

Abschlussbericht zum Verbundvorhaben**ROMIC**

Rolle der mittleren Atmosphäre bezogen auf das Klima

THREAT

Die Rolle von ozeanischen Halogen- und Schwefelverbindungen für die mittlere Atmosphäre im Klimawandel

(01.06.2013-31.05.2016)**Zuwendungsempfänger: GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel**

Förderkennzeichen: 01LG1217A, 01LG1217B

Verantwortlich für den Inhalt dieses Berichtes:

Dr. Birgit Quack, GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel

GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel

Düsternbrooker Weg 20

D-24105 Kiel

Tel: +431 6004206

Fax: +431 6004205

Email: bquack@geomar.de

ROMIC-THREAT: Die Rolle von ozeanischen Halogen- und Schwefelverbindungen für die mittlere Atmosphäre im Klimawandel

I. Kurzdarstellung

I.1. AUFGABENSTELLUNG

Aufgrund des Klimawandels und dem durch das Montreal Protokoll erfolgenden Rückgang anthropogenen Chlors in der Stratosphäre wird sich der Einfluss von marinen halogenierten, sehr kurzlebigen Substanzen (Very Short-Lived Substances, VSLS) aus dem Ozean auf die stratosphärische Ozonzerstörung verändern. Halogenierte VSLS spielen eine bedeutende Rolle beim heutigen Ozonabbau, insbesondere in Kombination mit erhöhten stratosphärischen Sulfat-Aerosolkonzentrationen. Wieviel des beobachteten stratosphärischen Halogen- und Schwefelaerosolgehaltes aus natürlichen Quellen und insbesondere aus ozeanischen Emissionen stammt, ist jedoch unklar. Auch der Einfluss auf die Struktur und die chemische Zusammensetzung der mittleren Atmosphäre in einem zukünftigen Klima ist ungeklärt. Die Hauptziele des Projektes waren I) die Rolle von natürlich emittierten kurzlebigen Halogen- und Schwefelverbindungen für die mittlere Atmosphäre in einem sich wandelnden Klima zu beurteilen, II) Emissionsmodule für marine Halogen- und Schwefelverbindungen zu entwickeln, die einfach an eine neue Generation von Klimachemiemodellen gekoppelt werden können und III) das Verständnis und die numerische Modellierung der physikalischen und chemischen Prozesse, die den Eintrag von kurzlebigen Halogen- und Schwefelverbindungen in die Stratosphäre bestimmen, zu verbessern. Es wurden beobachtete ozeanische Emissionen von halogenierten VSLS- und Schwefelverbindungen parametrisiert, um die globalen Emissionen im gegenwärtigen und zukünftigen Klima bewerten zu können. Das hochauflösende Lagrange-Transportmodell FLEXPART und das gekoppelte Chemie-Klimamodell EMAC wurden verwendet, um den Eintrag von Halogen- und Schwefelverbindungen in die mittlere Atmosphäre abzuschätzen und mögliche Rückkopplungsmechanismen zu analysieren.

I.2. VORAUSSETZUNGEN UNTER DENEN DAS VORHABEN DURCHGEFÜHRT WURDE

Das Projekt wurde initiiert, um die Bedeutung mariner Halogen- und Schwefelemissionen für den stratosphärischen Ozonhaushalt zu untersuchen. An diesem Projekt beteiligt waren international anerkannte Wissenschaftlerinnen mit Expertise im Bereich mariner Halogen- und Schwefelverbindungen in Atmosphäre und Ozean, sowie Experten der Modellierung des gekoppelten Ozean-Troposphäre-Stratosphären-Mesosphären-Systems. Globale Klimatologien der halogenierten Spurenstoffe waren zu Projektbeginn vorhanden, so dass für diese Verbindungsgruppe Zukunftsszenarien in der Projektlaufzeit berechnet und publiziert werden konnten. Für einige Schwefelverbindungen existierten zu Projektbeginn keine globalen Datensätze gewonnen aus Beobachtungsdaten oder Modellierung. So wurden Modelle zur Schwefelchemie im Ozean und in der Atmosphäre entwickelt und weiterentwickelt. Während zu Projektbeginn ozeanische VSLS und Schwefel in manchen globalen Klimachemiemodellen bereits integriert waren, gab es noch keine interaktive Einbindung der VSLS und Schwefelemissionen in die Modelle, womit eine realistische Projektion der zukünftigen Entwicklung nicht möglich war. Der Großteil der THREAT Arbeiten wurde am GEOMAR in Kiel durchgeführt, darunter die hochauflösende Lagrange-Transportmodellierung der ozeanischen Spurengase, die Entwicklung globaler ozeanischer Emissionsmodule, die Zukunftsprojektionen der ozeanischen Emissionen, sowie die Einschätzung möglicher Klimarückkopplungen. Die Arbeit am KIT umfasste die interaktive Berechnung der Halogen- und Schwefelemissionen und die chemische Klimamodellierung von halogenierten VSLS und Schwefel, um ihre kombinierte Rolle auf die mittlere Atmosphäre in einem sich verändernden Klima zu beurteilen.

I.3. PLANUNG UND ABLAUF DES VORHABENS

Das Projekt wurde in drei Arbeitspaketen durchgeführt. Im ersten Arbeitspaket wurde die Bedeutung vergangener und zukünftiger atmosphärischer Transportzeitskalen für die stratosphärischen Halogen- und Schwefelbudgets mit einem Lagrangeschen Ansatz (Dispersionsmodell FLEXPART) unter Verwendung der ERA-Interim Reanalysedaten untersucht (Wærsted, 2015). Weiterhin wurde der Eintrag ozeanischer Halogen- und Schwefelemissionen in die Stratosphäre und ihr Einfluss auf Ozon quantifiziert (Tegtmeier et al., 2015). Im zweiten Arbeitspaket wurden die Faktoren untersucht, welche die ozeanischen Emissionen von VSLS und Schwefel in die Atmosphäre steuern. Im Chemieklimamodell EMAC wurde ein Modul zur interaktiven Simulation der Emissionen implementiert (Lennartz et al., 2015). Mit Hilfe des Modules erfolgte eine Untersuchung der zukünftigen Änderungen der VSLS- und Schwefelemissionen und wurde mit Emissionen verglichen, die basierend auf Eingabeparametern aus IPCC-CMIP5-Zukunftsszenarien offline berechnet wurden (Ziska et al., 2016). Projektionen des zukünftigen stratosphärischen Halogen- und Schwefelgehaltes und dessen Auswirkungen auf Ozon wurden mit Hilfe von Zukunftssimulationen bestimmt. Im dritten Arbeitspaket wurden die Folgen des veränderten Spurengas- und Aerosolbudgets auf Strahlung und Chemie in der mittleren Atmosphäre (MA) untersucht. Mögliche Rückkopplungen von Veränderungen der mittleren Atmosphäre (z.B. Oberflächen-UV-Strahlung) auf die ozeanischen VSLS- und Schwefelemissionen wurden diskutiert.

I.4. WISSENSCHAFTLICHER STAND AN DEN ANGEKNÜPFT WURDE

Die Auswirkungen des Klimawandels auf die stratosphärische Chemie und Zusammensetzung durch den Einfluss von ozeanischen Halogen- und Schwefelverbindungen sind bisher nicht gut verstanden.

Es ist bekannt, dass natürlich emittierte Halogen- und Schwefelverbindungen eine wichtige Rolle für die Zusammensetzung, die Chemie und die Strahlungsbilanz der mittleren Atmosphäre spielen. Der Gesamteinfluss der ozeanischen Halogen- und Schwefelverbindungen auf mittlere atmosphärische Prozesse und seine zukünftigen Entwicklung sind jedoch noch nicht verstanden. Die sehr kurzlebigen (atmosphärische Lebensdauer unter 0,5 Jahre) brom- und schwefelhaltigen Verbindungen aus dem Ozean, die in der Stratosphäre durch ihre Auswirkungen auf die Ozonchemie verbunden sind, tragen wesentlich zum stratosphärischen Ozonabbau bei. Chemische Transportmodellstudien reproduzieren den erhöhten Ozonverlust in der nördlichen Hemisphäre nur unter Berücksichtigung von zusätzlichem Brom aus ozeanischen VSLS und erhöhtem stratosphärischen Aerosol, was lokal zu mehr als 20% (10-40%) des Ozonverlustes beitragen kann. Dabei ist unklar woher, wo und in welchen Mengen die ozeanischen VSLS in die Stratosphäre gelangen. Die ozeanischen VSLS-Flüsse können sehr starke lokale Variationen zeigen, die eine Quantifizierung ihres Beitrags zum stratosphärischen Budget komplizieren. Unklar ist ebenso, ob der seit 2000 zunehmende stratosphärische Aerosolgehalt aus erhöhten anthropogenen oder aus natürlichen Quellen, wie ozeanischem Dimethylsulfid (DMS) oder atmosphärischem Karbonsulfid (COS) oder kleineren tropischen Vulkanausbrüchen stammt.

Ein großer Teil der Unsicherheit des Einflusses ozeanischer VSLS auf Ozon entsteht durch die unzureichend charakterisierten Oberflächenemissionen, den Transport dieser Verbindungen von der Oberfläche zur mittleren Atmosphäre, ihren atmosphärischen Lebenszeiten und ihrem Eintrag in die Stratosphäre. Darüber hinaus wird der Klimawandel die Bedeutung von natürlichen VSLS für die mittlere Atmosphäre verändern, wobei Chemieklimamodell-Simulationen der Zukunft bisher keine möglichen Veränderungen in den Oberflächenemissionen der VSLS berücksichtigen.

I.5. ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN (NATIONALE UND INTERNATIONALE EINBINDUNG)

Die Berufung der Projektinitiatorin Frau Dr. Krüger an die Universität Oslo führte zu einer intensiven Zusammenarbeit mit einem norwegischen Masterstudenten, Eivind Wærsted, der von Frau Krüger betreut wurde. Im Laufe des Projektes wurde die Zusammenarbeit mit der Klima-Chemiemodelliergruppe des MPI für Chemie in Mainz initiiert (Dr. Christoph Brühl und Dr. Andrea Pozzer) und für das Projekt ROMIC genutzt. Eine Zusammenarbeit erfolgte auch mit Ryan Hossaini (Universität Leeds), der Transportmodellierungen mit den berechneten Ozeanemissionen durchführte (Hossaini et al., 2013, 2016), sowie mit dem Max-Planck-Institut für Meteorologie in Hamburg (Dr. Irene Stemmler). THREAT profitierte von und beeinflusste laufende Aktivitäten anderer Projekte, wie z.B. die DFG-Forschungseinheit SHARP (Stratosphärenveränderung und ihre Rolle für die Klimavorhersage) und das deutsche Earth System Chemistry Integrated Modelling (ESCiMo) Konsortium. Weiterhin bestand reger wissenschaftlicher Austausch zwischen THREAT und der IGAC/SPARC Klimachemiemodelle Initiative (CCMI) sowie der SPARC Initiative zu Stratosphärischem Schwefel und seiner Rolle im Klima (SSiRC).

II. EINGEHENDE DARSTELLUNG

1. VERWENDUNG DER ZUWENDUNG UND DAS ERZIELTE ERGEBNIS

THREAT Ergebnisse zeigen, dass halogenierte VSLS eine wichtige Rolle für die Entwicklung der Ozonschicht in diesem Jahrhundert spielen. Zum einen werden die ozeanischen VSLS Emissionen im Laufe dieses Jahrhunderts, verursacht durch ansteigende Oberflächen-Temperaturen und –Winde, unter der Annahme konstanter Konzentrationen im Ozeanwasser und der Atmosphäre, zunehmen (Ziska et al., 2016). Die Studie offenbart auch, dass zukünftige Modellarbeiten zwingend notwendig sind, um klimabedingte Änderungen von ozeanischer VSLS Produktion zu verstehen. Zum zweiten zeigen THREAT Modellsimulation, dass der Transport von VSLS vom Erdboden in die Stratosphäre zunehmen wird (Tegtmeier et al., 2015; Falk et al., in Vorbereitung). Die genaue zeitliche und räumliche Aufschlüsselung des Eintrages der VSLS in die Stratosphäre identifiziert drei Regionen – Zentralamerika, Asiatische Monsunregion und tropischer Westpazifik – als Gebiete mit einem maximalen Eintrag (Tegtmeier et al., in Vorbereitung). In diesen Gebieten, sowie allgemein in den Tropen wird die hochreichende Konvektion zu einem vermehrten VSLS Eintrag in die Stratosphäre führen. Allerdings wird die Bedeutung des zukünftig ansteigenden stratosphärischen Broms aus VSLS durch den zeitgleichen Rückgang des Chlors aus anthropogenen Quellen gemindert. Insgesamt zeigen THREAT Arbeiten, dass der Einfluss von ansteigenden Emissionen und Transport dem chemischen Effekt überwiegt und zu einem leichten Anwachsen der Auswirkungen von VSLS auf Ozon führen wird (Tegtmeier et al., 2015). Fortführende Arbeiten sollten außerdem die zukünftigen Änderungen der stratosphärischen Zirkulation berücksichtigen.

THREAT Arbeiten zum stratosphärischen Schwefelgehalt zeigen, dass es noch wesentliche Unsicherheiten bezüglich der wichtigsten Schwefelquelle – COS – gibt. Es konnte gezeigt werden, dass der Ozean zwar die dominante Quelle für atmosphärisches COS ist, die Emissionen aber nicht groß genug sind, um das Budget zu schließen (Lennartz et al., 2016). Besonders in den Tropen, wo die fehlende Quelle von atmosphärischem COS vermutet wird, deuten weder Messungen noch Modellsimulationen auf deutlich erhöhte Emissionen hin. Das ungeschlossene Budget stellt für Modellsimulationen mit interaktiver Emissionsberechnung ein Problem dar, da die simulierten atmosphärischen Konzentrationen kein Gleichgewicht erreichen. Die Studie von Lennartz et al. (2016) trägt aber dazu bei, die fehlende Quelle von atmosphärischem COS in Zukunft besser charakterisieren zu können, um zukünftig interaktive Emissionsberechnungen wie in Lennartz et al. (2015) beschrieben, anwenden zu können.

