271-281, 1942.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner und J. D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal CIO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction, *Nature*, *315*, 207-210, 1985.
- Gille, J. C. und J. M. Russel III, The Limb Infrared Monitor of the Stratosphere: experiment description, performance, and results, *J. Geophys. Res., 89*, 5125-5140, 1984.
- Goutail, F., J. P. Pommereau, F. Lefèvre, E. Kyrö, P. Ericksen, S. B. Andersen, B.-A. Kaastad-Hoiskar, G. Braathen, V. Dorokhov, V. U. Khattatov, M. Van Roozendael, M. De Maiziere, Total ozone reduction in the Arctic vortex during the winters of 1995/96 and 1996/97, *Proceedings of the fourth European symposium, Schliersee, Deutschland, 22. bis 26. September 1997*, 277-280, 1997.
- Goutail, F., J.-P. Pommereau, C. Phillips, C. Deniel, A. Sarkissan, F. Lefèvre, E. Kyrö, M. Rummukainen, P. Ericksen, S. B. Andersen, B.-A. Kaastad-Hoiskar, G. Braathen, V. Dorokhov und V. U. Khattatov, Depletion of column ozone in the Arctic during the winters of 1993-94 and 1994-95, *J. Atm. Chem.*, 24, 1-34, 1999.

- Goutail, F., J. P. Pommereau und F. Lefèvre, Winter ozone loss in the Arctic and mid-latitude in 1998 and 1999 from the SAOZ ground-based network and balloon measurements, *Strat*ospheric ozone 1999, Proceedings of the fifth European symposium, Saint Jean de Luz, Frankreich, 1999, 10, 433-436, 2000.
- Hadjinicolaou, P., J. A. Pyle, M. P. Chipperfield und J. A. Kettleborough, Effect of interannual meteorological variability on mid-latitude O<sub>3</sub>, *Geophys. Res. Lett., 24,* 2993-2996, 1997.

Hansen, G., persönliche Mitteilung, 2000.

- Hanson, D., und K. Mauersberger, Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: Implications for the south polar stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *15*, 855-858, 1988.
- Hayashida, S., N. Saitoh, A. Kagawa, T. Yokota, M. Suzuki, H. Nakajima und Y. Sasano, Arctic polar stratospheric clouds observed with the Improved Limb Atmospheric Spectrometer during winter 1996/97, J. Geophys. Res., im Druck, 2000.
- Haynes, P. H., C. J. Marks, M. E. McIntyre, T. G. Sheperd und K. P. Shine, On the 'downward control' of extratropical diabatic circulations and eddy-induced mean zonal forces, *J. Atmos. Sci.*, 48, 651-679, 1991.

Herrmann, P., persönliche Mitteilung, 2000.

- Hofmann, D. J., T. L. Deshler, P. Aimedieu, W. A. Matthews, P. V. Johnston, Y. Kondo, W. R. Sheldon, G. J. Byrne und J. R. Benbrook, Stratospheric clouds and ozone depletion in the Arctic during January 1989, *Nature*, 340, 117-121, 1989.
- Holton, J. R., P. H. Haynes, M. E. McIntyre, A. R. Douglass, R. B. Rood und L. Pfister, Stratosphere-Troposphere exchange, *Rev. Geophys.*, *33*, 403-439, 1995.
- Hood, L. L., J. P. McCormack und K. Labitzke, An investigation of dynamical contributions to midlatitude ozone trends in winter, *J. Geophys. Res., 102*, 13079-13093, 1997.
- Hurrel, J. W., Decadal trends in the North Atlantic Oscillation: Regional temperatures and precipitation, *Science, 269*, 676-679, 1995.
- Jäger, H., R. Mücke und J. Harris, The stratospheric aerosol layer after the decay of the Pinatubo perturbation, *Stratospheric ozone 1999, Proceedings of the fifth European symposium, Saint Jean de Luz, Frankreich, 1999,* 87-90, 2000.
- Junge, C. E., C. W. Chagnon und J. E. Manson, Stratospheric aerosols, *J. Meteorol., 18,* 81-108, 1961.
- Kawa, S. R., P. A. Newman, L. R. Lait, M. R. Schoeberl, R. M. Stimpfle, D. W. Kohn, C. R. Webster, R. D. May, D. Baumgardner, J. E. Dye, J. C. Wilson, K. R. Chan und M. Loewenstein, Activation of chlorine in sulfate aerosol as inferred from aircraft observations, *J. Geophys. Res.*, 102, 3921-3933, 1997.
- Kilbane-Dawe, I., N. R. P. Harris, J. A. Pyle, M. Rex, A. M. Lee und M. P. Chipperfield, A comparison of Match and 3D Model Ozone Loss Rates in the Arctic Polar Vortex During the Winters of 1994/95 and 1995/96, eingereicht bei *J. Atm. Chem.*, 2000.

Kirkwood, S., persönliche Mitteilung und http://www.irf.se/upatm/moln\_html/index.html, 2000.

Kivi, R., persönliche Mitteilung, 2000.

- Kivi, R., E. Kyrö, A. Dörnbrack, M. Müller, H. Wille, B. Stein, V. Mitev, R. Mattey, L. Steffanutti, M. Del Guasta und V. Rizi, Observations of stratospheric temperatures, ozone and aerosols above northern Finland in the winter of 1998/99, *Stratospheric ozone 1999, Proceedings of the fifth European symposium, Saint Jean de Luz, Frankreich, 1999*, 169-172, 2000.
- Klein, U., B. Barry, K. Lindner, I. Wohltmann und K. F. Künzi, Winter and spring observations of stratospheric chlorine monoxide from Ny-Ålesund, Spitsbergen, in the 1997/98 and 1998/99 winters, *Geophys. Res. Lett.*, im Druck, 2000.
- Knudsen, B., Accuracy of arctic stratospheric temperature analyses and the implications for the prediction of polar stratospheric clouds, *Geophys. Res. Lett., 23*, 3747-3750, 1996.
- Knudsen, B. M., N. Larsen, I. S. Mikkelsen, J.-J. Morcrette, G. O. Braathen, E. Kyrö, H. Fast,
  H. Gernandt, H. Kanzawa, H. Nakane, V. Dorokhov, V. Yushkov, G. Hansen, M. Gil und
  R. J. Shearman, Ozone depletion in and below the Arctic vortex for 1997, *Geophys. Res.* Lett., 25, 627-630, 1998a.
- Knudsen, B. M., W. A. Lahoz, A. O'Neill und J.-J. Morcrette, Evidence for a substantial role for dilution in northern mid-latitude ozone depletion, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 4501-4504, 1998b.
- Knudsen, B. M., persönliche Mitteilung, 1999.
- Knudsen, B., J.-P. Pommereau, A. Garnier, M. Nunez-Pinharanda, L. Denis, G. Letrenne, M. Durand und J. M. Rosen, Comparison of ECMWF, UKMO and NCEP trajectories, Palermo, Poster, 2000.
- Komhyr, W. D. und T. B. Harris, Development of the ECC ozonesonde, *NOAA Tech. Rep. ERL 200-APCL 18*, U. S. Dep. of Comm., NOAA Environ. Res. Lab., Boulder, Colo., 1971.
- Labitzke, K. und H. van Loon, Associations between the 11-year solar cycle, the QBO and the atmosphere. Part I: the troposphere and the stratosphere in the northern hemisphere in winter, *J. A. T. Phys., 50*, 197-206, 1988.
- Labitzke, K. und H. van Loon, Klimatologie der Mittleren Atmosphäre: Beobachtungen bis 80 km Höhe, *Promet, 2-4,* 45-49, 1992.
- Langer, J., B. Barry, U. Klein, B.-M. Sinnhuber, I. Wohltmann und K. F. Künzi, Chemical ozone depletion during Arctic winter 1997/98 derived from ground based millimeter-wave observations, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 599-602, 1999.
- Larsen, N., B. M. Knudsen, J. M. Rosen, N. T. Kjome, R. Neuber und E. Kyrö, Temperature histories in liquid and solid polar stratospheric cloud formation, *J. Geophys. Res., 102,* 23505-23517, 1997.
- Lefèvre, F., F. Figarol, K. S. Carslaw und T. Peter, The 1997 Arctic ozone depletion quantified from three-dimensional model simulations, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 2425-2428, 1998.

- Leutbecher, M., und H. Volkert, The propagation of mountain waves into the stratosphere: Quantitative evaluation of three-dimensional simulations, *J. Atmos. Sci.*, *57*, 3090-3108, 2000.
- McIntyre, M. E. und T. N. Palmer, Breaking planetary waves in the stratosphere. *Nature, 305,* 593-600, 1983.
- Manney, G. L., L. Froidevaux, J. W. Waters, R. W. Zurek, W. G. Read, L. S. Elson, J. B. Kumer, J. L. Mergenthaler, A. E. Roche, A. O. Neill, R. S. Harwood, I. MacKenzie und R. Swinbank, Chemical depletion of ozone in the Arctic lower stratosphere during winter 1992-93, *Nature*, 370, 429-343, 1994.
- Manney, G. L., L. Froidevaux, M. L. Santee, R. W. Zurek und J. W. Waters, MLS observations of Arctic ozone loss in 1996-97, *Geophys. Res. Lett., 24,* 2697-2700, 1997.
- MacKenzie, I. A. und R. S. Harwood, Arctic ozone destruction and chemical-radiative interaction, *J. Geophys. Res.*, 105, 9033-9051, 2000.
- McKinney, K. A., J. M. Pierson und D. W. toohey, A wintertime in situ profile of BrO betweeen 17 and 27 km in the Arctic vortex, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 853-856, 1997.
- Michelsen, H. A., R. J. Salawitch, M. R. Gunson, C. Aellig, N. Kämpfer, M. M. Abbas, M. C. Abrams, T. L. Brown, A. Y. Chang, A. Goldman, F. W. Irion, M. J. Newchurch, C. P. Rinsland, G. P. Stiller und R. Zander, Stratospheric chlorine partitioning: Constraints from shuttle-borne measurements of [HCI], [CINO<sub>3</sub>], and [CIO], *Geophys. Res. Lett., 23*, 2361-2364, 1996.
- Michelsen, H. A., G. L. Manney, M. R. Gunson und R. Zander, Correlations of stratospheric abundances of NO<sub>y</sub>, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> derived from ATMOS measurements, *J. Geophys. Res.*, 103, 28347-28359, 1998.
- Mo, R., O. Bühler und M. E. McIntyre, Permeability of the stratospheric vortex edge: On the mean mass flux due to thermally dissipating, steady, non-breaking Rossby-waves, Q. J. R. Meteorol. Soc., 124, 2129-2148, 1998.
- Molina, M. J., F. S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethans: Chlorine atom catalysed destruction of ozone, *Nature, 249*, 810-812, 1974.
- Molina, L. T. und M. J. Molina, Production of Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from the self-reaction of the ClO radical, *J. Phys. Chem.*, *91*, 433-436, 1987.
- Müller, R., J.-U. Grooß, D. S. McKenna, P. J. Crutzen, C. Brühl, J. M. Russel III und A. F. Tuck, HALOE observations of the vertical structure of chemical ozone depletion in the Arctic vortex during winter and early spring 1996-1997, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2717-2720, 1997.
- Müller, R., J.-U. Grooß und D. S. McKenna, The O<sub>3</sub>/tracer relationship as an indicator of Arctic ozone loss: Preliminary analysis of HALOE observations in 1998-99, *Stratospheric ozone* 1999, Proceedings of the fifth European symposium, Saint Jean de Luz, Frankreich, 1999, 445-447, 2000.

- Nash, E. R., P. A. Newman, J. E. Rosenfield und M. R. Schoeberl, An objective determination of the polar vortex using Ertel's potential vorticity, *J. Geophys. Res.*, 101, 9471-9478, 1996.
- Naujokat, B., An update of the observed quasi-biennial oscillation of the stratospheric winds over the tropics, *J. Atmos. Sci.*, *43*, 1873-1877, 1986.
- Naujokat, B., Stratosphärenerwärmungen: Synoptik, Promet, 2-4, 81-89, 1992
- Naujokat, B. und S. Pawson, The unusually cold, persistent vortex in spring 1997, *Proceedings* of the fourth European symposium, Schliersee, Deutschland, 22. bis 26. September 1997, 107-110, 1997.
- Naujokat, B., The Winters 1997/98 and 1998/99 in Perspective, *Stratospheric ozone 1999, Proceedings of the fifth European symposium, Saint Jean de Luz, Frankreich, 1999,* 107-110, 2000.
- Neuber, R., persönliche Mitteilung, 2000.
- Newman, P. A., J. F. Gleason, R. D. McPeters und R. S. Stolarski, Anomalously low ozone over the Arctic, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2689-2692, 1997.
- Norton, W. A. und M. P. Chipperfield, Quantification of the transport of chemically activated air from the northern hemisphere polar vortex, *J. Geophys. Res., 100,* 25817-25840, 1995.

Notholt, J., persönliche Mitteilung, 2000.

