

Chimia 43 (1989) 338–348
 © Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Zeigen die schweizerischen Messungen eine Gefährdung der Ozon-Schicht?

Johannes Staehelin* und Hans U. Dütsch

The world's longest continuous series of measurements of total atmospheric ozone (over 60 years) and the most extensive record of «Umkehrmessungen» (over 30 years) containing information on the vertical structure of the atmospheric ozone has been performed at Arosa. The Swiss record of ozone balloon measurements reaching the middle stratosphere also includes more than 20 years of observations. – The total ozone measurements of Arosa show a clearly negative trend since about 1970 with a decrease of about 4% during the period from 1969 to 1988. – The current knowledge of the chemistry of the stratosphere is discussed taking into account the mechanisms of chain reactions initiated by anthropogenic pollutants reaching the stratosphere, such as chlorofluoro- and bromofluorocarbon compounds and dinitrogen oxide. Also the transport processes explaining the dependence of the stratospheric ozone on season and altitude are briefly discussed. – The information on the ozone-trends at different altitudes strongly supports the theory of the beginning destruction of the ozone shield in the planetary atmosphere by anthropogenic activities. However, there is some indication, that changes in the hemispheric stratospheric circulation also contributed to the observed ozone decrease. These findings are finally compared with the results of the Ozone Trends Panel, which are based on the work of more than 100 scientists and use a combination of satellite and ground based data.

1. Einleitung

Die unseren Planeten umgebende Atmosphäre enthält vor allem in der Stratosphäre als Spurenkomponente Ozon (vgl. Fig. 1). Im Verlaufe der 70er Jahre ist die mögliche Gefährdung der Ozonschicht durch menschliche Tätigkeiten sowohl der Wissenschaft als auch der Öffentlichkeit bewusst geworden. Zu Beginn dieses Jahrzehnts zeigte sich dann aber, dass die ursprünglichen Voraussagen über die Ozonzerstörung durch anthropogene Einflüsse zu hoch gegriffen waren; intensive Forschungen, etwa die genauere Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Einbeziehung weiterer Reaktionen in die Modellrechnungen, ergaben

weniger gravierende Prognosen. Der leichte Rückgang des Chlorfluormethanverbrauchs im letzten Jahrzehnt wurde in den 80er Jahren jedoch wieder durch eine kräftige Zunahme abgelöst. Dies sowie die folgenden zwei Tatsachen führten dazu, dass die «Ozonfrage» in Politik und Öffentlichkeit wiederum als schwerwichtiges globales Umweltproblem wahrgenommen wurde:

1. Die Entdeckung des antarktischen «Ozonlochs», einer jährlich wiederkehrenden, sehr starken Abnahme des Ozonschields über dem Südpol^[1–4].
2. Nach Auswertungen von Satellitenmessungen (NIMBUS 7: Solar Backscatter Ultraviolet (SBUV) und Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS)) wurde für die Zeit von 1978 bis 1985 die globale Ozonabnahme mit ca. 1% pro Jahr angegeben^[5,6]. Die letztgenannten alarmierenden Berichte standen im Widerspruch zu Resultaten von Messungen, die vom Boden aus durchgeführt wurden (vgl. Abschnitt 2).



Johannes Staehelin: Born 1949 in Basel. Diploma degree in physical chemistry from the Universität Zürich; 1978–1983 studies in environmental chemistry and Ph.D. thesis with Prof. Jürg Hoigné at the Swiss Federal Institute for Water Resources and Water Pollution Control (EAWAG). Visiting fellow at the Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences (CIRES) at Boulder, Colorado, USA (1983/84). Environmental chemist at the Federal Institute for Horticulture and Viniculture in Wädenswil (FAW) employed by the Bundesamt für Umweltschutz (BUS) and Postdoctoral fellow at Ciba-Geigy AG, Basel. Since spring 1988 leader of the group of atmospheric chemistry and ozone research at the Laboratory of Atmospheric Physics, ETH Zürich. He is responsible for the data quality and interpretation of the ozone measurements of Arosa and Payerne, performed by the Swiss Meteorological Office (SMA). Other current research topics are: tropospheric ozone research and field measurements concerning the chemistry of the polluted troposphere in interdisciplinary projects together with atmospheric physicists.

Bei einer Abnahme des O₃-Schields nimmt die UV-B-Strahlung (Wellenlängenbereich: 280–320 nm) am Erdboden zu; die befürchteten Auswirkungen sind eine starke Erhöhung der Hautkrebsrate sowie Schädigungen von Tieren und Pflanzen, etwa eine Beeinträchtigung des Planktonwachstums und der Nahrungskette im Meer. Eine Verminderung der O₃-Schicht führt auch zu einer veränderten Höhenverteilung von O₃, was klimatische Störungen bewirken kann, deren Ausmass zur Zeit noch nicht abzuschätzen ist.

Es ist nicht beabsichtigt, im folgenden einen umfassenden Überblick über das gesamte Ozonproblem zu geben, worüber bereits viel geschrieben wurde^[7–13]. Auch die Diskussion des antarktischen «Ozonlochs» soll nicht Gegenstand unserer Betrachtung sein. Über die Entstehung dieses Phänomens scheint in der Wissenschaft heute zumindest in groben Zügen Konsens zu bestehen^[14,15]. Eine ursächliche Beteiligung der Chlorfluoralkane am Entstehen des antarktischen Ozonlochs wird nicht mehr bestritten. Hier wollen wir uns mit den in der Schweiz durchgeführten Ozonmessungen befassen und diese im Zusammenhang mit der globalen Ozonabnahme diskutieren. Dazu werden die langjährigen schweizerischen Ozonmessungen kurz dargestellt, anschliessend soll das Wissen über die in der Stratosphäre ablaufenden chemischen Vorgänge im Hinblick auf die Gefährdung der Ozonschicht skizziert werden. Die Ergebnisse der schweizerischen Ozonmessungen können nicht ohne Ver-

* Korrespondenz: Dr. J. Staehelin
 Laboratorium für Atmosphärenphysik
 Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
 ETH-Hönggerberg
 CH-8093 Zürich