Der Einfluss der zukünftigen Emissionsänderungen bromierter VSLS aus dem Ozean wurde mit dem Klimachemiemodell EMAC simuliert. Die Auswirkungen der bromierten VSLS auf das stratosphärische Ozon sind insbesondere im Tropopausenbereich am größten (Falk et al., in Vorbereitung). Die prognostizierte Zunahme des Transports der VSLS in die mittlere Atmosphäre, sowie die daraus resultierenden Änderungen des stratosphärischen Ozons, zeigen, dass marine VSLS weiterhin eine wichtige Rolle für die Entwicklung der Ozonschicht spielen.

Arbeitspaket 1 (WP 1): Transportzeitskalen und Eintrag ozeanischer Halogen- und Schwefelemissionen in die Mittlere Atmosphäre

Ziel des WP 1 war es, die Bedeutung des Eintrages ozeanischer Halogen- und Schwefelemissionen in die Mittlere Atmosphäre für Vergangenheit und Gegenwart zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden langjährige Lagrangesche Transportrechnungen durchgeführt und die Transportzeitskalen, sowie der Eintrag der ozeanischen Gase in die mittlere Atmosphäre quantifiziert. Die Rechnungen ergeben die detaillierte räumliche und zeitliche Entwicklung des Beitrages ozeanischer, halogenierter und schwefelhaltiger Spurengase zum stratosphärischen Halogen- und Schwefelgehalt. Zusätzlich haben wir einen alternativen Ansatz entwickelt, um den Beitrag der ozeanischen halogenierten Emissionen zur Ozonzerstörung aus den Ozonzerstörungspotential (Ozone Depletion Potential, ODP) – gewichteten Emissionen zu gewinnen. Basierend auf diesem neuartigen Ansatz ist es möglich den vergangenen, gegenwärtigen, und zukünftigen Einfluss der kurzlebigen ozeanischen Spurengase auf stratosphärisches Ozon im Vergleich zu den langlebigen anthropogenen Spurengasen abzuschätzen.

Ziel des Arbeitspaketes 1.1 war die Berechnung der vergangenen und gegenwärtigen Transportzeitskalen vom Ozean bis in Mittlere Atmosphäre und deren Bedeutung für kurzlebige Halogen- und Schwefelverbindungen. Die Transportzeitskalen von der atmosphärischen Grenzschicht bis zur Stratosphäre wurden mit dem FLEXPART Modell, angetrieben von meteorologischen Eingabedaten der ERA-Interim Reanalyse, für den Zeitraum von 2002-2013 mit einem Fokus auf die Tropen, simuliert. Die Arbeit zeigt, wie sich die Transportzeitskalen saisonal als auch von Jahr zu Jahr aufgrund von Konvektion und El Niño Southern Oscillation (ENSO) in den Tropen ändern.

Ziel des Arbeitspaketes 1.2 war die Berechnung des vergangen und gegenwärtigen Eintrages ozeanischer Halogen- und Schwefelemissionen in die Mittlere Atmosphäre. Dazu wurden langjährige Transportrechnungen (1979-2013) mit dem Lagrangeschen Transportmodell FLEXPART durchgeführt. FLEXPART Rechnungen wurden durch den ECMWF Reanalyse Datensatz ERA-Interim (Dee et al., 2011) angetrieben und benutzt die VSLS Klimatologien von Ziska et al., (2013) als Eingabedaten. Die Rechnungen erlauben eine genaue zeitliche und räumliche Aufschlüsselung des Eintrages der kurzlebigen Halogenverbindungen in die Stratosphäre. Drei Regionen – Zentralamerika, Asiatische Monsunregion und tropischer Westpazifik – wurden als Gebiete mit einem maximalen Eintrag von CHBr_3 in die Stratosphäre identifiziert. Die jeweilige Bedeutung von regionalen Quellen und Transportzeitskalen für den Eintrag wurde entschlüsselt. So ist z.B. für Zentralamerika das Zusammentreffen von Quellen an den Atlantikküsten des Kontinentes und kurzen, atmosphärischen Transportzeitskalen auf der Westseite des Kontinents verantwortlich für das regionale Maximum (siehe Abb. 1).

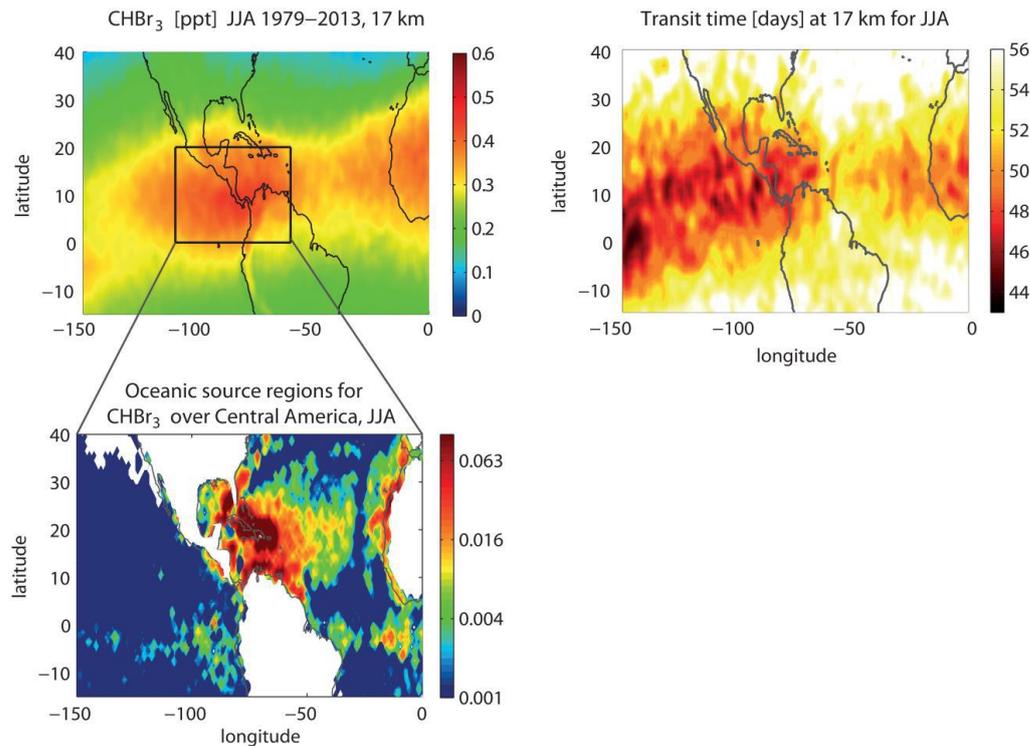


Abbildung 1: Mit FLEXPART berechnete Bromoform (CHBr_3) Konzentration in 17 km Höhe für den Nordhemisphären-Sommer (oben links) und Transportzeitskalen vom Ozean bis in 17 km (oben rechts) sind dargestellt. Die ozeanische Quellen von CHBr_3 über Zentralamerika (schwarzes Kästchen oben links) werden als Prozent in $1^\circ \times 1^\circ$ Gitterzellen unten links angegeben (Tegtmeier et al., in Vorbereitung).

Ebenso gibt es ein zeitliches Zusammenfallen von starken Emissionen im Nordhemisphären (NH)-Frühling, sowie von effektivem Transport in den darauf folgenden Monaten welches den regionalen Jahresgang von CHBr_3 mit einem maximalen Eintrag in die Stratosphäre im NH-Sommer erklärt. Im Westpazifik sind vorrangig die stark ausgeprägten konvektiven Prozesse für das regionale CHBr_3 Maximum in der tropischen Tropopause verantwortlich, während in der indischen Monsunregion sehr hohe Emissionen aus dem Ozean zu einem regionalen Maximum führen. Die FLEXPART Simulationen wurden ausführlich mit Flugzeugmessungen von Halogenverbindungen validiert und ergeben im tropischen Mittel 20°N - 20°S (30°N - 30°S) ein Mischungsverhältnis von 5.5 ppt (4.7 ppt) an der oberen Grenze der Tropopause in 17 km Höhe. Für den gesamten Zeitraum ergibt sich für CHBr_3 auf 17 km Höhe im tropischen Mittel kein langfristiger Trend. Dies resultiert aus entgegengesetzten Trends in den verschiedenen Regionen (siehe Abb. 2). Während im Westpazifik und in der Region des Asiatischen Monsuns die CHBr_3 Konzentrationen auf 17 km langfristig um 2.5% und 4.7% pro Dekade ansteigen, sinken die Konzentrationen über Zentralamerika um 1.8% pro Dekade. Eine Publikation zur Veröffentlichung dieser Ergebnisse ist momentan in Vorbereitung.

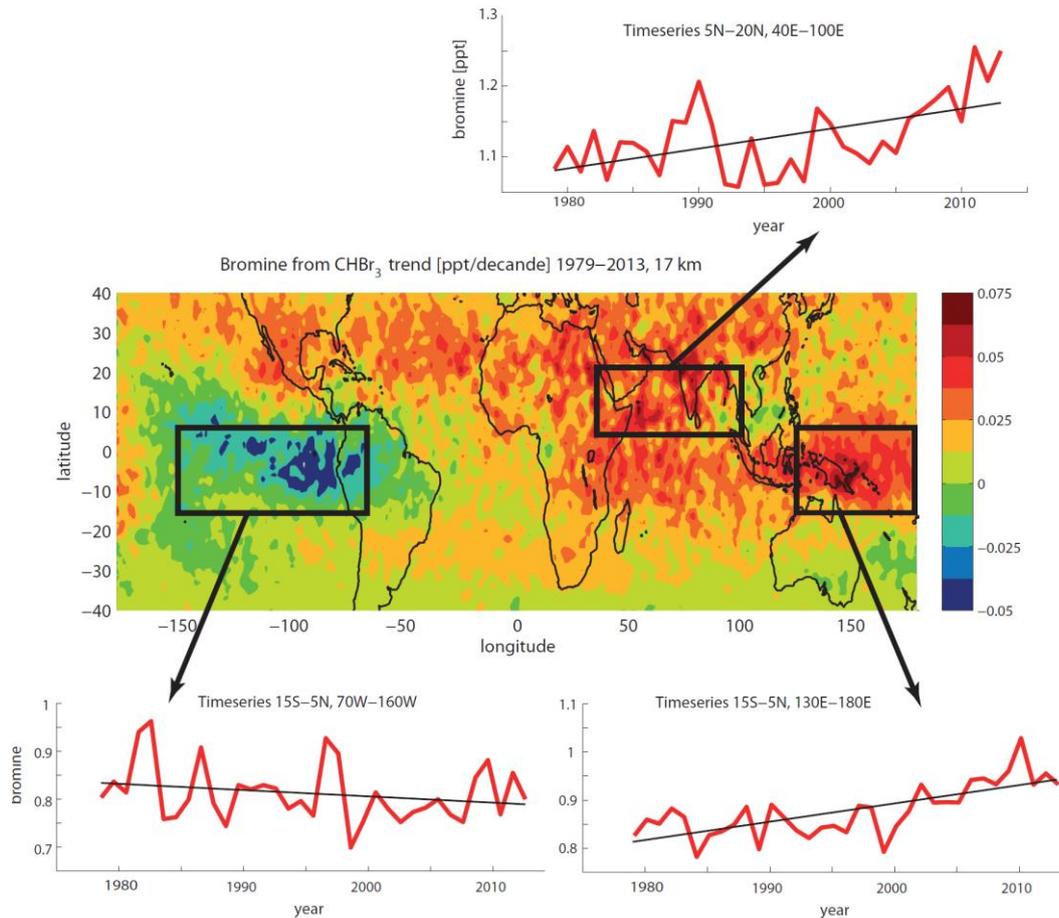


Abbildung 2: Trend des Bromeintrages in die Stratosphäre in Form von CHBr_3 über den Zeitraum 1979-2013 ist im mittlere panel für jeden Gitterpunkt gegeben. Die Zeitreihen (rot) mit dem linearen Trend (schwarz) sind für drei ausgewählte Regionen (schwarze Vierecke) dargestellt.

Des Weiteren wurde der Transport der sehr kurzlebigen Schwefelverbindung DMS vom Ozean in die Troposphäre mit dem Lagrangeschen Model FLEXPART berechnet (Marandino et al., 2013). Die Studie zeigt erstmalig, dass in Regionen intensiver hochreichender Konvektion, wie dem tropischen West Pazifik der direkte Eintrag von DMS in die Stratosphäre möglich ist. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die hohen DMS Flüsse vom Ozean in die Grenzschicht für das stratosphärische Schwefelbudget von Bedeutung sein könnten. Das Vorkommen von DMS im Bereich der tropischen Tropopause, vorhergesagt durch die Modellsimulationen im Rahmen von ROMIC THREAT, wurde durch internationale Flugzeugkampagnen im Jahr 2014 bestätigt (Elliot Atlas, persönliche Kommunikation).