- Pawson, S. und B. Naujokat, Trends in wintertime temperatures in the northern stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 575-578, 1997.
- Pawson, S., und B. Naujokat, The cold winters of the middle 1990s in the northern lower stratosphere, J. Geophys. Res., 104, 14209-14222, 1999.
- Peter, T., The stratospheric ozone layer an overview, Environ. Pollut., 83, 69-79, 1994.
- Petzoldt, K., B. Naujokat und K. Neugebohren, Correlation between stratospheric temperature, total ozone, and tropospheric weather systems, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1203-1206, 1994.
- Pierce, R. B., W. L. Grose, J. M. Russel III und A. Tuck, Evolution of southern hemisphere spring air masses observed by HALOE, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 213-216, 1994.
- Proffitt, M. H. K. Aiken, J. J. Margitan, H. Loewenstein, J. R. Podolske, A. Weaver, K. R. Chan, H. Fast und J. W. Elkins, Ozone loss inside the northern polar vortex during the 1991-1992 winter, *Science*, *261*, 1150-1154, 1993.
- Ravishankara, A. R. und D. R. Hanson, Differences in the reactivity of Type I polar stratospheric clouds depending on their phase, *J. Geophys. Res.*, *101*, 3885-3890, 1996.
- Rex, M., Stratosphärische Ozonabbauraten aus den Ozonsondendaten der EASOE-Kampagne, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 1993.

- Rex, M., Der Ozonabbau in der arktischen Stratosphäre: Ergebnisse einer neuen Meßstrategie, Dissertation, FU Berlin, 1997a.
- Rex, M., N. R. P. Harris, P. von der Gathen, R. Lehmann, G. O. Braathen, E. Reimer, A. Beck, M. P. Chipperfield, R. Alfier, M. Allaart, F. O'Connor, H. Dier, V. Dorokhov, H. Fast, M. Gil, E. Kyrö, Z. Litynska, I. S. Mikkelsen, M. G. Molyneux, H. Nakane, J. Notholt, M. Rummukainen und P. Viatte, Prolonged stratospheric ozone loss in the 1995-96 Arctic winter, *Nature*, 389, 835-838, 1997b.
- Rex, M., P. von der Gathen, N. R. P. Harris, D. Lucic, B. M. Knudsen, G. O. Braathen, S. J. Reid, H. De Backer, H. Claude, R. Fabian, H. Fast, M. Gil, E. Kyrö, I. S. Mikkelsen, M. Rummukainen, H. G. Smit, J. Stähelin, C. Varotsos und I. Zaitcev, In situ measurements of stratospheric ozone depletion rates in the Arctic winter 1991/1992: A Lagrangian approach, J. *Geophys. Res.*, 103, 5843-5853, 1998.
- Rex, M., P. von der Gathen, G. O. Braathen, N. R. P. Harris, E. Reimer, A. Beck, R. Alfier, R. Krüger-Carstensen, M. Chipperfield, H. De Backer, D. Balis, F. O'Connor, H. Dier, V. Dorokhov, H. Fast, A. Gamma, M. Gil, E. Kyrö, Z. Litynska, I. S. Mikkelsen, M. Molyneux, G. Murphy, S. J. Reid, M. Rummukainen und C. Zerefos, Chemical ozone loss in the Arctic winter 1994/95 as determined by the Match technique, *J. Atm. Chem.*, *24*, 35-59, 1999.

Rex, M., persönliche Mitteilung, 2000.

- Sander, S. P., R. R. Friedl, W. B. DeMore, A. R. Ravishankara, D. M. Golden, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, R. F. Hampson, R. E. Huie, M. J. Molina, G. K. Moortgaat, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, *JPL Publication 00-3, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena CA*, 2000.
- Sasano, Y., Y. Terao, H. L. Tanaka, T. Yasunari, H. Kanzawa, H. Nakajima, T. Yokota, H. Nakane, S. Hayashida und N. Saitoh, ILAS observations of chemical ozone loss in the Arctic vortex during early spring 1997, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 213-216, 2000.
- Scherhag, R., Die explosionsartige Stratosphärenerwärmung des Spätwinters 1951/52, Ber. Deut. Wetterdienst, 38, 51-63, 1952.
- Schoeberl, M. R., A. R. Douglass, R. S. Stolarski, P. A. Newman, L. R. Lait, D. Toohey, L. Avallone, J. G. Anderson, W. Brune, D. W. Fahey und K. Kelly, The evolution of CIO and NO along air parcel trajectories, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 2511-2514, 1993.
- Schoeberl, M. R., R. S. Stolarski, A. R. Douglass, P. A. Newman, L. R. Lait, J. W. Waters, L. Froidevaux und W. G. Ready, MLS CIO observations and Arctic polar vortex temperatures, *Geophys. Res. Lett., 20,* 2861-2864, 1993.
- Schulz, A., M. Rex, J. Steger, N. R. P. Harris, G. O. Braathen, E. Reimer, R. Alfier, A. Beck, M. Alpers, J. Cisneros, H. Claude, H. De Backer, H. Dier, V. Dorokhov, H. Fast, S. Godin, G. Hansen, H. Kanzawa, B. Kois, Y. Kondo, E. Kosmidis, E. Kyrö, Z. Litynska, M. J. Molyneux, G. Murphy, H. Nakane, C. Parrondo, F. Ravegnani, C. Varotsos, C. Vialle, P. Viatte, V. Yushkov und P. von der Gathen, Match observations in the Arctic winter 1996/97: High stratospheric ozone loss rates correlate with low temperatures deep inside the polar vortex, *Geophys. Res. Lett.*, *27*, 205-208, 2000a.

- Schulz, A., M. Rex, N. R. P. Harris, G. O. Braathen, E. Reimer, R. Alfier, I. Kilbane-Dawe, S. Eckermann, M. Allaart, M. Alpers, B. Bojkov, J. Cisneros, H. Claude, E. Cuevas, J. Davies, H. De Backer, H. Dier, V. Dorokhov, H. Fast, S. Godin, B. Johnson, B. Kois, Y. Kondo, E. Kosmidis, E. Kyrö, Z. Litynska, I. S. Mikkelsen, M. J. Molyneux, G. Murphy, T. Nagai, H. Nakane, F. O'Connor, C. Parrondo, F. J. Schmidlin, P. Skrivankova, C. Varotsos, C. Vialle, P. Viatte, V. Yushkov, C. Zerefos und P. von der Gathen, Arctic ozone loss in threshold conditions: Match observations in 1997/98 and 1998/99, J. Geophys. Res., im Druck, 2000b.
- Shindell, D. T., D. Rind und P. Lonergan, Increased stratospheric ozone losses and delayed eventual recovery owing to increasing greenhouse-gas concentrations, *Nature, 392*, 589-592, 1998.
- Sinnhuber, B.-M., J. Langer, U. Klein, U. Raffalski und K. Künzi, Ground based millimeter-wave observations of Arctic ozone depletion during winter and spring of 1996/97, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 3327-3330, 1998.
- Smit, H. G. J., W. Sträter, M. Helten, D. Kley, D. Ciupa, H. J. Claude, U. Köhler, B. Hoegger, G. Levrat, B. Johnson, S. J. Oltmans, J. B. Kerr, D. W. Tarasick, J. Davies, M. Shitamichi, S. K. Srivastav, C. Vialle, G. Velghe, JOSIE: The 1996 WMO International intercomparison of ozonesondes under quasi flight conditions in the environmental simulation chamber at Jülich, *Proceedings of the XVIII Quadrennial Ozone Symposium*, L'Aquila, Italien, 12. bis 21. September 1996, 971-974, 1998.
- Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland und D. J. Wuebbles, On the depletion of Antarctic ozone, *Nature*, *321*, 755-758, 1986.
- Solomon, S., R. R. Garcia und A. R. Ravishankara, On the role of iodine in ozone depletion, *J. Geophys. Res.*, *99*, 20491-20499, 1994.
- Solomon, S., R. W. Portmann, R. R. Garcia, L. W. Thomason, L. R. Poole und M. P. McCormick, The role of aerosol variations in anthropogenic ozone depletion at northern midlatitudes, *J. Geophys. Res.*, 101, 6713-6727, 1996.
- Solomon, S., R. W. Portmann, R. R. Garcia, W. Randel, F. Wu, R. Nagatani, J. Gleason, L. Thomason, L. R. Poole, M. P. McCormick, Ozone depletion at mid-latitudes: Coupling of volcanic aerosols and temperature variability to anthropogenic chlorine, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1871-1874, 1998.
- Solomon, S., Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history, *Reviews of Geophysics*, *37*, 3, 275-316, 1999.
- Steinbrecht, W., H. Claude, U. Köhler und K. P. Hoinka, Correlations between tropopause height and total ozone: Implications for long-term changes. J. Geophys. Res., 103, 19183-19192, 1998.
- Stolarski, R. S., und R. J. Cicerone, Stratospheric chlorine: A possible sink for ozone, *Can. J. Chem.*, *52*, 1610-1615, 1974.
- Toohey, D. W., L. M. Avallone, L. R. Lait, P. A. Newman, M. R. Schoeberl, D. W. Fahey, E. L. Woodbridge, J. G. Anderson, The Seasonal Evolution of Reactive Chlorine in the Norhtern Hemisphere Stratosphere, *Science*, *261*, 1134-1136, 1993.

- Toon, O. B., P. Hamill, R. P. Turco und J. Pinto, Condensation of HCl and HNO<sub>3</sub> in the winter polar stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *13*, 1284-1286, 1986.
- Turnipseed, A. A., K. K. Gilles, J. B. Burkholder und A. R. Ravishankara, Kinetics of the IO Radical: 1, Reaction of IO with CIO, *J. Phys. Chem. A., 101*, 5517-5525, 1997.
- von der Gathen, P., M. Rex, N. R. P. Harris, D. Lucic, B. M. Knudsen, G. O. Braathen, H. De Backer, R. Fabian, H. Fast, M. Gil, E. Kyrö, I. S. Mikkelsen, M. Rummukainen, J. Stähelin und C. Varotsos, Observational evidence for chemical ozone depletion over the Arctic in winter 1991-92, *Nature*, 375, 131-134, 1995.
- Waibel, A. E. Th. Peter, K. S. Carslaw, H. Oelhaf, G. Wetzel, P. J. Crutzen, U. Pöschl, A. Tsias, E. Reimer, H. Fischer, Arctic Ozone Loss Due to Denitrification, *Science*, 283, 2064-2069, 1999.

Warneck, P., Chemistry of the natural atmosphere, Academic Press Inc., S. 100 ff., 1988.

- Waugh, D. W. R. A. Plumb, J. W. Elkins, D. W. Fahey, K. A. Boering, G. S. Dutton, C. M. Volk, E. Keim, R.-S. Gao, B. C. Daube, S. C. Wofsy, M. Loewenstein, J. R. Podolske, K. R. Chan, M. H. Proffitt, K. K. Kelly, P. A. Newman und L. R. Lait, Mixing of polar vortex air into middle latitudes as revealed by tracer-tracer scatterplots, *J. Geophys. Res.*, *102*, 13119-13134, 1997.
- Webster, C. R., R. D. May, D. W. Toohey, L. M. Avallone, J. G. Anderson, P. Newman, L. Lait, M. R. Schoeberl, J. W. Elkins und K. R. Chan, Chlorine chemistry on polar stratospheric cloud particles in the Arctic winter, *Science*, *261*, 1130-1134, 1993.
- Webster, C. R., R. D. May, H. A. Michelsen, D. C. Scott, J. C. Wilson, H. H. Jonsson, C. A. Brock, J. E. Dye, D. Baumgardner, R. M. Stimpfle, J. P. Koplow, J. J. Margitan, M. H. Proffitt, L. Jaegle, R. L. Herman, H. Hu, G. J. Flesch und M. Loewenstein, Evolution of HCl concentrations in the lower stratosphere from 1991 to 1996 following the eruption of Mt. Pinatubo, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 995-998, 1998.
- Wennberg, P. O., R. C. Cohen, R. M. Stimpfle, J. P. Koplow, J. G. Anderson, R. J. Salawitch, D. W. Fahey, E. L. Woodbridge, E. R. Keim, R. S. Gao, C. R. Webster, R. D. May, D. W. Toohey, L. M. Avallone, H. H. Proffitt, H. Loewenstein, J. R. Podolske, K. R. Chan, S. C. Wofsy, Removal os Stratospheric O<sub>3</sub> by Radicals: In Situ Measurements of OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, ClO, and BrO, Science, 266, 398-404, 1994.
- Wennberg, P. O., J. W. Brault, T. F. Hanisco, R. J. Salawitch und G. H. Mount, The atmospheric column abundance of IO: Implications for stratospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, *102*, 8887-8898, 1997.
- Wittrock, F., R. Müller, A. Richter, H. Bovensmann und J. P. Burrows, Measurements of iodine monoxide (IO) above Spitsbergen, *Geophys. Res. Lett.*, *27*, 1471-1474, 2000.
- World Meteorological Organization United Nations Environment Programme (WMO/UNEP), Scientific Assessment of Ozone depletion: 1994, Rep. 37, Genf, 1995.

- World Meteorological Organization United Nations Environment Programme (WMO/UNEP), *Scientific Assessment of Ozone depletion: 1998, Rep. 44,* Genf, 1999.
- Zander, R., E. Mahieu, M. R. Gunson, M. C. Abrams, A. Y. Chang, M. Abbas, C. Aellig, A. Engel, A. Goldman, F. W. Irion, N. Kämpfer, H. A. Michelsen, M. J. Newchurch, C. P. Rinsland, R. J. Salawitch, G. P. Stiller und G. C. Toon, The 1994 northern midlatitude budget of stratospheric chlorine derived from ATMOS/ATLAS-3 observations, *Geophys. Res. Lett., 23*, 2357-2360, 1996.

# Danksagung

Diese Arbeit wurde am Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung in Potsdam unter der wissenschaftlichen Betreuung von Dr. Peter von der Gathen durchgeführt. Ihm möchte ich hier für seine uneingeschränkte Unterstützung in allen Belangen meiner Arbeit und die sehr gute Zusammenarbeit danken.

