

Forschung, Wissenschaft

Ozonschicht und stratosphärisches Spurengassystem

Gefährdet der Mensch die Ozonschicht?

H. U. Dütsch *

Laboratorium für Atmosphärenphysik der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Abstract

During the last 12 years it has become evident that the "classical" photochemical theory by which Chapman explained in 1930 the atmospheric ozone layer with a stratospheric maximum does not give full representation of the important processes. However, the subsequent developments of the theory do not question the fact that transport processes considerably modify the photochemical ozone distribution. In the lower stratosphere they determine the distribution while above a transition layer where transport and photochemistry are of comparable importance, i.e. above 30–35 km, the latter is predominant.

It has become clear that ozone is not predominantly destroyed by direct reaction with atomic oxygen but rather by catalytic cycles involving different groups of radicals (HO_x , NO_x , ClO_x). Those radicals are formed either by reaction of (ozone produced) excited oxygen atoms with or by photodissociation (by UV-radiation already absorbed in the stratosphere) of otherwise rather stable compounds. Strong coupling between the different radical groups and also transport processes acting on all of its members further complicate the rather complex system.

While the *Chapman* theory did not predict any human influence on the ozone layer the new photochemical system points to its vulnerability. Some of the parent substances are either of anthropogenic origin or their natural formation may be anthropogenically influenced (CFM- and fertilizer problem); it is also possible that radicals are directly injected into the stratosphere (SST-problem). An anthropogenic reduction of the ozone layer is thus a real possibility and accelerated research on the complex system is therefore urgently needed, especially as the biological or climatic consequences of changes in the ozone layer are only extremely poorly known.

1. Einleitung

Das an der Erdoberfläche beobachtete Sonnenspektrum bricht kurz unterhalb 300 nm ab (Abb. 1). Die Tatsache, dass diese kurzwellige Grenze sich mit der Sonnenhöhe verändert, zeigt, dass der Abbruch nicht eine Eigenschaft der extraterrestrischen Sonnenstrahlung ist, sondern durch die Einwirkung der Erdatmosphäre bedingt wird. Nachdem *Hartley* um 1880 die starke Absorption des Ozons zwischen 200 und 300 nm entdeckt hatte, lag es nahe, dieses Spurengas, dessen Anwesenheit in der Luft schon vorher festgestellt worden war, verantwortlich zu machen. Erst 1921 konnten aber *Fabry* und *Buisson* eindeutig nachweisen, dass das kurzwellige Ende des Sonnenspektrums durch die Ozonabsorption allein bestimmt wird,

* Prof. Dr. H. U. Dütsch, Atmosphärenphysik ETH, Hönggerberg HPP, CH-8093 Zürich

und gleichzeitig eine Methode zur Messung des sogenannten Gesamt Ozons, d.h. der gesamten in der vertikalen Säule vorhandenen Ozonmenge entwickeln.

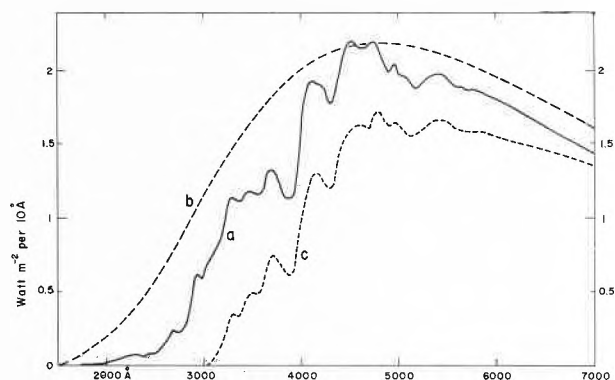


Abb. 1: Strahlung an der Erdoberfläche (45° Sonnenhöhe), Kurve c, verglichen mit der extraterrestrischen Intensität (Kurve a) und der Strahlung eines schwarzen Körpers von 6000° K (b).

Der Gesamt Ozonwert wird als Dicke der Schicht reinen Ozons bei NTP angegeben, die über der gleichen Grundfläche gleichviele Ozonmoleküle enthält wie die ganze atmosphärische Säule. *Dobson*, der bald darauf ein für die praktische Anwendung der erwähnten Methode (Messung des Intensitätsverhältnisses von zwei durch Ozon verschieden stark absorbierten benachbarten UV-Wellenlängen) geeignetes Instrument baute und mit diesem an einer Reihe von Stationen täglich Messungen durchführen liess, stellte fest, dass der atmosphärische Gesamtgehalt an Ozon zwischen 2 und 6 mm schwankt und von Jahreszeit, geographischer Breite sowie der Wetterlage abhängt (siehe Kapitel 3). Die heute gebräuchliche Masseinheit ist 10^{-3} cm reines Ozon \triangleq 1 Dobson (D).

Messungen der Ozonkonzentration in Bodennähe hatten gezeigt, dass der dort vorhandene Gehalt (≈ 30 ppbV) nicht genügt, um bei gleichmässiger Durchmischung in der Vertikalen den erwähnten Gesamtbetrag zu ergeben. Ozon musste also eine Maximalkonzentration in grösserer Höhe besitzen (was nur bei kontinuierlicher Bildung und Zerstörung möglich ist). Die (schwierigeren) Messungen der vertikalen Verteilung des Gases (erstmal in den 30er Jahren mit indirekter Methode vom Boden aus sowie mit einem ballongetragenen Spektrographen, in grossem Mass-

stab aber erst in den letzten 20 Jahren, vor allem auch mit chemischen Ballonsonden, ausgeführt) zeigten die Maximalkonzentration je nach geographischer Breite und Jahreszeit in 17 bis 27 km Höhe, d.h. in der sogenannten Stratosphäre, das Maximum des Mischungsverhältnisses Ozon/Luft (etwa 8 ppmV) sogar erst oberhalb von 30 km. Man spricht deshalb von einer Ozonschicht.

Dem atmosphärischen Ozongehalt kommt grösste biologische Bedeutung zu. Leben in der uns bekannten Form konnte sich an der Erdoberfläche nur in Anwesenheit einer genügenden Ozonschicht bilden, welche das von wesentlichen Zellbausteinen (DNA etc.) absorbierte und sie zerstörende kurzwelligere UV (≈ 270 nm) völlig verschluckt. Die Geschichte der Entwicklung des Lebens auf unserem Planeten ist deshalb eng mit der Entstehung des atmosphärischen Sauerstoffgehaltes (seinerseits durch solches Leben, noch unter Wasserschutz, gebildet) und damit auch einer Ozonschicht verknüpft. Das nach längeren Wellen hin anschliessende sog. UV-B (280–320 nm) besitzt ebenfalls noch biologische Wirkung (Erzeugung von Sonnenbrand, Bakterienabtötung, Bildung von Vitamin D etc.); im Bereich der ausklingenden Ozonabsorption (Abb. 3) schwindet die Intensität dieser Strahlung mit dem atmosphärischen Ozongehalt (vgl. Kapitel 7).

Aber auch die Temperaturen – und damit die Strömungsverhältnisse – in der Stratosphäre werden wesentlich durch das Spurengas Ozon bestimmt. Der Wiederanstieg des Thermometers oberhalb von etwa 30 km zu einem Maximum an der Stratopause (Obergrenze der Stratosphäre, ca. 50 km), wo die Temperaturen wieder ungefähr denen an der Erdoberfläche entsprechen (Abb. 2), wird durch Absorption des Ozons im Bereich zwischen 200 und 300 nm bedingt, da diese im zentralen Teil dieses Bandes so intensiv ist, dass die Energie wesentlich im oberen Teil der Schicht verschluckt wird, und das Temperaturmaximum damit beträchtlich über dem Ozonmaximum liegt.

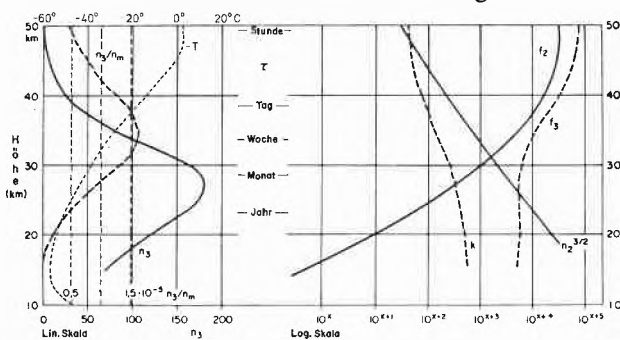


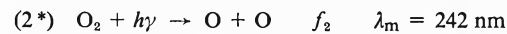
Abb. 2: Links, lineare Skala: Vertikale Ozonverteilung aus der klassischen photochemischen Theorie berechnet für Sommerverhältnisse in mittleren Breiten. n_3 : Ozonkonzentration (Partialdruck in nanobar); n_3/n_m : Mischungsverhältnis Ozon/Luft in 10 ppm (10^{-5}); Temperatur in $^{\circ}\text{C}$. Rechts, logarithmische Skala: Höhenabhängigkeit der einzelnen Parameter in der Gleichgewichtsverteilung. $f_2: x = -14$, $f_3: x = -7$, $k: x = -21$, $n_2^{3/2}: x = 26$. In der Mitte Halbwertszeit τ .

2. Die «klassische» photochemische Theorie des Ozons

a. Das photochemische Gleichgewicht

Bereits 1930 erklärte Chapman [1] den atmosphärischen Ozongehalt sowie die schichtweise Einlagerung des Spurengases durch eine photochemische Theorie, in der nur die beiden Hauptbestandteile der Atmosphäre, Sauerstoff und Stickstoff (letzteres als dritter Stosspartner) eine Rolle spielten. Eine anthropogene Beeinflussung, wie sie auf Grund der neuen, erst in den letzten 12 Jahren entwickelten Anschauungen, befürchtet wird, schien damit ausgeschlossen.

Die Ozonbildung beruht grundlegend auf der Photo-Dissoziation des Sauerstoffs

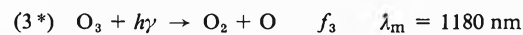


dessen langwellige Grenze bei 242 nm liegt. Die eigentliche Ozonbildung erfolgt im Dreierstoss:

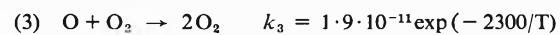


wobei Stickstoff und Sauerstoff als dritter Stosspartner in Frage kommen.

