

Dietrich Spänkuch, Elena Schulz

Zum Impact von Vulkaneruptionen auf das atmosphärische Ozon*

Summary

After a short review about recent findings on heterogeneous ozone chemistry the impact of volcanic eruptions on atmospheric ozone is estimated by comparing total ozone measurements at Potsdam with linear multiple regression estimates. The post El Chichón and Pinatubo ozone deficit was assessed to 14 and 19 Dobson units, respectively, corresponding to a chemical ozone sink of $3.8 \cdot 10^{17}$ and $5.1 \cdot 10^{17}$ ozone molecules/cm², respectively.

Total column ozone has declined at Potsdam already since 1958.

1. Einleitung

Mitte Juni 1991 schleuderte der Vulkan Mount Pinatubo auf den Philippinen bei 15.1° N, 120.4° E 15 bis 30 Megatonnen Schwefeldioxid in die Stratosphäre (Bluth u. a. 1992). Im Verlaufe etwa eines Monats bildete sich das SO₂ in Sulfataerosol um und erhöhte den stratosphärischen Aerosolgehalt von etwa 1 Tg auf nahezu 30 Tg (Mc Cormick und Veiga 1992). In den nachfolgenden Wintern der Sommerhemisphäre 1991/92 und insbesondere 1992/93 wurden die bisher niedrigsten Säulengehalte des atmosphärischen Ozons registriert (Bojkov u. a. 1993, Gleason u. a. 1993, Kerr u. a. 1993, Herman und Larko 1994, Komhyr u. a. 1994). War die Atmosphäre aus dem Gleichgewicht geraten? Blieb das Ozonloch Antarktikas nicht mehr auf die Antarktis bzw. auf die Polargebiete beschränkt, sondern

* Wissenschaftliche Mitteilung in der Klasse Naturwissenschaften der Leibniz-Sozietät am 18. Februar 1999

bestand die Gefahr eines globalen Phänomens? Welche Prozesse waren für diese, in diesem Ausmaß noch nie beobachtete Ozonabnahme von 8 bis 10% verantwortlich?

Bei den Versuchen zur Erklärung des drastischen Ozonschwunds über Antarktika, allgemein als antarktisches Ozonloch bezeichnet, hatte es sich gezeigt, daß Prozesse der Gasphasenchemie allein das Phänomen nicht erklären konnten. Erst die Hinzunahme heterogener Prozesse, die sich an den Eisteilchen der polaren stratosphärischen Wolken abspielen, führte zu befriedigender Übereinstimmung zwischen den Beobachtungen und Modellvorstellungen. Es war daher naheliegend, auch für diese, nicht auf die Polargebiete beschränkte drastische Ozonabnahme heterogene chemische Prozesse an den Aerosolpartikeln als Ursache anzunehmen.

2. Heterogene Chemie am stratosphärischen Aerosol

Das stratosphärische Aerosol besteht vorwiegend aus wässriger Schwefelsäure und befindet sich zum größten Teil zwischen 20 und 25 km Höhe. In ungestörten Zeiten wird die Partikelbildung durch den Vertikaltransport von Quellgasen, insbesondere von COS angetrieben. Bei Temperaturen unter etwa 205 K können beträchtliche Mengen HNO_3 aufgenommen werden, wobei die Tröpfchen gelegentlich gefrieren. Die heterogenen chemischen Reaktionen am stratosphärischen Aerosol sind im wesentlichen dieselben, die auch an polaren Wolken auftreten. Sie sind nach WMO (1994) in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Heterogene Reaktionsraten an polaren stratosphärischen Wolken (PSC) und Sulfataerosolpartikeln (nach WMO 1994, *Rodriguez* u. a. 1994 und *Solomon* et al. 1997): Die Reaktionen sind zum Teil von der relativen Feuchte (rF) oder vom Prozentgehalt der Schwefelsäurepartikel abhängig. (p) bedeutet Substanz an Partikeloberfläche.