Frau Prof. Dr. Karin Labitzke, meiner Betreuerin an der Freien Universität Berlin, danke ich für die wohlwollende Begleitung meiner Arbeit, sowie für viele Anregungen im Rahmen ihres Seminars.

Ein Dank geht an Dr. Markus Rex, von dem ich grundlegende Programme zur Steuerung der Matchkampagnen und zur Datenauswertung übernommen habe. Von ihm habe ich viel über das Ozon in der Stratosphäre gelernt, sowie wichtige Anregungen zur Durchführung dieser Arbeit bekommen.

Herrn Holger Deckelmann danke ich für die großartige Unterstützung bei der Durchführung der Kampagnen, sein immer offenes Ohr für Programmier- und Datenübertragungsprobleme - und für Unmengen von Schokolade!

Herrn Dr. Eberhard Reimer und Herrn Raimond Alfier danke ich für die Trajektorienrechnungen und ganz besonders für ihren Einsatz bei Trajektorienproblemen an den Wochenenden der Kampagnen.

Besonders möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die für die pünktlichen Starts der Ozonsonden an den verschiedenen Stationen gesorgt haben, und dafür nicht selten ihr Wochenende oder ihre Nachtruhe geopfert haben. Ohne sie wären die Daten, auf denen diese Arbeit beruht, niemals zustandegekommen!

Herrn Dr. Neil Harris danke ich für die Unterstützung des Matchprojektes und viele hilfreiche Diskussionen.

Herr Dr. Ralph Lehmann hat mir sehr viel über die Chemie der Stratosphäre beigebracht, und war immer offen für Fragen und Diskussionen, wofür ich ihm herzlich danken möchte.

Allen Mitarbeitern des AWI Potsdam möchte ich an dieser Stelle für das gute Arbeitsklima und die vielfältige fachliche und persönliche Unterstützung danken.

Die Trajektorienrechnungen der FU Berlin beruhten auf Daten des Europäischen Zentrums für Mittelfristige Wettervorhersage in Reading, und wurden vom Deutschen Wetterdienst prozessiert und weitergeleitet.

Die für die Auswertung der Kampagnen verwendeten diabatischen Abkühlraten wurden von Dr. Martyn Chipperfield und Dr. Iarla Kilbane-Dawe berechnet und zur Verfügung gestellt.

## Danksagung

Für das sorgfältige Korrekturlesen der Arbeit danke ich Peter von der Gathen, Markus Rex, Antje Weisheimer und Karsten Greve.

Nicht zuletzt danke ich Katharina Greve, Kord Greve und Martin Simon für ihre Geduld mit mir in den letzten Wochen des Zusammenschreibens.

## Folgende Hefte der Reihe "Berichte zur Polarforschung" sind bisher erschienen:

- Sonderheft Nr. 1/1981 "Die Antarktis und ihr Lebensraum" Eine Einführung für Besucher Herausgegeben im Auftrag von SCAR Heft Nr. 1/1982 – "Die Filchner-Schelfeis-Expedition 1980/81 zusammengestellt von Heinz Kohnen

- Heft Nr. 2/1982 "Deutsche Antarktis-Expedition 1980/81 mit FS "Meteor" First International BIOMASS Experiment (FIBEX) Liste der Zooplankton- und Mikronektonnetztänge zusammengestellt von Norbert Klages
- Heft Nr. 3/1962 "Digitale und analoge Krill-Echolot-Rohdatenerfassung an Bord des Forschungs-schiffes "Meteor" (im Rahmen von FIBEX 1980/81, Fahrtabschnitt ANT III), von Bodo Morgenstern Heft Nr. 4/1982 – "Filchner-Schelfeis-Expedition 1980/81" Liste der Planktonfänge und Lichtstärkemessungen zusammengestellt von Gerd Hubold und H. Eberhard Drescher
- Heft Nr. 5/1982 "Joint Biological Expedition on RRS 'John Biscoe', February 1982" by G. Hempel and R. B. Heywood
   Heft Nr. 6/1982 "Antarktis-Expedition 1981/82 (Unternehmen ,Eiswarte')" zusammengestellt von Gode Gravenhorst
- Heft Nr. 7/1982 "Marin-Biologisches Begleitprogramm zur Standorterkundung 1979/80 mit MS "Polar-sirkel" (Pre-Site Survey)" Stationslisten der Mikronekton- und Zooplanktonfänge sowie der Bodenfischerei zusammengestellt von R. Schneppenheim Heft Nr. 8/1983 - "The Post-Fibex Data Interpretation Workshop" by D. L. Cram and J.-C. Freytag with the collaboration of J. W. Schmidt, M. Mall, R. Kresse, T. Schwinghammer
- Heft Nr. 9/1983 "Distribution of some groups of zooplankton in the inner Weddell Sea in summer 1979/80" by I. Hempel, G. Hubold, B. Kaczmaruk, R. Keller, R. Weigmann-Haass
- Heft Nr. 10/1983 "Fluor im antarktischen Ökosystem" DFG-Symposium November 1982 zusammengestellt von Dieter Adelung
- Heft Nr. 11/1983 "Joint Biological Expedition on RRS 'John Biscoe', February 1982 (II)" Data of micronecton and zooplankton hauls, by Uwe Piatkowski
- Heft Nr. 12/1983 "Das biologische Programm der ANTARKTIS-I-Expedition 1983 mit FS "Polarstern" Stationslisten der Plankton-, Benthos- und Grundschleppnetzfänge und Liste der Probennahme an Robben und Vögeln, von H. E. Drescher, G. Hubold, U. Piatkowski, J. Plötz und J. Voß Heft Nr. 13/1983 "Die Antarktis-Expedition von MS "Polarbjörn" 1982/83" (Sommerkampagne zur Alka-Bucht und zu den Kraul-Bergen), zusammengestellt von Heinz Kohnen Senderbet Nr. 21092 Die Antarktis-Expedition von S. Polarbjörn" 1982/83" (Kontart 1000)
- Sonderheft Nr. 2/1983 "Die erste Antarktis-Expedition von FS "Polarstern' (Kapstadt, 20. Januar 1983 Rio de Janeiro, 25. März 1983)", Bericht des Fahrtleiters Prof. Dr. Gotthilf Hempel
- Sonderheft Nr. 3/1983 "Sicherheit und Überleben bei Polarexpeditionen" zusammengestellt von Heinz Kohnen
- Heft Nr. 14/1983 "Die erste Antarktis-Expedition (ANTARKTIS I) von FS "Polarstern' 1982/83" herausgegeben von Gotthilf Hempel
- Sonderheft Nr. 4/1983 "On the Biology of Krill Euphausia superba" Proceedings of the Seminar and Report of the Krill Ecology Group, Bremerhaven 12. 16. May 1983, edited by S. B. Schnack Heft Nr. 15/1993 – "German Antarctic Expedition 1980/81 with FRV 'Walther Herwig' and RV 'Meteor'' – First International BIOMASS Experiment (FIBEX) – Data of micronekton and zooplankton hauls by Uwe Piatkowski and Norbert Klages
- Sonderheft Nr. 5/1984 "The observatories of the Georg von Neumayer Station", by Ernst Augstein Heft Nr. 16/1984 – "FIBEX cruise zooplankton data" by U. Piatkowski, I. Hempel and S. Rakusa-Suszczewski
- by U. Piatkowski, I. Hempel and S. Rakusa-Suszczewski Heft Nr. 17/1984 Fahrtbericht (cruise report) der "Polarstern'-Reise ARKTIS I, 1983" von E. Augstein, G. Hempel und J. Thiede Heft Nr. 18/1984 "Die Expedition ANTARKTIS II mit FS "Polarstern' 1983/84", Bericht von den Fahrtabschnitten 1, 2 und 3, herausgegeben von D. Fütterer Heft Nr. 19/1984 "Die Expedition ANTARKTIS II mit FS "Polarstern' 1983/84", Bericht vom Fahrtabschnitten 1, 2 und 3, herausgegeben von D. Fütterer Heft Nr. 19/1984 "Die Expedition ANTARKTIS II mit FS "Polarstern' 1983/84", Bericht vom Fahrtabschnitt 4, Punta Arenas-Kapstadt (Ant-II/4), herausgegeben von H. Kohnen Heft Nr. 20/1984 "Die Expedition ARKTIS II des FS "Polarstern' 1984, mit Beiträgen des FS "Valdivia' und des Forschungsflugzeuges "Falcon 20' zum Marginal Ice Zone Experiment 1984 (MIZEX)" von E. Augstein, G. Hempel, J. Schwarz, J. Thiede und W. Weigel Heft Nr. 21/1985 "Euchaussid Lavae in plakton from the vicipity of the Antarctic Penisula

- Heft Nr. 21/1985 "Euphausiid larvae in plankton from the vicinity of the Antarctic Penisula, February 1982" by Sigrid Marschall and Elke Mizdalski
- Heft Nr. 22/1985 "Maps of the geographical distribution of macrozooplankton in the Atlantic sector of the Southern Ocean" by Uwe Piatkowski
- Heft Nr. 23/1985 "Untersuchungen zur Funktionsmorphologie und Nahrungsaufnahme der Larven des Antarktischen Krills Euphausia superba Dana" von Hans-Peter Marschall

Heft Nr. 24/1985 – "Untersuchungen zum Periglazial auf der König-Georg-Insel Südshellandinseln/ Antarklika. Deutsche physiogeographische Forschungen in der Antarktis. – Bericht über die Kampagne 1983/84" von Dietrich Barsch, Wolf-Dieter Blümel, Wolfgang Flügel, Roland Mäusbacher, Gerhard Stäblein, Wolfgang Zick

- Heft Nr. 25/1985 "Die Expedition ANTARKTIS III mit FS ,Polarstern' 1984/1985" herausgegeben von Gotthilf Hempel.
- Heft Nr. 26/1985 "The Southern Ocean"; A survey of oceanographic and marine meteorological research work by Hellmer et al.
- Heft Nr. 27/1986 "Spätpleistszäne Sedimentationsprozesse am antarktischen Kontinentalhang vor Kapp Norvegia, östliche Weddell-See" von Hannes Grobe Heft Nr. 28/1986 – "Die Expedition ARKTIS III mit "Polarstern" 1985 mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Rainer Gersonde
- Heft Nr. 29/1986 "5 Jahre Schwerpunktprogramm "Antarktisforschung' der Deutschen Forschungsgemeisnchaft." Rückblick und Ausblick. Zusammengestellt von Gotthilf Hempel, Sprecher des Schwerpunktprogramms Heft Nr. 30/1986 - "The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station for 1981 and 1982" by Marianne Gube and Friedrich Obleitner
- by Marianne Gube and Friedrich Obleitiner Heft Nr. 31/1986 "Zur Biologie der Jugendstadien der Notothenioidei (Pisces) an der Antarktischen Halbinsel" von Ä. Kellermann Heft Nr. 32/1986 "Die Expedition ANTARKTIS IV mit FS "Polarstern' 1985/86" mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Dieter Fütterer Heft Nr. 33/1987 "Die Expedition ANTARKTIS-IV mit FS "Polarstern' 1985/86 Bericht zu den Fahrtabschnitten ANT-IV/3-4" von Dieter Karl Fütterer

Heft Nr. 34/1987 – "Zoogeographische Untersuchungen und Gemeinschaftsanalysen an antarktischen Makroplankton" von U. Piatkowski

Heft Nr. 35/1987 – "Zur Verbreitung des Meso- und Makrozooplanktons in Oberflächenwasser der Weddell See (Antarktis)" von E. Boysen-Ennen

Heft Nr. 36/1987 - "Zur Nahrungs- und Bewegungsphysiologie von Salpa thompsoni und Salpa fusiformis" von M. Reinke

Heft Nr. 37/1987 - "The Eastern Weddell Sea Drifting Buoy Data Set of the Winter Weddell Sea Project

(WWSP)<sup>1</sup> 1986 by Heinrich Hoeber und Mariane Gube-Lehnhardt Heft Nr. 38/1987 – "The Meteorological Data of the Georg von Neumayer Station for 1983 and 1984" by M. Gube-Lenhardt

Heft Nr. 39/1987 – "Die Winter-Expedition mit FS "Polarstern' in die Antarktis (ANT V/1-3)" herausgegeben von Sigrid Schnack-Schiel Heft Nr. 40/1987 – "Weather and Synoptic Situation during Winter Weddell Sea Project 1986 (ANT V/2) July 16 - September 10, 1986" by Werner Rabe

Heft Nr. 41/1988 - "Zur Verbreitung und Ökologie der Seegurken im Weddellmeer (Antarktis)" von Julian Gutt Heft Nr. 42/1988 – "The zooplankton community in the deep bathyal and abyssal zones of the eastern North Atlantic" by Werner Beckmann

- Heft Nr. 43/1988 "Scientific cruise report of Arctic Expedition ARK IV/3" Wissenschaftlicher Fahrtbericht der Arktis-Expedition ARK IV/3, compiled by Jörn Thiede
- Heft Nr. 44/1988 "Data Report for FV 'Polarstern' Cruise ARK IV/1, 1987 to the Arctic and Polar Fronts" by Hans-Jürgen Hirche

(Antarktis)" von Joachim Voß

Heft Nr. 46/1988 - "Meteorological and Oceanographic Data of the Winter-Weddell-Sea Project 1986 (ANT V/3)" by Eberhard Fahrbach

Heft Nr. 471988 – "Verteilung und Herkunft glazial-mariner Gerölle am Antarktischen Kontinentalrand des östlichen Weddellmeeres" von Wolfgang Oskierski