Ozon wird seinerseits photodissoziiert:



wobei wegen der geringen Stabilität der 3atomigen Modifikation Wellenlängen bis ins nahe IR genügende Quantenenergie liefern. Zu eigentlicher Zerstörung des Ozons führt diese Photodissoziation aber nicht, da O_3 durch Reaktion (2) wieder zurückgebildet wird; sie ist dagegen wesentlich zur Aufrechterhaltung einer gewissen O-Konzentration, welche die Voraussetzung ist für die endgültige Ozonerstörung durch die Reaktion



Aufgrund dieser Vorgänge lässt sich die Ozonkonzentration für den Fall einer Gleichgewichtseinstellung berechnen. Die Reaktionen (2) und (3*), die ungerade Sauerstoffteilchen (O und O_3) ineinander umwandeln, verlaufen wesentlich schneller als (2*) und (3), welche solche Teilchen bilden und zerstören. Daher stellt sich das Gleichgewicht zwischen O und O_3 :

$$1) \quad n_3 \cdot f_3 = n_1 \cdot n_2 \cdot n_m \cdot k_2$$

und damit

$$2) \quad n_1 = n_3 \frac{f_3}{k_2 n_2 n_m}$$

unabhängig von Ozonbildung und -zerstörung ein (n_1 , n_2 , n_m und n_3 sind die Konzentrationen des ato-

* Die Numerierung der Reaktionen wird in diesem Artikel nicht sequentiell durchgeführt, sondern entspricht einer schematischen Zusammenfassung gewisser Reaktionsgruppen. Die Reaktionsgeschwindigkeit (k_1) ist jeder aufgeführten Reaktion beigefügt – die meisten Werte sind heute auf 30% genau oder besser bekannt, allerdings mit einigen wichtigen Ausnahmen. Die primären photochemischen Reaktionen sind durch einen * gekennzeichnet und gesondert numeriert. Die Dissoziationsgeschwindigkeiten f_i sind höhenabhängig und deshalb nicht zahlenmässig angegeben (vgl. Abb. 2).

maren und des gewöhnlichen Sauerstoffs, des dritten Stosspartners sowie des Ozons). Es spielt daher keine Rolle, ob ein O oder ein O₃-Teilchen in O₂ zurückgeführt wird, d.h. es kann die Bilanz für die Gesamtheit der ungeraden Sauerstoffteilchen gebildet werden (diese grundlegende Feststellung gilt auch in der wesentlich komplexeren in Kap. 4 behandelten modernen Photochemie). Damit wird

$$3) \quad 2f_2n_2 = 2k_3n_1n_3$$

[es werden durch die Reaktionen (2*) und (3) je 2 ungerade Sauerstoffteilchen gebildet resp. zerstört]. Setzt man Gl. 2 in 3 ein, so ergibt sich die Gleichgewichtskonzentration von Ozon zu

$$4) \quad n_3 = n_2^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{f_2}{f_3} k_2 \cdot s}$$

mit $k = \frac{k_2}{k_3}$ und $s = \frac{n_m}{n_2}$

Alle Grössen auf der rechten Seite von Gl. 4 sind (auf sehr unterschiedliche Weise) höhenabhängig (Abb. 2); woraus sich die beobachtete merkwürdige vertikale Verteilung des Ozons ergibt: Da von der Stratopause (ca. 50 km) an abwärts die Dissoziationsgeschwindigkeiten f_2 und f_3 (d.h. die Zahl der Dissoziationen pro Teilchen und Sekunde) zunächst parallel abfallen (infolge der Schwächung der einfallenden Strahlung durch Absorption), die Dichte (zu welcher die Sauerstoffkonzentration proportional ist) sowie k (wegen der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit von k_2 und k_3) aber zunehmen, steigt die Ozonkonzentration nach unten rasch an. Unterhalb von etwa 35 km divergieren die Kurven f_2 und f_3 zunehmend. In diesem Bereich ist (vgl. Abb. 3) der Teil der UV-Strahlung (230 nm), welcher in der oberen Stratosphäre den Hauptbeitrag zu f_3 liefert, weitgehend ausgelöscht. Die

durch sichtbares Licht im Bereich der Chappuisbanden bewirkt, wo die Absorption nur schwach, dafür aber die Strahlungsintensität gross ist; f_3 ändert sich daher unterhalb etwa 30 km nur noch wenig. Dagegen fällt nun f_2 nach unten sehr rasch ab: In dem relativ engen bei etwa 210 nm zentrierten Fenster, in dem Sauerstoff dissoziierende Strahlung überhaupt in die Stratosphäre einzudringen vermag (Abb. 3), überlappen sich Sauerstoff- und Ozonabsorption und führen noch oberhalb der Tropopause zur völligen Auslöschung. Da die sauerstoffdissoziierende und damit potentiell Ozon bildende Strahlung durch Letzteres ebenfalls absorbiert wird (etwa 80–90% der betreffenden Strahlung werden durch Ozon und nicht durch Sauerstoff verschluckt), ergibt sich eine starke Dämpfung der Wirkung aller externen Einflüsse auf die Ozonschicht (z.B. von Temperatureffekten, aber auch der durch die moderne Photochemie postulierten anthropogenen Einwirkungen): Eine so erzeugte Verminderung des Ozongehaltes führt zu einem tieferen Eindringen der ozonbildenden Strahlung (f_2) und damit zu einer Kompensation, die aber nie vollständig sein kann (partielle Selbstheilung). Photodissoziation von Ozon wird nun vorwiegend

b. Relaxationszeit

Im vorangehenden Abschnitt ist stillschweigend angenommen worden, dass sich ein Gleichgewichtszustand wirklich einstellt. Für das Verhältnis $n_1:n_3$ (Gl. 2) ist dies tagsüber mit sehr guter Näherung erfüllt, während nachts unter stratosphärischen Verhältnissen die Photochemie «eingefroren» ist die primären photochemischen Reaktionen (2*) und (3*) sind definitionsgemäss ausgeschaltet, während die sekundären [(2) und (3)] ebenfalls rasch verschwinden, da die Konzentration des atomaren Sauerstoffs in einer kurzen Übergangszeit (einige Minuten oder weniger) auf Null zurückgeht.

Dagegen erfordert die Einstellung des Gleichgewichts zwischen «geradem» und «ungeradem» Sauerstoff wegen der geringeren Geschwindigkeit der Reaktionen (2*) und (3) mehr Zeit, die sog. Relaxationszeit des Ozons ist mit ihr identisch. Für geringe Abweichung vom Gleichgewicht ist sie, da mindestens unterhalb von 40 km $n_1 \ll n_3$ ist, durch

$$5) \quad \tau = \frac{n_3}{m \cdot 2f_2n_2}$$

($2f_2n_2$ = Produktion ungerader Sauerstoffteilchen pro Zeiteinheit)

gegeben. Dabei ist in der klassischen Theorie $m = 2$, da die Ozonzerstörung zum Quadrat der Konzentration proportional ist. Wegen der Nichtlinearität von Gl. 4 ist τ für grosse positive Abweichungen vom Gleichgewicht kleiner, für grosse negative grösser als der hier angegebene Wert. Gl. 5 gilt auch für die moderne Theorie, doch nimmt m dort andere Zahlwerte (zwischen 1 und 2) an.

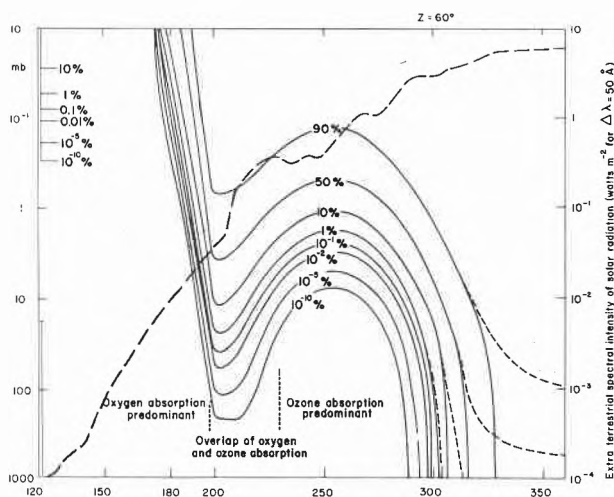


Abb. 3: Schwächung der Sonnenstrahlung durch Ozon und Sauerstoff als Funktion der Wellenlänge (Kurven I/I_0 in Prozent); gestrichelte Kurven (---) unter Berücksichtigung der Schwächung des direkten Sonnenlichts durch Rayleighstreuung. — — —: Spektrale Energieverteilung in der extraterrestrischen Strahlung.

Setzt man in Gl. 5 für n_3 den Gleichgewichtswert ein, so ergibt sich

$$6) \tau = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{k \cdot n_2 \cdot s}{f_2 f_3}}$$

Nach Abb. 2 nimmt der Zähler unter der Wurzel mit abnehmender Höhe zu, der Nenner ab, womit τ von der Grössenordnung 1 Std. an der Stratopause auf über ein Jahr unterhalb von 20 km ansteigt. Dies bedeutet, dass in der oberen Stratosphäre das Ozon sich praktisch in photochemischem Gleichgewicht befindet (abgesehen von hohen Breiten im Winter), im unteren Teil der Ozonschicht dagegen (unterhalb von 20 bis 25 km) wird die Verteilung bei hoher Relaxationszeit fast völlig durch Transportvorgänge bestimmt. In der dazwischen liegenden Übergangszone, in der für das atmosphärische Ozonbudget besonders wichtigen mittleren Stratosphäre, ist die Wirkung von chemischen und von Transportprozessen von gleicher Grössenordnung. Die im nächsten Abschnitt diskutierte beobachtete Ozonverteilung ist durch diese komplexen Zusammenhänge bestimmt.