Ein neuartiger Ansatz wurde entwickelt, um das Ozonzerstörungspotential (ODP) von Bromoform (CHBr_3) für längere Zeiträume bestimmen zu können. Basierend auf dem ODP von CHBr_3 , gewonnen aus Lagrangeschen Trajektorienrechnungen (Pisso et al., 2010) für die Jahre 2000 – 2006, wurde ein ODP Proxy basierend auf aufwärts gerichtetem Massenfluss der ERA-Interim Daten entwickelt. Mit Hilfe dieses Proxys wurde das CHBr_3 Ozonzerstörungspotentials für den Zeitraum 1980 bis 2013 berechnet (Tegtmeier et al., 2015). Die Studie zeigt, dass Änderungen der hochreichenden, tropischen Konvektion im Zeitraum 1980-2006 zu einer leichten Abnahme des Transportes von kurzlebigen Halogenverbindungen in die Stratosphäre geführt haben (-0.34%/Jahr). In den Jahren 2006 – 2013 gab es hingegen einen starken Anstieg im CHBr_3 Ozonzerstörungspotential, verursacht durch einen verstärkten Transport. Die Kenntnis über das regionale Ozonzerstörungspotential von CHBr_3 wurde genutzt, um die ozeanischen CHBr_3 Emissionen zu gewichten. Karten der ODP-gewichteten

Emissionen geben an, wo und wann CHBr_3 emittiert wird, das sich später an der stratosphärischen Ozonzerstörung beteiligt. Der Vergleich der ODP-gewichteten Emissionen von kurz- und langlebigen halogenierten Gasen bietet ein neues Konzept, um den Einfluss mariner Halogenemissionen auf stratosphärisches Ozon abzuschätzen. So sind die CHBr_3 Emissionen im Jahr 2005 halb so wichtig wie die noch vorhandenen Emissionen von CFC-12 (Tegtmeier et al., 2015 und Abbildung 3). Lange Zeitreihen, von 1980 bis 2010 zeigen keinen Trend der ODP-gewichteter CHBr_3 Emissionen passend zu den Ergebnissen der detaillierten Lagrangeschen Transportrechnung.

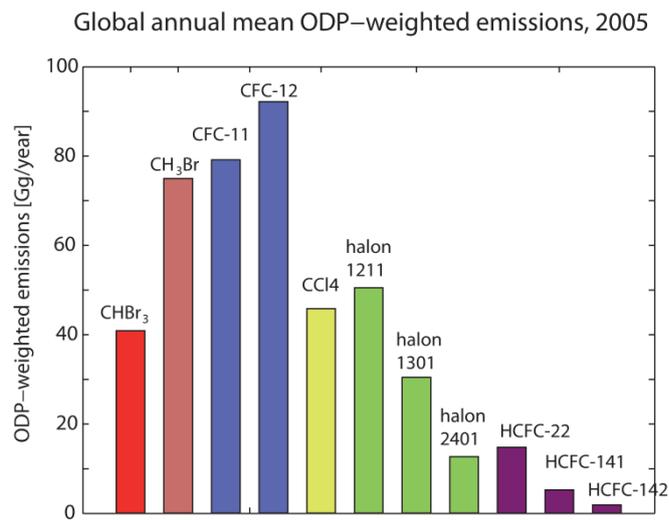


Abbildung 3: Ein Vergleich der globalen, jährlichen ODP-gewichteten Emissionen von CHBr_3 und anderen langlebigen Halogenverbindungen für 2005 (Tegtmeier et al., 2015).

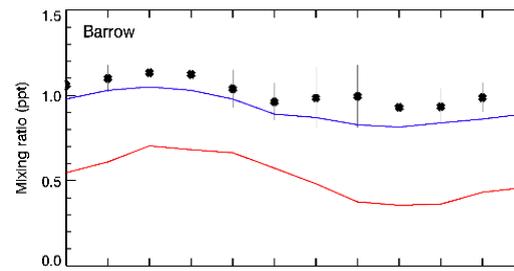
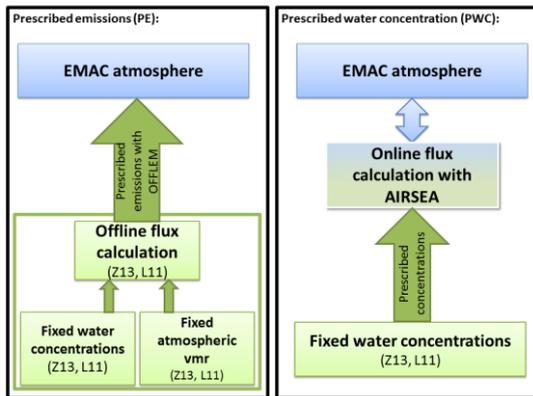
Arbeitspaket 2 (WP2): Einfluss von ozeanischen Halogen- und Schwefelverbindungen auf die MA in einem zukünftigen Klima

Ziel des WP2 war die Untersuchung von Faktoren, die die ozeanischen Emissionen verschiedener halogen- und schwefelhaltiger VSLS in die Atmosphäre steuern. Für das Klimachemiemodell EMAC sollte ein Modul entwickelt und getestet werden, mit dem ozeanische Emissionen aus Seewasserkonzentrationen mit einer rückkoppelnden Atmosphäre berechnet werden können. Zukünftige Änderungen der VSLS- und Schwefel-Emissionen sollten mit Eingabeparametern aus IPCC-CMIP5-Zukunftsszenarien simuliert werden.

Im Arbeitspaket 2.1 sollten wichtige marine Emissionen, wie die der halogenierten Verbindungen Bromoform (CHBr_3), Dibromethan (CH_2Br_2) und Methyljodid (CH_3I) und der schwefelhaltigen Verbindungen Dimethylsulfid (DMS), Carbonylsulfid (COS), Karbondisulfid (CS_2) bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde ein Modul zur interaktiven Berechnung der ozeanischen Emissionen von halogenierten und schwefelhaltigen Verbindungen im Chemie-Klimamodell EMAC in Zusammenarbeit zwischen KIT und GEOMAR entwickelt. Dieses Modul basiert auf dem allgemeinen Modul zur Berechnung des Gasaustauschs zwischen Ozean und Atmosphäre (AIRSEA, Pozzer et al., 2006), den vorgegebenen ozeanischen Konzentrationen der halogenierten Verbindungen CHBr_3 , CH_2Br_2 und CH_3I (Ziska et al., 2013) sowie der Schwefelverbindung DMS (Lana et al., 2011), unter Berücksichtigung verschiedener Parametrisierungen zum Gasaustausch (Lennartz et al 2015).

Für die Schwefelverbindungen waren neben der monatlichen Konzentrationsklimatologie für DMS keine weiteren, auf ausreichend Daten basierenden Klimatologien vorhanden. Besonders für die Verbindung COS bestand große Unsicherheit in der Abschätzung mariner Emissionen, da eine fehlende Quelle im ozeanischen Budget momentan im tropischen Ozean vermutet wird (Berry et al., 2013; Kuai et al., 2015; Glatthor et al., 2015). Es gab zu Beginn des Projektes nur sehr wenige explizite Beobachtungsdaten von COS-Konzentrationen und Emissionen im tropischen Ozean (Mihalopoulos et al., 1992; Kettle et al., 2001). Für die Schwefelverbindung CS_2 sind bisher hauptsächlich Beobachtungen dreier Atlantischer Transekte (Xu et al., 2001; Kettle et al., 2001) sowie zweier Seereisen in den Pazifischen und Atlantischen Ozean (Xie et al., 1998) bekannt. Aufgrund dieser Voraussetzungen wurden im Rahmen von ROMIC Feldbeobachtungen auf See, Emissionsabschätzungen und Modellierung mariner Schwefelemissionen durchgeführt.

Die konzeptionellen Unterschiede zwischen einer interaktiven Berechnung der Emissionen mittels des beschriebenen Moduls und einer statischen Berechnung der Emissionen, wie bisher üblich, wurden verglichen (Abb. 4a) (Lennartz et al., 2015). Dazu wurden Modellsimulationen des Zeitraums 1990-2013 mit Messungen von Zeitserienstationen und Flugzeugkampagnen verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere Gase, die nahe des Lösungsgleichgewichts im Oberflächenwasser konzentriert sind, durch die interaktive Berechnungsmethode mittels des beschriebenen Moduls zu atmosphärischen Konzentrationen führen, die besser mit Beobachtungen übereinstimmen, z.B. CH_2Br_2 (Abb. 4b). Für DMS, für das allgemein als Vereinfachung eine atmosphärische Konzentration von 0 ppt für globale Emissionsberechnungen angenommen wird, konnte gezeigt werden, dass die Berücksichtigung tatsächlicher Konzentrationen in der atmosphärischen Grenzschicht global zu niedrigeren Emissionen führt.



mit und ohne Berechnung des interaktiven Moduls

Abbildung 4: Links: Berechnungen der ozeanischen Emissionen mit der statischen Methode (prescribed emissions) und der interaktiven Methode (prescribed water concentrations). Rechts: Beispiel für den Vergleich der Modellsimulationen mit und ohne Berechnung der Emissionen mittels des interaktiven Moduls mit Beobachtungsdaten (schwarze Punkte, vertikale Linien zeigen die Standardabweichung der Messungen an) (Lennartz et al 2015).

Um die Emissionen weiterer Schwefelverbindungen (COS , CS_2) mit der oben beschriebenen Berechnungsmethode zu modellieren, wurden ozeanische Oberflächenkonzentrationen bereitgestellt. Diese wurden durch die Verbesserung eines bestehenden Boxmodells für COS (von Hobe, 2003) sowie das erstmalige Anwenden eines angepassten Boxmodells für CS_2 berechnet. Das bisherige Boxmodell für COS wurde nur im Atlantik getestet (Uher and Andreae, 1997; Kettle et al., 2001; von Hobe, 2003), und wurde nun erstmals mit Daten aus dem indischen und dem pazifischen Ozean erweitert und validiert. Dazu wurde ein Messsystem entwickelt, um COS im Oberflächenwasser in einer hohen räumlichen Auflösung zu messen, das erfolgreich während der Seereisen OASIS (SO235, indischer Ozean) und ASTRA-OMZ (SO243, Westpazifik) eingesetzt wurde. Das Boxmodell wurde besonders hinsichtlich der Berechnung der photochemischen Produktion verbessert und konnte die beobachteten Konzentrationen gut reproduzieren (Abb. 5). Als Schlüsselfaktoren für die Produktion bzw. den Abbau von COS im Oberflächenwasser konnten UV-Strahlung, chromophorische gelöste organische Substanz (CDOM) und Temperatur festgestellt werden.

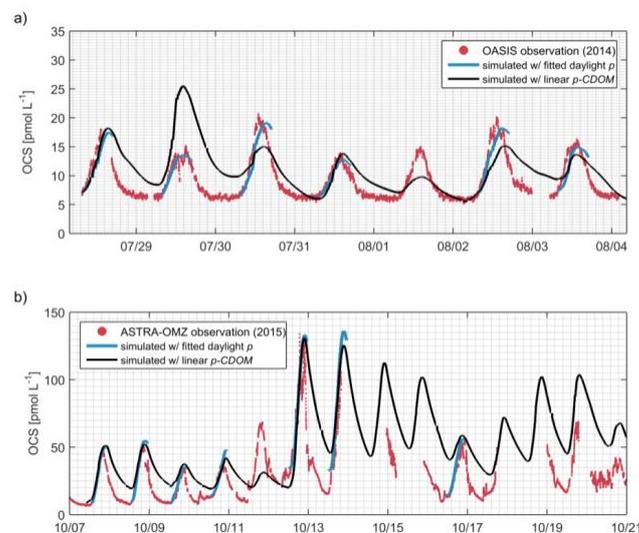


Abbildung 5: Gemessene COS Konzentrationen (rot) während der Seereisen in den indischen Ozean (a) und den Westpazifik (b), optimierte Parameter zur Photoproduktion (blau) sowie Simulation der Konzentrationen im gesamten Fahrtverlauf (schwarz) (Lennartz et al., 2016).

Für CS_2 wurde eine Messmethode mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie entwickelt, die auf der Fahrt ASTRA-OMZ (SO243, Westpazifik) erfolgreich angewendet wurde. Durch eine Zusammenarbeit mit Wissenschaftlern des Institut de Ciències del Mar, Barcelona, die COS und CS_2 auf einer Fahrt im Atlantik gemessen haben, stehen nun für Daten aus dem Atlantik und Pazifik (CS_2) sowie zusätzlich dem indischen Ozean (COS) zur Verfügung. Mit Hilfe des Boxmodells wurden COS Konzentrationen und Emissionen mit Hilfe von Satellitendaten (Aqua MODIS, NASA) und meteorologischen Reanalysedaten (ERA-Interim, Dee et al., 2011) global simuliert (Abb. 6) (Lennartz et al., 2016). Eine erste Abschätzung mariner Emissionen von CS_2 erfolgte analog, ist allerdings mit einer höheren Unsicherheit behaftet, da insgesamt sehr wenige Beobachtungen zum Vergleich zur Verfügung stehen.