| Reaktion | PSC | | Sulfataerosol | |
|--|---------------------------|--|---------------------------------------|-----------------|
| | Wassereis (PSC Typ II) | HNO ₃ -Hydrate (PSC Typ I) | unterkühlte Tröpfchen | Eis |
| (1) N ₂ O ₅ + H ₂ O (p) → 2HNO ₃ | schnell | langsam | schnell | langsam |
| (2) ClONO ₂ + H ₂ O (p) → HOCl + HNO ₃ | schnell | langsam | f (% H ₂ SO ₄) | langsam |
| (3) ClONO ₂ + HCl (p) → Cl ₂ + HNO ₃ | schnell, f (rF) | schnell, f (rF) | f (% H ₂ SO ₄) | schnell, f (rF) |
| (4) HOCl + HCl (p) → Cl ₂ + H ₂ O | schnell, f (rF) | schnell, f (rF) | f (% H ₂ SO ₄) | schnell, f (rF) |
| (5) N ₂ O ₅ + HCl (p) → ClNO ₂ + HNO ₃ | langsam (?) | langsam (?) | langsam (?) | langsam (?) |
| (6) ClNO ₂ + H ₂ O (p) → HOCl + HNO ₃ | | | schnell | |
| (7) HOBr + HCl (p) → H ₂ O + BrCl | | | | |

Es sei hier nur angemerkt, daß obige Reaktionen sich auch an den Oberflächen troposphärischer Eiskügel (Cirren) abspielen (*Borrmann* u. a. 1996, *Solomon* u. a. 1997). Die dadurch hervorgerufenen Ozonverluste betragen zwar nur etwa 1 bis 1,5% bezogen auf den Gesamtzongehalt, sind aber wegen des allgemein niedrigen Ozongehalts in dieser Höhenregion für den Strahlungshaushalt der Atmosphäre und somit für den Treibhauseffekt durchaus von Bedeutung. Der Treibhauseffekt von Ozon ist selbst vom Vorzeichen her (Erwärmung oder Abkühlung als Resultat von Ozonänderungen) unsicher und nicht nur von Änderungen des Gesamtsäulengehalts, sondern auch von seiner vertikalen Verteilung abhängig. Ozonabnahme in der Stratosphäre und in der Troposphäre sind in ihrer Strahlungswirksamkeit entgegengesetzt. Theoretische Abschätzungen ergaben einen leicht positiven Effekt gegenüber der vorindustriellen Ära, wegen der geringen troposphärischen Ozonänderung seit 1980 einen leicht negativen Effekt nach 1980 (WMO 1995).

Zurück zu den heterogenen Reaktionen.

Der Nettoeffekt dieser Reaktionen ist zunächst wie folgt:

- 1) Relativ langlebige Chlorverbindungen (HCl, ClONO₂, HOCl) werden in kurzlebige Cl₂ verwandelt, das in der sonnenbelegten Atmosphäre innerhalb von Sekunden photolytisch zerfällt und Ozonmoleküle attackiert.
- 2) Die Konzentration ozonzerstörender Stickoxide wird reduziert und

weniger reaktionsfreudiges HNO_3 gebildet, das bei Photolyse zu einer beträchtlichen Quelle reaktiver Wasserstoffradikale (HO_x) wird.

Als Resultat von 1) und 2) ergibt sich eine Gewichtsverlagerung der einzelnen katalytischen ozonzerstörenden Reaktionszyklen. Unter Einbeziehung heterogener chemischer Reaktionen nimmt die Bedeutung der NO_x -Chemie ab und die der ClO_x - und HO_x -Chemie zu (Prather 1992). Mit wechselndem Aerosolgehalt ergibt sich aus dieser Gewichtsverlagerung auch eine Umverteilung der Ozonkonzentration mit der Höhe (Fahey u. a. 1993, Rodriguez u. a. 1994). Mit zunehmendem Aerosolgehalt wird wegen abnehmender Wirksamkeit der NO_x -Chemie die Ozonkonzentration in der mittleren Stratosphäre erhöht und in der unteren Stratosphäre, wo die Ozonzerstörung im wesentlichen durch ClO_x - und HO_x -Radikale verursacht ist, dezimiert (Tie und Brasseur, 1995). Aus dem eben beschriebenen Sachverhalt ergibt sich eine weitere Konsequenz, nämlich die Neubewertung des Einflusses des Überschallflugverkehrs auf das atmosphärische Ozon. Danach sind nicht die NO_x -Emissionen des angenommenen Überschallflugverkehrs kritisch für eine zusätzliche Ozonabnahme (Fahey u. a., 1993), sondern die Emission von Schwefeldioxid, das durch homogene Keimbildung kleine Sulfatpartikeln in der Abgasfahne erzeugen kann (Weisenstein u. a. 1996).