3. Beobachtete Ozonverteilung und Zirkulationseinfluss

Der gemessene Ozongehalt der Atmosphäre ist nicht konstant; wegen der Abhängigkeit der Dissoziations-

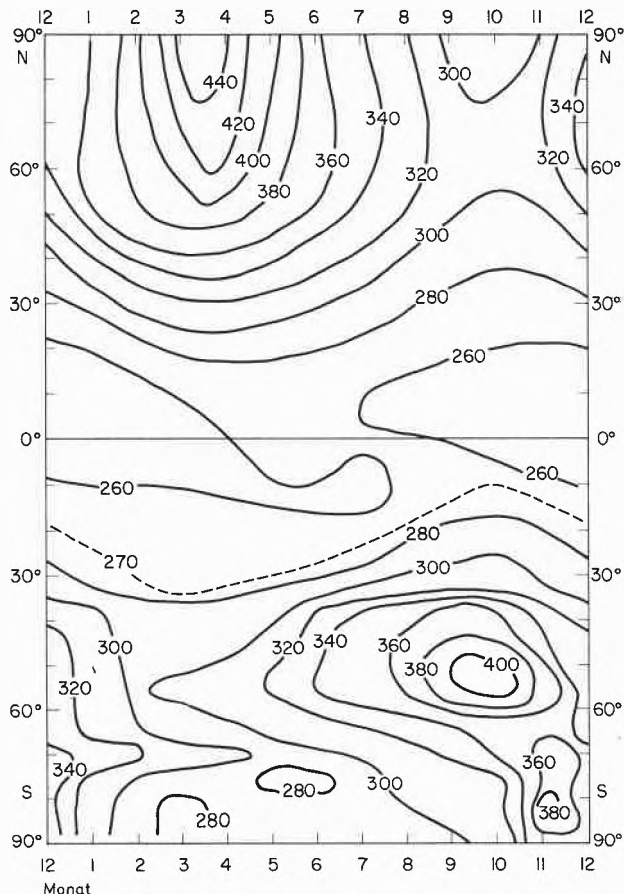


Abb. 4: Isoplethen des Gesamt ozonbetrages (in D) als Funktion von Jahreszeit und geographischer Breite.

geschwindigkeit von der Sonnenhöhe (geographische Breite, Jahreszeit) und der Reaktionskonstanten k von der Temperatur ist dies auch nicht zu erwarten. Während die klassische photochemische Theorie für den globalen Gesamtgehalt an Ozon und die mittlere vertikale Verteilung in erster Näherung mit der Messung übereinstimmende Resultate ergab, wurde die Abhängigkeit von Jahreszeit und geographischer Breite völlig falsch dargestellt: Während die Theorie ein Maximum bei höchstem Sonnenstand erwarten lässt, d. h. höchste Werte am Äquator und in höheren Breiten im Sommer, ergibt die Beobachtung ganzjährig ein tropisches Minimum, dem ein Maximum im subpolaren bis polaren Bereich gegenübersteht, und die Jahreschwankung, deren Amplitude mit zunehmender Breite steigt, hat ihre Maximalphase im frühen Frühjahr (Abb. 4). Dieses Ergebnis wird auch durch die moderne photochemische Theorie (siehe nächstes Kapitel) nicht geändert. Ferner zeigen sich vor allem in hohen Breiten beträchtliche Asymmetrien zwischen den beiden Hemisphären, die aufgrund einer reinen photochemischen Theorie unverständlich sind.

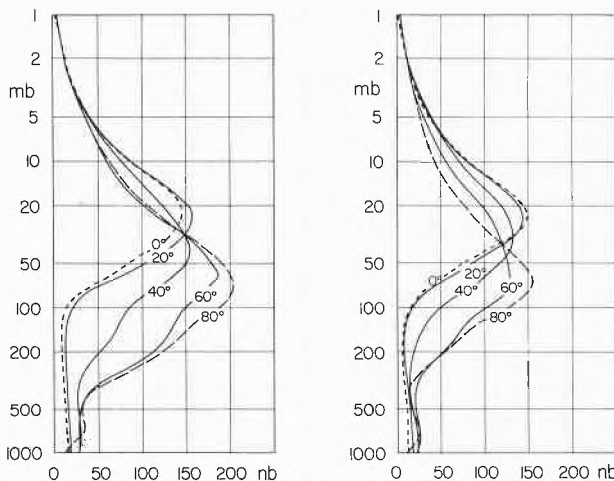


Abb. 5: Vertikale Ozonverteilung in verschiedenen Breiten (Nordhemisphäre). a: April, b: Oktober.

Zweifellos sind diese Diskrepanzen auf Transportvorgänge innerhalb der Atmosphäre zurückzuführen, die infolge der hohen chemischen Relaxationszeiten im unteren Teil der Ozonschicht sehr wirksam sein können. Die Messungen der vertikalen Ozonverteilung als Funktion von Jahreszeit und geographischer Breite [2] bestätigen diese Hypothese. Wie Abb. 5 zeigt, beobachtet man in der unteren Stratosphäre einen Anstieg des Ozongehalts vom Äquator zum Pol, der im Frühjahr am grössten, im Herbst am kleinsten ist, während sich oberhalb von etwa 23 km, d. h. im Bereich höherer photochemischer Aktivität das nach der Theorie zu erwartende äquatoriale Maximum findet.

Auch die aus der photochemischen Theorie nicht erklärbaren grossen Tag-zu-Tag-Schwankungen des Gesamt ozons haben, wie die Sondierungen zeigen, ihren Sitz in der unteren Stratosphäre (Abb. 6) und sind auf

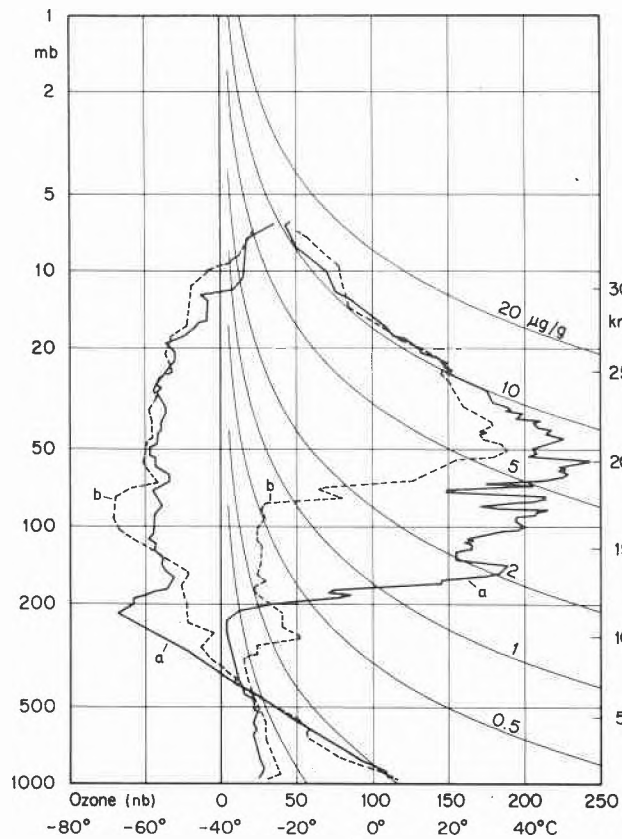


Abb. 6: Wetterbedingte Schwankung der vertikalen Ozonverteilung. Messungen in Payerne; a: 20.2.1970, b: 23.2.1970. Zum Vergleich die Schwankung der vertikalen Temperaturverteilung.

Transportprozesse zurückzuführen, wobei die mit stratosphärischen Ausläufern der troposphärischen Wettersysteme (Zyklonen und Antizyklonen) verbundenen Vertikalbewegungen eine wichtige Rolle spielen. Auch die beobachtete Abhängigkeit des Gesamt Ozons von der geographischen Länge ist auf solche Prozesse zurückzuführen.

Abb. 7 zeigt einen meridionalen Querschnitt der vertikalen Ozonverteilung, der deutlich vor Augen führt, dass das äquatoriale Minimum des Gesamt Ozons vor allem durch den geringen Ozongehalt der hochreichenden tropischen Troposphäre bedingt wird, die unmittel-

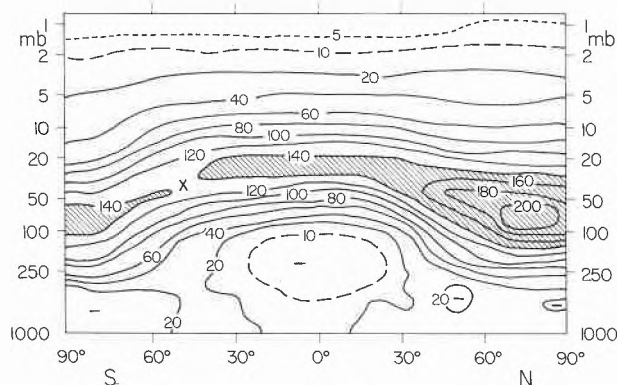


Abb. 7: Meridionalquerschnitt der vertikalen Ozonverteilung im Februar (in nanobar). x = niedrigster Wert im Bereich der Maximalschicht.

bar unter der Tropopause die niedrigste Ozonkonzentrationen zwischen Boden und 40 km aufweist, in einem Niveau (ca. 17 km), in dem sich im Frühjahr das polare absolute Maximum findet.

Ein wesentlich anderes Bild zeigt der Meridionalquerschnitt des Mischungsverhältnisses Ozon/Luft (Abb. 8). Die polaren Höchstwerte der Konzentration treten, da sie im Bereich relativ hoher Luftdichte liegen, kaum noch in Erscheinung. Sie sind nur noch schwache Ausläufer eines ausgeprägten Maximums, das in der mittleren Stratosphäre über den Tropen liegt. Die Zone maximaler Werte, die für die Konzentration nach unten gekrümmt erscheint, ist für das Mischungsverhältnis nach oben gebogen, da der positive vertikale Gradient des Mischungsverhältnisses zwischen den beiden Maxima über dem Äquator sehr viel grösser ist als über dem Pol.

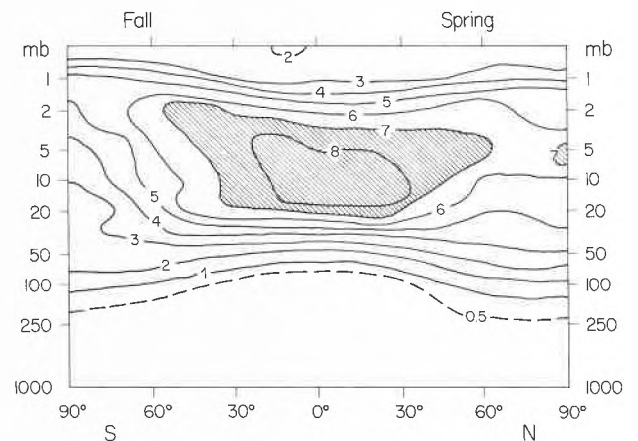


Abb. 8: Meridionalquerschnitt des Mischungsverhältnisses Ozon/Luft in ppm im April.

Aus der beobachteten vertikalen Ozonverteilung als Funktion von Jahreszeit und geographischer Breite ergibt sich im Vergleich mit den Ergebnissen photochemischer Berechnungen, dass unterhalb von etwa 20–25 km die Verteilung wesentlich durch Transportvorgänge bestimmt wird (vor allem in der Winterhemisphäre sind diese polwärts und abwärts gerichtet), während oberhalb von 30–35 km die photochemischen Prozesse, abgesehen vom winterlichen Polargebiet, dominieren. In den dazwischenliegenden 10 km sind diese beiden Effekte von gleicher Grössenordnung –, es ist spezifisch diese gleichberechtigte Wechselwirkung von Transport und Photochemie, die auch für einige andere am System beteiligte Spurengase gilt, die dem atmosphärischen Ozonproblem seinen äusserst komplexen Charakter gibt.