Mit Hilfe dieser Emissionsabschätzungen konnte die Fragestellung des aktuell diskutierten atmosphärischen COS Budgets über die fehlende Quelle im tropischen Ozean adressiert werden. Während atmosphärische Modellinversionen (Berry et al., 2013; Kuai et al., 2015) eine zusätzliche Quelle für atmosphärisches COS im tropischen Ozean vermuten, konnten durch unsere Messungen gezeigt werden, dass es sehr unwahrscheinlich ist, dass direkte ozeanische Emissionen von COS dafür verantwortlich sind (Lennartz et al., 2016)

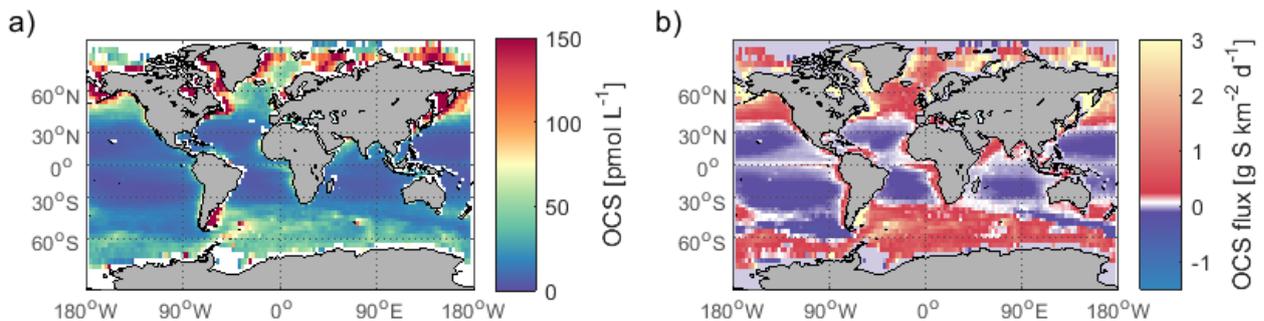


Abbildung 6: Globales Boxmodell zur Modellierung ozeanischer Oberflächenkonzentrationen von Karbonsulfid (COS, links), sowie daraus errechneter Emissionen in die Atmosphäre (rechts) (Lennartz et al., 2016).

Ziel des Arbeitspaketes 2.2 waren Simulationen mit dem Chemie-Klimamodell EMAC (Joeckel et al., 2006), um den Eintrag von Schwefelverbindungen und kurzlebigen Bromsubstanzen in die Stratosphäre und deren Auswirkungen auf die Chemie der mittleren Atmosphäre zu untersuchen. Neben den im Projektantrag geplanten jeweils 20-jährigen Zukunftssimulationen, entsprechend Bedingungen für das Ende des 21. Jahrhunderts, wurden eine Reihe zusätzlicher, im ursprünglichen Projektantrag noch nicht vorgesehener vorbereitender EMAC Simulationen durchgeführt. Darüber hinaus wurden in diesem Projekt auch bestehende EMAC Simulationen analysiert, die im Rahmen des Earth System Chemistry Integrated Modelling (ESCiMo) Konsortiums (Jöckel et al., 2016) erstellt wurden.

Tabelle 1: Überblick über die Rahmen von ROMIC-THREAT am KIT durchgeführten EMAC Simulationen.

Experiment	Dauer	Model	Beschreibung
Present day halocarbon and DMS emissions	1990 – 2013, plus 9 weitere Sensitivitätsexperimente über kürzeren Zeitraum (für Details siehe Lennartz et al., 2015)	EMAC, vereinfachte Chemie, keine Aerosole	Verifizierung der Emissionen von CHBr_3 , CH_2Br_2 , CH_3I und DMS; veröffentlicht von Lennartz et al., 2015
Present day COS emissions	2002 – 2012, 3 Sensitivitätsexperimente mit unterschiedlichen vorgegebenen COS Emissionen (für Details siehe Glatthor et al., 2015)	EMAC, vereinfachte Chemie, keine Aerosole; COS-Emissionen und COS-Chemie neu implementiert	Test von COS Emissionen und COS-Chemie; veröffentlicht von Glatthor et al. 2015
Long-term halocarbon emissions	1979 – 2100, plus zusätzliche Sensitivitätsrechnung mit meteorologischen Daten aus ERA-Interim für 1979-2013	EMAC, vereinfachte Chemie, keine Aerosole	Untersuchung der langfristigen Änderungen der ozeanischen Emissionen von Bromverbindungen, aufbauend auf Lennartz et al., 2015
„RT1a“, 2100 sulphur + VLS	2075 – 2100	EMAC, volle Chemie, mit interaktiven Aerosolen	Interaktive Berechnung der Emission von bromierten VLS sowie DMS, vorgeschriebene COS-emissionen nach Kettle et al.
„RT1b“, 2100 sulphur, no VLS	2075 – 2100	EMAC, volle Chemie, mit interaktiven Aerosolen	Wie 1a, allerdings keine bromierten VLS

Aufgrund der erheblichen Komplexität der Simulationen mit voller Chemie und interaktiv berechneten Aerosolen (Simulationen RT1a und RT1b) stellen diese Simulationen den Schwerpunkt der Modellarbeiten des Projektes ROMIC-THREAT dar. In RT1a sind bromierte VLS berücksichtigt, während es im Referenzlauf RT1b keine VLS Emissionen gibt. Diese Simulationen zeigen also unmittelbar den Einfluss bromierter kurzlebiger Quellgase aus dem Ozean am Ende des 21. Jahrhunderts. Beide Simulationen beinhalten interaktiv berechnete ozeanische Emissionen von DMS, sowie vorgeschriebene Emissionen von COS sowohl aus ozeanischen, als auch terrestrischen und anthropogenen Quellen nach Kettle et al. (2002).

Es wurde im Verlauf des Projektes realisiert, dass Implementierung im Modell, Test und Charakterisierung der ozeanischen Emissionen von bromierten VLS, DMS und COS zunächst in Simulationen für die Jetztzeit in direktem Vergleich mit Messungen getestet werden sollte, bevor aufwändige Zukunftssimulationen durchgeführt werden können. Es wurden daher eine Reihe zusätzlicher, ursprünglich nicht geplanter EMAC Simulationen durchgeführt, zum einen mit interaktiv berechneten ozeanischen Emissionen von bromierten VLS und DMS (Lennartz et al., 2015), zum anderen mit verschiedenen angenommenen Flüssen von COS, die mit Satellitenmessungen verglichen wurden (Glatthor et al., 2015). Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde auch eine Reihe von zusätzlichen, zum Teil kürzeren, Sensitivitätsuntersuchungen durchgeführt – siehe Tabelle 1.

Für alle Simulationen mit interaktiver Berechnung chemischer Reaktionen wurde das

Das Datenvolumen der fertigen CCM-Simulationen beträgt 54 TB, wobei der zeitliche Aufwand der reinen Rechenzeit fünf Monate auf einem Großrechner mit 256 Prozessorkernen betrug. Die Daten wurden dem Verbundpartner zur Verfügung gestellt und stehen auch allen anderen Interessenten innerhalb von ROMIC und darüber hinaus zur Verfügung.

Zurzeit befindet sich eine Veröffentlichung, welche den Einfluss von VSLS auf Ozon zum Thema hat (Falk et al., 2016), in Arbeit. Einige vorläufige Teilergebnisse werden im Folgenden (WP 3) präsentiert.

Arbeitspaket 3 (WP3): Rückkopplungen der mittleren Atmosphäre auf das Klima

Ziel des WP3.1 war es, Auswirkungen von Spurengasveränderungen und Aerosol Budgets auf Strahlung und Chemie in der MA zu untersuchen. Dazu wurden im Projektzeitraum zukünftige Emissionsszenarien berechnet und in das Klimachemiemodell EMAC eingebaut

Da der Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre von veränderlichen Faktoren wie Wassertemperatur und Wind abhängt, sind jahreszeitliche, als auch klimatisch bedingte Änderungen zu erwarten.

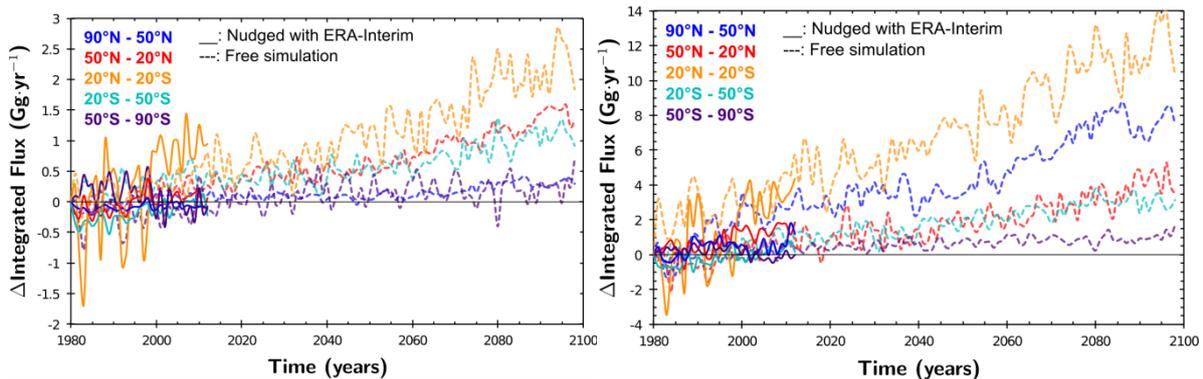


Abbildung 8: Modellierte Flüsse aus dem Ozean mit EMAC nach RCP6.0 für CH_2Br_2 (links) und CHBr_3 (rechts) unter der Annahme zeitlich konstanter Wasserkonzentrationen im Ozean.

Spezielle zur Betrachtung der Langzeitänderungen der ozeanischen Flüsse wurden vorrangige Simulationen, welche ohne interaktive Chemie (nur mit vereinfachter Chemie zum Abbau der VLS) einen Zeitraum von 120 Jahren (1980-2100) abdecken, durchgeführt (Abb.8). Die Verteilung des Broms innerhalb der anorganischen Bromverbindungen (Br_y) wurde hier auf feste Verhältnisse festgeschrieben, basierend auf den EMAC Rechnungen mit voller interaktiver Chemie.

Tabelle 2. Integrierte Flüsse aus dem Ozean für CH_2Br_2 und CHBr_3 aus den EMAC Simulationen für das Jahr 2000, in Gg/Jahr.

	CH_2Br_2	CHBr_3	Gesamt brom
90°N – 50°N	0.6	23.5	22.8
50°N – 20°N	8.2	41.7	47.1
20°N – 0°	19.2	52.4	67.3
0° – 20°S	5.5	44.4	47.2
20°S – 50°S	4.3	33.2	35.4
50°S – 90°S	6.9	12.7	18.4

Die jahreszeitlichen Änderungen der VLS-Flüsse aus dieser EMAC Simulation sind exemplarisch für zehnjährige Mittel 2000-2010 (durchgezogene Linien) und 2090-2100 (gestrichelte Linien) in Abb. 9 gezeigt. Deutlich treten hierin jahreszeitliche Zyklen hervor, d. h. Flüsse sind in den hemisphärischen

Sommermonaten stärker als in den entsprechenden Wintermonaten. Anders als daher zu erwarten, weisen die nördlichen Tropen für CHBr_3 ebenfalls ein saisonales Maximum im Nordhemisphärensommer auf. Tabelle 2 gibt die modellierten Flüsse für CH_2Br_2 und CHBr_3 für das Jahr 2000 an.

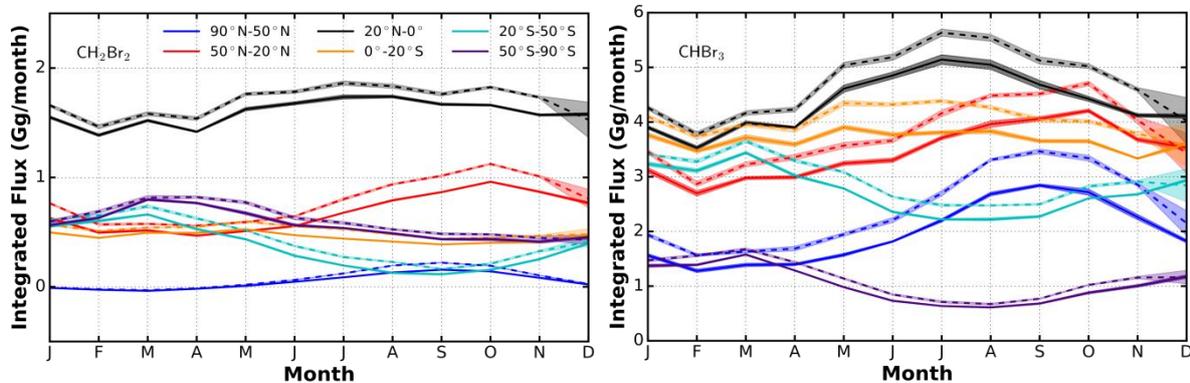


Abbildung 9: Jahreszeitliche Flüsse berechnet für CH_2Br_2 (links) und CHBr_3 (rechts). Die durchgezogene Linie ist ein Mittel über 1990-1999, die gestrichelte Linie ein Mittel über 2090-2099. Diese Darstellung beruht auf denselben Simulationen wie in Abb. 7.

Die mit EMAC im RCP6.0 Szenario simulierte Ozeanemissionen nehmen in den betrachteten Zeiträumen und Breitenzonen um etwa 10% zu (Abb. 7, 8). Einzig die hohen Breiten der Nordhemisphäre stellen hierbei Ausnahmen dar. Der prozentuale Anstieg in hohen nördlichen Breiten in den Modellrechnungen entspricht etwa +25% für CHBr_3 und +54% für CH_2Br_2 , wobei die Absolutwerte für den CH_2Br_2 Fluss klein sind. Eine Erklärung für den überproportional starken Anstieg in der Arktis ist der Rückgang der Meereisbedeckung im arktischen Sommer, wodurch die arktischen Küstenregionen verstärkt zu den Emissionen beitragen können.