Reaktion (1) von Tabelle 1, die Hydrolyse von Distickstoffpentoxid, N_2O_5 , läuft sehr schnell und für stratosphärische Temperaturen und Feuchten nahezu temperaturunabhängig ab. N_2O_5 wird vorwiegend nachts aus $\text{NO}_2 + \text{NO}_3$ gebildet mit einer Bildungsrate, die quadratisch mit dem verfügbaren NO_x abnimmt und die Konzentration von N_2O_5 bestimmt. Mit Zunahme an verfügbarer Aerosoloberfläche kommt es zu einer Sättigung von Reaktion (1). In der ungestörten, nicht mit Vulkanaerosol angereicherten Stratosphäre ist die Reaktion noch nicht gesättigt.

Die Hydrolyse von ClONO_2 (Reaktion 2) ist im Gegensatz zu Reaktion (1) stark von der Aerosolzusammensetzung abhängig. Je wässriger die Säurelösung, desto schneller erfolgt die Reaktion (Hanson u. a. 1994), resultierend in einer Reaktionswahrscheinlichkeit, die exponentiell mit abnehmender Temperatur zunimmt und effektiv nur in kalten Luftmassen ist.

Die Reaktionen mit HCl sind komplexe Prozesse, die die Aufnahme

von HCl auf den Partikeln und nachfolgende Reaktionen mit Gasen einschließen. Auch diese Reaktionen sind am Sulfataerosol stark temperaturabhängig.

Die starke Temperaturabhängigkeit der heterogenen Prozesse führte dazu, daß trotz geringeren Aerosolgehalts 1992 im um 6 bis 8° C kälteren Winter 1992/93 die Ozonabnahme um 3 bis 6% größer war als im Winter 1991/92 (Tie u. a. 1997). Nach Pitari und Rizi (1993) können die Reaktionsraten um mehr als eine Größenordnung differieren, wenn mit zonalen Mitteltemperaturen an Stelle aktueller Temperaturwerte gerechnet wird.

Die Chlor- und Bromverbindungen von Tabelle 1 sind überwiegend Nachfolgepunkte der FCKW und damit anthropogenen Ursprungs. In der vorindustriellen Ära waren daher nur die Reaktionen (1) und (5) von Tabelle 1 wirksam. Wegen des Sättigungseffekts von Reaktion (1) hatte in der vorindustriellen Ära die Stärke der Vulkaneruption daher keinen Einfluß auf die Größe der Ozonänderung. Berechnungen von Tie und Brasseur (1995) zeigen auch, daß in der vorindustriellen Zeit nach Vulkaneruptionen Ozonzunahme als Resultat der Reduktion der Wirksamkeit des ozonzerstörenden NO_x-Zyklus an Stelle von Ozonabnahme auftritt. Dieser Effekt kehrt sich erst mit zunehmendem atmosphärischen Chlorgehalt um und ist auch nur auf etwa 30 Jahre von 1990 bis etwa 2010 mit stärkster potentieller Ozonabnahme in den 90er Jahren beschränkt. Danach sollte nach Vulkaneruptionen wieder eine Ozonzunahme auftreten, und zwar nicht nur, weil der atmosphärische Chlorgehalt infolge von internationalen Vereinbarungen über die Reduktion des FCKW-Verbrauchs abnimmt, sondern insbesondere auch durch die Zunahme von Methan in der Atmosphäre, das reaktive Chlorsubstanzen (Cl und ClO) in stabiles HCl überführt.