4. Die moderne photochemische Theorie des atmosphärischen Ozons

Die verbesserte Information über die vertikale Verteilung auch im oberen Teil der Stratosphäre, wo der Transporteinfluss gering bleibt, hatte seit etwa 1960 gewisse Zweifel an der Richtigkeit der klassischen

photochemischen Theorie nach *Chapman* aufkommen lassen. Der Durchbruch neuer Anschauungen begann mit der Entdeckung durch *Hampson* [3], dass angeregte Sauerstoffatome $O(^1D)$, die bei der Photodissoziation durch Wellenlängen unterhalb 310 nm entstehen, zur Bildung von HO_x -Radikalen und damit zu einer Rückwirkung auf das Ozon führen. Die sich anschliessende weitere Entwicklung unseres Verständnisses des stratosphärischen Spurengassystems während der letzten 12 Jahre soll hier nicht im Detail geschildert werden; es sei nur erwähnt, dass erst die drastische Darstellung der möglichen anthropogenen Gefährdung durch NO_x (Überschallflugzeuge) durch *Johnston* [4] und durch ClO_x (Spraydosen etc.) durch *Rowland* und *Molina* [5] in zwei Schüben zu koordinierten von den USA ausgehenden Forschungsanstrengungen geführt hat, welche beträchtlich zu der raschen Entwicklung unseres Wissens beitragen.

Es soll vielmehr im Folgenden versucht werden, einen Überblick über das um das Ozon gruppierte Spurengassystem, so wie es heute bekannt ist, zu geben.

A. Das Spurengassystem

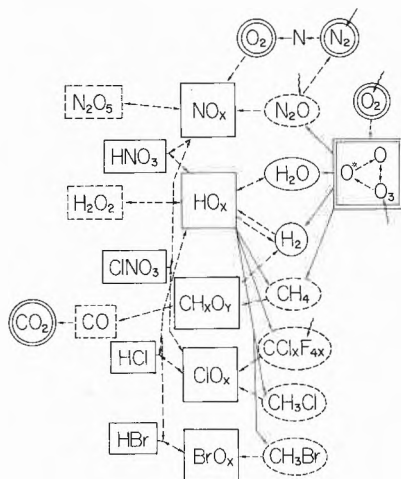


Abb. 9: Gruppen stratosphärischer Spurengase und Umwandlungsprozesse zwischen den Gruppen. a) quasiinerte Substanzen: volles Oval (regenerierbar) und gestricheltes Oval (abgebaut); b) hochreaktive Radikale: Quadrat; c) mässig reaktive Moleküle: volles Rechteck (durch Reaktion zwischen verschiedenen Radikalgruppen gebildet) und gestricheltes Rechteck (durch Reaktion innerhalb ein und derselben Radikalgruppe gebildet); d) ungerade Sauerstoffteilchen: Doppelquadrat; e) permanente Substanzen: Doppelkreis. Voller Pfeil: Einwirkungsrichtung; gestrichelter Pfeil: Umwandlungsrichtung; gewellter Pfeil: Photo-dissoziation.

Wie Abb. 9 zeigt, können die Spurengase in eine Reihe von Gruppen eingeteilt werden:

a. *Semistabile Moleküle* (H_2O , H_2 , N_2O , CH_4 , Chlorfluormethane (CFM), Halogenkohlenwasserstoffe). Ein Teil dieser Substanzen ist unter atmosphärischen Bedingungen bei Abwesenheit von angeregten Sauerstoffatomen (d.h. von Ozon) resp. von deren Folgeprodukten völlig stabil; andere können zwar photodissoziiert werden, aber nur durch von Ozon (z.T. sogar von

molekularem Sauerstoff) stark absorbierte Wellenlängen, d.h. erst in der Stratosphäre, vor allem in deren mittlerem und oberem Teil.

b. *Radikale* (äusserst reaktive Teilchen) werden durch die unter a. erwähnten Reaktionen aus den semistabilen Substanzen gebildet. Sie sind für Kreisprozesse verantwortlich, welche die Zerstörung ungerader Sauerstoffteilchen katalysieren. Es sind verschiedene Fälle zu unterscheiden: HO_x -Radikale z.B. werden wieder in Wasser zurückgeführt, womit sich ein Gleichgewichtszustand zwischen ihrer Bildung und Zerstörung einstellt. Für andere, wie NO_x und ClO_x , steht der Bildung keine wirkliche chemische Senke gegenüber. Vom Methan schliesslich leitet sich eine Reaktionskette ab, die über eine Reihe von Radikalen sowie CO zum permanenten Atmosphärenbestandteil CO_2 und zu Bestandteilen der semistabilen Gruppen wie H_2 und H_2O führt.

c. *Reaktive Moleküle* werden vor allem durch Reaktionen zwischen Radikalen, z.T. derselben Gruppe wie auch durch Wechselwirkung zwischen verschiedenen Radikalgruppen gebildet. Im Gegensatz zu den Radikalen reagieren sie nicht oder nur unbedeutend mit ungeraden Sauerstoffteilchen. Sie werden aber durch mannigfache Reaktionen wieder in Radikale zurückverwandelt, sodass letztere durch ihre Umwandlung in reaktive Moleküle nicht endgültig beseitigt sind. Die ozonzerstörende Wirkung der einzelnen Radikalgruppen wird aber durch diese teilweise Umwandlung gedämpft, und zwar um so mehr, je grösser in einem sich mehr oder weniger einstellenden Gleichgewicht zwischen Radikal- und Molekülform der Anteil der letzteren wird. Während für das HO_x -System, das praktisch im Gleichgewicht mit der dominanten Quell-

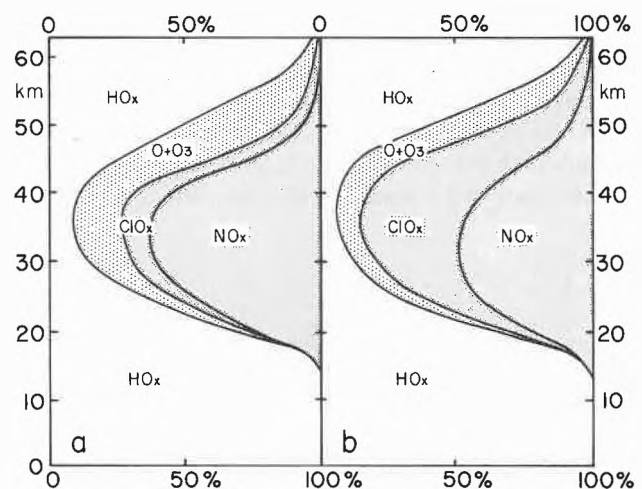


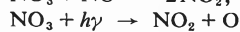
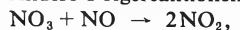
Abb. 10: Prozentualer Anteil der katalytischen Zyklen verschiedener Radikalgruppen sowie der direkten Reaktion $O + O_3$ an der Rückführung der ungeraden Sauerstoffteilchen in das normale O_2 -Molekül (nach *P. Crutzen*) a) heutiger Zustand; b) nach Erreichen eines Gleichgewichts bei auf gegenwärtigem Niveau konstant gehaltener CFM-Abgabe an die Atmosphäre (mit alter Reaktionskonstante k_{88} berechnet; der neue Wert gibt noch höheren ClO_x -Anteil).

Tabelle 1: Katalytische Kreisprozesse, die zur Zerstörung ungerader Sauerstoffteilchen beitragen

HO _x	(15)	OH + O → H + O ₂	k ₁₅ = 4,2 · 10 ⁻¹¹
	(11)	H + O ₃ → OH + O ₂	k ₁₁ = 1,2 · 10 ⁻¹⁰ exp(-560/T)
		oder	
	(18)	H + O ₂ + M → HO ₂ + M	k ₁₈ = 2,1 · 10 ⁻³² exp(+290/T)
	(16)	HO ₂ + O → OH + O ₂	k ₁₆ = 3,5 · 10 ⁻¹¹
Total		O + O ₃ → 2O ₂ oder O + O → O ₂	in der Mesosphäre und oberen Stratosphäre
	(12)	OH + O ₃ → HO ₂ + O ₂	k ₁₂ = 1,5 · 10 ⁻¹² exp(-1000/T)
	(13)	HO ₂ + O ₃ → OH + 2O ₂	k ₁₃ = 7,3 · 10 ⁻¹⁴ exp(-1275/T)
Total		O ₃ + O ₃ → 3O ₂	untere und mittlere Stratosphäre
NO _x	(41)	NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂	k ₄₁ = 2,1 · 10 ⁻¹² exp(-1450/T)
	(42)	NO ₂ + O → NO + O ₂	k ₄₂ = 9,1 · 10 ⁻¹²
Total		O ₃ + O → 2O ₂ aber auch	ganze Stratosphäre
	(6*)	NO ₂ + hν → NO + O	f ₆
Total [1]		O ₃ → O	
	(43)	NO ₂ + O ₃ → NO ₃ + O ₂ NO ₃ + hν → NO + O ₂ [2] NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂ 2O ₃ → 3O ₂	k ₄₃ = 1,2 · 10 ⁻¹³ exp(-2450/T) untere Stratosphäre und Troposphäre
ClO _x [3, 4]	(61)	Cl + O ₃ → ClO + O ₂	k ₆₁ = 2,7 · 10 ⁻¹¹ exp(-257/T)
	(62)	ClO + O → Cl + O ₂	k ₆₂ = 7,7 · 10 ⁻¹¹ exp(-130/T)
		O ₃ + O → 2O ₂ aber auch	Stratosphäre, stärkste Wirksamkeit oberhalb von 30 km
	(63)	ClO + NO → Cl + NO ₂ und NO ₂ + O → NO + O ₂ hν → NO + O	k ₆₃ = 1,0 · 10 ⁻¹¹ (+200/T)
Total		O ₃ + O → 2O ₂ oder O ₃ → O [1]	

¹ Diese Umwandlung zwischen O und O₃ wirkt sich auf den Ozonhaushalt nicht aus, da sie gegenüber der entsprechenden Reaktion der klassischen Photochemie [(2) und (3*)] weit zurücksteht.

² Andere Folgereaktionen wie



ergeben dagegen nur eine Umwandlung zwischen ungeraden Sauerstoffteilchen.