Heft Nr. 48/1988 - "Variationen des Erdmagnetfeldes an der GvN-Station" von Arnold Brodscholl

• Heft Nr. 49/1988 - "Zur Bedeutung der Lipide im antarktischen Zooplankton" von Wilhelm Hagen

• Heft Nr. 50/1988 - "Die gezeitenbedingte Dynamik des Ekström-Schelfeises, Antarktis" von Wolfgang Kobarg Heft Nr. 51/1988 - "Ökomorphologie nototheniider Fische aus dem Weddellmeer, Antarktis" von Werner Ekau Heft Nr. 52/1988 - "Zusammensetzung der Bodenfauna in der westlichen Fram-Straße" von Dieter Piepenburg

Voir Dieter Prependurg
 Heft Nr. 53/1988 – "Untersuchungen zur Ökologie des Phytoplanktons im südöstlichen Weddellmeer (Antarktis) im Jan./Febr. 1985" von Eva-Maria Nöthig
 Heft Nr. 54/1988 – "Die Fischfauna des östlichen und südlichen Weddellmeeres: geographische Verbreitung, Nahrung und trophische Stellung der Fischarten" von Wiebke Schwarzbach
 Heft Nr. 55/1988 – "Weight and length data of zooplankton in the Weddell Sea in austral spring 1986 (Ant. V/3)" by Elke Mizdalski
 Meth Mr. 56/1090

Heft Nr. 56/1989 – "Scientific cruise report of Arctic expeditions ARK IV/1, 2 & 3" by G. Krause, J. Meinke und J. Thiede

Heft Nr. 57/1989 – "Die Expedition ANTARKTIS V mit FS "Polarstern' 1986/87" Bericht von den Fahrtabschnitten ANT V/4-5 von H. Miller und H. Oerter Heft Nr. 58/1989 - "Die Expedition ANTARKTIS VI mit FS "Polarstern' 1987/88" von D K Fütterer Heft Nr. 59/1989 - "Die Expedition ARKTIS V/1a, 1b und 2 mit FS "Polarstern' 1988" von M. Spindler Heft Nr. 60/1989 - "Ein zweidimensionales Modell zur thermohalinen Zirkulation unter dem Schelfels" von H H Hellmer Heft Nr. 61/1989 – "Die Vulkanite im westlichen und mittleren Neuschwabenland, Vestfjella und Ahlmannryggen, Antarktika" von M. Peters Heft Nr. 62/1989 - "The Expedition ANTARKTIS VII/1 and 2 (EPOS I) of RV 'Polarstern' in 1988/89", by I. Hempel Heft Nr. 63/1989 – "Die Eisalgenflora des Weddellmeeres (Antarktis): Artenzusammensetzung und Biomasse sowie Ökophysiologie ausgewählter Arten" von Annette Bartsch Heft Nr. 64/1989 - "Meteorological Data of the G.-v.-Neumayer-Station (Antarctica)" by L. Helmes Heft Nr. 65/1989 - "Expedition Antarktis VII/3 in 1988/89" by I. Hempel, P. H. Schalk, V. Smetacek Heft Nr. 66/1989 – "Geomorphologisch-glaziologische Detailkartierung des arid-hochpolaren Borgmassivet, Neuschwabenland, Antarktika" von Karsten Brunk Heft Nr. 67/1990 – "Identification key and catalogue of larval Antarctic fishes", edited by Adolf Kellermann Heft Nr. 68/1990 - "The Expedition Antarktis VII/4 (Epos leg 3) and VII/5 of RV 'Polarstern' in 1989", edited by W. Arntz, W. Ernst, I. Hempel Heft Nr. 69/1990 – "Abhängigkeiten elastischer und rheologischer Eigenschaften des Meereises vom Eisgefüge", von Harald Hellmann Heft Nr. 70/1990 – "Die beschalten benthischen Mollusken (Gastropoda und Bivalvia) des Weddellmeeres, Antarktis", von Stefan Hain Heft Nr. 71/1990 – "Sedimentologie und Paläomagnetik an Sedimenten der Maudkuppe (Nordöstliches Weddelimeer)", von Dieter Cordes Heft Nr. 72/1990 – "Distribution and abundance of planktonic copepods (Crustacea) in the Weddell Sea in summer 1980/81", by F. Kurbjeweit and S. Ali-Khan Heft Nr. 73/1990 – "Zur Frühdiagenese von organischem Kohlenstoff und Opal in Sedimenten des südlichen und östlichen Weddellmeeres", von M. Schlüter Heft Nr. 74/1990 – "Expeditionen ANTARKTIS-VIII/3 und VIII/4 mit FS ,Polarstern' 1989' von Rainer Gersonde und Gotthilf Hempel von Rainer Gersonde und Gothilf Hempel Heft Nr. 75/1991 – "Quartäre Sedimentationsprozesse am Kontinentalhang des Süd-Orkey-Plateaus im nordwestlichen Weddelimeer (Antarktis)", von Sigrun Grünig Heft Nr. 76/1990 – "Ergebnisse der faunistischen Arbeiten im Benthal von King George Island (Südsheltandinseln, Antarktis)", von Martin Rauschert Heft Nr. 77/1990 – "Verteilung von Mikroplankton-Organismen nordwestlich der Antarktischen Halbinsel unter dem Einfluß sich ändernder Umweltbedingungen im Herbst", von Heinz Klöser Heft Nr. 78/1991 – "Hochauflösende Magnetostratigraphie spätquartärer Sedimente arktischer Mosmenseitels", won Nerbert B. Nerbert Hert Nr. 79/1991 – "Tiotrautosenice new agricostatigraphice spacedulater Sectimente artischer Meeresgebiete", von Norbert R. Nowaczyk Heft Nr. 79/1991 – "Ökophysiologische Untersuchungen zur Salinitäts- und Temperaturtoleranz antarktischer Grünalgen unter besonderer Berücksichtigung des β-Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP) - Stoffwechsels", von Ulf Karsten Heft Nr. 80/1991 – "Die Expedition ARKTIS VII/1 mit FS "Polarstern' 1990", herausgegeben von Jörn Thiede und Gotthilf Hempel Heft Nr. 81/1991 – "Paläoglaziologie und Paläozeanographie im Spätquartär am Kontinentalrand des südlichen Weddelmeeres, Antarktis", von Martin Melles Heft Nr. 82/1991 – "Das Fileßen von Schelfeisen - numerische Sinulationen meines Dünnschnitten und Parametisierung von Meereseigenschaften: Automatische Bildanalyse von Dünnschnitten und Parametisierung von Chlorophyll- und Salzgehaltsverteilungen", von Hajo Eicken Heft Nr. 83/1991 – "Das Fileßen von Schelfeisen - numerische Simulationen mit der Metholde der finiten Differenzen", von Jürgen Determann Heft Nr. 84/1991 – "Die Expedition ANTARKTIS-VIII/1-2, 1989 mit der Winter Weddell Gyre Study der Forschungsschiffe "Polarstern" und "Akademik Fedorov", von Ernst Augstein, Nikolai Bargiabtesv und Hans Werner Schenke der Forschungsschilte "Polarstern" und "Akademik Fedorov", von Ernst Augstein, Nikolai Bagriantsev und Hans Werner Schenke Heft Nr. 85/1991 – "Zur Entstehung von Unterwassereis und das Wachstum und die Energiebilanz des Meereises in der Afka Bucht, Antarkis", von Josef Kipfstuhl Heft Nr. 86/1991 – "Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit FS. Polarstern' 1989/90. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-VIII/5", von Heinz Miller und Hans Oerter Heft Nr. 87/1991 – "Scientific cruise reports of Arctic expeditions ARK VI/1-4 of RV 'Polarstern' in 1989", edited by G. Krause, J. Meincke & H. J. Schwarz

Heft Nr. 88/1991 – "Zur Lebensgeschichte dominanter Copepodenarten (Calanus finmarchicus, C. glacialis, C. hyperboreus, Metridia longa) in der Framstraße", von Sabine Diel

Heft Nr. 89/1991 – "Detaillierte seismische Untersuchungen am östlichen Kontinentalrand des Weddell-Meeres vor Kapp Norvegia, Antarktis", von Norbert E. Kaul Heft Nr. 90/1991 – "Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit FS "Polarstern" 1989/90. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT-VIII/6-7", herausgegeben von Dieter Karl Fütterer und Ott Scharge Heft Nr. 91/1991 - "Blood physiology and ecological consequences in Weddell Sea fishes (Antarctica)", by Andreas Kunzmann Heft Nr. 92/1991 - "Zur sommerlichen Verteilung des Mesozooplanktons im Nansen-Becken, Heft Nr. 92/1991 – "Zur sommerlichen Verteilung des Mesozooplanktons im Nansen-Becken, Nordpolarmeer", von Nicolai Mumm Heft Nr. 93/1991 – "Die Expedition ARKTIS VII mit FS "Polarstern", 1990. Bericht vom Fahrtabschnitt ARK VII/2", herausgegeben von Gunther Krause Heft Nr. 94/1991 – "Die Entwicklung des Phytoplanktons im östlichen Weddellmeer (Antarktis) beim Übergang vom Spätwinter zum Frühjahr", von Renate Scharek Heft Nr. 95/1991 – "Radioisotopenstratigraphie, Sedimentologie und Geochemie jungquartärer Sedimente des östlichen Arktischen Ozeans", von Horst Bohrmann U+et Nr. 96/1991 Heft Nr. 96/1991 – "Holozäne Sedimentationsentwicklung im Scoresby Sund, Ost-Grönland", von Peter Marienfeld Voir Peter Materiale Heft Nr. 797/1991 – "Strukturelle Entwicklung und Abkühlungsgeschichte von Heimefrontfjella (Westliches Dronning Maud Land/Antarktilka)", von Joachim Jacobs Heft Nr. 98/1991 – "Zur Besiedlungsgeschichte des antarktischen Schelfes am Beispiel der Isopoda (Crustacea, Malacostraca)", von Angelika Brandt Heft Nr. 99/1992 – "The Antarctic ice sheet and environmental change: a three-dimensional Heft Nr. 99/1992 – "The Antarclic ice sheet and environmental change: a three-dimensional modelling study", by Philippe Huybrechts Heft Nr. 100/1992 – "Die Expeditionen ANTARKTIS IX/1-4 des Forschungsschiffes "Polarstern" 1990/91" herausgegeben von Ulrich Bathmann, Meinhard Schulz-Baldes, Eberhard Fahrbach, Victor Smetacek und Hans-Wolfgang Hubberten Heft Nr. 101/1992 – "Wechselbeziehungen zwischen Schwermetallkonzentrationen (Cd, Cu, Pb, Zn) im Meerwasser und in Zooplanktonorganismen (Copepoda) der Arktis und des Atlantiks", von Christa Pohl Heft Nr. 100/1092 – Bweichegie und Härstruktur der entarklischen Grünalne Arktis und des Attainuks, von Christa Polii Heft Nr. 102/1992 – "Physiologie und Ultrastruktur der antarktischen Grünalge Prasiola crispa ssp. antarctica unter osmotischem Streß und Austrocknung", von Andreas Jacob Heft Nr. 103/1992 – "Zur Ökologie der Fische im Weddellmeer", von Gerd Hubold Heft Nr. 104/1992 – "Mehrkanalige adaptive Filter für die Unterdrückung von multiplen Reflexionen in Verbindung mit der freien Oberläche in marinen Seismogrammen", von Andreas Rosenberger Heft Nr. 105/1992 – "Radiation and Eddy Flux Experiment 1991 (*REFLEX* //", von Jörg Hartmann, Christoph Kottmeier und Christian Wamser Heft Nr. 106/1992 – "Ostracoden im Epipelagial vor der Antarktischen Halbinsel - ein Beitrag zur Systematik sowie zur Verbreitung und Populationsstruktur unter Berücksichtigung der Saisonalität", von Rüdiger Kock Heft Nr. 107/1992 – "ARCTIC '91: Die Expedition ARK-VIII/3 mit FS ,Polarstern' 1991", von Dieter K. Fütterer Heft Nr. 108/1992 – "Dehnungsbeben an einer Störungszone im Ekström-Schelfeis nördlich der Georg-von-Neumayer-Station, Antarktis. – Eine Untersuchung mit seismologischen und geodätischen Methoden", von Uwe Nixdorf. Heft Nr. 109/1992 – "Spätquartäre Sedimentation am Kontinentalrand des südöstlichen Weddellmeeres, Antarktis", von Michael Weber. Heft Nr. 110/1992 – "Sedimentfazies und Bodenwasserstrom am Kontinentalhang des norwestlichen Weddellmeeres", von Isa Brehme. Heft Nr. 111/1992 – Die Lebensbedingungen in den Solekanälchen des antarktischen Meereises", von Jürgen Weissenberger. Worl Surgeri Weissenberger.
Heft Nr. 112/1992 – "Zur Taxonomie von rezenten benthischen Foraminiferen aus dem Nansen Becken, Arktischer Ozean", von Jutta Wollenburg.
Heft Nr. 113/1992 – "Die Expedition ARKTIS VIII/1 mit FS ,Polarstern' 1991", herausgegeben von Gerhard Kattner.
Heft Nr. 114/1992 – "Die Gründungsphase deutscher Polarforschung, 1865 - 1875", Hert M. Tright 2 – "Die United ungspinate bedischer Folandischung, Food - ford", von Reinhard A. Krause.
Hett Nr. 115/1992 – "Scientific Cruise Report of the 1991 Arctic Expedition ARK VIII/2 of RV 'Polarstern' (EPOS II)", by Eike Rachor.
Hett Nr. 116/1992 – "The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station (Antarctica) for 1988, 1989, 1990 and 1991", by Gert König-Langlo.
Hett Nr. 117/1992 – "Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der zentralen Heimefrontfjella (westliches Dronning Maud Land / Antarktis)", von Peter Schulze.
Hett Nr. 118/1993 – "Die mafischen Gänge der Shackleton Range / Antarktika: Petrographie, Geochemie, Isotopengeochemie und Paläomagnetik", von Rüdiger Hotten.
Heft Nr. 119/1993 – "East Siberian Arctic Region Expedition '92: The Laptev Sea - its Significance for Arctic Sea-Ice Formation and Transpolar Sediment Flux", by D. Nürnberg, E. Reimnitz, M. Saarso and Y. P. Sacchenko. – "Expedition to Novaja Zemlja and Franz Josef Land with RV. 'Dalnie Zelentsy'', by D. Nürnberg and E. Groth. von Reinhard A. Krause.