3. Abschätzung der chemischen Ozonsenke

Vulkaneruptionen stören nicht nur das chemische Gleichgewicht der Atmosphäre, sondern haben auch Auswirkungen auf den atmosphärischen Strahlungshaushalt und die atmosphärische Dynamik. Die in der Einleitung zitierten Messungen konstatierten den summarischen Effekt des Mt. Pinatubo auf die Ozonabnahme. Es ist aber durchaus von Interesse,

den allein durch chemische Prozesse verursachten Ozonverlust abzuschätzen, auch wenn durch die starke Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionen eine enge Kopplung aller Aspekte vorhanden ist. Eine Möglichkeit, diese Abschätzung vorzunehmen, besteht darin, enge statistische Beziehungen zwischen dem Gesamtozongehalt und meteorologischen Parametern zu benutzen wie sie auch bei der Prognose des Gesamtozongehalts verwendet werden (z. B. *Spänkuch* und *Schulz* 1995). Das statistische Vorhersageverfahren besitzt im Mittel für einen Tageswert eine Genauigkeit von 10 bis 12 Dobsonseinheiten (DU)¹ entsprechend 3 bis 4%, verwendet allerdings als einen Prediktor den Gesamtozongehalt des Vortages. Ohne den Gesamtozongehalt als Prediktor und nur von Temperaturwerten in verschiedenen Höhen als Prediktoren ergibt eine sehr vorsichtige Abschätzung für Monatsmittelwerte eine Unsicherheit von maximal ± 4 DU.

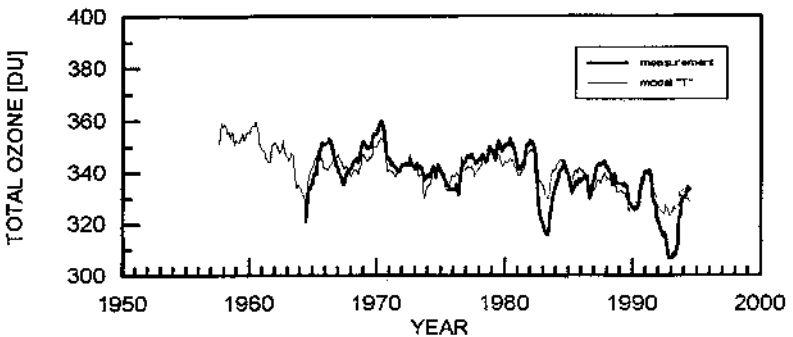
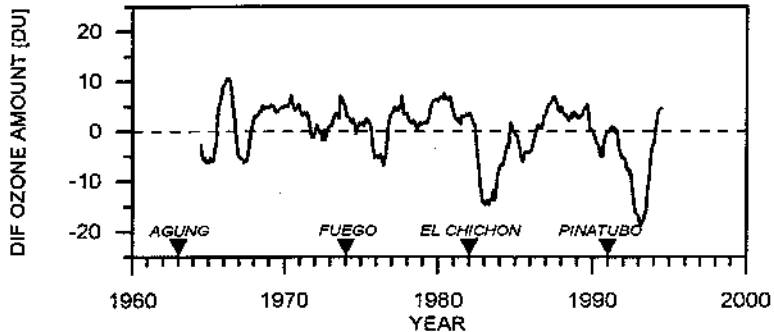


Abb. 1 vergleicht die langjährigen (seit 1964) sorgfältig evaluierten Messungen des Gesamtozongehalts von Potsdam (*Spänkuch* u. a. 1999) mit der statistischen Schätzung. Gezeichnet sind übergreifend geglättete Monatsmittelwerte zwecks Eliminierung des Jahresgangs. Die i. a. gute Übereinstimmung beider Kurven ermutigte zu einer Extrapolation der Schätzung bis 1958, die zumindest für Potsdam bereits seit dieser Zeit auf eine Ozonabnahme hindeutet. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß bis etwa Mitte der 70er Jahre (z. B. *Komhyr* u. a. 1971, *London*

¹ Eine Dobsonseinheit entspricht 2,1415 mg Ozon/cm² oder 2,6868 × 10¹⁶ Teilchen/cm². Unter Normalbedingungen ist 1 DU einer Ozonschichtdicke von 0,01 mm äquivalent.