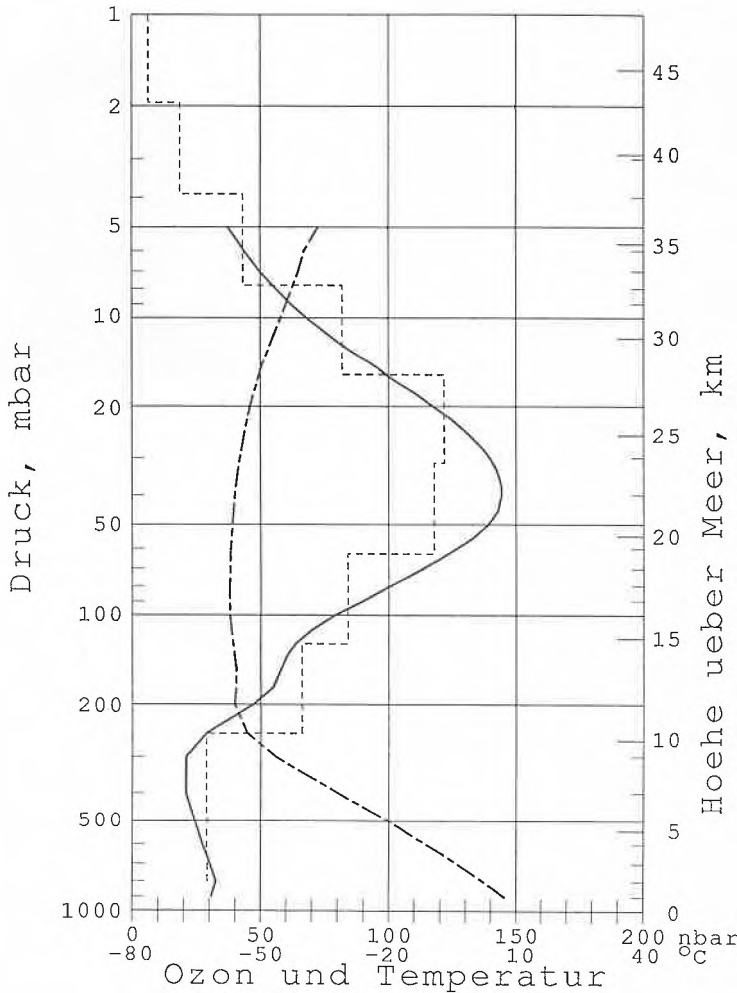


Fig. 1. Vertikale Verteilung von Ozon und Temperatur aus den schweizerischen Messungen (langjährige Mittelwerte 1969–1987). Ozon: — Ballonsondierungen (Payerne); - - - - - Umkehrmessungen (Arosa). Temperatur: - - - - - Ballonsondierungen (Payerne). — Troposphäre: Temperatur normalerweise mit zunehmender Höhe kontinuierlich abnehmend. Tropopause: Trennfläche zwischen Troposphäre und Stratosphäre, bei uns im Mittel bei etwa 10 km ü. M., abhängig von Jahreszeit und Witterungsbedingungen. Stratosphäre: Temperatur unten konstant und mit zunehmender Höhe langsam wieder zunehmend. Stratosphäre: Trennfläche zwischen Stratosphäre und Mesosphäre, in ca. 50 km Höhe. Mesosphäre: Temperatur mit zunehmender Höhe wieder abnehmend (ca. 50–85 km). — Die Bestimmung der vertikalen Verteilung von O₃ und Temperatur basiert bei den Ballonsondierungen auf einer Druckmessung, woraus anhand der Temperaturverteilung einer Standardatmosphäre die Höhe in km berechnet wird (vgl. rechte Skala). Da die physikalisch gemessene Grösse der Druck ist, soll in diesem Bericht, wie in der Atmosphärenphysik üblich, die Höhe in Einheiten des Drucks angegeben werden.

ständnis des globalen Ozontransports diskutiert werden, der ebenfalls kurz erläutert wird. In den Schlussfolgerungen sollen die Ergebnisse der schweizerischen Ozonmessungen zusammengefasst und interpretiert sowie mit denjenigen des sogenannten Ozone Trends Panels verglichen werden. Dieses Gremium erarbeitete im Auftrag offizieller amerikanischer Forschungsstellen sowie der World Meteorological Organization (WMO) und des United Nations Environment Programme (UNEP) das Wissen über die Veränderungen des stratosphärischen Ozons; mehr als 100 Wissenschaftler aus der ganzen Welt beteiligten sich an der kritischen Reevaluierung der vom Boden und von Satelliten aus gewonnenen Daten für die Zeitspanne von 1969 bis Mitte der

80er Jahre. Kürzlich wurde das «Executive Summary» dieser Bemühungen veröffentlicht^[16], der vollständige Report liegt noch nicht vor.

2. Die schweizerischen Messungen des stratosphärischen Ozons

1926 begann Götz im Lichtklimatischen Observatorium in Arosa (LKO) mit Messungen des «Totalozons» mittels eines von Dobson entwickelten optischen Messverfahrens (die hier diskutierten Messverfahren sind in Fig. 2 schematisch dargestellt). Das Messprinzip beruht auf einer Differenzmessung der Intensitäten des den Erdboden erreichenden direkten Sonnenlichts

von zwei benachbarten Wellenlängen^[17,18]. Die Messung erfolgt in einem Bereich, wo Ozon der Hauptabsorber der die Erde erreichenden Sonnenstrahlung ist und wo die Absorptionskoeffizienten von O₃ mit zunehmender Wellenlänge rasch abnehmen (300–340 nm). Bei der Berechnung des Totalozongehalts müssen auch die Lichtstreuung durch Luftmoleküle (Rayleigh-Streuung) und Aerosole (Mie-Streuung) berücksichtigt werden, wobei das Ausmass des Einflusses der Mie-Streuung unbekannt ist. In Arosa wird bei den in Tabelle 1 aufgeführten Wellenlängenpaaren gemessen. Für den heutigen Weltstandard wird eine Differenzmessung A – D durchgeführt, wodurch der Einfluss der Mie-Streuung weitgehend eliminiert werden kann; die Messreihe von Arosa, die längste, die der internationalen Forschung zur Verfügung steht, basiert auf der Messung des Wellenlängenpaares C. Das atmosphärische Totalozon wird üblicherweise in Dobson-Einheiten (D) angegeben, einer Skala, die die Schichtdicke des auf dem Erdboden konzentrierten gesamten Ozons bei Normalbedingungen in Einheiten von 10⁻³ cm bezeichnet. Fig. 3 zeigt die Ergebnisse der schweizerischen Totalozon-Messreihe, dargestellt als Jahresmittelwerte.

Bei den «Umkehrmessungen» (der «Umkehrereffekt» wurde von Götz auf einer Expedition nach Spitzbergen entdeckt) wird das den Erdboden erreichende Zenithimmelslicht (nicht die direkt einfallende Sonnenstrahlung) nach dem gleichen Prinzip wie bei den Messungen des Totalozons bei auf- oder untergehender Sonne (quasikontinuierlich bei Sonnenhöhen von 0–30°, Wellenlängenpaar C) gemessen. Mit einer komplexen Theorie, in welcher Ozonabsorption und atmosphärische Mehrfachstreuung (Rayleigh-Streuung) berücksichtigt werden, gelingt es, aus den Umkehrmessungen Informationen über die vertikale Verteilung von Ozon in der Atmosphäre zu erhalten^[19]. Mit dieser Methode konnte schon in den 30er Jahren gezeigt werden, dass die maximale O₃-Konzentration in unseren Breiten in einer Höhe von ca. 22 km liegt^[20]. In die Auswertung der Umkehrmessungen geht auch der Messwert des Totalozons ein^[21,22]. Die Information über die vertikale Verteilung des Ozons wird in neun Schichten ausgedrückt, die bis in eine Höhe von ca. 45 km reichen. Die Ergebnisse von Umkehrmessungen sind jedoch sehr sorgfältig zu interpretieren: Wolken bewirken Störungen in den Messungen, und grosse Vulkanausbrüche, bei welchen viel Material (Staub) in die Stratosphäre gelangt, führen zu Verfälschungen der O₃-Messungen durch Partikelstreuung^[23]. Zudem haben der für die Auswertung verwendete mathematische Algorithmus und die zugrundegelegte Schichtstruktur zur Folge, dass die Rechenergebnisse für einzelne Schichten vom Totalozon abhängig sind, und dass die Ergebnisse vom Ozongehalt anderer Schichten beeinflusst werden können (Verschmierungseffekt). Die Ozonkonzentration in

Abhängigkeit von der Höhe wird üblicherweise in Form des vom Druck unabhängigen O_3 -Partialdrucks (in nbar) angegeben. Die Grösse in VMR-Einheiten (volumemixing ratio) kann daraus leicht durch Division durch den Gesamtdruck berechnet werden.