 Heft Nr. 121/1993 – "Die Expedition ANTARKTIS X/3 mit FS ,Polarstern' 1992", herausgegeben von Michael Spindler, Gerhard Dieckmann und David Thomas Heft Nr. 122/1993 – "Die Beschreibung der Korngestalt mit Hilfe der Fourier-Analyse: Parametrisierung der morphologischen Eigenschaften von Sedimentpartikeln", von Michael Diepenbroek. Heft Nr. 123/1993 – "Zerstörungsfreie hochauflösende Dichteuntersuchungen mariner Sedimente", Hert Nr. 123/1993 – "Zerstorungsreier hochauliosende Dichleuritersuchungen marner Seulinerte von Sebastian Gerland.
Heft Nr. 124/1993 – "Umsatz und Verteilung von Lipiden in arktischen marinen Organismen unter besonderer Berücksichtigung unterer trophischer Stufen", von Martin Graeve.
Heft Nr. 125/1993 – "Ökologie und Respiration ausgewählter arktischer Bodenfischarten", von Christian F. von Dorrien. Heft Nr. 126/1993 – "Quantitative Bestimmung von Paläoumweltparametern des Antarktischen Oberflächenwassers im Spätquartier anhand von Transferfunktionen mit Diatomeen", von Ulrich Zielinski Obernacherwassers im Spatiquartier annahr durch das arktische Meereis: Die rezente lichogene und biogene Materialfracht", von Ingo Wollenburg. Heft Nr. 128/1993 – "Cruise ANTARKTIS X/3 of RV 'Polarstern': CTD-Report", von Marek Zwierz. Heft Nr. 128/1993 – "Reproduktion und Lebenszyklen dominanter Copepodenarten aus dem Weddellmeer, Antarktis", von Frank Kurbjeweit vveddelimeer, Antarktis", von Frank Kurbjeweit Heft Nr. 130/1993 – "Untersuchungen zu Temperaturregime und Massenhaushalt des Filchner-Ronne-Schelfeises, Antarktis, unter besonderer Berücksichtigung von Anfrier- und Abschmelzprozessen", von Klaus Grosfeld Heft Nr. 131/1993 – "Die Expedition ANTARKTIS X/5 mit FS "Polarstern" 1992", herausgegeben von Rainer Gersonde herausgegeben von Haiter Gersonde Heft Nr. 132/1993 – "Bildung und Abgabe kurzkettiger halogenierter Kohlenwasserstoffe durch Makroalgen der Polarregionen", von Frank Laturnus Heft Nr. 133/1994 – "Radiation and Eddy Flux Experiment 1993 (*REFLEX II*)", by Christoph Kottmeier, Jörg Hartmann, Christian Wamser, Axel Bochert, Christof Lüpkes, Dietmar Freese and Wolfgang Cohrs Heft Nr. 134/1994 – "The Expedition ARKTIS-IX/1", edited by Hajo Eicken and Jens Meincke Heft Nr. 135/1994 – "The Expeditionen ANTARKTIS X/6-8", herausgegeben von Ulrich Bathmann, Victor Smetacek, Hein de Baar, Eberhard Fahrbach und Gunter Krause Heft Nr. 136/1994 – "Die känzolsche Vereisungsgeschichte der Antarktis", von Werner U. Ehrmann Heft Nr. 137/1994 – "Die känzolsche Vereisungsgeschichte der Antarktis", von Werner U. Ehrmann Heft Nr. 138/1994 – "Die känzolsche Vereisungsgeschichte der Antarktis", von Werner U. Ehrmann Heft Nr. 138/1994 – "Die känzolsche Vereisungsgeschichte der Antarktis", von Werner U. Ehrmann Heft Nr. 138/1994 – "Die känzolsche Vereisungsgeschichte der Antarktis", von Werner U. Ehrmann Heft Nr. 138/1994 – "Die känzolsche Vereisungsgeschichte der Antarktis", von Werner U. Ehrmann Heft Nr. 138/1994 – "Die känzolsche Vereisungen Stategeschichte der Antarktis", von Werner U. Ehrmann Heft Nr. 138/1994 – "Die känzolsche Vereisungen Stategen Zugen von Georo Beverle Heft Nr. 139/1994 – "Charakterisierung der Isopodenfauna (Crustacea, Malacostraca) des Scotia-Bogens aus biogeographischer Sicht: Ein multivariater Ansatz", von Holger Winkler. Heft Nr. 140/1994 - "Die Expedition ANTARKTIS X/4 mit FS "Polarstern" 1992", herausgegeben von Peter Lemke Het Nr. 141/1994 – "The 1993 Northeast Water Expedition. Scientific cruise report of RV 'Polartstern' Arctic cruises ARK IX2 and 3, USGG 'Polar Bear' cruise NEWP and the NEWLand expedition", edited by Hans-Jürgen Hirche and Gerhard Kattner Heft Nr. 143/1994 - "Detaillierte refraktionsseismische Untersuchungen im inneren Scoresby Sund Net Nr. 143/1994 – "Detailerte retractionssessinische Ontersuchdigen im intereter Scoresby S Ost-Grönand", von Notker Fechner Heft Nr. 144/1994 – "Russian-German Cooperation in the Siberian Shelf Seas: Geo-System Laptev Sea", edited by Heidemarie Kassens, Hans-Wolfgang Hubberten, Sergey M. Pryamikov and Rüdiger Stein Heft Nr. 145/1994 - "The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report of RV ,Polarstern' Heft Nr. 145/1994 – "The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report of RV, Polarstern' Arctic Cruises IX/2 and 3", edited by Gerhard Kattner and Hans-Jürgen Hirche.
 Heft Nr. 146/1994 – "Radiation Measurements at the German Antarctic Station Neumayer 1982 - 1992", by Torsten Schmidt and Gerd König-Langlo.
 Heft Nr. 147/1994 – "Krustenstrukturen und Verlauf des Kontinentalrandes im Weddell-Meer / Antarktis", von Christian Hübscher.
 Heft Nr. 148/1994 – "The expeditions NORILSK/TAYMYR 1993 and BUNGER OASIS 1993/94 of the AWI Research Unit Potsdam", edited by Martin Melles.
 Heft Nr. 149/1994 – "Die Expedition ARCTIC '93. Der Fahrtabschnitt ARK-IX/4 mit FS, Polarstern' 1993", herausgegeben von Dieter K. Fütterer.
 Heft Nr. 150/1994 – Der Eneroiebedard der Pvooscelis-Pinguine: eine Svnopse", von Boris M. Heft Nr. 150/1994 – "Der Energiebedari der Pygoscelis-Pinguine: eine Synopse", von Boris M. Culik. Heft Nr. 151/1994 – "Russian-German Cooperation: The Transdrift I Expedition to the Laptev Sea", edited by Heidemarie Kassens and Valeriy Y. Karpiy. Heft Nr. 152/1994 – Die Expedition ANTARTIS-X mit FS. Polarstern' 1992. Bericht von den Fahrtabschnitten / ANT-X / 1a und 2", herausgegeben von Heinz Miller. Heft Nr. 153/1994 – "Aminosäuren und Huminstoffe im Stickstoffkreislauf polarer Meere", von Ulrike Hubberten. Heft Nr. 154/1994 – "Regional and seasonal variability in the vertical distribution of mesozooplankton in the Greenland Sea", by Claudio Richter.

Heft Nr. 155/1995 - "Benthos in polaren Gewässern", herausgegeben von Christian Wiencke und Wolf Arntz. Heft Nr. 156/1995 - "An adjoint model for the determination of the mean oceanic circulation, air-sea fluxes and mixing coefficients", by Reiner Schlitzer. Heft Nr. 157/1995 - "Biochemische Untersuchungen zum Lipidstoffwechsel antarktischer Copepoden", on Kirsten Fahl \*\* Heft Nr. 158/1995 - "Die Deutsche Polarforschung seit der Jahrhundertwende und der Einfluß Erich von Drygalskis", Heft Nr. 158/1995 – "Die Deutsche Polarforschung seit der Jahrhundertwende und der Einfluß Erich von Drygalskis", von Cornelia Lüdecke.
Heft Nr. 159/1995 – "The distribution of ð"O in the Arctic Ocean: Implications for the freshwater balance of the halocline and the sources of deep and bottom waters", by Dorothea Bauch.
Heft Nr. 160/1995 – "Rekonstruktion der spätquartären Tiefenwasserzirkulation und Produktivität im östlichen Südatlantik anhand von benthischen Foraminiferenvergesellschaftungen", von Gerhard Schmiedl.
Heft Nr. 161/1995 – "Der Einfluß von Salinität und Lichtintensität auf die Osmolytkonzentrationen, die Zellvolumina und die Wachstumsraten der antarktischen Eisdiatomeen *Chaetoceros sp.* und *Navicula sp.* unter besonderer Berücksichtigung der Arminosäure Prolin", von Jürgen Nothnagel.
Heft Nr. 162/1995 – "Meereistransportiertes lithogenes Feinmaterial in spätquartären Tiefseesedimenten des zentralen östlichen Arktischen Ozeans und der Framstraße", von Thomas Letzig.
Heft Nr. 163/1995 – "Die Expedition ANTARKTIS-XI/2 mit FS "Polarstern' 1993/94", herausgegeben von Rainer Gersonde.
Heft Nr. 164/1995 – "Recionale und altersabhängige Variation gesteinsmagnetischer Parameter in marinen Heft Nr. 164/1995 – "Regionale und altersabhängige Variation gesteinsmagnetischer Parameter in marinen Sedimenten der Arktis", von Thomas Frederichs. Heft Nr. 165/1995 – "Vorkommen, Verteilung und Umsatz biogener organischer Spurenstoffe: Sterole in antarktischen Gewässern", von Georg Hanke. Heft Nr. 166/1995 – "Vergleichende Untersuchungen eines optimierten dynamisch-thermodynamischen Meereismodells mit Beobachtungen im Weddellmeer", von Holger Fischer. Heft Nr. 167/1995 – "Rekonstruktionen von Paläo-Umweltparametern anhand von stabilen Isotopen und Faunen-Vergesellschaftungen planktischer Foraminiferen im Südatlantik", von Hans-Stefan Niebler Heft Nr. 168/1995 – "Die Expedition ANTARKTIS XII mit FS "Polarstern" 1993/94. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT XII/1 und 2", herausgegeben von Gerhard Katner und Dieter Karl Fütterer Heft Nr. 169/1995 – "Medizinische Untersuchung zur Circadianrhythmik und zum Verhalten bei Überwinterern auf einer antarktischen Forschungsstation", von Hans Wortmann Heft-Nr. 170/1995 – DFG-Kolloquium: Terrestrische Geowissenschaften – Geologie und Geophysik der Antarktis. Heft Nr. 171/1995 – "Strukturentwicklung und Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der nördlichen Heimfrontfjella (westliches Dronning Maud Land/Antarktika)", von Wilfried Bauer. Heft Nr. 172/1995 – "Die Struktur der Erdkruste im Bereich des Scoresby Sund, Ostgrönland: Ergebnisse refraktionsseismischer und gravimetrischer Untersuchungen<sup>4</sup>, von Holger Mandler. Heft Nr. 173/1995 – "Paläozoische Akkretion am paläopazifischen Kontinentalrand der Antarktis in Nordvictorialand – P-T-D-Geschichte und Deformationsmechanismen im Bowers Terrane", von Stefan Matzer. Heft Nr. 174/1995 – "The Expedition ARKTIS-X/2 of RV 'Polarstern' in 1994", edited by Hans-W. Hubberten Heft Nr. 175/1995 – "Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1994", edited by Christine Siegert and Gmitry Bolshiyanov. Heft Nr. 176/1995 – "Russian-German Cooperation: Laptev Sea System", edited by Heidemarie Kassens, Dieter Prepenburg, Jörn Thiede, Leonid Timokhov, Hans-Wolfgang Hubberten and Sergey M. Priamikov. Heft Nr. 177/1995 – "Organischer Kohlenstoff in spätquartären Sedimenten des Arktischen Ozeans: Terrigener Eintrag und marine Produktivität", von Carsten J. Schubert Heft Nr. 179/1995 – "Cruise ANTARKTIS XII/4 of RV 'Polarstern' in 1995: CTD-Report", by Jüri Sildam. Heft Nr. 179/1995 – "Benthische Foraminiferenfaunen als Wassermassen-, Produktions- und Eisdriftanzeiger im Arkti-Hert Nr. 179/1995 – "Bentnische Foraminiterentaunen als Wassermassen-, Produktions- und Eisdrittanzeiger im Arkti-schen Ozean", von Juitat Wollenburg. Heft Nr. 180/1995 – "Biogenopal und biogenes Barium als Indikatoren für spätquartäre Produktivitätsänderungen am antarktischen Kontinentalhang, atlantischer Sektor", von Wolfgang J. Bonn. Heft Nr. 181/1995 – "Die Expedition ARKTIS X/1 des Forschungsschiffes "Polarstern" 1994", herausgegeben von Eberhard Fahrbach. Heft Nr. 182/1995 - "Laptev Sea System: Expeditions in 1994", edited by Heidemarie Kassens. Heft Nr. 182/1996 – Linterpretation digitaler Parasound Echolotaufzeichnungen im östlichen Arktischen Ozean auf der Grundlage physikalischer Sedimenteigenschaften", von Uwe Bergmann. Heft Nr. 184/1996 – "Distribution and dynamics of inorganic nitrogen compounds in the troposphere of continental, coastal, marine and Arctic areas", by Maria Dolores Andrés Hernández. Heft Nr. 185/1996 – ""Verbreitung und Lebensweise der Aphroditen und Polynoiden (Polychaeta) im östlichen Weddell-meer und im Lazarevmeer (Antarktis)", von Michael Stiller. Heft Nr. 186/1996 – "Reconstruction of Late Quaternary environmental conditions applying the natural radionuclides <sup>200</sup>Th, "Be, <sup>201</sup>Pa and <sup>201</sup>U: A study of deep-sea sediments from the eastern sector of the Antarctic Circumpolar Current System", by Martin Frank. System", by Martin Frank. Heft Nr. 187/1996 – "The Meteorological Data of the Neumayer Station (Antarctica) for 1992, 1993 and 1994", by Gert König-Langlo and Andreas Herber. Heft Nr. 188/1996 – "Die Expedition ANTARKTIS-XI/3 mit FS ,Polarstern' 1994", herausgegeben von Heinz Miller und Hannes Grobe. Heft Nr. 189/1996 – "Die Expedition ARKTIS-VII/3 mit FS ,Polarstern' 1990", herausgegeben von Heinz Miller und Hannes Grobe