und Kelly 1974) Diskussionen über eine Ozonzunahme einen breiten Raum einnahmen. Abb. 1 zeigt besonders große Differenzen mit weniger gemessenem als geschätztem Ozon nach 1982, dem Ausbruch des El Chichón in Mexiko, und nach 1992, dem Ausbruch des Mt. Pinatubo. Für diese Zeiten gibt aber auch die Schätzung einen Ozoneinbruch, der nach dem El Chichón-Ausbruch stärker ausgeprägt ist als nach der Mt. Pinatubo-Eruption, und besonders stark nach dem Ausbruch des Agung im März 1963. Die Differenz zwischen Schätzung und Messung zeigt Abb. 2,



in der auch die stärkeren Vulkaneruptionen dieser Zeit angegeben sind. Abb. 2 stützt zunächst die Aussagen von Tie und Brasseur (1995), daß chemisch bedingte Ozonabnahme nach Vulkanausbrüchen auf den Zeitraum nach etwa 1980 beschränkt sein sollte. Die starke Ozonabnahme nach dem Ausbruch des Agung, bei dem ebenfalls wie nach Mt. Pinatubo eine etwa 30 fache Erhöhung der stratosphärischen Partikelmasse festgestellt wurde, wird in dieser Größenordnung auch geschätzt und verweist damit auf überwiegend meteorologische Ursachen. Aus Abb. 2 ergibt sich für El Chichón ein Ozondefizit von -14 DU und für Mt. Pinatubo von -19 DU.

Wenn man annimmt, daß alle anderen Faktoren, die außer Vulkanausbrüchen Einfluß auf das atmosphärische Ozon haben, indirekt in den statistischen Beziehungen durch die verwendeten Prediktoren enthalten sind, ergibt sich als chemische Ozonsenke $3,8 \cdot 10^{17}$, gemittelt über mehrere Monate, Ozonmoleküle/cm² für El Chichón und $5,1 \cdot 10^{17}$ Ozonmoleküle/cm² für Mt. Pinatubo. Zu ähnlichen Werten kamen auch Wege und Claude (1997) unter Verwendung einer Einfachkorrelation zwischen Ge-

samt ozonegehalt und der Dicke der Schicht 300 bis 850 hPa für Hohenpeißenberg, die die troposphärische Mitteltemperatur repräsentiert. Ihre Schätzung lautet -10 DU für Frühjahr 1983 und -20 DU für Frühjahr 1992.

4. Diskussion

Wohl in keinen anderen natürlichen Kreislauf hat die Menschheit so gravierend eingegriffen wie in den atmosphärischen Ozonkreislauf.

Modellrechnungen des Ozonzyklus benötigen eine Vielzahl von Parametern, meteorologische, kinetische, luftchemische und mikrophysikalische, deren umfassende Verfügbarkeit nur schwer zu realisieren sein dürfte. Dem Monitoring des Endprodukts, dem Ozon, kommt daher eine entscheidende Rolle zu.

Die Ozonosphäre ist das Resultat eines hochempfindlichen Gleichgewichts ozonbildender und ozonzerstörender Prozesse, das durch natürliche (u. a. quasi-zweijährige Schwankung, Vulkan-, Sonneneruptionen) wie anthropogene Ursachen ständig angeregt wird. Eine unglückliche Kombination verschiedener Ursachen kann, wie insbesondere nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo geschehen, zu einem verstärkten Ozonabbau führen. Die Geschichte der Erforschung des atmosphärischen Ozons war nicht frei von Überraschungen, wobei die Entdeckung des arktischen Ozonlochs vielleicht die spektakulärste war. Auch zukünftig können derartige Überraschungen nicht ausgeschlossen werden.

5. Zusammenfassung

Nach einem kurzen Überblick über neue Erkenntnisse zur heterogenen Ozonchemie wird durch Vergleich von gemessenem Gesamt ozonegehalt über Potsdam mit statistischen Schätzungen auf der Basis linearer multipler Regressionen der Einfluß von Vulkaneruptionen auf die Ozonosphäre abgeschätzt. Nach El Chichón und Pinatubo wird ein Defizit an Gesamt ozone von 14 bzw. 19 Dobsonenheiten gefunden entsprechend einer chemischen Ozonsenke von $3,8 \times 10^{17}$ bzw. $5,1 \times 10^{17}$ Ozonmolekülen/cm².