Die schweizerischen Umkehrmessungen werden in Arosa seit 1956 fast ohne Unterbrechung durchgeführt und stellen die umfangreichste Reihe solcher Messungen dar. In Fig. 1 sind langjährige Mittelwerte dieser Messungen wiedergegeben. Sie weichen für gewisse Schichten erheblich von den Resultaten direkter Ballonmessungen ab. Diese bekannte Diskrepanz rührt wahrscheinlich daher, dass bei der Berechnung der Vertikalstruktur der Ozonverteilung aus den Umkehrmessungen Standardverteilungen zugrundegelegt wurden, die heute überholt sind. Das Auswertungsverfahren der Umkehrkurven wird zur Zeit von Wissenschaftlern des Ozonweltdatenzentrums in Kanada überarbeitet, wobei auch neue Ergebnisse der Messung von Ozon-Absorptionskoeffizienten und deren Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden. Die heute wichtigste Verwendung der Umkehrmessungen sind Trendanalysen in der oberen Stratosphäre (vgl. Abschnitt 6), für welche Schichten keine langjährigen Ergebnisse aus anderen Messverfahren vorliegen.

Bereits in den 70er Jahren wurden Anstrengungen zur Automatisierung der Dobson-Messgeräte unternommen. Diese Bemühungen wurden seit der Übernahme der Meßstation durch die Schweizerische Meteorologische Anstalt (SMA) verstärkt. Seit Herbst 1988 steht zusätzlich ein neues, vollautomatisches Instrument (Brewer-Gerät^[24-26]) zur Messung des Totalozons und der vertikalen Verteilung aus dem Umkehrereffekt im Einsatz. Beim Einsatz neuer Messgeräte zur Bestimmung des atmosphärischen Ozons müssen langjährige Parallelmessungen durchgeführt werden, damit die Reihen nicht gebrochen werden.

Bei den Umkehrmessungen sowie noch mehr bei der langen Reihe der Totalozonmessungen stellt sich die Frage, wie zuverlässig die Trendaussagen sind, darf doch die Langzeitdrift der verwendeten Instrumente Prozent-Bruchteile in mehreren Jahren nicht überschreiten. Bei den Ozonmessungen in Arosa kamen in der Vergangenheit verschiedene Instrumente zum Einsatz^[27]. In der Zeit von 1926 bis 1949 benutzte Götz zwei verschiedene, von Dobson entwickelte Geräte mit photographischer oder photoelektrischer Detektion. Seit 1949 bis heute ist ein und dasselbe Messinstrument in Gebrauch, bei dem die Signale mit einem Photomultiplier detektiert werden. Zudem werden ab 1967 die Messungen mit einem zweiten, gleichen Instrument quasi simultan durchgeführt. Bekanntlich gab sich Götz grosse Mühe, die Messreihen nahtlos ineinander übergehen zu lassen. Des weiteren wurden die Messergebnisse der Totalozonreihe in einer Dissertation sorgfältig homogenisiert (d. h.

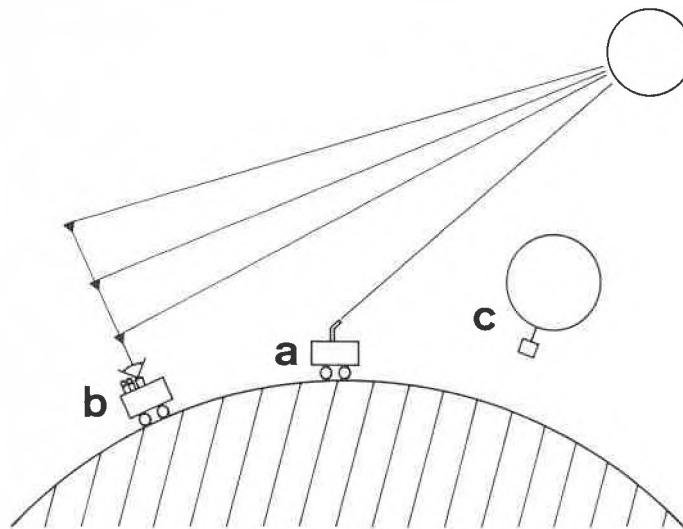


Fig. 2. Veranschaulichung der Messverfahren der langjährigen schweizerischen Messreihen für atmosphärisches Ozon (vgl. Text): a) Totalozonmessung mit Dobson-Instrumenten: Beobachtung des direkten Sonnenlichts; b) Umkehrmessungen mit Dobson-Instrumenten: Messung des Streulichts (Zenithimmelslicht) bei 0–30° Sonnenhöhe, woraus die ungefähre vertikale Verteilung von O_3 bis ca. 45 km berechnet werden kann (der Name «Umkehrmessung» bezieht sich auf die Umkehr des Intensitätsverhältnisses des Wellenlängenpaares C bei untergehender Sonne, bedingt durch die Vertikalverteilung von Ozon); c) Ballonsondierungen: Bestimmung der O_3 -Konzentration in situ mit der KI-Methode, womit eine gute Vertikalauflösung bis ca. 30–35 km Höhe erreicht werden kann. – Totalozon und Umkehr werden neuerdings auch mit einem Brewer-Gerät (vgl. Text) gemessen.

Tabelle 1. Wellenlängenpaare der Messungen, die mit den Dobson-Spektrophotometern im LKO Arosa zur Bestimmung des Totalozons und der Umkehr (vgl. Text) durchgeführt werden, sowie die heute international verwendeten Differenzwerte der Koeffizienten der O_3 -Absorption und der Rayleigh-Streuung durch Luftmoleküle. 1): Für Totalozonmessungen; 2): für Umkehrmessungen; 3): Messungen ab den 50er Jahren.