³ Die weiteren Reaktionen zwischen ClO und O₂, die zu zusätzlichen Chlorsauerstoffradikalen führen, sind hier nicht aufgeführt, da sie keine wesentliche Rolle spielen dürften.

⁴ Die Ozonzerstörung durch das heute in der Atmosphäre in wesentlich geringeren Mengen vorkommende BrO_x-System entspricht demjenigen durch ClO_x und ist deshalb hier nicht dargestellt.

kalgruppen zur Zerstörung ungerader Sauerstoffteilchen beitragen. Abb. 10 zeigt, dass die direkte Reaktion (3), die in der Chapman-Photochemie allein die Produktion durch die Photodissoziation von Sauerstoff balanciert, nur im Bereich der Stratopause eine ins Gewicht fallende Rolle spielt, sonst aber die Ozonzerstörung durch die katalytische Wirkung der Radikalgruppen HO_x, NO_x und ClO_x dominiert wird. Dabei trägt oberhalb von 45 km die HO₂-Gruppe den Hauptanteil bei, in der mittleren Stratosphäre NO_x und in der unteren Stratosphäre, wo aber die Gesamtentwicklung der photochemischen Prozesse gegenüber dem Transport zurücktritt, wieder HO_x (durch andere Zyklen als in der Mesosphäre). Den grössten, auch schon unter heutigen Verhältnissen ins Gewicht fallenden Anteil

substanz (H₂O) steht, diese Desaktivierung nur beschränkte Bedeutung besitzt, ist sie bei den irreversibel produzierten (NO_x, ClO₂) für deren quantitative Einwirkung auf das Ozon eminent wichtig, und die Moleküle spielen auch eine wesentliche Rolle beim Abtransport durch Zirkulationsvorgänge Richtung Troposphäre, der (mit schliesslicher Auswaschung durch die Niederschlagsprozesse) die einzige heute bekannte Senke darstellt, womit ein unbegrenztes Wachstum der Konzentration der ozonzerstörenden Radikale verhindert wird.

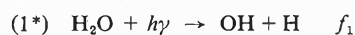
B. Die katalytischen Ozon-Zerstörungsprozesse

In Tabelle 1 sind die katalytischen Kreisprozesse zusammengestellt, mit welchen die verschiedenen Radi-

gibt ClO_x in etwa 40 km Höhe. Da die NO_x -Zerstörung zwischen 25 und 40 km, d.h. in dem für die Ausbildung der atmosphärischen Ozonschicht photochemisch bedeutungsvollsten Bereich, dominiert, kommt dieser Radikalgruppe gegenwärtig die grösste Bedeutung für die Steuerung des atmosphärischen Gesamtgehalts an Ozon zu.

C. Bildung der Radikale

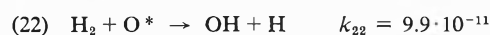
In diesem wie im folgenden Abschnitt muss aus Raumgründen auf eine vollständige Aufzählung der Reaktionen verzichtet werden; es sollen nur die wichtigsten Prozesse kurz diskutiert werden. HO_x -Radikale werden in der Mesosphäre vorwiegend durch Photodissoziation von Wasserdampf



erzeugt*. In der Stratosphäre tritt dieser Vorgang wegen Absorption des wesentlichen Anteils der wirksamen Strahlung ($\lambda < 185 \text{ nm}$) nach unten rasch zurück. An seine Stelle treten die in der Mesosphäre zwar auch vorhandenen, aber weniger wichtigen Reaktionen:

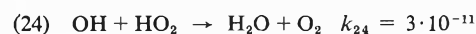


sowie



Die angeregten $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome (hier mit O^* bezeichnet) entstehen aus Ozon, wenn dessen Photodissoziation durch Wellenlängen $< 310 \text{ nm}$ erfolgt. Der Anteil dieser Wellenlänge an der Photodissoziationsgeschwindigkeit (f_3) dominiert oberhalb von 30–35 km (siehe Abb. 3); er reicht aber, wenn auch stark herabgesetzt, bis zum Erdboden, sodass auch die Troposphäre noch einen merklichen HO_x -Gehalt aufweist, was für die Wirkung vieler chlorhaltiger Kohlenwasserstoffe auf die Ozonschicht bedeutungsvoll ist (siehe Kapitel 5d). Die Konzentration der angeregten Sauerstoffatome und damit die Intensität der Radikalbildung wird durch ein Gleichgewicht zwischen Bildung (durch Photodissoziation) und Stossdesaktivierung [Reaktion (4)] bestimmt [$k_4 = 2.2 \cdot 10^{-11} \exp(+100/T)$].

HO_x wird in der Stratosphäre in erster Linie durch



und in geringerem Masse



wieder in metastabile Verbindungen zurückgeführt, in der Mesosphäre vor allem durch



Der Zahlwert der für die Ozonschicht wichtigsten dieser drei Reaktionskonstanten, k_{24} , ist immer noch recht unsicher und hat in den letzten Jahren um annähernd eine Zehnerpotenz geschwankt.

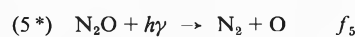
* Die Bedeutung dieses Vorganges für die mesosphärische Ozonschicht wurde von Bates und Nicolet [6] schon 1950 demonstriert.

NO_x -Radikale entstehen in der Stratosphäre in erster Linie aus N_2O , und zwar ebenfalls durch Einwirkung von $\text{O}(^1\text{D})$:

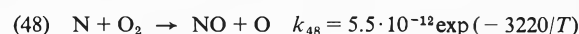


(Die Umwandlung in $\text{N}_2 + \text{O}_2$ läuft gleich schnell).

Es werden aber nur ungefähr 10–20% des in die Stratosphäre gelangenden Stickoxyduls in NO_x übergeführt, der Rest wird durch Photodissoziation in Stickstoff verwandelt:



Obschon Reaktion (46) [wie (5*)] auch in der Troposphäre abläuft, tritt sie dort doch gegenüber anderen Quellen (Gewitter, Industrie etc.) zurück und kann auch wegen der raschen Auswaschung (nach Überführung in HNO_3) nicht zu einer grösseren Anreicherung von NO_x führen. Eine solche findet hingegen in der Stratosphäre statt, weil NO_x nicht wie HO_x in die Ausgangssubstanz zurückgeführt wird und sich mit ihr ins Gleichgewicht stellt. (Nur in der oberen Stratosphäre entsteht ein gewisser Verlust durch Photodissoziation von NO). Aus diesem Grunde könnte direkt anthropogen injiziertes NO_x (durch Überschallflugzeuge und Atomexplosionen) auch den NO_x -Gehalt in der Stratosphäre wesentlich erhöhen. Natürliche NO_x -Bildung wird auch durch die kosmische Strahlung bewirkt, die durch Sekundärreaktionen atomaren Stickstoff produziert mit der Folgereaktion



(wesentlich schneller für ebenfalls gebildete angeregte N-Atome). Wegen der Beeinflussung der kosmischen Strahlung durch das erdmagnetische Feld ist diese Quelle im wesentlichen auf höhere Breiten beschränkt; sie liegt in der unteren Stratosphäre. Auf analogem Wege können sog. «solar proton events» (mit solaren Eruptionen verknüpfte, in die Erdatmosphäre eindringende, energiereiche Protonen) zu NO_x -Bildung führen (in der oberen Stratosphäre hoher Breiten). Ein solcher Vorgang in der von der Theorie verlangten Grösse [7] ist bereits durch Satellitenbeobachtung fest-

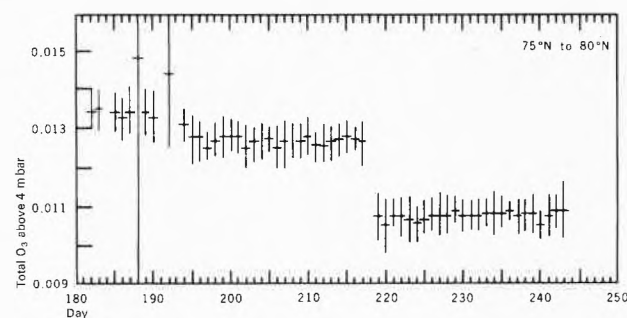


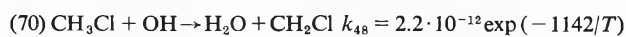
Abb. 11: Schlagartige Abnahme des Ozongehaltes in der oberen Stratosphäre nach dem «solar proton event» vom 6. August 1972 (Tag 218) als Folge der damit verbundenen Zunahme der NO_x -Konzentration. Messung mit Backscatter Ultraviolett Experiment auf Nimbus 4 (nach Heath et al. [7]).

gestellt worden (Abb. 11) und stellt gewissermassen den ersten direkten Beleg für die moderne photochemische Theorie dar.

ClO_x und BrO_x

Ein wesentlicher Teil der heutigen Diskussion um eine mögliche anthropogene Beeinträchtigung der Ozonschicht geht auf die Erkenntnis zurück, dass die Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CFM) F_{11} und F_{12} (CFCl_3 und CF_2Cl_2), die in der Troposphäre praktisch inert sind, in der Stratosphäre photodissoziiert werden können [8], und zwar durch dieselben Wellenlängen (um 210 nm), durch welche dort O_2 zerlegt und damit Ozon gebildet wird. Es wird dabei in mehreren Schritten das enthaltene Chlor in atomarer Form freigesetzt (die einzelnen Prozesse sind nicht genau bekannt, doch wird angenommen, dass F_{12} 2, F_{11} im Mittel $2\frac{1}{2}$ Chloratome liefert).

Als ClO_x -Lieferant können aber auch alle übrigen chlorhaltigen Kohlenwasserstoffe auftreten. Im Gegensatz zu F_{11} und F_{12} sowie zu CCl_4 reagieren alle wasserstoffhaltigen sowie alle ungesättigten entsprechenden Verbindungen mit OH-Radikalen, z. B.



wonach durch Folgereaktionen aus den entstehenden Radikalen das Chloratom freigesetzt wird.

Durch entsprechende Reaktionen erfolgt aus bromhaltigen Kohlenwasserstoffen die Produktion von Br und damit die Bildung von BrO_x .

D. Bildung reaktiver Moleküle

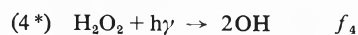
Diese erfolgt sowohl durch Reaktionen zwischen Radikalen derselben Gruppe wie auch zwischen solchen aus verschiedenen Gruppen, in gewissen Fällen durch Reaktion zwischen Radikal und semistabilem Molekül. Es sollen hier nur die wichtigsten Prozesse beschrieben werden.