Am GEOMAR in Kiel wurden parallel mit vergangenen und zukünftigen Daten aus drei verschiedenen Climate Model Intercomparison Project 5 (CMIP 5) Modellen (HadGEM2-ES, CESM1-CAM5 und MPI-ESM-LR) zukünftige Ozeanemissionen der drei halogenierten Methane CHBr_3 , CH_2Br_2 und CH_3I für die beiden Zukunftsszenarien RCP 2.6 und 8.5 der Klimamodelle berechnet (Ziska et al., 2016). Mit diesen Simulationen wurde ebenfalls der mögliche Einfluss sich unterschiedlich ändernder physikalischer Faktoren auf den Gasaustausch in verschiedenen Ozeanregionen untersucht. Dazu wurden auch die Daten von 1979-2100 für das historische Szenario im Vergleich mit den Daten des Reanalyseprodukts ERA-Interim genutzt. Es zeigte sich, dass von den Parametern, die den größten Einfluss auf die Ozeanemissionen haben, die prognostizierte globale Ozeanoberflächentemperatur bis zum Ende des Jahrhunderts stetig ansteigt, während die mittlere globale Windänderung gering ist. Auch in diesen Simulationen nehmen die zukünftigen Emissionen der drei kurzlebigen Verbindungen im 21. Jahrhundert unter der Annahme konstanter Ozeankonzentrationen stetig zu. Im Mittel weisen die globalen Emissionen von Bromoform mit diesen Modellannahmen einen Anstieg von 29.4% (9.0%) zwischen 1986-2005 und 2081-2100 für RCP 8.5 (2.6) auf und für Dibrommethan und Methyljodid wachsen die Emissionen um 23.3% (6.4%), bzw. 5.5% (1.5%) an (Abb. 9). Die stärksten Emissionszunahmen finden alle Modelle in den Tropen, da dort die prognostizierte Temperaturerhöhung bis zum Jahr 2100 den stärksten Einfluss auf die Emissionen besitzt. Die simulierten Berechnungen zeigen die zu erwartende Größenordnungen für verschiedenen RCP Szenarien.

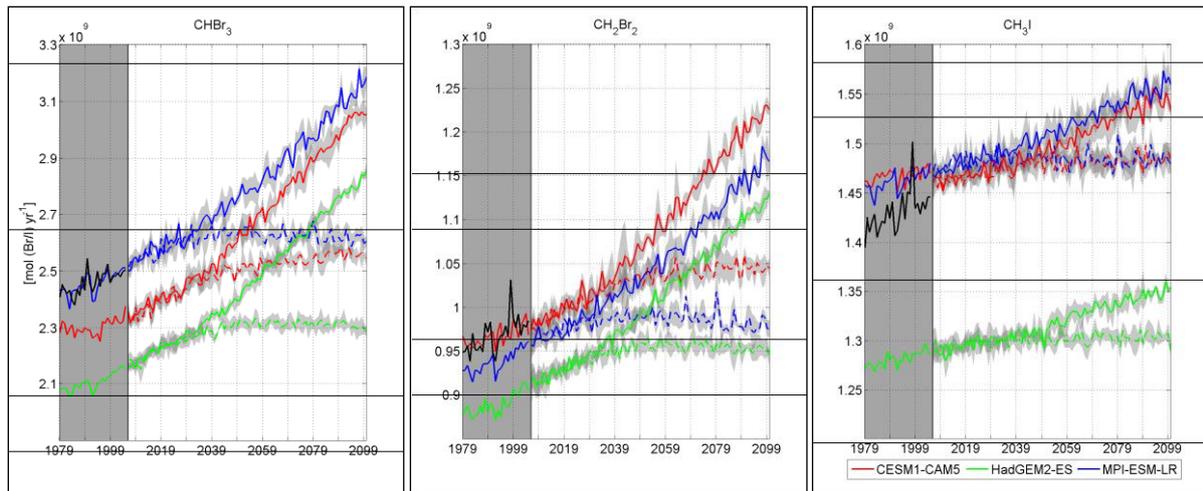


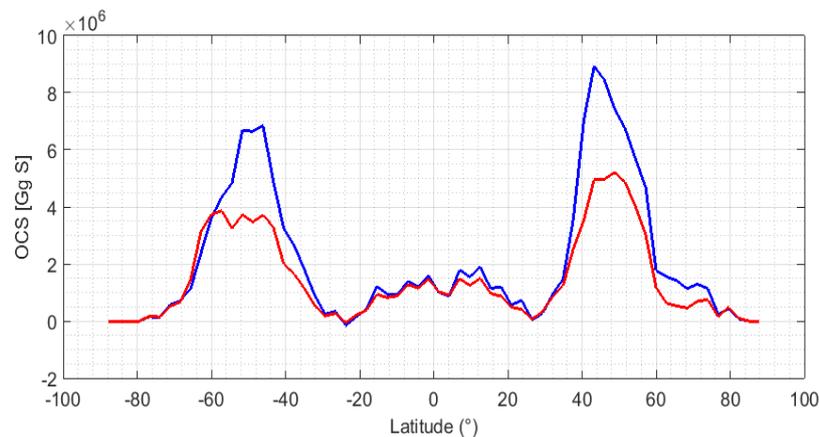
Abbildung 10: Modellerte Zeitreihen globaler Ozeanemissionen von CHBr_3 (links), CH_2Br_2 (Mitte) und CH_3I (rechts) in $\text{pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$, berechnet mit den CMIP5-Modell-Ausgabefeldern von CESM1-CAM5 (rot), HadGEM2-ES (grün) und MPI-ESM-LR (blau), wobei der Mittelwert des historischen Ensembles für den Zeitraum von 1979-2005 (graue Schattierung) und der des RCP 2.6-Szenario (gestrichelte Linien) und RCP 8.5-Szenario (durchgezogene Linien) für die Jahre 2006-2100 verwendet wird. Zusätzlich sind die Standardabweichung des Ensemblesmittels (schattierter Bereich) und der ERA-Interim-Datensatz von 1979-2005 (schwarze Linie) enthalten (Ziska et al., 2016).

Die ansteigenden Emissionen unter der Annahme gleichbleibender Ozeankonzentrationen setzen eine Produktionszunahme voraus, die jedoch bei kurzen Zeitskalen von Produktion und Emission im Ozean sehr verdünnt wird, bisher nicht messbar ist und daher die Annahme konstanter Ozeankonzentrationen rechtfertigt. Der jetzige Stand der Kenntnisse über die Produktionsprozesse der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe reicht nicht aus, um verlässliche Aussagen zur Auswirkung der sich verändernden ozeanischen Primärproduktion auf die Halogenkohlenwasserstoffproduktion zu machen. Die Emissionen steigen nicht so stark, wenn die Produktion gleich bleiben würde, da sich durch das verstärkte Ausgasen, auch die Ozeankonzentrationen in der Zukunft verringert (Ziska et al., 2016).

Die projizierte Zunahme der CHBr_3 -, CH_2Br_2 - und CH_3I -Emissionen wird zu einer Verringerung des troposphärischen Ozons aufgrund einer höheren Menge an anorganische Brom und Iod in der Atmosphäre führen. Der stratosphärische Halogengehalt und damit der Ozonabbau wird durch die Kombination von erhöhten Halogenkohlenstoffemissionen und einem prognostizierten Anstieg des vertikalen Transports in die tropische Stratosphäre intensiviert. Darüber hinaus sind weitere ansteigende Halogenkohlenwasserstoffquellen im Ozean aufgrund von anthropogenen Einflüssen zu berücksichtigen, die Wasseroxidationsprozesse und die Makroalgenzucht in Küstenregionen einschließen. Trotz des Fortschrittes im Verständnis der Verteilung der marinen leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe, fehlen Daten zur saisonalen und jährlichen Variabilität, die die prognostizierten Veränderungen in den Ozeanemissionen bestätigen (Ziska et al. 2016).

Am GEOMAR wurde mit konstanten atmosphärischen Konzentrationen aus der Ziska-Klimatologie (Ziska et al., 2013) gerechnet, während in der EMAC-Modellierung durch das implementierte Modul die atmosphärischen Konzentrationen mit den Flüssen zunehmen, was wiederum den Ozean-Atmosphärenkonzentrationsgradient beeinflusst, und dadurch die Emissionen verändert (Lennartz et al., 2015). Allerdings sind in den Langzeitsimulationen (Abb. 8) OH und Photolyse konstant, während die detaillierten EMAC-Rechnungen mit voller Chemie eine Reduzierung der atmosphärischen VLSL-Lebensdauern zeigt, aufgrund der Zunahme von OH und Photolyse. Damit würden sich die Zukunftsemissionen von EMAC wiederum erhöhen und größere Werte zeigen, die sich an Ziska et al (2016) annähern. Hieran wird deutlich, wie unterschiedliche Randbedingungen der Simulationen die resultierenden Ozeanemissionen, im Besonderen die der Zukunft, beeinflussen können.

Um den Einfluss klimatischer Faktoren auf die ozeanischen Emissionen von OCS zu untersuchen, wurde ein Sensitivitätstest für das globale OCS-Boxmodell durchgeführt. Dazu wurde Modeloutput eines gekoppelten Erdsystemmodells (MPI-ESM-LR/P) unter zwei Klimaszenarien verwendet: Ein sehr warmes Klima (Klimaprojektion RCP 8.5 für 2100, version 2012) sowie ein sehr kaltes Klima (letztes glaziales Maximum, version 2012). Die globalen Parameter für Meeresoberflächentemperatur, Druck, pH, Windgeschwindigkeit und Strahlung wurden diesen Modellsimulationen des MPI-ESM entnommen, monatlich klimatologisch gemittelt und damit das oben beschriebene Boxmodell für ein Jahr (spin up 1 weiteres Jahr) angetrieben.



Letztes glaziales Maximum/ RCP 8.5 (2100)

Abbildung 11: Simulierte OCS Emissionen im Breitengradmittel pro Modellgitterbox (2.8°).

Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere die Regionen der gemäßigten Breiten sensitiv für Veränderungen der physikalischen Parameter (besonders Meeresoberflächentemperatur) sind. Hier wurden höhere COS-Emissionen im kälteren Klimaszenario simuliert (Abb. 11).

Neben den prognostizierten Änderungen der Emissionen aus dem Ozean wurden vom KIT auch Änderungen des Transports von VSLs in die mittlere Atmosphäre untersucht, die durch Änderungen in der Atmosphärenchemie und Änderungen atmosphärischer Transporte zu erwarten sind. Abbildung 12 zeigt mit dem Chemie-Klimamodell EMAC modellierte Änderungen der tropischen Profile von CH_2Br_2 und CHBr_3 zwischen Jetztzeit (2016 bzw. 1980) und Ende des Jahrhunderts (2100). Eine Zunahme in der unteren Stratosphäre sowie eine Abnahme in der Troposphäre ist für beide VSLs klar erkennbar.

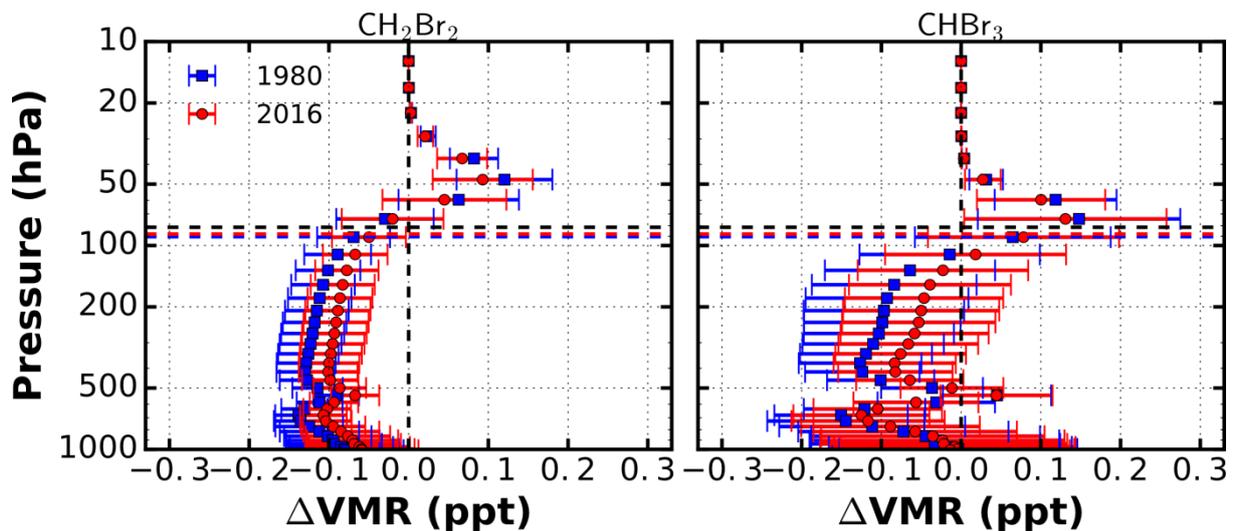


Abbildung 12: Modellierte Änderungen in den atmosphärischen Profilen von CH_2Br_2 (links) und CHBr_3 (rechts) zwischen dem Jahr 2100 und 2016 (rot), bzw. 1980 (blau) aufgrund von Änderungen in atmosphärischer Chemie und Transporten. Dargestellt sind Mittelwerte über $20^\circ\text{N} - 20^\circ\text{S}$. Die Ergebnisse beruhen auf der ESCIMO EMAC-Simulation und berücksichtigen keine Zunahme des Flusses aus dem Ozean, sondern lediglich atmosphärische Änderungen. Nach Falk et al., Manuskript in Vorbereitung.

Die Zunahme in der unteren Stratosphäre ist im Wesentlichen auf eine Zunahme der großskaligen Brewer-Dobson-Zirkulation mit beschleunigtem Transport in die Stratosphäre und einer Abnahme des Luftmassenalters zurückzuführen. Im Gegensatz dazu ist die Abnahme in der Troposphäre durch chemische Prozesse, insbesondere eine Zunahme von OH und teilweise eine Zunahme der Photolyse zurückzuführen. Diesen chemischen Prozessen und Transportprozessen überlagert ist die weiter oben beschriebene Änderung aufgrund der zu erwartenden Zunahme der ozeanischen Emissionen.