Wellenlängenpaar	Messwellenlängen [nm]		Differenzen der Koeffizienten für	
	kurz	lang	O_3 -Absorption	Rayleigh-Streuung
A 1), 3)	305.5	325.4	1.748	0.116
C 1), 2)	311.4	332.4	0.800	0.110
D 1), 3)	317.6	339.8	0.360	0.104

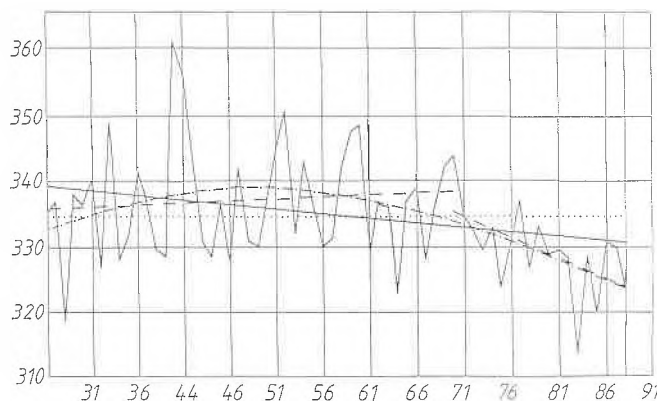


Fig. 3. Ergebnisse der Totalozonmessungen von Arosa (Name des Beobachtungsortes seit 1. 1. 1988: Lichtklimatisches Observatorium Arosa – Ozonmeßstation der Schweizerischen Meteorologischen Anstalt (LKO)): Wellenlängenpaar C (vgl. Tabelle 1), dargestellt als Jahresmittelwerte in Dobson-Einheiten, sowie Regressionsgeraden und Annäherung durch Kurve 2. Ordnung.

aus den Überlappungen der Messperioden der verschiedenen Messinstrumente wurden Korrekturfaktoren ermittelt) und analysiert^[27]. In der Zeit, in welcher das stratosphärische Ozon signifikant abgenommen hat, waren beide Messgeräte im Einsatz, so dass Driften in der Eichung der Geräte erkannt worden wären. Neben routinemässig durchgeführten Lampentests^[17,18] wird ein spezielles Verfahren angewendet, um die instrumentellen Konstanten der Messgeräte ständig von Jahr zu Jahr statistisch zu korrigieren^[28]. In der Studie des Ozone Trends Panels wurde geschätzt, dass die Messgenauigkeit einer «guten» Dobson-Station, die mit solchen Geräten arbeitet, weniger als 0.7% Abweichung pro Dekade beträgt^[16].

Seit Ende 1966 (zuerst von Thalwil, seit Mitte 1968 von der Aerologischen Station der SMA in Payerne gestartet) werden in der Schweiz auch mit *Ballonsondierungen* ca. 3mal wöchentlich Ozonmessungen durchgeführt: An einem Ballon hängt eine Ozonsonde, in welcher in situ (KI-Methode mit elektrochemischer Detektion) die Konzentration des O₃ gemessen wird (Brewer-Mast-Sonde); die Messergebnisse werden durch eine gekoppelte meteorologische Sonde ständig als Funktion des Drucks per Funk zum Erdboden übermittelt. Diese Messungen haben gegenüber der Umkehrmethode den Vorteil einer viel feineren vertikalen Auflösung, was beispielhaft Fig. 4 zeigt. Die Ballonaufstiege

erreichen jedoch im Gegensatz zu den Umkehrmessungen nur die mittlere Stratosphäre. Die Ergebnisse der Ballonsondierungen sind als langjährige Mittel von Messungen, die von Payerne aus durchgeführt wurden, in Fig. 1 aufgezeichnet, zusammen mit den bei den Sondierungen gemessenen Temperaturen. Der Anteil des troposphärischen O₃ am Gesamt Ozon beträgt nur ca. 8%.

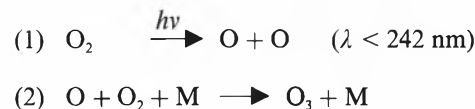
Seit Beginn der 80er Jahre wird an der Universität Bern (Institut für Angewandte Physik) durch Radiometrie die Ozonkonzentration von ca. 15 km Höhe bis in die Mesosphäre (ca. 75 km) gemessen^[29-31]. Diese Methode der Bestimmung von Höhenprofilen für Spurengase beruht auf der Detektion von druckverbreiterten Emissionslinien von O₃ und anderen Spurengasen im Mikrowellenbereich. Die bisher auf diese Weise erhaltenen Resultate stimmen als Monatsmittel bis auf eine gewisse Differenz im Jahresgang gut mit denjenigen der Umkehrmessungen von Arosa überein^[29]. Mit diesem zukunftssträchtigen Verfahren wurden aber noch keine langjährigen Messreihen aufgestellt, aus welchen Ozone Trends abgeleitet werden könnten.

3. Die «klassische» Photochemie des stratosphärischen Ozons

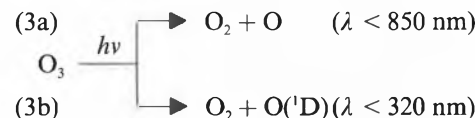
1930 gelang es *Chapman*, die Existenz von O₃ in der Stratosphäre mit einer Auf-

und Abbau umfassenden Theorie zu beschreiben^[32]. Folgende Reaktionen sind dabei von Bedeutung:

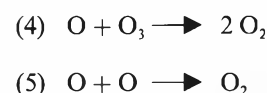
Bildung des Ozons



Photochemischer Abbau des Ozons



Umwandlung der ungeradzahigen in geradzahige Sauerstoffteilchen



Der Reaktionskanal (3b) wurde von *Chapman* noch nicht in die Theorie einbezogen. Die O(¹D)-Atome spielen nach heutiger Auffassung eine wichtige Rolle im Reaktionssystem der Stratosphärenchemie (vgl. Abschnitt 4). O(¹D) kann durch Stösse (vor allem mit N₂ oder O₂) deaktiviert werden.

Die UV-Absorption von O₂ im Bereich 175–195 nm (Schumann-Runge-Bande) und die damit einhergehende Photolyse von O₂ bestimmt vor allem die Chemie der Mesosphäre, wo der «ungeradzahige» Sauerstoff vorwiegend in atomarer Form vorliegt. In der Stratosphäre nimmt mit zunehmender Erdnähe die Konzentration von O mehr und mehr ab, wodurch sich die Konkurrenzlage der Reaktionen (5) und (2) zugunsten der Bildung von O₃ (Reaktion (2)) verschiebt. Deshalb ist Reaktion (5) nur in der Mesosphäre wesentlich, in der Stratosphäre jedoch gegenüber (4) vernachlässigbar. Die Absorption und die damit einhergehende Photolyse von O₃ (Reaktion (3)) bestimmt die Abschwächung des Sonnenlichts im UV-B und UV-C (λ < 280 nm)-Bereich (Huggins- und Hartley-Bande von O₃). In der Stratosphäre sind die Reaktionen (1) und (4) langsam im Vergleich zu den Reaktionen (3) und (2), so dass der während des Tages ablaufenden Photodissoziation von O₃ (Reaktion (3)) vorwiegend die erneute Bildung von O₃ durch Reaktion (2) folgt. Geschwindigkeitsbestimmend für die Bildung von O₃ ist Reaktion (1); für den (Netto-)Abbau von O₃ sind diejenigen Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend, die zwei ungeradzahige Sauerstoffteilchen (O, O₃) in das geradzahige O₂ umwandeln (in der Stratosphäre Reaktion (4)). Die Reaktionen (1) und (4) bestimmen die Menge der ungeradzahigen Spezies, die Reaktionen (2) und (3) das Verhältnis der Konzentrationen von O und O₃ und damit die Effizienz von (4). Die unterschiedlichen Höhenabhängigkeiten der photochemischen Reaktionen (3) und