Heft Nr. 190/1996 - "Cruise report of the Joint Chilean-German-Italian Magellan ,Victor Hensen' Campaign in 1994", edited by Wolf Arntz and Matthias Gorny. Heft Nr. 191/1996 - "Leitfähigkeits- und Dichtemessung an Eisbohrkernen", von Frank Wilhelms. Heft Nr. 192/1996 - "Photosynthese-Charakteristika und Lebensstrategie antarktischer Makroalgen", von Gabriele Weykam. Heft Nr. 193/1996 - "Heterogene Reaktionen von N2O5 und Hbr und ihr Einfluß auf den Ozonabbau in der polaren Stratosphäre", von Sabine Seisel. Heft Nr. 194/1996 - "Ökologie und Populationsdynamik antarktischer Ophiuroiden (Echinodermata)", von Corinna Dahm. Heft Nr. 195/1996 - "Die planktische Foraminifere Neogloboquadrina pachyderma (Ehrenberg) im Weddelimeer, Antarktis", von Doris Berberich, Heft Nr. 196/1996 – "Untersuchungen zum Beitrag chemischer und dynamischer Prozesse zur Variabilität des stratosphärischen Ozons über der Arktis", von Birgit Heese Heft Nr. 197/1996 - "The Expedition ARKTIS-XI/2 of 'Polarstern' in 1995", edited by Gunther Krause. Heft Nr. 198/1996 - "Geodynamik des Westantarktischen Riftsystems basierend auf Apatit-Spaltspuranalysen", von Frank Lisker. Heft Nr. 199/1996 – "The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report on CTD Measurements of RV 'Polarstern' Cruises ARKTIS IX/2 and 3", by Gerion Budéus and Wolfgang Schneider. Heft Nr. 200/1996 – "Stability of the Thermohaline Circulation in analytical and numerical models", by Gerrit Lohmann. Heft Nr. 201/1996 – "Trophische Beziehungen zwischen Makroalgen und Herbivoren in der Potter Cove (King George-Insel, Antarktis)", von Katrin iken. Heft Nr. 202/1996 – "Zur Verbreitung und Respiration ökologisch wichtiger Bodentiere in den Gewässern um Svalbard (Arktis)", von Michael K. Schmid. Heft Nr. 203/1996 – "Dynamik, Rauhigkeit und Alter des Meereises in der Arktis – Numerische Untersuchungen mit einem großskaligen Modell", von Markus Harder. Heft Nr. 204/1996 - "Zur Parametrisierung der stabilen atmosphärischen Grenzschicht über einem antarktischen Schelfeis", von Dörthe Handorf. Heft Nr. 205/1996 - "Textures and fabrics in the GRIP ice core, in relation to climate history and ice deformation", by Thorsteinn Thorsteinsson. Heft Nr. 206/1996 – "Der Ozean als Teil des gekoppelten Klimasystems: Versuch der Rekonstruktion der glazialen Zirkulation mit verschieden komplexen Atmosphärenkomponenten", von Kerstin Fieg. Heft Nr. 207/1996 – "Lebensstrategien dominanter antarktischer Olthonidae (Cyclopoida, Copepoda) und Oncaeidae (Poecilostomatoida, Copepoda) im Bellingshausenmeer", von Cornelia Metz. Heft Nr. 208/1996 – "Atmosphäreneinfluß bei der Fernerkundung von Meereis mit passiven Mikrowellenradiometern", von Christoph Oelke. Heft Nr. 209/1996 – "Klassifikation von Radarsatellitendaten zur Meereiserkennung mit Hilfe von LIne-Scanner-Messun-gen", von Axel Bochert. Heft Nr. 210/1996 - "Die mit ausgewählten Schwämmen (Hexactinellida und Demospongiae) aus dem Weddellmeer, Antarktis, vergesellschaftete Fauna", von Kathrin Kunzmann Heft Nr. 211/1996 – "Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1995 and the Expedition KOLYMA 1995", by Dima Yu. Bolshiyanov and Hans-W. Hubberten. by Dima Yu. Bolshiyanov and Hans-W. Hubberten. Heft Nr. 212/1996 – "Surface-sediment composition and sedimentary processes in the central Arctic Ocean and along the Eurasian Continental Margin", by Ruediger Stein, Gennadij I. Ivanov, Michael A. Levitan, and Kirsten Fahl. Heft Nr. 213/1996 – "Gonadenentwicklung und Eiproduktion dreier *Calanus*-Arten (Copepoda): Freilandbeobachtungen, Histologie und Experimente", von Barbara Niehoff Heft Nr. 214/1996 - "Numerische Modellierung der Übergangszone zwischen Eisschild und Eisschelf", von Christoph Maye Heft Nr. 215/1996 - "Arbeiten der AWI-Forschungsstelle Potsdam in Antarktika, 1994/95", herausgegeben von Ulrich Wand. Heft Nr. 216/1996 – "Rekonstruktion quartärer Klimaänderungen im atlantischen Sektor des Südpolarmeeres anhand von Radiolarien", von Uta Brathauer. Voir Hadiolarien", Von Uta Brathauer. Heft Nr. 217/1996 – "Adaptive Semi-Lagrange-Finite-Elemente-Methode zur Lösung der Flachwassergleichungen: Implementierung und Parallelisierung", von Jörn Behrens. Heft Nr. 218/1997 – "Radiation and Eddy Flux Experiment 1995 (REFLEX III)", by Jörg Hartmann, Axel Bochert, Dietmar Freese, Christoph Kottmeier, Dagmar Nagel and Andreas Reuter. Heft Nr. 219/1997 – Die Expedition ANTARKTIS-XII mit FS ,Polarstern' 1995. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XII/3, herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter.

Heft Nr. 220/1997 - "Ein Beitrag zum Schwerefeld im Bereich des Weddellmeeres, Antarktis.

Nutzung von Altimetermessungen des GEOSAT und ERS-1", von Tilo Schöne. Heft Nr. 221/1997 – "Die Expeditionen ANTARKTIS-XIII/1-2 des Forschungsschiffes ,Polarstern' 1995/96",

herausgegeben von Ulrich Bathmann, Mike Lukas und Victor Smetacek.

Heft Nr. 222/1997 - "Tectonic Structures and Glaciomarine Sedimentation in the South-Eastern Weddell Sea from Seismic Reflection Data", by László Oszkó.

Heft Nr. 223/1997 ~ "Bestimmung der Meereisdicke mit seismischen und elektromagnetisch-induktiven Verfahren", von Christian Haas Heft Nr. 224/1997 - "Troposphärische Ozonvariationen in Polarregionen", von Silke Wessel. Heft Nr. 225/1997 – "Biologische und ökologische Untersuchungen zur kryopelagischen Amphipodenfauna des arktischen Meereises", von Michael Poltermann. Heft Nr. 226/1997 - "Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XI/1 of RV 'Polarstern' in 1995", edited by Eike Rachor. Heft Nr. 227/1997 – "Der Einfluß kompatibler Substanzen und Kryoprotektoren auf die Enzyme Malatdehydrogenase (MDH) und Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase (G6P-DH) aus Acrosiphonia arcta (Chlorophyta) der Arktis", von Katharina Kück. Heft Nr. 228/1997 - "Die Verbreitung epibenthischer Mollusken im chilenischen Beagle-Kanal", von Katrin Linse. Heft Nr. 229/1997 - "Das Mesozooplankton im Laptevmeer und östlichen Nansen-Becken - Verteilung und Gemeinschaftstrukturen im Spätsommer", von Hinrich Hanssen. Heft Nr. 230/1997 – "Modell eines adaptierbaren, rechnergestützten, wissenschaftlichen Arbeitsplatzes am Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung", von Lutz-Peter Kurdelski Heft Nr. 231/1997 - "Zur Ökologie arktischer und antarktischer Fische: Aktivität, Sinnesleistungen und Verhalten", von Christopher Zimmermann Heft Nr. 232/1997 - "Persistente chlororganische Verbindungen in hochantarktischen Fischen", von Stephan Zimmermann Heft Nr. 233/1997 – "Zur Ökologie des Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP)-Gehaltes temperierter und polarer Phytoplanktongemeinschaften im Vergleich mit Laborkulturen der Coccolithophoride *Emiliania huxleyi* und der antarkti-schen Diatomee *Nitzschia lecointel*", von Doris Meyerdierks. Heft Nr. 234/1997 - "Die Expedition ARCTIC '96 des FS "Polarstern' (ARK XIII) mit der Arctic Climate System Study (ACSYS)", von Ernst Augstein und den Fahrtteilnehmern. Heft Nr. 235/1997 – "Polonium-210 und Blei-219 im Südpolarmeer: Natürliche Tracer für biologische und hydrographische Prozesse im Oberflächenwasser des Antarktischen Zirkumpolarstroms und des Weddelimeeres", von Jana Friedrich Heft Nr. 236/1997 – "Determination of atmospheric trace gas amounts and corresponding natural isotopic ratios by means of ground-based FTIR spectroscopy in the high Arctic", by Arndt Meier. Heft Nr. 237/1997 – "Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR/SEVERNAYA ZEMLYA 1996", edited by Martin Melles, Birgit Hagedorn and Dmitri Yu. Bolshiyanov Heft Nr. 238/1997 - "Life strategy and ecophysiology of Antarctic macroalgae", by Iván M. Gómez. Heft Nr. 239/1997 – "Die Expedition ANTARKTIS XIII/4-5 des Forschungsschiffes "Polarstern" 1996", herausgegeben von Eberhard Fahrbach und Dieter Gerdes. Heft Nr. 240/1997 – "Untersuchungen zur Chrom-Speziation in Meerwasser, Meereis und Schnee aus ausgewählten Gebieten der Arktis", von Heide Giese. Heft Nr. 241/1997 – "Late Quaternary glacial history and paleoceanographic reconstructions along the East Greenland continental margin: Evidence from high-resolution records of stable isotopes and ice-rafted debris", by Seung-II Nam. Heft Nr. 242/1997 – "Thermal, hydrological and geochemical dynamics of the active layer at a continuous permafrost site, Taymyr Peninsula, Siberia", by Julia Boike. Heft Nr. 243/1997 - "Zur Paläoozeanographie hoher Breiten: Stellvertreterdaten aus Foraminiferen", Heft Nr. 244/1997 – "The Geophysical Observatory at Neumayer Station, Antarctica, Geomagnetic and seismological observations in 1995 and 1996", by Alfons Eckstaller, Thomas Schmidt, Viola Graw, Christian Müller and Johannes Rogenhagen. Heft Nr. 245/1997 – "Temperaturbedarf und Biogeographie mariner Makroalgen - Anpassung mariner Makroalgen an tiefe Temperaturen, von Bettina Bischoff-Bäsmann. Heft Nr. 246/1997 - "Ökologische Untersuchungen zur Fauna des arktischen Meereises", von Christine Friedrich Heft Nr. 247/1997 - "Entstehung und Modifizierung von marinen gelösten organischen Substanzen", von Berit Kirchhoff. Heft Nr. 248/1997 – "Laptev Sea System: Expeditions in 1995", edited by Heidemarie Kassens. Heft Nr. 249/1997 – "The Expedition ANTARKTIS XIII/3 (EASIZ I) of RV 'Polarstern' to the eastern Weddell Sea in 1996", edited by Wolf Arntz and Julian Gutt. Heft Nr. 250/1997 – "Vergleichende Untersuchungen zur Ökologie und Biodiversität des Mega-Epibenthos der Arktis und Antarktis", von Adreas Starmans. Heft Nr. 251/1997 – "Zeitliche und räumliche Verteilung von Mineralvergesellschaftungen in spätquartären Sedimenten des Arktischen Ozeans und ihre Nützlichkeit als Klimaindikatoren während der Glazial/Interglazial-Wechsel", von Christoph Vogt.