Im WP3 sollte weiterhin der zukünftige Einfluss der sich verändernden VSLS auf die Ozonverteilung ermittelt werden. Der Einfluss der VSLS lässt sich aus der Differenz der Simulationen mit interaktiver Chemie ermitteln (RT1a-RT1b), die sich lediglich in den VSLS Emissionen unterscheiden. Die Differenzen der zonalen Zwanzigjahresmittel sind in Abb. 12 gezeigt. Die prozentuale Abnahme von Ozon in RT1a im Vergleich zu RT1b ist durch gestrichelte Konturlinien gekennzeichnet. Durchgezogene Linien entsprechen einer Zunahme von Ozon. Die farbliche Schattierung gibt die Abweichung der Differenz von Null in Einheiten des Standardfehlers des Mittelwertes an. Die Auswirkungen der bromierten VSLS auf das stratosphärische Ozon sind insbesondere im Tropopausenbereich am größten: In der untersten Stratosphäre sowie in der oberen Troposphäre reduzieren VSLS das Ozon um ca. 5% (Falk et al., Manuskript in Vorbereitung). Diese Werte, berechnet für das Ende des 21. Jahrhunderts sind geringer als entsprechende Modellrechnungen für die Jetztzeit (Sinnhuber und Meul, 2015), da die Effizienz des brominduzierten Ozonabbaus mit abnehmender anthropogener Chlorkonzentration reduziert wird. Diese Ergebnisse zeigen recht deutlich, dass VSLS eine signifikante Rolle in der stratosphärischen Ozonchemie auch am Ende des 21. Jahrhunderts spielen. Die zu erwartenden Ozonänderungen sind im Vergleich mit prognostizierten Ozonänderungen aufgrund der Abnahme anthropogenen Chlors oder prognostizierte Änderungen aufgrund von Zirkulationsänderungen jedoch geringer.

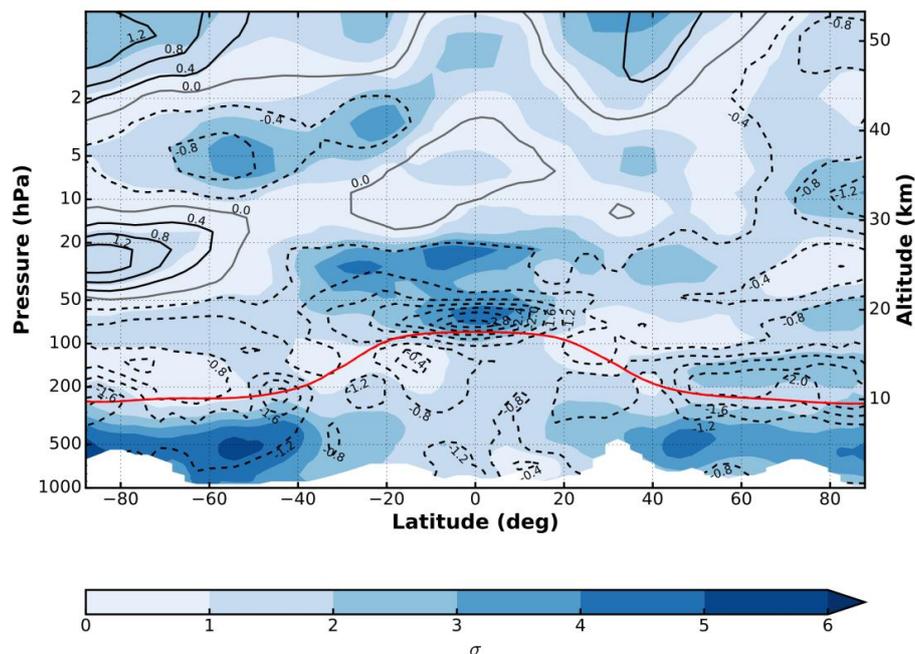


Abbildung 13 : Ozonreduktion auf Grund von bromierten VSLS. Differenz von zonal gemittelten, 10-jährigen Ozonmittelwerten in Prozent $((RT1a-RT1b)/RT1a \times 100)$. Gestrichelte Linien geben die Reduktion von Ozon wieder, durchgezogene Linien eine Zunahme. Die mittlere Modell-tropopausenhöhe ist mit einer roten Linie gekennzeichnet. Signifikanz wird durch die blau-schattierten Bereiche wiedergegeben.

Im Rahmen des Projektes ROMIC-THREAT konnten nun erstmals die verschiedenen Faktoren, die die Änderungen der bromierten VSLS in einem sich ändernden Klima und ihre Auswirkungen auf die mittlere Atmosphäre zusammen untersucht werden. Dies beinhaltet berechnete Änderungen in den ozeanischen Emissionen, Änderungen in der atmosphärischen chemischen Lebensdauer der VSLS, Änderungen im Transport der VSLS in die mittlere Atmosphäre, sowie die daraus resultierenden Änderungen des stratosphärischen Ozons. Mit den im ROMIC-THREAT Projekt durchgeführten komplexen Zukunftssimulationen RT1a/b stehen den Projektpartnern und anderen Interessierten detaillierte Modellsimulationen auch zu weiteren Untersuchungen zur Verfügung

Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Alle Arbeiten haben zu Erkenntnissen über die Bedeutung der ozeanischen Emissionen halogenerter und schwefelhaltiger Verbindungen für die Stratosphäre und ihrer Herkunft geführt.

Für die Zukunftssimulationen mit dem EMAC Modellsystem bestand die Planung, möglichst alle Ozeanemissionen der bromierten VLS und Schwefelverbindungen auch interaktiv für die zukünftigen Klimaszenarien zu berechnen, also die Rückkopplung der Klimaänderungen auf die Emissionen weitgehend zu berücksichtigen. Während wir die interaktive Berechnung der Emissionen für die bromierten VLS (CHBr_3 , CH_2Br_2 , sowie CH_2BrCl , CHBr_2Cl und CHBrCl_2) und Dimethylsulfid (DMS) entsprechend berücksichtigen konnten, aufbauend auf den Studien von Lennartz et al. (2015), konnten in den durchgeführten Zukunftssimulationen Emissionen von COS bisher nur mit vorgeschriebenen Emissionen berechnet werden. Die Studie von Glatthor et al. (2015) hat gezeigt, dass es bisher noch ein unvollständiges Verständnis über das globale Budget der COS Emissionen gibt, in Bestätigung früherer Befunde. So deuten Satellitenmessungen von COS darauf hin, dass es eine stärkere ozeanische Emission von COS geben müsste (Glatthor et al., 2015), was allerdings nicht im Einklang mit den tatsächlichen Messungen von ozeanischen Emissionen von COS ist (Lennartz et al., 2016). Die Studie von Lennartz et al. (2016) hat nun zu wesentlichen Verbesserungen in unserem Verständnis ozeanischer Emissionen von COS, CS_2 , sowie des indirekten Beitrags durch DMS Emissionen geführt, was für zukünftige Simulationen die Möglichkeit eröffnet, hier nun auch COS interaktiv zu berechnen, wobei nach wie vor das globale Budget von COS unsicher ist.

Referenzen:

- Berry, J., Wolf, A., Campbell, J. E., Baker, I., Blake, N., Blake, D., Denning, A. S., Kawa, S. R., Montzka, S. A., Seibt, U., Stimler, K., Yakir, D., and Zhu, Z.: A coupled model of the global cycles of carbonyl sulfide and CO_2 : A possible new window on the carbon cycle, *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 118, 842-852, 10.1002/jgrg.20068, 2013.
- Brühl, C., J. Lelieveld, P. J. Crutzen, and H. Tost. The role of carbonyl sulphide as a source of stratospheric sulphate aerosol and its impact on climate. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1239-1253 doi: 10.5194/acp-12-1239-2012, 2012.
- Brühl, C., J. Lelieveld, H. Tost, M. Höpfner, and N. Glatthor. Stratospheric sulfur and its implications for radiative forcing simulated by the chemistry climate model EMAC. *J. Geophys. Res.*, 120, 2103-2118, doi: 10.1002/2014JD022430, 2015.
- Dee, D. P., Uppala, S. M., Simmons, A. J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., Balmaseda, M. A., Balsamo, G., Bauer, P., Bechtold, P., Beljaars, A. C. M., van de Berg, L., Bidlot, J., Bormann, N., Delsol, C., Dragani, R., Fuentes, M., Geer, A. J., Haimberger, L., Healy, S. B., Hersbach, H., Hólm, E. V., Isaksen, L., Kållberg, P., Köhler, M., Matricardi, M., McNally, A. P., Monge-Sanz, B. M., Morcrette, J. J., Park, B. K., Peubey, C., de Rosnay, P., Tavolato, C., Thépaut, J. N., and Vitart, F.: The era-interim reanalysis: Configuration and performance of the data assimilation system, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 137, 553-597, 10.1002/qj.828, 2011.
- Glatthor, N., Höpfner, M., Baker, I. T., Berry, J., Campbell, J. E., Kawa, S. R., Krysztofiak, G., Leyser, A., Sinnhuber, B. M., Stiller, G. P., Stinecipher, J., and Clarmann, T. v.: Tropical sources and sinks of carbonyl sulfide observed from space, *Geophysical Research Letters*, n/a-n/a, 10.1002/2015gl066293, 2015.
- Joeckel, P., H. Tost, A. Pozzer, C. Bruehl, J. Buchholz, L. Ganzeveld, P. Hoor, A. Kerkweg, M. G. Lawrence, R. Sander, B. Steil, G. Stiller, M. Tanarhte, D. Taraborrelli, J. Van Aardenne, and J.

- Lelieveld. The atmospheric chemistry general circulation model ECHAM5/MESy1: consistent simulation of ozone from the surface to the mesosphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5067-5104, 2006.
- Joeckel, P., H. Tost, A. Pozzer, M. Kunze, O. Kirner, C. A. M. Brenninkmeijer, S. Brinkop, D. S. Cai, C. Dyroff, J. Eckstein, F. Frank, H. Garny, K.-D. Gottschaldt, P. Graf, V. Grewe, A. Kerkweg, B. Kern, Sigrun Matthes, M. Mertens, S. Meul, M. Neumaier, M. Nuetzel, S. Oberlaender-Hayn, R. Ruhnke, T. Runde, R. Sander, D. Scharffe, and A. Zahn. Earth System Chemistry integrated Modelling (ESCiMo) with the Modular Earth Submodel System (MESSy) version 2.51. *Geosci. Model Development*, 9, 1153-1200, doi: 10.5194/gmd-9-1153-2016, 2016.
- Kettle, A. J., Rhee, T. S., von Hobe, M., Poulton, A., Aiken, J., and Andreae, M. O.: Assessing the flux of different volatile sulfur gases from the ocean to the atmosphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106, 12193-12209, 10.1029/2000jd900630, 2001.
- Kettle, A. J., U. Kuhn, M. von Hobe, J. Kesselmeier, and M. O. Andreae, Global budget of atmospheric carbonyl sulfide: Temporal and spatial variations of the dominant sources and sinks, *J. Geophys. Res.*, 107, doi:10.1029/2002JD002187, 2002
- Kuai, L., Worden, J. R., Campbell, J. E., Kulawik, S. S., Li, K.-F., Lee, M., Weidner, R. J., Montzka, S. A., Moore, F. L., Berry, J. A., Baker, I., Denning, A. S., Bian, H., Bowman, K. W., Liu, J., and Yung, Y. L.: Estimate of carbonyl sulfide tropical oceanic surface fluxes using aura tropospheric emission spectrometer observations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 11,012-011,023, 10.1002/2015jd023493, 2015.
- Lana, A., Bell, T. G., Simo, R., Vallina, S. M., Ballabrera-Poy, J., Kettle, A. J., Dachs, J., Bopp, L., Saltzman, E. S., Stefels, J., Johnson, J. E., and Liss, P. S.: An updated climatology of surface dimethylsulfide concentrations and emission fluxes in the global ocean, *Glob. Biogeochem. Cycle*, 25, 10.1029/2010gb003850, 2011.
- Lennartz, S. T., Krysztofiak, G., Marandino, C. A., Sinnhuber, B. M., Tegtmeier, S., Ziska, F., Hossaini, R., Krüger, K., Montzka, S. A., Atlas, E., Oram, D. E., Keber, T., Bönisch, H., and Quack, B.: Modelling marine emissions and atmospheric distributions of halocarbons and dimethyl sulfide: The influence of prescribed water concentration vs. Prescribed emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 11753-11772, 10.5194/acp-15-11753-2015, 2015.
- Lennartz, S. T., Marandino, C. A., von Hobe, M., Cortes, P., Quack, B., Simo, R., Booge, D., Pozzer, A., Steinhoff, T., Arevalo-Martinez, D. L., Kloss, C., Bracher, A., Röttgers, R., Atlas, E., and Krüger, K.: Oceanic emissions unlikely to account for the missing source of atmospheric carbonyl sulfide, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2016, 1-23, 10.5194/acp-2016-778, 2016.
- Marandino, C., Tegtmeier, S., Krüger, K., Zindler, C., Atlas, E. L., Moore, F. and Bange, H. W. (2013) Dimethylsulphide (DMS) emissions from the West Pacific Ocean: a potential marine source for the stratospheric sulphur layer *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13 (16). pp. 8427-8437. DOI 10.5194/acp-13-8427-2013.
- Mihalopoulos, N., Nguyen, B. C., Putaud, J. P., and Belviso, S.: The oceanic source of carbonyl sulfide (COS), *Atmospheric Environment*, 26A, 1383-1394, 1992.
- Pisso, I., Haynes, P. H., and Law, K. S.: Emission location dependent ozone depletion potentials for very short-lived halogenated species, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 12025–12036, doi:10.5194/acp-10-12025-2010, 2010.
- Pozzer, A., Jöckel, P., Sander, R., Williams, J., Ganzeveld, L., and Lelieveld, J.: Technical note: The messy-submodel airsea calculating the air-sea exchange of chemical species, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5435-5444, 10.5194/acp-6-5435-2006, 2006.