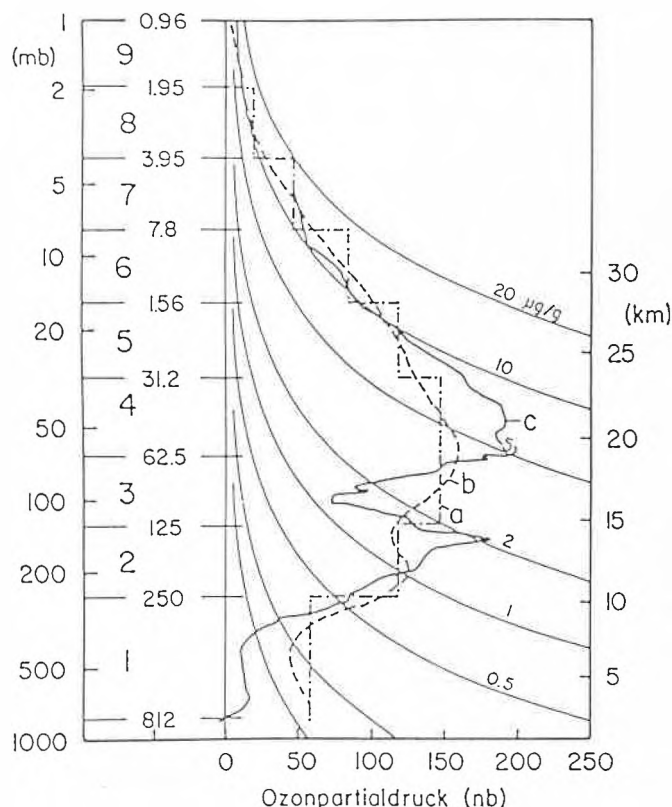


Fig. 4. Vergleich von zwei Messungen der vertikalen Ozonverteilung, die an demselben Tag von einem Ballon (gestartet von Payerne) und mit einer Umkehrmessung (durchgeführt in Arosa) ermittelt wurden. a) Umkehrmessungen; b) aus Umkehrmessungen subjektiv geglättete Kurve; c) Ballonsondierungen.

(1) und die vertikale Änderung der Dichte der Luft erklären die schichtartige Einlagerung von O₃ in der Erdatmosphäre^[10-12].

Im Wellenlängenbereich von etwa 200 bis 220 nm sind sowohl O₂ als auch O₃ nur mässige Absorber, so dass relativ hoch-energetische Quanten bis in die mittlere und in geringem Masse untere Stratosphäre vordringen können, wodurch auch dort O₃ via die Reaktionen (1) und (2) gebildet werden kann. Die Tatsache, dass für die Abschwächung in diesem Wellenlängenbereich auch die Absorption von O₃ wesentlich ist, hat eine grosse Bedeutung: sie ist der Grund dafür, dass ein Abbau von O₃ in grösserer Höhe zu einem vermehrten Aufbau in tieferen Lagen führt. Dieser auch als «Selbstheilung» des stratosphärischen Ozons bezeichnete Vorgang führt aber nur zu einer teilweisen Kompensation des Verlusts an Ozon insgesamt und bewirkt eine veränderte Höhenverteilung.

Die Relaxationszeit τ ist die Zeit^[11,13], in der eine vorhandene Abweichung vom (photochemischen) Gleichgewicht auf den e-ten Teil abfällt. Sie steigt von ca. einer Stunde auf Stratopausenhöhe bis ca. einen Monat in 30 km und mehr als ein Jahr im Bereich von 20 km. Dies bewirkt, dass O₃ in der unteren Stratosphäre bei weitem nicht im photochemischen Gleichgewicht ist, sondern dass die Verteilung des Gases in hohem Masse von Transportvorgängen bestimmt wird.

4. Moderne photochemische Theorie

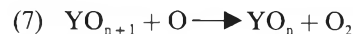
Charakterisierung der Reaktionsabläufe

Bei späteren Untersuchungen wurde erkannt, dass die Ozonabbaureaktionen im Modell von Chapman nur unvollständig die Vorgänge der Stratosphärenchemie erfassen. In der modernen photochemischen Theorie der Gasphasereaktionen in der Stratosphäre wird ein zusätzlicher Ozonabbau durch Radikalkettenreaktionen erklärt. Diese umfassen folgende Reaktionsarten:

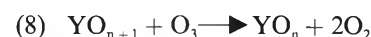
1. Durch die *Initiierungsreaktionen* werden in der Stratosphäre aus den *Quellgasen* (vgl. Tabelle 2), die von der Troposphäre in die Stratosphäre gelangen, durch Photolyse oder durch Reaktionen mit O(¹D)) so-

wie OH die reaktiven Radikale, die Kettenträger (YO_x), freigesetzt.

2. In den *Radikalkettenreaktionen* mit den *Kettenträgern* YO_x (vgl. Tabelle 2) werden ungeradzahlige Sauerstoffspezies (O₃, O) in das geradzahlige O₂ umgewandelt; diese Reaktionssequenzen laufen folgendermassen ab:



oder (weniger bedeutsam):



Es liegt im Wesen dieser Radikalketten, die auch als katalytische Kreisprozesse charakterisiert werden, dass ein gebildeter Kettenträger in vielen Durchläufen eine Vielzahl von ungeradzahligen Sauerstoffspezies in das geradzahlige O₂ umwandeln kann.

Die Konzentrationen der Kettenträger und damit die Umsätze der Reaktionen, die O₃ und O in O₂ umwandeln, werden durch weitere Reaktionen beeinflusst.

3. In *weiteren Radikalreaktionen* werden Kettenträger ineinander übergeführt ohne Umwandlungen von ungeradzahligen O-Teilchen in O₂. Diese Reaktionen lassen sich in zwei Typen gliedern:

– Weitere Radikalreaktionen 1. Art: In diesen Reaktionen reagieren zwei Kettenträger zu zwei neuen Kettenträgern;

– Weitere Radikalreaktionen 2. Art: Diese Reaktionen sind entweder photochemischer Natur oder enthalten Umsetzungen von Kettenträgern mit nichtradikalischen Verbindungen. Oft sind Reservoirgase (vgl. Abschnitt 5) die Reaktionspartner.

Die weiteren Radikalreaktionen führen zu Verknüpfungen der Radikalketten, da die darin involvierten Spezies meist unterschiedliche Komponenten Y haben.