H_2O_2

Zum ersten Typus gehört die Bildung von H_2O_2 durch



Die Rückführung in HO_x erfolgt vor allem durch Photodissoziation



Obschon über grosse Teile der Stratosphäre die H_2O_2 -Konzentration wesentlich höher ist als die aller HO_x -Komponenten zusammen, spielt hier der Übergang von Radikalen in dieser «Wartstellung» keine wesentliche Rolle, da HO_x trotzdem durch schnelle Reaktion mit der Muttersubstanz H_2O im Gleichgewicht bleibt.

N_2O_5

Wichtiger ist ein entsprechender Prozess im NO_x -Bereich:

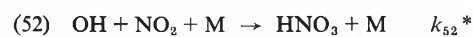


Er erfolgt als Folgeprozess von Reaktion (43) vor allem nachts (am Tage bleibt die NO_3 -Konzentration wegen

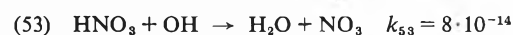
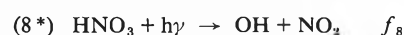
rascher Photodissoziation zu klein). Möglicherweise (die Photodissoziationsrate von N_2O_5 ist nur ungenügend bekannt) führt dies zu wesentlichen Asymmetrien im Tagesgang von aktivem NO_x , und vor allem im Bereich und in der Grenzzone der Polarnacht dürfte dieser Übergang für das ganze photochemische System von Bedeutung sein.

Von grösserem Einfluss auf die ganze Ozonphotochemie ist aber die Molekülbildung vom 2. Typus:

HNO_3 wird durch Wechselwirkung zwischen HO_x und NO_x



gebildet. Rückführung erfolgt vor allem durch die Reaktionen



Durch die Überführung von NO_x in diese inaktive Form, bei der in der unteren Stratosphäre infolge relativ hoher Relaxationszeit von HNO_3 das Gleichgewicht sich nicht mehr völlig einstellt, wird die Ozonzerstörung durch NO_x wesentlich herabgesetzt und die Überführung von HNO_3 in die Troposphäre durch die allgemeine Zirkulation spielt eine wichtige Rolle in der Balancierung der kontinuierlichen NO_x -Produktion in der Stratosphäre.

Die analoge Bildung von HNO_2 scheint wegen der viel höheren Photodissoziationsgeschwindigkeit dieser Verbindung nicht von wesentlicher Bedeutung zu sein.

ClONO_2 Chlornitrat, wird durch die Reaktion



aus NO_x und ClO_x gebildet und vor allem durch Photodissoziation wieder in die Radikale zurückgeführt. Diese Molekülbildung vermindert damit die ozonzerstörende Aktivität sowohl von NO_x wie ClO_x , wobei unter heutigen Verhältnissen (NO_x -Gehalt etwa eine Grössenordnung höher als ClO_x) die Dämpfung der ClO_x -Wirkung grösser ist als diejenige von NO_x .

Vorwiegend zum 3. Typus gehört schliesslich die Überführung von ClO_x in HCl ; wobei verschiedene Reaktionen eine Rolle spielen, deren wichtigste



ist, daneben auch



sowie (zum zweiten Typus gehörig)



Die Rückführung in ClO_x erfolgt vor allem durch



Dies bedeutet, dass hohe OH-Konzentration die NO_x -Wirksamkeit durch HNO_3 -Bildung schwächt, die ClO_x -

* k_{52} weist eine relativ komplizierte Dichteabhängigkeit auf.

3), sondern auch der übrigen Spurengase von Bedeutung, da ihre Quellen keineswegs mit dem Gebiet ihrer Hauptwirksamkeit zusammenfallen (Abb. 12). Die natürlichen semistabilen Verbindungen, d.h. die Muttersubstanzen für den grössten Teil der Radikale, haben ihre Quellen fast alle am Erdboden; ausser Wasser sind alle Produkte biologischer Prozesse – die enge Rückkoppelung zwischen Leben und atmosphärischen Prozessen tritt deutlich hervor. Der Transport in die Stratosphäre ist ein relativ langsamer Prozess; zu einem beträchtlichen Prozentsatz erfolgt er in der Äquatorialzone, wo ein Teil des aufsteigenden Astes der sog. Hadleyzelle (Passatwindssystem) in die Stratosphäre ausgreift; welcher Anteil die Tropopause mittlerer und hoher Breiten nach oben passiert, ist noch nicht genau bekannt, die Trockenheit der Stratosphäre lässt vermuten, dass er relativ gering ist.

In der Stratosphäre fehlen Niederschläge, welche in der Troposphäre einen dauernden Selbstreinigungsprozess ergeben (Auswaschen von Partikeln und von löslichen Gasen). Für Substanzen, die in der höheren Schicht keine direkte Senke besitzen, bleibt nur der relativ langsame Transport nach unten. Es ist in erster Linie diese Langsamkeit der Selbstreinigung der Stratosphäre, welche die Ozonschicht für anthropogene Einwirkungen anfällig macht. Die gefährliche Erhöhung der stratosphärischen Radikalkonzentration kann auf verschiedene Weise erfolgen:

Einbringung künstlicher (industriell produzierter) semistabiler Muttersubstanzen in bodennahe Schichten (Chlorfluormethanproblem, siehe Abschnitt d).

Erhöhung der natürlichen (biologischen) Muttersubstanzproduktion durch Eingriffe in die Bodenzusammensetzung (Düngerproblem, siehe Abschnitt e).

Direkte Einbringung der normalerweise vom Boden stammenden Muttersubstanz in die Stratosphäre (Wasserausstoss der Überschallflugzeuge, siehe Abschnitt b).

Direkte Injektion von Radikalen in die Stratosphäre (NO_x -Produktion durch Überschallflugzeuge oder indirekt (über N-Atome) durch Atombombenexplosionen, siehe Abschnitt c).

b. Wassereinjektion durch Überschallflugzeuge

Wegen der grossen Trockenheit der Stratosphäre und infolge des langsamen Austausches mit der Troposphäre könnte eine grosse Überschallflugzeugflotte den Wassergehalt dieser Schicht merklich (zwischen 10 und 100%) steigern. Die ursprünglich befürchtete Ozonreduktion infolge der damit erhöhten HO_x -Konzentration wird aber weitgehend kompensiert durch die parallel gehende verstärkte Umwandlung von aktivem NO_x in NHO_3 , womit die Ozonzerstörung durch diese Radikalgruppe vermindert wird.

c. NO_x -Injektion durch Überschallflugzeuge

Als zu Beginn dieses Jahrzehnts der NO_x -Zyklus als die Hauptkomponente der Ozonzerstörung erkannt

wurde, war es naheliegend, eine massive NO -Injektion in der Stratosphäre durch eine kommerzielle Überschallflugzeugflotte als eine wesentliche Gefährdung der Ozonschicht zu betrachten. Das mit beträchtlichem Aufwand während mehrerer Jahre durchgeführte amerikanische Forschungsprogramm zur Abklärung dieser Frage [10, 11], dem andere in Westeuropa parallel liefen, führte zum Schluss, dass das NO_x um so wirksamer ist, in je höherem Niveau es injiziert wird (da der NO_x -Zyklus wegen Überwiegen von Reaktion (6*) gegen (42) in der unteren Stratosphäre mit abnehmender Höhe rasch an Wirksamkeit verliert. Für 500 SST des geplanten amerikanischen Typus (im 21-km-Niveau) müsste mit einer Ozonreduktion von etwa 10% gerechnet werden, während 50 Flugzeuge vom Typ *Concorde* oder *Tupolev*, die in nur 17 km Höhe fliegen, nur eine geringfügige Wirkung hätten (einige Zehntelprozent). Es blieb aber eine beträchtliche Unsicherheit [12], vor allem wegen der ungenauen Kenntnis der Zahlwerte einiger wichtiger Reaktionskonstanten wie etwa k_{24} . Mit dem neuen Wert für k_{58} errechnet sich für den *Concorde*-Einsatz sogar eine geringe Ozonzunahme (wegen der Ozonproduktion durch diese Reaktion), und die mögliche Schädigung durch einen Einsatz der zweiten Generation der SST (in 21 km Höhe) scheint ebenfalls vermindert.

Ebenso wird die zu erwartende Wirkung von Atomexplosionen in der Stratosphäre mit dem neuen Wert der Reaktionskonstanten herabgesetzt. Dieses Resultat erscheint in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Nachdem nämlich der Aufwärtstrend des nordhemisphärischen Ozongehaltes zwischen etwa 1963 und 1970 zunächst als Erholung von einer vorübergehenden Schwächung durch nukleare NO_x -Produktion gewertet wurde, ergaben genauere statistische Analysen keine gesicherten Zusammenhänge zwischen Kernexplosion und atmosphärischem Gesamtzongehalt [13], was aufgrund der damaligen Werte für Reaktionskonstanten nur schwer verständlich schien.

d. Das Chlorfluormethanproblem

Seit Rowland und Molina (1974) die Hypothese aufstellten, dass die in grossen Mengen (etwa 0.8 Megatonnen/Jahr) in die Atmosphäre eingebrachten Chlorfluormethanverbindungen (CFM) eine wesentliche ClO_x -Quelle für die Stratosphäre darstellen [5, 8], hat sich das Interesse in zunehmendem Masse der möglichen Ozonzerstörung durch diese Belastung der Atmosphäre zugewandt, und es wurden in diese Untersuchungen grössere Mittel investiert, vor allem in den USA, wo etwa 50% dieser Materialien hergestellt werden. Die Hypothese der Ozongefährdung durch diese Verbindungen konnte bis heute nicht widerlegt werden. Mit der Entdeckung der ClNO_3 -Bildung durch Rowland [14] schien zwar die Ozonwirksamkeit fast auf die Hälfte vermindert (aber keineswegs aufgehoben), doch bringt der neue Wert für k_{58} sie wieder gut auf das ursprüngliche Niveau zurück. Es wird näm-