Heft Nr. 252/1997 – "Solitäre Ascidien in der Potter Cove (King George Island, Antarktis). Ihre ökologische Bedeutung und Populationsdynamik", von Stephan Kühne.

Heft Nr. 253/1997 - "Distribution and role of microprotozoa in the Southern Ocean", by Christine Klaas.

Heft Nr. 254/1997 – "Die spätquartäre Klima- und Umweltgeschichte der Bunger-Oase, Ostantarktis", von Thomas Kulbe

Heft Nr. 255/1997 - "Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/2 of RV 'Polarstern' in 1997", edited by Ruediger Stein and Kirsten Fahl.

Heft Nr. 256/1998 – "Das Radionuklid Tritium im Ozean: Meßverfahren und Verteilung von Tritium im Südatlantik und im Weddellmeer", von Jürgen Sültenfuß.

Heft Nr. 257/1998 - "Untersuchungen der Saisonalität von atmosphärischem Dimethylsulfid in der Arktis und Antarktis", von Christoph Kleefeld.

Heft Nr. 258/1998 - "Bellingshausen- und Amundsenmeer: Entwicklung eines Sedimentationsmodells", von Frank-Oliver Nitsche.

Heft Nr. 259/1998 - "The Expedition ANTARKTIS-XIV/4 of RV 'Polarstern' in 1997", by Dieter K. Fütterer.

Heft Nr. 260/1998 - "Die Diatomeen der Laptevsee (Arktischer Ozean): Taxonomie und biogeographische Verbreitung", von Holger Cremer

Heft Nr. 261/1998 – "Die Krustenstruktur und Sedimentdecke des Eurasischen Beckens, Arktischer Ozean: Resultate aus seismischen und gravimetrischen Untersuchungen", von Estella Weigelt.

Heft Nr. 262/1998 - "The Expedition ARKTIS-XIII/3 of RV 'Polarstern' in 1997", by Gunther Krause Heft Nr. 263/1998 – "Thermo-tektonische Entwicklung von Oates Land und der Shackleton Range (Antarktis) basierend auf Spaltspuranalysen", von Thorsten Schäfer.

Heft Nr. 264/1998 – "Messungen der stratosphärischen Spurengase CIO, HCI, O3, N2O, H2O und OH mittels flugzeugge-tragener Submillimeterweilen-Radiometrie", von Joachim Urban.

Her Nr. 265/1998 – "Untersuchungen zu Massenhaushalt und Dynamik des Ronne Ice Shelfs, Antarktis", von Astrid Lambrecht.

Heft Nr. 266/1998 - "Scientific Cruise Report of the Kara Sea Expedition of RV 'Akademic Boris Petrov' in 1997", edited by Jens Matthiessen and Oleg Stepanets.

Heft Nr. 257/1998 - Die Expedition ANTARKTIS-XIV mit FS ,Polarstern' 1997. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XIV/3", herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter.

Heft Nr. 268/1998 – "Numerische Modellierung der Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und Meereis in der arktischen Eisrandzone", von Gerit Birrbaum.

Heft Nr. 269/1998 - "Katabatic wind and Boundary Layer Front Experiment around Greenland (KABEG '97)", by Günther Heinemann.

Heft Nr. 270/1998 - "Architecture and evolution of the continental crust of East Greenland from integrated

geophysical studies" by Vera Schlindwein. Heft Nr. 271/1998 – "Winter Expedition to the Southwestern Kara Sea - Investigations on Formation and Transport of Turbid Sea-loe", by Dirk Dethleff, Per Loewe, Dominik Weiel, Hartmut Nies, Gesa Kuhlmann, Christian Bahe and Gennady Tarasov.

Heft Nr. 272/1998 - "FTIR-Emissionsspektroskopische Untersuchungen der arktischen Atmosphäre", von Edo Becker. Heft Nr. 273/1998 - "Sedimentation und Tektonik im Gebiet des Agulhas Rückens und des Agulhas Plateaus ("SETA-RAP')", von Gabriele Uenzelmann-Neben.

Heft Nr. 274/1998 – "The Expedition ANTARKTIS XIV/2", by Gerhard Kattner. Heft Nr. 275/1998 – "Die Auswirkung der 'NorthEastWater-Polynya auf die Sedimentation von NO-Grönland und Untersuchungen zur Paläo-Ozeanographie seit dem Mittelweichsel", von Hanne Notholt.

Heft Nr. 276/1998 - "Interpretation und Analyse von Potentialfelddaten im Weddellmeer, Antarktis: der Zerfall des

Superkontinents Gondwana", von Michael Studinger. Heft Nr. 277/1998 – "Kordiniertes Programm Antarktisforschung". Berichtskolloquium im Rahmen des Koordinierten Programms "Antarktisforschung mit vergleichenden Untersuchungen in arktischen Eisgebieten", herausgegeben von Hubert Miller.

Heft Nr. 278/1998 – "Messung stratosphärischer Spurengase über Ny-Ålesund, Spitzbergen, mit Hilfe eines bodengebundenen Mikrowellen-Radiometers", von Uwe Raffalski.

Heft Nr. 279/1998 – "Arctic Paleo-River Discharge (APARD). A New Research Programme of the Arctic Ocean Science Board (AOSB)", edited by Ruediger Stein.

Heft Nr. 280/1998 - "Fernerkundungs- und GIS-Studien in Nordostgrönland" von Friedrich Jung-Rothenhäusler. Heft Nr. 281/1998 - "Rekonstruktion der Oberflächenwassermassen der östlichen Laptevsee im Holozän anhand von aquatischen Palynomorphen", von Martina Kunz-Pirrung.

Heft Nr. 282/1998 - "Scavenging of 221Pa and 22Th in the South Atlantic: Implications for the use of the 231Pa/22Th ratio as a paleoproductivity proxy", by Hans-Jürgen Walter.

Heft Nr. 283/1998 - "Sedimente im arktischen Meereis - Eintrag, Charakterisierung und Quantifizierung", von Frank Lindemann.

Heft Nr. 284/1998 - "Langzeitanalyse der antarktischen Meereisbedeckung aus passiven Mikrowellendaten",

von Christian H. Thomas

Heft Nr. 285/1998 - "Mechanismen und Grenzen der Temperaturanpassung beim Pierwurm Arenicola marina (L.)", von Angela Sommer Heft Nr. 286/1998 - "Energieumsätze benthischer Filtrierer der Potter Cove (King George Island, Antarktis)",

von Jens Kowalke

Heft Nr. 287/1998 - "Scientific Cooperation in the Russian Arctic: Research from the Barents Sea up to the Laptev Sea", edited by Eike Rachor

Heft Nr. 288/1998 - "Alfred Wegener. Kommentiertes Verzeichnis der schriftlichen Dokumente seines Lebens und Wirkens", von Ulrich Wutzke

Heft Nr. 289/1998 - "Retrieval of Atmospheric Water Vapor Content in Polar Regions Using Spaceborne Microwave Radiometry", by Jungang Miao.

Heft Nr. 290/1998 – "Strukturelle Entwicklung und Petrogenese des nördlichen Kristallingürtels der Shackleton Range, Antarktis: Proterozoische und Ross-orogene Krustendynamik am Rand des Ostantarktischen Kratons", von Axel Brommer.

Heft Nr. 291/1998 - "Dynamik des arktischen Meereises - Validierung verschiedener Rheologieansätze für die Anwendung in Klimamodellen", von Martin Kreyscher.

Heft Nr. 292/1998 – "Anthropogene organische Spurenstoffe im Arktischen Ozean, Untersuchungen chlorierter Bi-phenyle und Pestizide in der Laptevse, technische und methodische Entwicklungen zur Probenahme in der Arktis und zur Spurenstoffanalyse", von Sven Utschakowski.

Heft Nr. 293/1998 – "Rekonstruktion der spätquartären Klima- und Umweltgeschichte der Schirmacher Oase und des Wohlthat Massivs (Ostantarktika)", von Markus Julius Schwab.

Heft Nr. 294/1998 - "Besiedlungsmuster der benthischen Makrofauna auf dem ostgrönländischen Kontinentalhang", von Klaus Schnack.

Heft Nr. 295/1998 – "Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/1 of RV 'Polarstern' in 1997",

edited by Michael Spindler, Wilhelm Hagen and Dorothea Stübing.

Heft Nr. 297/1998 - "Radiometrische Messungen im arktischen Özean - Vergleich von Theorie und Experiment", von Klaus-Peter Johnsen.

Heft Nr. 298//1998 – "Patterns and Controls of CO2 Fluxes in Wet Tundra Types of the Taimyr Peninsula, Siberia - the Contribution of Soils and Mosses", by Martin Sommerkorn.

Heft Nr. 299/1998 – "The Potter Cove coastal ecosystem, Antarctica. Synopsis of research performed within the frame of the Argentinean-German Cooperation at the Dallmann Laboratory and Jubany Station (Kind George Island, Antarctica, 1991 - 1997)", by Christian Wiencke, Gustavo Ferreyra, Wolf Arntz & Carlos Rinaldi.

Hert Nr. 300/1999 – "The Kara See Expedition of RV 'Akademik Boris Petrov' 1997: First Results of a Joint Russian-German Pilot Study", edited by Jens Matthiessen, Oleg V. Stepanets, Ruediger Stein, Dieter K. Fütterer, and Fric M. Galimov

Heft Nr. 301/1999 - "The Expedition ANTARKTIS XV/3 (EASIZ II)", edited by Wolf E. Arntz and Julian Gutt.

Heft Nr. 302/1999 – "Sterole im herbstlichen Weddellmeer (Antarktis): Großräumige Verteilung, Vorkommen und Um-satz", von Anneke Mühlebach.

Heft Nr. 303/1999 - "Polare stratosphärische Wolken: Lidar-Beobachtungen, Charakterisierung von Entstehung und Entwicklung", von Jens Biele. Entwicklung", von Jens Biele. Heft Nr. 304/1999 – "Spätquartäre Paläoumweltbedingungen am nördlichen Kontinentalrand der Barents- und Kara-See. Eine Multi-Parameter-Analyse", von Jochen Knies.

Heft Nr. 305/1999 – "Arctic Radiation and Turbulence Interaction Study (ARTIST)", by Jörg Hartmann, Frank Albers, Stefania Argentini, Axel Bochert, Ubaldo Bonafé, Wolfgang Cohrs, Alessandro Conidi, Dietmar Freese, Teodoro Geor-giadis, Alessandro Ippoliti, Lars Kaleschke, Christof Lüpkes, Uwe Maixner, Giangiuseppe Mastrantonio, Fabrizio Raveg-nani, Andreas Reuter, Giuliano Trivellone and Angelo Viola.

Heft Nr. 306/1999 – "German-Russian Cooperation: Biogeographic and biostratigraphic investigations on selected sediment cores from the Eurasian continental margin and marginal seas to analyze the Late Quaternary climatic variability", edited by Robert R. Spielhagen, Max S. Barash, Gennady I. Ivanov, and Jörn Thiede.

Heft Nr. 307/1999 - "Struktur und Kohlenstoffbedarf des Makrobenthos am Kontinentalhang Ostgrönlands", von Dan Seiler.

Heft Nr. 308/1999 - "ARCTIC '98: The Expedition ARK-XIV/1a of RV 'Polarstern' in 1998", edited by Wilfried Jokat. Heft Nr. 309/1999 – "Variabilität der arktischen Ozonschicht: Analyse und Interpretation bodengebundener Millimeterwellenmessungen", von Björn-Martin Sinnhuber.

Heft Nr. 310/1999 – "Rekonstruktion von Meereisdrift und terrigenem Sedimenteintrag im Spätquartär: Schwermineral-assoziationen in Sedimenten des Laptev-See-Kontinentalrandes und des zentralen Arktischen Ozeans", von Marion Behrends.

Heft Nr. 311/1999 – "Parameterisierung atmosphärischer Grenzschichtprozesse in einem regionalen Klimamodell der Arktis", von Christoph Abegg.

Heft Nr. 312/1999 – "Solare und terrestrische Strahlungswechselwirkung zwischen arktischen Eisflächen und Wolken", von Dietmar Freese.

Heft Nr. 313/1999 - "Snow accumulation on Ekströmisen, Antarctica", by Elisabeth Schlosser, Hans Oerter and Wolfgang Graf.

Heft Nr. 314/1999 - "Die Expedition ANTARKTIS XV/4 des Forschungsschiffes "Polarstern' 1998", herausgegeben von Eberhard Fahrbach,

Heft Nr. 315/1999 - "Expeditions in Siberia in 1998", edited by Volker Rachold.

Heft Nr. 316/1999 – "Die postglaziale Sedimentationsgeschichte der Laptewsee: schwermineralogische und sedimentpetrographische Untersuchungen", von Bernhard Peregovich.

Heft-Nr. 317/1999 - "Adaption an niedrige Temperaturen: Lipide in Eisdiatomeen", von Heidi Lehmal.

Heft-Nr. 318/1999 – "Effiziente parallele Lösungsverfahren für elliptische partielle Differentialgleichungen in der numerischen Ozeanmodellierung", von Natalja Rakowsky.

Heft-Nr. 319/1999 - "The Ecology of Arctic Deep-Sea Copepods (Euchaetidae and Aetideidae). Aspects of their Distribution, Trophodynamics and Effect on the Carbon Flux", by Holger Auel.

Heft-Nr. 320/1999 - "Modellstudien zur arktischen stratosphärischen Chemie im Vergleich mit Meßdaten", von Veronika Eyring.