4. In den *Reservoirgasreaktionen* werden *Reservoirgase* (vgl. Tabelle 2) gebildet oder

aus diesen Kettenträger freigesetzt. Bei den Reaktionen, die zur Bildung der Reservoirgase führen, werden (fast immer) aus zwei Kettenträgern die nichtradikalischen Reservoirgase erzeugt, die nicht imstande sind, ungeradzahlige Sauerstoffteilchen in geradzahlige umzuwandeln. Die Reaktivierungsreaktionen sind Photolysereaktionen oder Reaktionen mit M oder O, wodurch die Kettenträger wieder freigesetzt werden*). Dabei sind die Reservoirgase H₂O und H₂ mit Quellgasen der HO_x-Kette identisch. Nur durch den langsamen Rücktransport zur Troposphäre und die dortige Auswaschung durch den Regen können die wasserlöslichen Reservoirgase HNO₃, HCl und H₂O₂ aus der Stratosphäre entfernt werden.

Die wichtigsten Gasphasereaktionen der Stratosphäre werden im folgenden für die verschiedenen Y-Ketten einzeln diskutiert und sind in Fig. 5 graphisch veranschaulicht. Die heute als wichtigste Quellgase, Kettenträger und Reservoirgase eingestufteten Teilchen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Diese komplizierten stratosphärenchemischen Zusammenhänge lassen sich nur mittels aufwendiger numerischer Modellrechnungen quantitativ erfassen. Dabei ist zu beachten, dass die Temperatur- und Druckunterschiede in der Stratosphäre gross sind, was sich auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auswirkt; ebenfalls höhenabhängig sind die Dissoziationsgeschwindigkeiten aller photochemischen Reaktionen, was beispielsweise bei der Beurteilung der Abbaupotentiale von Ozon bei Einwirkung verschiedener Chlorfluormethane von grosser Bedeutung ist.

HO_x-Kette

Im Verlaufe der 60er Jahre wurde die Bedeutung der O(¹D))-Atome für die Stratosphärenchemie erkannt und der HO_x-Zyklus gefunden^[33]. Folgende Reaktionssequenzen werden heute als wichtig angesehen:

Initiierungsreaktionen der HO_x-Kette (Quellgase: H₂O, H₂, CH₄)

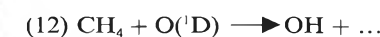
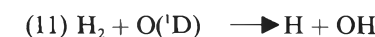
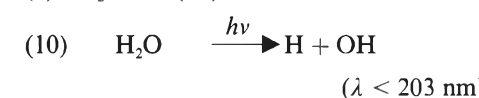
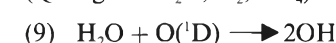


Tabelle 2. Die wesentlichen Quellgase, Kettenträger und Reservoirgase der Stratosphärenchemie (vgl. Text).

Y	N	H	Cl	(Br)
Quellgase	N ₂ O	H ₂ O, H ₂ (CH ₄)	CF _n Cl _{4-n} CH ₃ Cl	CBrF ₃ CBrClF ₂
Kettenträger YO _x	NO, NO ₂ (NO ₃)	H, OH, HO ₂	Cl, ClO	Br, BrO
Reservoirgase	N ₂ O ₅ HNO ₃ , HNO ₄	H ₂ O, H ₂ H ₂ O ₂ HOCl ClONO ₂ ^{b)}	HCl	a)

a) Vgl. Ref. [10]; b) gebildet aus NO_x- und ClO_x-Kette.

*) Auch durch Radikalreaktionen 2. Art können Reservoirgase reaktiviert werden. Diese Reaktionen wurden hier nicht als Reservoirgasreaktionen klassifiziert, weil in ihnen die Kettenträger einer Y-Gruppe in die einer anderen umgewandelt werden (keine Neubildung von Kettenträgern aus nichtradikalischen Spezies).

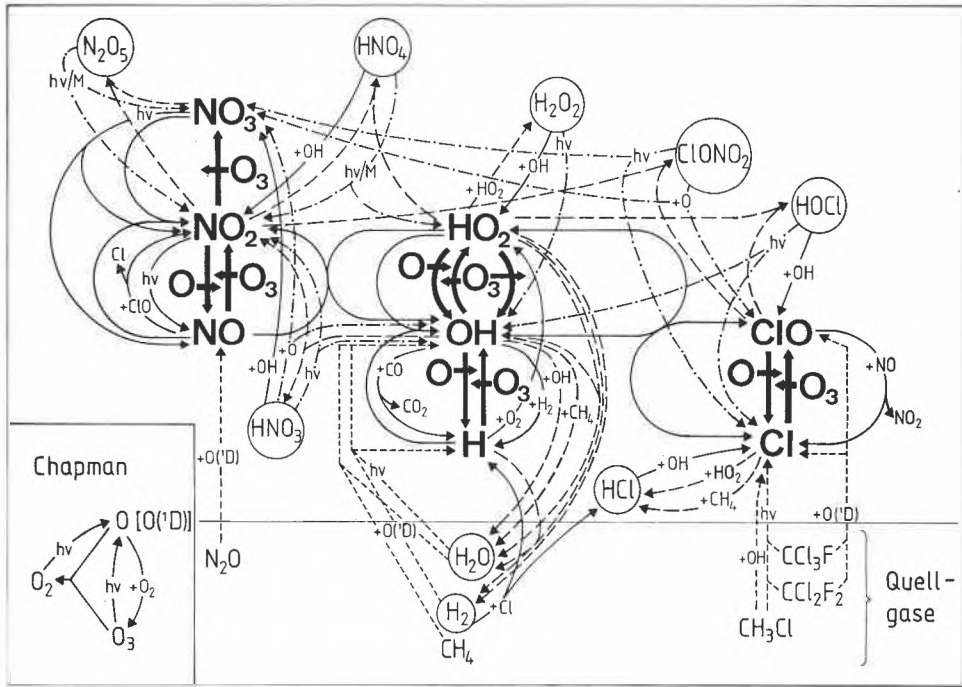


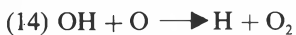
Fig. 5. Übersicht über die wesentlichsten Reaktionen der Stratosphärenchemie (vgl. Text), ohne BrO_x-Kette. Eingerahmt sind die Reservoirgase; †: Reaktionen, in welchen ungeradzählige Sauerstoffspezies in O₂ umgewandelt werden; —>: weitere Radikalreaktionen; - - ->: Initiierungsreaktionen; Reservoirgasreaktionen: ····>: Reaktionen, in welchen Reservoirgase gebildet werden; ····>: Reaktivierungsreaktionen der Reservoirgase (vgl. Fussnote auf Seite 342).