lich durch die damit erhöhte OH-Konzentration das Gleichgewicht $\text{HCl} \leftrightarrow \text{ClO}$ in Richtung des Radikals verschoben – ein gutes Beispiel für die Interdependenz der Radikalgruppen. Im neuesten NASA-Report [15] (vgl. auch [16]) wird damit bei auf heutigem Niveau konstant gehaltener CFM-Produktion eine Ozonverminderung von 14% bei Erreichung des Gleichgewichtszustandes angegeben, wobei allerdings die Unsicherheit noch beträchtlich ist (Faktor 2–3 in beiden Richtungen). Aufgrund dieses Ergebnisses ist im Laufe des Jahres 1978 in den USA ein Verbot für «Non-essential uses» zu erwarten (vor allem Anwendung von CFM in Spraydosen für Körperpflege). Von den Herstellern wird allerdings geltend gemacht, dass noch unbekannte natürliche CFM-Senken in der Troposphäre* oder allfällige nicht berücksichtigte Reaktionen im stratosphärischen Spurengassensystem eine wesentliche Modifikation der gegenwärtigen Prognosen ergeben könnten. Infolge der grossen natürlichen (auf Zirkulationsschwankungen zurückzuführenden) Variabilität des atmosphärischen Ozongehalts ist es nicht möglich, bereits vorhandene Wirkungen der CFM's aus den vorhandenen Ozonmessreihen zu belegen. Andererseits ist es infolge des spezifischen Wirkungsmechanismus der CFM nicht zugänglich, mit Reglementierungen zuzuwarten, bis die zunehmende atmosphärische Belastung diesen direkten Nachweis zulässt. Da nämlich infolge des langsamen Transportes in die Stratosphäre und wegen während des vergangenen Jahrzehnts erfolgten rapiden Zunahme der CFM-Abgabe an die Troposphäre, noch bei weitem kein Gleichgewicht zwischen stratosphärischem und troposphärischem Gehalt eingetreten ist, würde die Wirkung auch bei völliger Unterbindung der Quelle noch einige Jahre zunehmen und nachher wegen des langsamen Rücktransportes von ClO_x nur sehr langsam wieder sinken (Abb. 13). Bei ab heute konstant gehaltener Produktion würde die prozentuale Ozonverminderung noch um einen Faktor 10 steigen (auf den vorn angegebenen Wert). Dies sind die Gründe, die ein Verbot von «non-essential uses» der amerikanischen Environmental Protection Agency (EPA) schon heute als gegeben erscheinen lassen, der zukünftigen Entwicklung unserer Kenntnisse entsprechend könnten weitere Schritte folgen.

Gegenwärtig dürfte noch gut die Hälfte des stratosphärischen ClO_x -Gehaltes natürlicher Herkunft sein – mit dem durch Kleinlebewesen im Meer produzierten Methylchlorid als Hauptquelle (auf ca. 7 Megatonnen/Jahr geschätzt). Wie alle nicht voll halogenierten oder Doppelbindungen aufweisenden chlorhaltigen Kohlenwasserstoffe wird CH_3Cl bereits in der Troposphäre

* Bisher konnte mit Sicherheit keine solche Senke aufgezeigt werden; in Bilanzrechnungen (bisher weltweit in die Atmosphäre eingebrachtes CFM verglichen mit gemessenem atmosphärischem Gehalt) bleibt gegenwärtig der Einfluss einer möglichen Senke innerhalb der Ungenauigkeitsgrenzen.

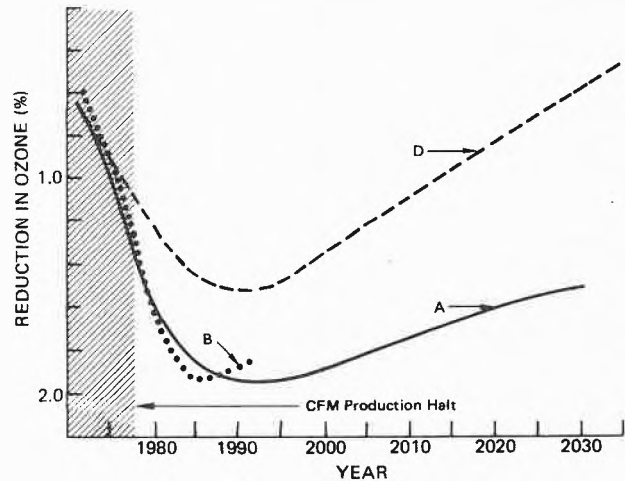


Abb. 13: Zeitlicher Verlauf der prozentualen Ozonreduktion durch CFM, für den Fall eines völligen Emissionsstopps im Jahre 1978 (nach Modellrechnungen dreier verschiedener Gruppen, unter Benützung der alten k_{588} -Werte), nach [16].

durch Reaktion mit dem OH-Radikal abgebaut, gelangt aber trotz einer Halbwertszeit von weniger als einem Jahr noch in genügenden Mengen in die Stratosphäre, um dort eine natürliche Reduktion des Ozongehaltes von schätzungsweise 1% zu bewirken.

e. Gefährdung durch Kunstdünger – ein weit offenes, möglicherweise lebenswichtiges Problem

Weniger im Rampenlicht steht heute das sogenannte «Düngerproblem»; seine Bewältigung ist auch zeitlich weit weniger dringend. Sollte es sich aber als reell erweisen, wäre eine Lösung weit weniger leicht zu finden, da es sich hier keineswegs um «non-essential uses» handelt. Den bereits seit 1975 geäusserten Befürchtungen [17, 18] liegt folgende Tatsache zugrunde: Die Muttersubstanz des heute in erster Linie die Ozonschicht regulierenden stratosphärischen NO_x -Gehalts ist N_2O , das im wesentlichen durch mikrobiologische Abbauprozesse von Nitraten am Boden entsteht (Denitrifizierung). Eine künstliche Erhöhung der Nitratproduktion durch Kunstdünger muss damit eine erhöhte N_2O -Bildung zur Folge haben, wobei aber pH-Wert, Wassergehalt des Bodens etc. einen wesentlichen Einfluss ausüben können, da mit diesen Grössen das $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Verhältnis bei der Denitrifikation erheblich variieren kann. Man erwartet, dass gegen Ende dieses Jahrhunderts die künstliche die natürliche Nitratproduktion erreicht.

Die mögliche Auswirkung auf die Ozonschicht ist gegenwärtig noch als weitgehend offene Frage zu betrachten: Vor allem ist der natürliche Kreislauf des N_2O noch völlig ungenügend abgeklärt; die Annahmen über die atmosphärische Lebensdauer des Gases schwanken zwischen 5 und 150 Jahren [19], wobei die hohe Zeitkonstante einer rein stratosphärischen Zerstörung (Überführung in NO_x durch Reaktion (46) und in N_2 durch Photodissoziation (5*)) entspricht), während die kurze auf umstrittenen Messungen der natürlichen

Schwankungsbreite von N_2O sowie der maritimen Produktion des Gases beruht; sie würde die Existenz einer grossen noch unbekanntes N_2O Senke in der Troposphäre voraussetzen. Die zu erwartende Schwächung der Ozonschicht durch Kunstdüngergebrauch ist praktisch proportional zur atmosphärischen Lebensdauer des N_2O – ist die kurze Zeit richtig, wird auch eine massive Düngung nur geringe Folgen zeitigen, während im anderen Extremfall eine Schwächung von 10–30% zu befürchten ist – wobei natürlich die ebenfalls ungenau bekannte und vermutlich stark variable Fraktionierung in N_2O und N_2 bei der Denitrifizierung wie auch der Anteil des Düngers, der in langlebige Reservoirs übergeführt wird, eine wesentliche Rolle spielen. Wegen des grossen atmosphärischen N_2O -Reservoirs muss keine rasche Wirkung auf das Ozon erwartet werden – eine einmal eingetretene Veränderung klingt aber noch langsamer ab als im CFM-Falle. Im Gegensatz zu jenem Problem bleibt noch genügend Zeit, um die noch offenen Fragen abzuklären; sollte sich dabei eine reelle Gefährdung ergeben, wird hingegen ein Entscheid sehr viel schwieriger sein, da es nicht nur um materielle Interessen geht, sondern der Schutz der Ozonschicht gegen das Welternährungsproblem abzuwägen wäre.

6. Verifizierung der Modellrechnungen durch Spurengasmessungen

Die Prognosen über eine – mögliche – Gefährdung der Ozonschicht mit ihren noch undurchsichtigen Folgen beruhten bisher im wesentlichen auf Modellrechnungen – nämlich auf einer Kombination von photochemischen Modellen des stratosphärischen Spurengassystems mit meist stark vereinfachten Modellen des atmosphärischen Transports. Vor allem im Zusammenhang mit der CFM-Frage und ihrer wirtschaftlichen Implikation ist die Verifikation der theoretischen Resultate durch Messungen in der Atmosphäre ein dringendes Problem geworden.

Als zu Beginn dieses Jahrzehnts das Problem der anthropogenen Beeinflussung aktuell wurde, lagen, abgesehen vom Ozon (dessen Verteilung ebenfalls noch nicht genügend genau bekannt ist, siehe Kapitel 3) und von wenigen Wasserdampfbeobachtungen [20], praktisch noch keine Spurengasmessungen in der Stratosphäre vor, nicht überraschend übrigens, da das Mischungsverhältnis zur Luft sehr niedrig ist. Dieses liegt für die wichtigsten stabilen Muttersubstanzen im ppm- (für die chlorhaltigen sogar im ppt-) Bereich, für die Radikale und reaktiven Verbindungen im ppb-, zum Teil im ppt-Bereich. Es mussten daher erst die nötigen Messmethoden entwickelt werden. Sie sind recht vielfältig und können hier nicht im Detail beschrieben werden. In mannigfaltiger Weise werden optische Methoden (Absorptions- und Emissionsmessungen) eingesetzt, zunächst vom Boden, von hoch-

fliegenden Flugzeugen und grossen Stratosphärenballonen aus [21, 22]; für die kommende Überwachung der Stratosphäre werden entsprechende Satellitenmessungen von Bedeutung sein. In situ Messungen wurden mit Filtern (z. B. HNO_3 , HCl) [23], mit Aufnahme von Proben durch Ballone, Flugzeuge und Raketen und nachfolgender Verarbeitung mit dem Gaschromatographen [24–26], z. T. unterstützt durch Elektroneneinfang Detektoren durchgeführt. Einzelne Substanzen wurden auch durch typische chemische Reaktionen beobachtet (z. B. NO [27], CO , H_2 [28]), und schliesslich dient Laserresonanzfluoreszenz zum quantitativen Nachweis von Radikalen mit sehr kleinen Konzentrationen (OH , Cl , ClO) [29, 30], während Matrix Isolation und paramagnetische Resonanz für HO_2 verwendet wird [31].