Tegtmeier, S., Ziska, F., Pisso, I., Quack, B., Velders, G. J. M., Yang, X., and Krüger, K.: Oceanic bromine emissions weighted by their ozone depletion potential, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13647-13663. DOI 10.5194/acp-15-13647-2015, 2015.

Uher, G., and Andreae, M. O.: The diel cycle of carbonyl sulfide in marine surface waters: Field study results and a simple model, *Atmospheric Geochemistry*, 2, 313-344, 1997.

von Hobe, M.: Photochemical and physical modeling of carbonyl sulfide in the ocean, *Journal of Geophysical Research*, 108, 10.1029/2000jc000712, 2003.

Xie, H., Moore, R. M., and Miller, W. L.: Photochemical production of carbon disulphide in seawater, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 103, 5635-5644, 10.1029/97jc02885, 1998.

Xu, X., Bingemer, H. G., Georgii, H. W., Schmidt, U., and Bartell, U.: Measurements of carbonyl sulfide (COS) in surface seawater and marine air, and estimates of the air-sea flux from observations during two atlantic cruises, *Journal of Geophysical Research*, 106, 3491, 10.1029/2000jd900571, 2001.

Ziska, F., Quack, B., Abrahamsson, K., Archer, S. D., Atlas, E., Bell, T., Butler, J. H., Carpenter, L. J., Jones, C. E., Harris, N. R. P., Hepach, H., Heumann, K. G., Hughes, C., Kuss, J., Krüger, K., Liss, P., Moore, R. M., Orlikowska, A., Raimund, S., Reeves, C. E., Reifenhäuser, W., Robinson, A. D., Schall, C., Tanhua, T., Tegtmeier, S., Turner, S., Wang, L., Wallace, D., Williams, J., Yamamoto, H., Yvon-Lewis, S., and Yokouchi, Y.: Global sea-to-air flux climatology for bromoform, dibromomethane and methyl iodide, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8915-8934, 10.5194/acp-13-8915-2013, 2013.

Ziska, F., Quack, B., Tegtmeier, S., Stemmler, I., Krüger, K., Future emissions of marine halocarbons, *Journal of Atmospheric Chemistry*, under review, 2016.

II.2 DER VORAUSSICHTLICHE NUTZEN, UND DIE VERWERTBARKEIT DES ERGEBNISSES

Das Projekt *ROMIC –THREAT: Die Rolle von ozeanischen Halogen- und Schwefelverbindungen für die mittlere Atmosphäre im Klimawandel* beinhaltete einen aktuellen Forschungsschwerpunkt der Ozonforschung. Generell spielen halogenierte VLS, insbesondere in Kombination mit erhöhten stratosphärischen Sulfat-Aerosolkonzentrationen, eine bedeutende Rolle beim heutigen Ozonabbau. In *ROMIC- THREAT* wurde der Zusammenhang zwischen Prozessen im Ozean und der schützenden stratosphärischen Ozonschicht hergestellt, und im Besonderen der Beitrag ozeanischer kurzlebiger Verbindungen zum stratosphärischen Brom- und Schwefelgehalt, sowie zur Ozonerstörung untersucht. Der stratosphärische Bromeintrag wird aktuell weltweit mit etwa 5 ppt als Annahme in Klimachemiemodellen berücksichtigt, um den beobachteten Ozonabbau der mittleren Breiten simulieren zu können. Die Frage woher, wie schnell und in welchen Mengen die VLS in die Stratosphäre gelangen, ist bisher unzureichend geklärt. Die gewonnenen Informationen tragen dazu bei, zukünftige Änderungen in der Atmosphärenchemie und der Ozonverteilung in Zusammenhang mit dem globalen Klimawandel besser einschätzen und vorhersagen zu können.

Die neuen wissenschaftlichen Erkenntnisse wurden auf internationalen Konferenzen präsentiert und in von Experten begutachteten wissenschaftlichen Veröffentlichungen publiziert. Die mit den Projektmitteln im Projektzeitraum geschaffenen Erkenntnisse und die daraus resultierenden Publikationen überdecken in ihrer Bandbreite wichtige Forschungsfelder (siehe II.3) und tragen zum Verständnis der Ozeanemissionen bei, die durch troposphärischen Transport und stratosphärische Quellgasinjektion einen Einfluss auf die freie Troposphäre und Stratosphäre besitzen. Durch das Projekt wurden zusätzliche Ressourcen für die wissenschaftliche Gemeinschaft generiert, und es wurden Werkzeuge bereitgestellt, um die Ozean- und Atmosphärenflüsse der halogenierten und

schwefelhaltigen Verbindungen zu parametrisieren und dadurch zu einem besseren Prozessverständnis zu gelangen. Diese wissenschaftlichen Erkenntnisse dienen zu einer verbesserten Vorhersagbarkeit der Ozonentwicklung im Rahmen zukünftiger Klimaänderungen und atmosphärischer Verschmutzung.

Die internationalen Vereinbarungen zum Klimaschutz von Montreal (1989) über die Produktion ozonerstörender Verbindungen und Kyoto (1997) zur Emissionsbegrenzung von Treibhausgasen, haben gezeigt, wie wichtig die Kenntnisse über die Emissionen von Spurengasen bei politischen Entscheidungen sind. Verlässliche Angaben über Quellen und Senken von Treibhausgasen und ozonerstörenden Verbindungen sind besonders zur Durchführung und Bewertung von Klimaschutzmaßnahmen notwendig. Im „Scientific Assessment of Ozone Depletion“ der World Meteorological Organization (WMO) von 2014 stehen die kurzlebigen atmosphärischen Spurenstoffe weiterhin im Fokus des wissenschaftlichen und öffentlichen Interesses. Bei dem Projekt handelte es sich um einen Beitrag zur Grundlagenforschung, bei dem keine unmittelbaren wirtschaftlichen Erfolgsaussichten bestehen. Ziel des Projektes war es, Fachwissen zu globalen Umweltfragestellungen und Anpassungsmechanismen an den globalen Klimawandel zu liefern, was die Bereitstellung wissenschaftlicher Beiträge von öffentlichem Interesse beinhaltet. Um den Zusammenhang zwischen Klimaveränderungen an der Meeresoberfläche und dem Ozongehalt in der Stratosphäre besser zu verstehen, wurden Daten auf neuartige Weise zusammengefasst und die Erkenntnisse daraus liefern Beiträge zum neuen „WMO Ozone-Assessment“ und zu Fragen und Studien des IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Die gewonnenen Informationen wurden in großskaligen, klimachemischen Modellen eingebaut und getestet und tragen somit dazu bei, zukünftigen Änderungen in der Atmosphärenchemie und der Ozonverteilung in Zusammenhang mit dem globalen Wandel vorherzusagen.

Die gewonnenen Erkenntnisse dieses Projektes werden in weitere nationale und internationale Projekte mit einfließen. In ROMIC wurden innovative Grundlagen für zukünftige Projekte im Hinblick auf die schützende Ozonschicht und den Klimawandel geschaffen. Da die halogenierten und schwefelhaltigen Verbindungen, die aus dem Ozean in die Atmosphäre gelangen sehr heterogen verteilt sind und ihr gegenwärtiger und zukünftiger Eintrag in die Atmosphäre von vielerlei Faktoren abhängt, die weiterhin unzureichend verstanden sind, sind weitere Untersuchungen unabdingbar. Da ein Teil der chemischen Verbindungen auch durch anthropogene Aktivitäten beeinflusst wird, müssen die Entwicklungen der ozeanischen Emissionen, sowie die anthropogenen und natürlichen Einflussfaktoren auch weiterhin im Fokus der Wissenschaftler bleiben.

II. 3. DIE ERFOLGTEN UND GEPLANTEN VERÖFFENTLICHUNGEN DES ERGEBNISSES

Folgende Publikationen wurden direkt im Rahmen von ROMIC THREAT veröffentlicht.

1. Falk et al., Brominated VSLs under a changing climate, in preparation.
2. Glatthor, N., Höpfner, M., Baker, I. T., Berry, J., Campbell, J. E., Kawa, S. R., Krysztofiak, G., Leyser, A., Sinnhuber, B.-M., Stiller, G. P., Stinecipher, J., and Clarmann, T. v.: Tropical sources and sinks of carbonyl sulfide observed from space, *Geophysical Research Letters*, 10.1002/2015gl066293, 2015.
3. Hossaini, R., Patra, P. K., Leeson, A. A., Krysztofiak, G., Abraham, N. L., Andrews, S. J., Archibald, A. T., Aschmann, J., Atlas, E. L., Belikov, D. A., Bönisch, H., Butler, R., Carpenter, L. J., Dhomse, S., Dorf, M., Engel, A., Feng, L., Feng, W., Fuhlbrügge, S., Griffiths, P. T., Harris, N. R. P., Hommel, R., Keber, T., Krüger, K., Lennartz, S. T., Maksyutov, S., Mantle, H., Mills, G. P., Miller, B., Montzka, S. A., Moore, F., Navarro, M. A., Oram, D. E., Palmer, P. I., Pfeilsticker, K., Pyle, J. A., Quack, B., Robinson, A. D., Saikawa, E., Saiz-Lopez, A., Sala, S., Sinnhuber, B.-M., Taguchi, S., Tegtmeier, S., Lidster, R. T., Wilson, C. and Ziska, F. (2016) A multi-model intercomparison of halogenated very short-lived substances (TransCom-VSLs): linking oceanic emissions and tropospheric transport for a reconciled estimate of the stratospheric source gas injection of bromine *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16 (14). pp. 9163-9187. DOI 10.5194/acp-16-9163-2016.
4. Lennartz, S. T., Krysztofiak-Tong, G., Marandino, C., Sinnhuber, B.-M., Tegtmeier, S., Ziska, F., Hossaini, R., Krüger, K., Montzka, S. A., Atlas, E., Oram, D., Keber, T., Bönisch, H., and Quack, B., Modelling marine emissions and atmospheric distributions of halocarbons and dimethyl sulfide: the influence of prescribed water concentration vs. prescribed emissions, *ACP*, 15 (20), 11753-11772, doi:10.5194/acp-15-11753-2015, 2015.
5. Lennartz, S. T., Marandino, C. A., von Hobe, M., Cortes, P., Quack, B., Simo, R., Booge, D., Pozzer, A., Steinhoff, T., Arevalo-Martinez, D. L., Kloss, C., Bracher, A., Röttgers, R., Atlas, E., and Krüger, K.: Oceanic emissions unlikely to account for the missing source of atmospheric carbonyl sulfide, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2016, 1-23, doi 10.5194/acp-2016-778, 2016
6. Tegtmeier, S., Ziska, F., Pisso, I., Quack, B., Velders, G. J. M., Yang, X., and Krüger, K.: Oceanic bromine emissions weighted by their ozone depletion potential, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13647-13663. doi 10.5194/acp-15-13647-2015, 2015.
7. Tegtmeier, S., Hegglin, M. I., Anderson, J., Funke, B., Gille, J., Jones, A., Smith, L., von Clarmann, T., and Walker, K. A.: The SPARC Data Initiative: comparisons of CFC-11, CFC-12, HF and SF6 climatologies from international satellite limb sounders, *Earth Syst. Sci. Data*, 8, 61-78, doi:10.5194/essd-8-61-2016, 2016.
8. Tegtmeier, S., Krüger, K., Quack, B., Atlas, E., and Ziska, F.: Halocarbons in the TTL: the roles of oceanic emissions and atmospheric transport, in preparation.
9. Wærsted Eivind, Timescales of surface-to-tropopause transport in the tropics using FLEXPART, Master thesis Universität Oslo, PP. 75, June, 2015.
10. Ziska, F., Quack, B., Tegtmeier, S., Stemmler I., Krüger, K., Future emissions of marine halocarbons, *Journal of Atmospheric Chemistry*, under review, 2016.

Folgende weitere Publikationen wurden im Zeitraum des ROMIC THREAT Projektes unter Mitwirkung von ROMIC Projektteilnehmer zu verwandten Themen veröffentlicht.