Radikalketten mit HO_x-Radikalen als Kettenträger

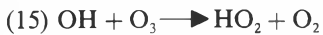
– vor allem in der oberen Stratosphäre und Mesosphäre



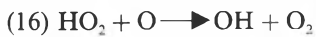
Kettenträger: H, OH



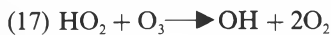
– vor allem in der Stratosphäre



Kettenträger: OH, HO₂

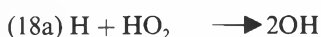


– unterhalb von ca. 30 km, wo die O₃-Konzentration um mehrere Grössenordnungen höher als diejenige von O ist, wird Reaktion (17) anstelle von Reaktion (16) bedeutsam



Weitere Radikalreaktionen

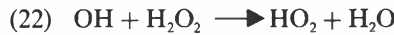
1. Art:



2. Art:

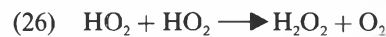
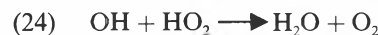


(vor allem in der oberen Stratosphäre und Mesosphäre)



Reservoirgasreaktionen

– Reaktionen, die zur Bildung der Reservoirgase (H₂, H₂O und H₂O₂) führen:



– Reaktivierungsreaktionen:

Die Reaktivierung von H₂O erfolgt durch die Reaktionen (9) und (10);

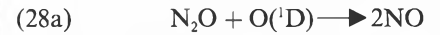


Eine anthropogene Schädigung des stratosphärischen Ozons wurde erstmals im Zusammenhang mit H₂O-Emissionen aus der Zivilluftfahrt diskutiert. Zu Beginn der 70er Jahre wurde in den USA der Bau einer grossen Flotte von mit Überschallgeschwindigkeit in der Stratosphäre verkehrenden zivilen Flugzeugen geplant (SST: Super Sonic Transporters). Diese Befürchtungen erwiesen sich später als nicht begründet.

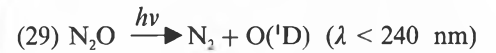
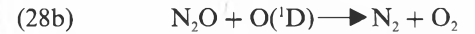
NO_x-Kette

Crutzen und Johnston waren die ersten, die anfangs der 70er Jahre die stratosphärische Bedeutung des NO_x-Zyklus erkannten^[34-36]. Das wesentliche Quellgas für die Bildung von NO_x-Radikalen in der Stratosphäre ist N₂O:

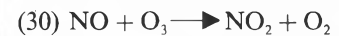
Initiierungsreaktion



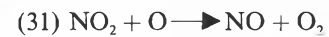
Zusätzlich wird N₂O in weiteren Reaktionen abgebaut, durch welche keine Kettenträger gebildet werden:



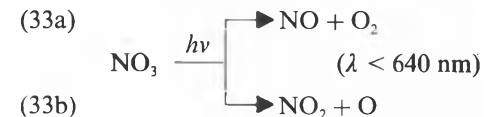
Reaktionen der NO_x-Radikalkette



Kettenträger: NO, NO₂



In der unteren Stratosphäre ist ausgehend von Reaktionen (30) auch die folgende Reaktionssequenz wichtig:



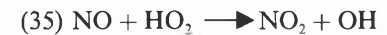
Dabei gehört Reaktion (33) nach unserer Einteilung zu den weiteren Radikalreaktionen 2. Art.

Weitere Radikalreaktionen

1. Art:

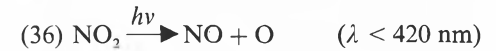


Folgende Reaktion verknüpft die NO_x-mit der HO_x-Kette:

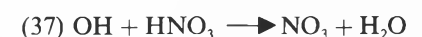


2. Art:

– vor allem in der unteren Stratosphäre

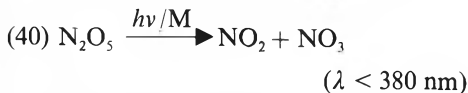
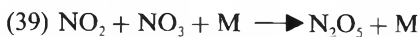


In Reaktion (36) wird bei der Umwandlung des Kettenträgers NO₂ in NO ein O freigesetzt und nicht verbraucht, wie in Reaktion (31). Dies hat zur Folge, dass beim Durchlaufen der Reaktionssequenz (30) und (36) insgesamt keine Umwandlung von ungeradzähligen Sauerstoffspezies in O₂ erfolgt. Dieser Fall tritt ein, wenn (36) gegenüber (31) überwiegt, was in der unteren Stratosphäre mit kleiner werdender Erddistanz (wegen der starken Abnahme der O-Konzentration) häufiger zutrifft.



Reservoirgasreaktionen

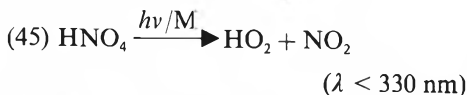
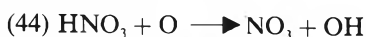
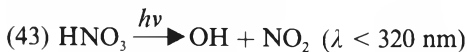
– Reservoirgasreaktionen der NO_x-Radikale (Reservoirgas N₂O₅):



– Reservoirgasreaktionen mit Radikalen der NO_x- und HO_x-Kette (Reservoirgase HNO₃, HNO₄):



– Reaktivierungsreaktionen



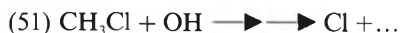
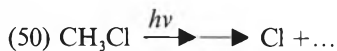
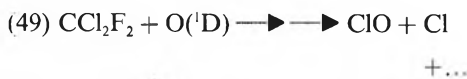
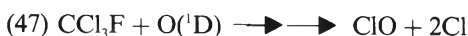
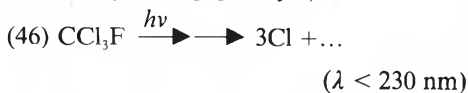
HNO₃ und HNO₄ können ebenfalls durch die Reaktionen (37) und (38) reaktiviert werden (vgl. Fussnote auf Seite 342).

Mit der Entdeckung des NO_x-Zyklus wurden wiederum Bedenken einer anthropogenen Gefährdung der Ozonschicht laut: Diese richteten sich ebenfalls gegen den geplanten Bau einer mit Überschallgeschwindigkeit fliegenden SST-Flotte, die in der Höhe der Stratosphäre grosse NO_x-Emissionen verursachen könnte^[35,37]. Auch der Abbau des stratosphärischen Ozons durch grosse NO_x-Injektionen in die Stratosphäre als Folge von Atomexplosionen in grosser Höhe wurde erkannt. Der Nachweis einer Schädigung der Ozonschicht durch die oberirdischen Kernwaffentests der 50er und frühen 60er Jahre blieb jedoch kontrovers^[38,39]. Anlass zur Sorge ist auch der steigende Gehalt an N₂O in der Luft, das vor allem aus der Landwirtschaft und aus Verbrennungsprozessen stammt^[37,40,41].

ClO_x-Kette

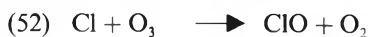
Die Tatsache, dass der ClO_x-Zyklus stratosphärisches Ozon abbauen kann, wurde Mitte der 70er Jahre entdeckt^[42-45]. Als Quellgase gelten heute vor allem die anthropogen emittierten Chlorfluorkohlenwasserstoffe, die in der Troposphäre nicht abgebaut werden, wenn sie keine H-Atome enthalten.

Initiierungsreaktionen (wichtigste Quellgase: CCl₃F, CCl₂F₂, CH₃Cl):



CH₃Cl, das natürliche Quellgas für Cl in der Stratosphäre, wird wegen seiner H-Atome grossenteils durch Reaktionen mit OH-Radikalen bereits in der Troposphäre abgebaut. Zusätzliche, weniger ins Gewicht fallende Quellgase sind CH₃CCl₃ und CCl₄.