Bei der Interpretation der Resultate muss berücksichtigt werden, dass viele Substanzen (ähnlich wie Ozon selbst) eine grosse Variabilität in Zeit und Raum aufweisen, einzelne ausserdem einen ausgeprägten Tagesgang.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache kann man in bezug auf die NO_x -Komponenten von einer guten Übereinstimmung von Theorie und Beobachtung sprechen, ebenso für die stratosphärische CFM-Verteilung. Gewisse Diskrepanzen ergeben sich noch bei den mit Laserresonanzfluoreszenz durchgeführten ClO_x -Messungen [30], die ungewöhnlich hohe Schwankungsbreiten zwischen den wenigen Messflügen aufweisen, wobei z. T. ClO -Werte gefunden wurden, die höher sind als der durch Modelle errechnete Gesamtschlorgehalt; auch die vom selben Autor mit analogen Methoden ausgeführten OH -Messungen [29] weisen unerklärlich hohe Schwankungen bei absolut gesehen sehr hohen Werten auf. Wenn auch hier noch Unstimmigkeiten bestehen, die geklärt werden müssen, so kann sicher nicht von einer Widerlegung eines ClO_x -Einflusses und damit des CFM-Problems gesprochen werden.

Im Rahmen des mit Unterstützung der UNEP anlauenden «Ozone Research and Monitoring Program» der Meteorologischen Weltorganisation, bei dem der weitere Ausbau dieser Messungen einen Eckpfeiler bildet, sollen vor allem auch (sehr aufwendige) Experimente zur gleichzeitigen Messung möglichst vieler Spurenstoffe durchgeführt werden. Wegen der erwähnten grossen Variabilität ist dies die einzige Möglichkeit, durch direkte Messungen die Korrektheit des verwendeten photochemischen Modells zu prüfen.

7. Mögliche Folgen einer anthropogenen Beeinflussung der Ozonschicht

Wie schon erwähnt, ist die Ozonschicht ein notwendiger Schutzschild für das Leben auf der Erde. Deshalb lässt ihre Schwächung biologische Konsequenzen befürchten. Verminderung des Gesamt Ozons um 1% lässt das UV-B, d. h. die biologisch wirksame Kompo-

nente zwischen 280 und 320 nm um etwa 2% ansteigen (noch kurzwelligere Anteile, die unmittelbar tödlich wirken, werden nach wie vor absorbiert). Aufgrund statistischer Untersuchungen über die Breiten- und damit Ozonabhängigkeit von Hautkrebs muss eine entsprechende Zunahme dieser Krankheit um 4% erwartet werden. Sonst sind aber kaum quantitative oder auch nur gesicherte qualitative Resultate über die Wirkung kleiner Zusatzdosen von UV-B vorhanden. Vor allem ist über mögliche ökologische Folgen sehr wenig bekannt, man weiss nicht, bis zu welcher Grenze zu erwartende Mutationen durch Selbstheilung der Organismen unwirksam werden. Das neuestens bekanntgewordene, unerwartete Resultat, dass schon mässige UV-B-Belichtung Fischlaich in Wasser (das selbst UV-absorbierend ist) schädigt, zeigt, dass entsprechende Untersuchungen dringend notwendig und noch weitere Überraschungen nicht auszuschliessen sind.

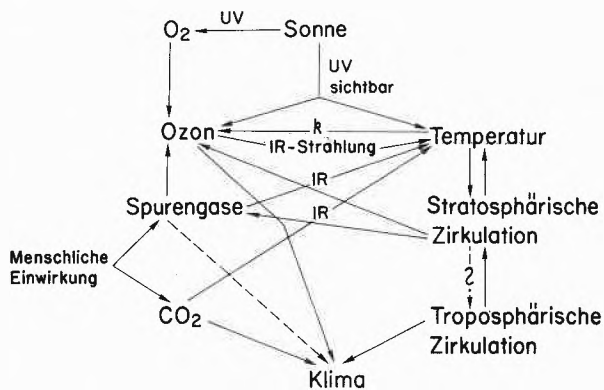


Abb. 14: Schema des Rückkoppelungssystems Ozon- und Spurengasverteilung – infrarotes Strahlungssystem – Stratosphären-temperatur – stratosphärische Zirkulation – troposphärische Zirkulation, unter Einwirkung der Sonnenstrahlung; Auswirkung auf die weltweite Klimaverteilung.

Nicht viel besser ist unser Verständnis der möglichen klimatischen Auswirkungen eines Eingriffs in die Ozonschicht. Eine direkt ins Gewicht fallende Temperaturänderung an der Erdoberfläche ist nach ersten Rechnungen als Folge einer Änderung des stratosphärischen Ozongehaltes nicht zu erwarten (dagegen können die CFMs durch ihre eigene Absorption im IR zu einer Verstärkung des Treibhauseffektes und damit zu einer Erwärmung um einige Zehntelgrad führen [33]). Vor allem wird eine Verminderung des Ozongehaltes, die sich im Falle der CFM-Einwirkung auf den wärmsten oberen Teil der Ozonschicht konzentriert, dort zu einer spürbaren Abkühlung führen, womit durch Änderung sowohl des horizontalen wie des vertikalen Temperaturgradienten die grossräumigen stratosphärischen Zirkulationsverhältnisse modifiziert würden. Wegen der mannigfachen Rückkopplung in diesem System (T-Abhängigkeit der Reaktionskonstanten, Transport von Spurengasen etc., siehe Abb. 14) ist aber eine quantitative Abklärung äusserst schwierig. Vor allem weiss man noch sehr wenig über eine mögliche Rückwirkung

von Veränderungen in der Stratosphäre mit ihrer vergleichsweise geringen Masse (und damit auch Energie) auf die Zirkulation in der Troposphäre. Eine Lösung dieses Problems, das gleichberechtigt neben die dringende Frage nach der Klimaänderung tritt, die durch weitere Steigerung des atmosphärischen CO₂-Gehaltes (aus fossilen Brennstoffen) zu erwarten ist, kann in vollem Umfang wohl erst durch den weiterentwickelten Einsatz 3dimensionaler Modelle der allgemeinen Zirkulation erreicht werden, in die das photochemische Modell integriert wird, eine Aufgabe, welche noch über die Möglichkeiten der gegenwärtigen Computergeneration hinausgeht. Solange die Folgen einer Modifikation der Ozonschicht nicht besser abgeschätzt werden können, bleibt äusserste Vorsicht am Platz.

Literaturverzeichnis

- 1 S. Chapman: Mem. Roy. Met. Soc 3 (1930) 103.
- 2 H. U. Dütsch: Pure appl. Geophys. 116 (1978) 511.
- 3 J. Hampson: "Photochemical Behaviour of the Ozone Layer", Can. Arm. Res. Develop. Establ., Techn. Note 1627, Valcartier, Quebec 1964.
- 4 H. S. Johnston: Science 173 (1971) 517.
- 5 F. S. Rowland and M. J. Molina: Rev. Geophys. and Space Phys., 13 (1975) 1.
- 6 D. R. Bates and M. Nicolet: J. Geophys. Res. 55 (1950) 301.
- 7 D. Heath, A. J. Krueger and P. J. Crutzen: Science 197 (1977) 886.
- 8 M. S. Molina and F. S. Rowland: Nature 249 (1974) 810.
- 9 W. Chameides and J. C. G. Walker: J. Geophys. Res. 78 (1973) 8751.
- 10 A. J. Grobecker, S. C. Coroniti and R. H. Cannon, jr: The Effect of Stratospheric Pollution by Aircraft, Final Rep., Dept. of Transport, Climatic Impact Assessment Program, Washington D. C., Dec. 1973.
- 11 Climatic Impact Committee: "Environmental Impact of Stratospheric Flight, National Acad. Sci., Washington D. C. 1975"
- 12 W. H. Duewer, D. J. Wuebbles, H. W. Ellsaesser and J. S. Chang: Proceedings of Ozone Symposium at Dresden, 1976, Potsdam 1977, Bd. II, 361.
- 13 J. K. Angell and J. Korshover: Mon. Weath. Rev. 104 (1976) 63.
- 14 F. S. Rowland, J. E. Spencer and M. J. Molina: J. Phys. Chem. 80 (1976) 2711.
- 15 R. D. Hudson: "Chlorofluoromethanes and the Stratosphere", NASA Reference Publ. 1010, 1977.
- 16 Panel on Atmospheric Chemistry: "Halocarbons: Effects on Stratospheric Ozone, Nat. Acad. Sci., Washington D. C. 1976."
- 17 M. B. McElroy: "Chemical Process in the solar system: A kinetic perspective" in MTP Internat. Review of Science, Butterworth, London 1976.
- 18 P. J. Crutzen: Geophys. Res. Lett. 3 (1976) 169.
- 19 H. S. Johnston: J. Geophys. Res. 82 (1977) 1767.
- 20 H. J. Mastenbrook: Int. Conf. on Structure, Composition and General Circulation of the Upper and Lower Atmosphere and Possible Anthropogenic Perturbations. Vol. 1, Toronto 1974.
- 21 M. Ackerman, D. Frimout, A. Girard, M. Gottignies and C. Muller: Geophys. Res. Lett. 3 (1976) 81.
- 22 W. J. Williams, J. J. Kusters, A. Goldman and D. G. Murcray: Geophys. Res. Lett. 3 (1976) 383.
- 23 A. L. Lazrus, B. W. Gandrud, R. N. Woodard and W. A. Sedlacek: Geophys. Res. Lett. 2 (1975) 439.
- 24 D. H. Ehhalt, L. E. Heidt, R. H. Lueb and E. A. Martell: J. Atmos. Sci. 32 (1975) 163.

-
- 25 *D. Pierotti and R. A. Rasmussen*: J. Geophys. Res. 82 (1977) 5823.
- 26 *A.L. Schmeltekopf, P.D. Goldan, W.R. Henderson, W.J. Harrop, T.L. Thompson, F.C. Fehsenfeld, H.I. Schiff, P.J. Crutzen, L.S.A. Isakson and E.E. Ferguson*: Geophys. Res. Lett. 2 (1975) 393.
- 27 *J.W. Drummond, J.W. Rosen and D.J. Hoffmann*: Nature 265 (1977) 319.
- 28 *W. Seiler*: Tellus 26 (1974) 116.
- 29 *J.G. Anderson*: Geoph. Res. Lett. 3 (1976) 165.
- 30 *I.G. Anderson, J.J. Margitan and D.H. Stedman*: Science 198 (1977) 501.
- 31 *D. Mihelcic, D.H. Ehhalt, C.F. Kulesa, J. Klomfass, M. Trainer and U. Schmidt*: Pure Appl. Geophys. 116 (1978) 530.
- 32 *T.J. Fears, J. Scotto and M.A. Schneidermann*: Int. J. Skin Cancer, 1974.
- 33 *V. Ramanathan*: Science 190 (1975) 50.
-