1. Fuhlbrügge, S., Meteorological constraints on marine atmospheric halocarbons and their transport to the free troposphere (Doctoral thesis/PhD), Christian-Albrechts-Universität Kiel, Kiel, Germany, 169 pp., 2015.
2. Fuhlbrügge, S., Quack, B., Tegtmeier, S., Atlas, E., Hepach, H., Shi, Q., Raimund, S., Krüger, K., The contribution of oceanic halocarbons to marine and free tropospheric air over the tropical West Pacific, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 7569-7585, doi:10.5194/acp-16-7569-2016, 2016.
3. Hepach, H., Marine emissions of halogenated trace gases from the tropical ocean (Doctoral thesis/PhD), Christian-Albrechts-Universität Kiel, Kiel, Germany, 201 pp., 2014.
4. Hepach, H., Quack, B., Ziska, F., Fuhlbrügge, S., Atlas, E. L., Krüger, K., Peecken, I., Wallace, D. W. R., Drivers of diel and regional variations of halocarbon emissions from the tropical North East Atlantic, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 1255-1275, doi:10.5194/acp-14-1255-2014, 2014.
5. Hepach, H., Quack, B., Raimund, S., Fischer T., Atlas, E., Bracher, A., Halocarbon emissions and sources in the equatorial Atlantic Cold Tongue, *Biogeosciences*, 12 (21), 6369-6387, doi:10.5194/bg-12-6369-2015, 2015.
6. Hossaini, R., Mantle, H., Chipperfield, M. P., Montzka, S. A., Hamer, P., Ziska, F., Quack, B., Krüger, K., Tegtmeier, S., Atlas, E., Sala, S., Engel, A., Bönisch, H., Keber, T., Oram, D., Mills, G., Ordóñez, C., Saiz-Lopez, A., Warwick, N., Liang, Q., Feng, W., Moore, F., Miller, B. R., Marécal, V., Richards, N. A. D., Dorf, M., Pfeilsticker, K., Evaluating global emission inventories of biogenic bromocarbons, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 11819-11838, doi:10.5194/acp-13-11819-2013, 2013.
7. Rex, M., Wohltmann, I., Ridder, T., Lehmann, R., Rosenlof, K., Wennberg, P., Weisenstein, D., Notholt, J., Krüger, K., Mohr, V. and Tegtmeier, S., A tropical West Pacific OH minimum and implications for stratospheric composition, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14 (9), pp. 4827-4841. DOI 10.5194/acp-14-4827-2014, 2014.
8. Sinnhuber, B.-M., and S. Meul, Simulating the impact of emissions of brominated very short-lived substances on past stratospheric ozone trends, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 2449-2456, 2015.
9. Stemmler, I., Hense, I., Quack, B., Maier-Reimer, E., Methyl iodide production in the open ocean, *Biogeosciences*, 11, 4459-4476, doi:10.5194/bg-11-4459-2014, 2014.
10. Stemmler, I., Hense, I., Quack, B., Marine sources of bromoform in the global open ocean – global patterns and emissions, *Biogeosciences*, 12, 1967-1981, doi:10.5194/bg-12-1967-2015, 2015.
11. Tegtmeier, S., Krüger, K., Quack, B., Atlas, E., Blake, D. R., Boenisch, H., Engel, A., Hepach, H., Hossaini, R., Navarro, M. A., Raimund, S., Sala, S., Shi, Q. and Ziska, F., The contribution of oceanic methyl iodide to stratospheric iodine *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13 . pp. 11869-11886. DOI 10.5194/acp-13-11869-2013, 2013.
12. Ziska, F., Quack, B., Abrahamsson, K., Archer, S. D., Atlas, E., Bell, T., Butler, J. H., Carpenter, L. J., Jones, C. E., Harris, N. R. P., Hepach, H., Heumann, K. G., Hughes, C., Kuss, J., Krüger, K., Liss, P., Moore, R. M., Orlikowska, A., Raimund, S., Reeves, C. E., Reifenhäuser, W., Robinson, A. D., Schall, C., Tanhua, T., Tegtmeier, S., Turner, S., Wang, L., Wallace, D., Williams, J., Yamamoto, H., Yvon-Lewis, S., Yokouchi, Y., Global sea-to-air flux climatology for bromoform, dibromomethane and methyl iodide, *Atmos. Chem. Phys.*, doi:10.5194/acp-13-8915-2013, 13, 8915-8934, 2013.
13. Ziska, F., Global halocarbon emissions for the recent past and future (Doctoral thesis/PhD), Christian-Albrechts-Universität Kiel, Kiel, Germany, 232 pp. 2014.

II.4. WÄHREND DER DURCHFÜHRUNG DES VORHABENS BEKANNT GEWORDENER FORTSCHRITT AUF DEM GEBIET DES VORHABENS BEI ANDEREN STELLEN - ENTWICKLUNG DES STANDS DER TECHNIK WÄHREND DER PROJEKTLAUFZEIT

Arbeiten aus anderen Vorhaben haben die Ergebnisse aus ROMIC THREAT bestätigt, dass bromierte VSLS eine wichtige Rolle für die Entwicklung der Ozonschicht in diesem Jahrhundert spielen. Simulationen der Entwicklung des antarktischen Ozonlochs zum Beispiel sind unter Berücksichtigung von VSLS deutlich realistischer (Sinnhuber und Meul, 2015; Oman et al., 2016) und führen zu einer später prognostizierten Erholung des Ozonlochs als Simulationen, die VSLS vernachlässigen (Oman et al., 2016). Bromierte VSLS werden nun in vielen internationalen Klimachemiemodellierungen berücksichtigt (Hossaini et al., 2016). Eine große Unsicherheit, neben den Simulationen von Transport von der Oberfläche in die Stratosphäre, besteht weiterhin in den ozeanischen Emissionen der Gase. Während der Durchführung des Vorhabens fand eine internationale Flugzeugkampagne im Westpazifik statt welche Messungen der bromierten VSLS vom Erdboden bis in die Stratosphäre mit einbezog (Andrews et al., 2016).

Hinsichtlich der Schwefelemissionen wurde das Schwefelbudget der Atmosphäre mittels eines atmosphärischen Klimamodells simuliert (Sheng et al., 2015). In dieser Studie wurde die Bedeutung von COS für die stratosphärische Sulfatschicht bestätigt sowie der geringe aber signifikante Einfluss von DMS auf die Stratosphäre gezeigt. Problematisch für Simulationen mit interaktiv berechneten marinen Emissionen in atmosphärischen Klimamodellen ist nach wie vor das ungeschlossene atmosphärische Budget für COS. Während der Projektlaufzeit wurde die fehlende Quelle mittels Satelliten (Kuai et al., 2015, Glatthor et al., 2015) sowie per FTIR-Messungen (Wang et al., 2016) weiter charakterisiert und beläuft sich auf 600-800 Gg S pro Jahr.

Andrews, S. J., Carpenter, L. J., Apel, E. C., Atlas, E., Donets, V., Hopkins, J. R., Hornbrook, R. S., Lewis, A. C., Lidster, R. T., Lueb, R., Minaeian, J., Navarro, M., Punjabi, S., Riemer, D., and Schauffler, S.: A comparison of very short lived halocarbon (VSLS) and DMS aircraft measurements in the tropical west Pacific from CAST, ATTREX and CONTRAST, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 5213-5225, doi:10.5194/amt-9-5213-2016, 2016.

Bruhl, C., Lelieveld, J., Tost, H., Hopfner, M., and Glatthor, N.: Stratospheric sulfur and its implications for radiative forcing simulated by the chemistry climate model emac, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 120, 2103-2118, 10.1002/2014jd022430, 2015.

Glatthor, N., Höpfner, M., Baker, I. T., Berry, J., Campbell, J. E., Kawa, S. R., Kryzstofiak, G., Leyser, A., Sinnhuber, B. M., Stiller, G. P., Stinecipher, J., and Clarmann, T. v.: Tropical sources and sinks of carbonyl sulfide observed from space, *Geophysical Research Letters*, n/a-n/a, 10.1002/2015gl066293, 2015.

Kuai, L., Worden, J. R., Campbell, J. E., Kulawik, S. S., Li, K.-F., Lee, M., Weidner, R. J., Montzka, S. A., Moore, F. L., Berry, J. A., Baker, I., Denning, A. S., Bian, H., Bowman, K. W., Liu, J., and Yung, Y. L.: Estimate of carbonyl sulfide tropical oceanic surface fluxes using aura tropospheric emission spectrometer observations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 11,012-011,023, 10.1002/2015jd023493, 2015.

Oman, L. D., A. R. Douglass, R. J. Salawitch, T. P. Canty, J. R. Ziemke, and M. Manyin, The effect of representing bromine from VSLS on the simulation and evolution of Antarctic ozone, *Geophys. Res. Lett.*, 43, 9869–9876, doi:10.1002/2016GL070471, 2016.

Sheng, J.-X., Weisenstein, D. K., Luo, B.-P., Rozanov, E., Stenke, A., Anet, J., Bingemer, H., and Peter, T.: Global atmospheric sulfur budget under volcanically quiescent conditions: Aerosol-chemistry-climate model predictions and validation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 2014JD021985, 10.1002/2014jd021985, 2015.

Wang, Y., Deutscher, N. M., Palm, M., Warneke, T., Notholt, J., Baker, I., Berry, J., Suntharalingam, P., Jones, N., Mahieu, E., Lejeune, B., Hannigan, J., Conway, S., Mendonca, J., Strong, K., Campbell, J. E., Wolf, A., and Kremser, S.: Towards understanding the variability in biospheric CO₂ fluxes: Using FTIR spectrometry and a chemical transport model to investigate the sources and sinks of carbonyl sulfide and its link to CO₂, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 2123-2138, 10.5194/acp-16-2123-2016, 2016.

Yang, X., N. L. Abraham, A. T. Archibald, P. Braesicke, J. Keeble, P. J. Telford, N. J. Warwick, and J. A. Pyle, How sensitive is the recovery of stratospheric ozone to changes in concentrations of very short-lived bromocarbons?, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 10,431–10,438, 2014.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel ROMIC- THREAT- Die Rolle von ozeanischen Halogen- und Schwefelverbindungen für die mittlere Atmosphäre im Klimawandel	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Quack, Birgit Tegtmeier, Susann Lennartz, Sinikka Sinnhuber, Björn-Martin Falk, Stefanie	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.Mai 2016
	6. Veröffentlichungsdatum 30. November 2016
	7. Form der Publikation Bericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) GEOMAR Helmholtzzentrum für Ozeanforschung Kiel Düsternbrooker Weg 20 D-24105 Kiel KIT- Karlsruher Institut für Technologie D-76131 Karlsruhe	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 01LG 1LG1217A/B
	11. Seitenzahl 29
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 30
	14. Tabellen 1
	15. Abbildungen 13
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Dr. Tatjana Kiesow, 30, November 2016	
18. Kurzfassung Marine halogenierte VSLs spielen eine bedeutende Rolle beim heutigen Ozonabbau, insbesondere in Kombination mit erhöhten stratosphärischen Sulfat-Aerosolkonzentrationen. Die Hauptziele des Projektes ROMIC- THREAT waren I) die Rolle von natürlich emittierten kurzlebigen Halogen- und Schwefelverbindungen für die mittlere Atmosphäre in einem sich wandelnden Klima zu beurteilen, II) Emissionsmodule für marine Halogen- und Schwefelverbindungen zu entwickeln, die einfach an eine neue Generation von Klimachemiemodellen gekoppelt werden können und III) das Verständnis und die numerische Modellierung der physikalischen und chemischen Prozesse, die den Eintrag von kurzlebigen Halogen- und Schwefelverbindungen in die Stratosphäre bestimmen, zu verbessern. Es wurden beobachtete ozeanische Emissionen von halogenierten VSLs- und Schwefelverbindungen parametrisiert, und die globalen Emissionen im gegenwärtigen und zukünftigen Klima bewertet. Das hochauflösende Lagrange-Transportmodell FLEXPART und das gekoppelte Klimachemiemodell EMAC wurden verwendet, um den Eintrag von Halogen- und Schwefelverbindungen in die mittlere Atmosphäre abzuschätzen und mögliche Rückkopplungsmechanismen zu analysieren. Die THREAT Ergebnisse zeigen dass halogenierte und schwefelhaltige VSLs auch weiterhin eine wichtige Rolle für die Entwicklung der Ozonschicht in diesem Jahrhundert spielen werden.	
19. Schlagwörter Marine Spurengase, Klimawandel, Ozon, DMS, COS, Bromoform, Ozeanemissionen, Transportmodellierung, Klimachemiemodell, Eintrag in die Stratosphäre	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Report
3. title ROMIC- THREAT The role of oceanic halogen and sulfur compounds for the middle atmosphere in a changing climate	
4. author(s) (family name, first name(s)) Quack, Birgit Tegtmeier, Susann Lennartz, Sinikka Sinnhuber, Björn-Martin Falk, Stefanie	5. end of project 31.05.2016
	6. publication date 30.11.2016
	7. form of publication Report
8. performing organization(s) (name, address) GEOMAR Helmholtzzentrum für Ozeanforschung Kiel Düsternbrooker Weg 20 D-24105 Kiel KIT- Karlsruher Institut für Technologie D-76131 Karlsruhe	9. originator's report no.
	10. reference no. 01LG 1LG1217A/B
	11. no. of pages 29
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 30
	14. no. of tables 1
	15. no. of figures 13
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) Dr. Tatjana Kiesow, 30, November 2016	
18. abstract Marine halogenated VLSL play a significant role in today's ozone depletion, especially in combination with elevated stratospheric sulfate aerosol concentrations. The main objectives of the project ROMIC-THREAT were to: (i) assess the role of naturally emitted short-lived halogen and sulfur compounds for the middle atmosphere in a changing climate, (ii) to develop emission modules for marine halogen and sulfur compounds, which can be coupled to a new generation of chemistry climate models and (iii) to improve the understanding and numerical modeling of the physical and chemical processes that determine the entrainment of short-lived halogen and sulfur compounds into the stratosphere. Observed oceanic emissions of halogenated VLSL and sulfur compounds were modelled and global emissions were assessed in the present and future climate. The high-resolution Lagrange transport model FLEXPART and the coupled chemistry climate model EMAC were used to estimate the input of halogen and sulfur compounds into the middle atmosphere and to analyze possible feedback mechanisms. The THREAT results show that halogenated and sulfurous VLSL will continue to play an important role in the development of the ozone layer in this century	
19. keywords marine trace gases, climate change, ozone, DMS, COS, bromoform, oceanic emissions, chemistry climate modelling, atmospheric transport, stratospheric entrainment	
20. publisher	21. price