Heft-Nr. 321/1999 - Analyse der optischen Eigenschaften des arktischen Aerosols", von Dagmar Nagel,

Heft-Nr. 32/1999 – "Massungen des arktischen stratosphärischen Ozons: Vergleich der Ozonmessungen in Ny-Ålesund, Spitzbergen, 1997 und 1998", von Jens Langer

Spizzergen, 1997 und 1998, von Jens Langer Heft-Nr. 323/1999 – "Untersuchung struktureller Elemente des südöstlichen Weddellmeeres / Antarktis auf der Basis mariner Potentialfelddaten", von Uwe F. Meyer. Heft-Nr. 324/1999 – "Geochemische Verwitterungstrends eines basaltischen Ausgangsgesteins nach dem spätpleistozänen Gletscherrückzug auf der Taimyrhalbinsel (Zentralsibirien) - Rekonstruktion an einer sedimentären Abfolge des Lama Sees", von Stefanie K. Harwart.

Heft-Nr. 325/1999 – "Untersuchungen zur Hydrologie des arktischen Meereises - Konsequenzen für den kleinskaligen Stofftransport", von Johannes Freitag.

Heft-Nr. 326/1999 – "Die Expedition ANTARKTIS XIV/2 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1998", herausgegeben von Eberhard Fahrbach.

Heft-Nr. 327/1999 – "Gemeinschaftsanalytische Untersuchungen der Harpacticoidenfauna der Magellanregion, sowie erste similaritätsanalytische Vergleiche mit Assoziationen aus der Antarktis", von Kai Horst George. Heft-Nr. 328/1999 – "Rekonstruktion der Paläo-Umweltbedingungen am Laptev-See-Kontinentalrand während der beiden

letzten Glazial/Interglazial-Zyklen anhand sedimentologischer und mineralogischer Untersuchungen", von Claudia Müller.

Heft-Nr. 329/1999 – "Räumliche und zeitliche Variationen atmosphärischer Spurengase aus bodengebundenen Messungen mit Hilfe eines Michelson Interferometers", von Justus Notholt.

Heft-Nr. 330/1999 - "The 1998 Danish-German Excursion to Disko Island, West Greenland", edited by Angelika Brandt, Helge A. Thomsen, Henning Heide-Jørgensen, Reinhardt M. Kristensen and Hilke Ruhberg.

Heft-Nr. 331/1999 – "Poseidon" Cruise No. 243 (Reykjavik - Greenland - Reykjavik, 24 August - 11 September 1998): Climate change and the Viking-age fjord enviroment of the Eastern Settlement, sw Greenland", by Gerd Hoffmann, Antoon Kuijpers, and Jörn Thiede.

Heft-Nr. 332/1999 - "Modeling of marine biogeochemical cycles with an emphasis on vertical particle fluxes",

by Regina Usbeck.

Heft-Nr. 333/1999 - "Die Tanaidaceenfauna des Beagle-Kanals und ihre Beziehungen zur Fauna des antarktischen Festlandsockels", von Anja Schmidt.

Heft-Nr. 334/1999 - "D-Aminosäuren als Tracer für biogeochemische Prozesse im Fluß-Schelf-Ozean-System der Arktis", von Hans Peter Fitznar

Heft-Nr. 335/1999 - "Ökophysiologische Ursachen der limitierten Verbreitung reptanter decapoder Krebse in der Antarktis", von Markus Frederich.

Heft-Nr. 336/1999 – "Ergebnisse der Untersuchung des grönländischen Inlandeises mit dem elektromagnetischen Reflexionsverfahren in der Umgebung von NGRIP", von Fidan Göktas. Heft-Nr. 337/1999 – "Paleozoic and mesozoic tectono-thermal history of central Dronning Maud Land, East Antarctica, – evidence from fission-track thermochronology", by Stefanie Meier.

Heft-Nr. 338/1999 - "Probleme hoher Stoffwechselraten bei Cephalopoden aus verschiedenen geographischen Breiten", von Susanne Zielinski.

Heft-Nr. 339/1999 - "The Expedition ARKTIS XV/1", edited by Gunther Krause Heft-Nr. 340/1999 - "Microbial Properties and Habitats of Permafrost Soils on Taimyr Peninsula, Central Siberia", by Nicolé Schmidt.

Heft-Nr. 341/1999 – "Photoacclimation of phytoplankton in different biogeochemical provinces of the Southern Ocean and its significance for estimating primary production", by Astrid Bracher. Heft-Nr. 342/1999 – "Modern and Late Quaternary Depositional Environment of the St. Anna Trough Area, Northern Kara

Sea", edited by Ruediger Stein, Kirsten Fahl, Gennadij I. Ivanov, Michael A. Levitan, and Gennady Tarasov. Heft-Nr. 343/1999 – "ESF-IMPACT Workshop/Oceanic impacts: mechanisms and environmental perturbations, 15 - 17 April 1999 in Bremerhaven", edited by Rainer Gersonde and Alexander Deutsch.

Heft-Nr. 344/1999 – "Die Klimageschichte der hohen nördlichen Breiten seit dem mittleren Miozän: Hinweise aus sedimentologischen-tonmineralogischen Analysen (OPD Leg 151, zentrale Framstraße)", von Amelie Winkler,

Heft-Nr. 345/J999 – "Kurzfristige Klimaschwankungen im Sotiameer und Ergebnisse vur Kalbungsgeschichte der Antarktis während der letzten 200000 Jahre", von Annette Hofmann. Heft-Nr. 346/2000 – "Glazialmarine Sedimentationsentwicklung am westantarktischen Kontinentalrand im Amundsen- und Bellingshausenmeer - Hinweise auf Paläumweltveränderungen während der quartären Klimazyklen", von Claus-Dieter Hillenbrand

Hillenbrand

Heft-Nr. 347/2000 - "Zur Ökologie des Phytoplanktons im arktischen Laptevmeer - ein jahreszeitlicher Vergleich", von Kirsten Tuschling.

Heft-Nr. 348/2000 – "Untersuchungen zum Fettstoffwechsel des Südlichen See-Elefanten (Mirounga leonina L.) in der Antarktis", von Sven Ramdohr.

Heft-Nr. 349/2000 - "Licht- und Temperatureinfluß auf den enzymatischen Oxidationsschutz der antarktischen Eisdiatomee Entomoneis kufferathii Manguin", von Raimund Schriek.

Heft-Nr. 350/2000 - "Die Expedition ARKTIS XV/3 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1999" herausgegeben von Ursula Schauer Heft-Nr. 351/2000 - "Dissolution kinetics of biogenic silica in marine enviroments", by Dirk Rickert. Heft-Nr. 352/2000 - "Geometrie und Kinematik des tertiären Deckenbaus im West Spitzbergen Falten- und Überschiebungsgürtel, Brøggerhalvøya, Svalbard", von Kerstin Saalmann. Heft-Nr. 353/2000 - "Zur Ökplogie der Benthos-Foraminiferen der Potter Cove (King George Island, Antarktis)", von Michaela Mayer. Heft-Nr. 354/2000 - "Expeditions in Siberia in 1999", edited by Volker Rachold. Heft-Nr. 355/2000 – "Temperaturrekonstruktion im Tropischen Atlantik für das Letzte Glaziale Maximum: CLIMAP neu betrachtet.", von Carsten Porthun. Heft-Nr. 356/2000 - "Niederfrequente Variabilität großräumiger atmosphärischer Zirkulationsstrukturen in spektralen Modellen niederer Ordnung", von Antje Weisheimer Heft-Nr. 357/2000 - "Late Quaternary paleoclimatic reconstructions along the Eurasian continental margin", by Hans Peter Kleiber. Heft-Nr. 358/2000 - "Holocene environmental history of East Greenland - evidence from lake sediments", by Bernd Wagner. Heft-Nr. 359/2000 -- "Scientific Cooperation in the Russian Arctic: Ecology of the White Sea with Emphasis on its Deep Basin", edited by Eike Rachor Heft-Nr. 360/2000 – "Scientific Cruise Report of the Joint Russian-German Kara-Sea Expedition of RV 'Akademik Boris Petrov' in 1999", edited by Ruediger Stein and Oleg Stepanets. Heft-Nr. 361/2000 - "Planktic foraminifer ecology and stable isotope geochemistry in the Arctic Ocean: implications from water column and sediment surface studies for quantitative reconstructions of oceanic parameters" by Renate Volkmann. Heft-Nr. 362/2000 – "Eisbohrkernuntersuchungen zur räumlichen und zeitlichen Variabilität von Temperatur und Niederschlagsrate im Spätholozän in Nordgrönland", von Matthias Schwager. Heft-Nr. 363/2000 - "Benthische Peracarida (Crustacea, Malacostraca) des arktischen Mellemfjordes, West-Grönland", von Anne-Nina Lörz. Work and entries to be a set of the set o herausgegeben von Ulrich Bahmann, victor Smetacek und Manired Reinke. Heft-Nr. 365/2000 – "Organic carbon in Late Quaternary sediments: Responses to paleoenvironmental charges in the Laptev and Kara seas (Arctic Cocean)" by Bettina Boucsein. Heft-Nr. 366/2000 – "Flugzeuggestützte Topographie- und Schweremessung: Meßsystem und Anwendung auf die Region Framstraße, Spitsbergen und Nordostgrönland", von Tobias Boebel. Heft-Nr. 367/2000 – "Messung dielektrischer Eigenschaften polarer Eiskerne", von Frank Wilhelms. Heft-Nr. 368/2000 – "The Expedition ARKTIS-XV/2 of RV 'Polarstern' in 1999", edited by Wilfried Jokat. Heft-Nr. 369/2000 - "Interpretation seismischer und gravimetrischer Daten des Weddellmeeres, Antarktis", von Johannes Rogenhagen. Verbandinger und Verbagen Struktureigenschaften und Nahrungsbedarf der Zoobenthosgemeinschaften im Bereich des Lomonossowrückens im Arktischen Ozean", von Hendrik Deubel. Heft-Nr. 371/2000 – "Die Rolle der Schneebedeckung für die Kryptogamen-Vegetation in der maritimen Antarktis (Potter-Halbinsel, King George Island)", von Jana Barbro Winkler. Heft-Nr. 372/2000 – "Biodiversity of the Weddell Sea: macrozoobenthic species (demersal fish included) sampled during the expedition ANT XIII/3 (EASIZ I) with RV 'Polarstern'", edited by Julian Gutt, Boris I. Sirenko, Wolf E. Arntz, Igor S. Smirnov, and Claude De Broyer. Heft-Nr. 373/2000 – "Benthische Foraminiferen im Boreas-Becken, Grönlandsee: Verbreitung und paläo-ozeanographische Rekonstruktionen für die letzten 450.000 Jahre", von Sabine Magnus. Heft-Nr. 374/2000 – "Scherwellendoppelbrechungsanalyse von Registrierungen der Stationen des seismologischen Netzwerkes an der Neumayer Station, Antarktis: Seismische Anisotropie und die tektonische Entwicklung des Kontinentalrandes Queen Maud Lands", von Christian Müller. Heft-Nr. 375/2000 - "Effects of enhanced UV-radiation on photosynthesis of Arctic/cold-temperate macroalgae", by Kai Bischof

Heft-Nr. 376/2000 – "Saisonalität und kurzperiodische Variabilität des Seesalz-Aerosols und des bodennahen Ozons in der Antarktis (Neumayer-Station) unter Berücksichtigung der Meereisbedeckung", von Jörg Hofmann.

#### Ab dem Heft-Nr. 377 erscheint die Reihe unter dem Namen: "Berichte zur Polar- und Meeresforschung"

Heft-Nr. 377/2000 – "Rekrutierungsmuster ausgewählter Wattfauna nach unterschiedlich strengen Wintern" von Matthias Strasser

Heft-Nr. 378/2001 – "Der Transport von Wärme, Wasser und Salz in den Arktischen Ozean", von Boris Cisewski Heft-Nr. 379/2001 – "Analyse hydrographischer Schnitte mit Satellitenaltimetrie", von Martin Losch

vergriffen/out of print
 nur noch beim Autor/only from the author.

Heft-Nr. 380/2001 – "Die Expeditionen ANTARKTIS XI/1-2 des Forschungsschiffes POLARSTERN 1998/1999", herausgegeben von Eberhard Fahrbach und Saad El Naggar. Heft-Nr. 381/2001 – "UV-Schutz- und Reparaturmechanismen bei antarktischen Diatomeen und *Phaeocystis antarctica",* von Lieselotte Riegger.

von Lieselotte Riegger. Heft-Nr. 382/2001 – "Age determination in polar Crustacea using the autofluorescent pigment lipofuscin", by Bodil Bluhm. Heft-Nr. 383/2001 – "Zeitliche und räumliche Verteilung, Habitatspräferenzen und Populationsdynamik benthischer Copepoda Harpacticoida in der Potter Cove (King George Island, Antarktis)", von Gritta Veit-Köhler. Heft-Nr. 384/2001 – "Beiträge aus geophysikalischen Messungen in Dronning Maud Land, Antarktis, zur Auffindung eines optimalen Bohrpunktes für eine Eiskenntiefbohrung", von Daniel Steinhage. Heft-Nr. 385/2001 – "Actinium-227 als Tracer für Advektion und Mischung in der Tiefsee", von Walter Geibert. Heft-Nr. 386/2001 – "Bestimmung des Ozonabbaus in der arktischen und subarktischen Stratosphäre", von Astrid Schulz.

vergriffen/out of print.
 nur noch beim Autor/only from the outhor.