Reaktionen der ClO_x-Radikalkette



Kettenträger: Cl, ClO



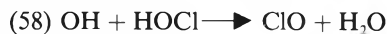
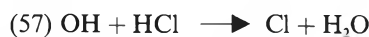
Weitere Radikalreaktionen

1. Art:



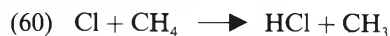
In der unteren Stratosphäre, wo die O-Konzentration sehr klein ist, erfolgt die Rückführung von ClO vor allem durch Reaktion (56), vorwiegend gefolgt von Reaktion (36); das Durchlaufen der Reaktionssequenz (56), (36) und (52) hat insgesamt keine Umwandlung ungeradzahlgiger Sauerstoffspezies in O₃ zur Folge.

2. Art:

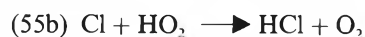
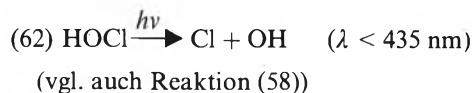
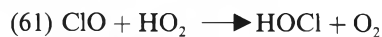


Reservoirgasreaktionen

– Reservoirgasreaktionen der ClO_x-Radikale (Reservoirgas HCl):

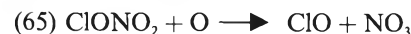
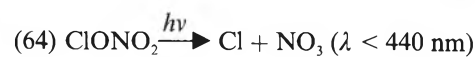


– ClO_x-/HO_x-Reservoirgasreaktionen (Reservoirgase HOCl, HCl):



Reaktivierung von HCl: Reaktion (57)

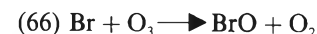
– ClO_x-/NO_x-Reservoirgasreaktionen (Reservoirgas ClONO₂):



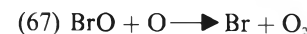
Das Reservoirgas ClONO₂ ist deshalb sehr bedeutsam, weil dadurch ClO_x- und NO_x-Kettenträger inaktiviert werden.

BrO_x-Kette

Die wichtigsten Quellgase der BrO_x-Kette sind Bromfluoralkane, hauptsächlich CBrF₃ und CBrClF₂ (Handelsname: Halone). Ein zur ClO_x-Kette analoger Zyklus läuft über die folgenden Reaktionen ab:



Kettenträger: Br, BrO



Heute scheinen die Konzentrationen von Br-Radikalen in der Stratosphäre noch zu klein zu sein, um den BrO_x-Zyklus als akute Gefahr für den Ozon-Schirm anzuprangern. Deshalb sei hier für eine ausführlichere Diskussion der Reaktionen des BrO_x-Zyklus auf die Literatur verwiesen^[10]. Durch eine erhöhte Emission bromhaltiger Quellgase, etwa infolge eines steigenden Verbrauchs von Halonen, könnte jedoch auch die BrO_x-Kette zu einem stratosphärischen Problem werden.

5. Stratosphärischer Ozontransport

Die Photochemie allein kann die beobachtete Verteilung von Ozon in der Stratosphäre nicht erklären: Dies zeigt sich z. B. in den jahreszeitlichen Schwankungen der vertikalen O₃-Verteilung, wie sie die schweizerischen Ballonmessungen registrieren (Fig. 6). Die photochemische Theorie würde wegen der Reaktionen (1) und (2) ein Maximum an O₃ im Sommer erwarten lassen und nicht im späten Winter, wie beobachtet; die Abnahme der Ozonkonzentration während des Sommers lässt sich nicht mit den photochemischen Reaktionen erklären. Zudem liegt die maximale O₃-Konzentration im vertikalen Profil für die in-situ-Bildung von Ozon in unseren Breiten zu tief. Auch die globale O₃-Verteilung lässt sich mit der Photochemie allein nicht erklären^[46]. Die Widersprüche zwischen photochemischer Theorie und Beobachtung waren schon Mitte der 40er Jahre bekannt^[47] und zeigen, dass das Verhalten des stratosphärischen Ozons nur als Kombination von Stratosphärenchemie und Transport verstanden werden kann.

Folgendes Modell erklärt heute die globale stratosphärische O₃-Verteilung^[11,14]: Die hauptsächlichsten Bildungsgebiete des stratosphärischen Ozons liegen über den Tropen, wo die O₃-bildende UV-Strahlung

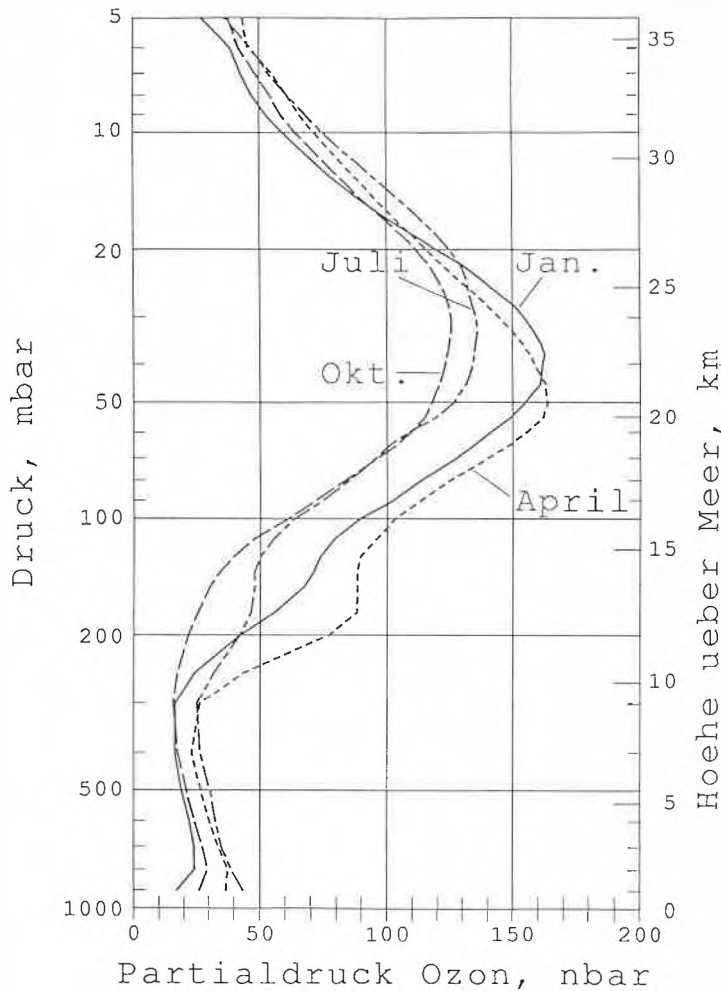


Fig. 6. Saisonale Schwankungen der vertikalen Ozonverteilung, langjährige Mittelwerte (1969–1987) aus den Ballonsondierungen von Payerne.

für Reaktion (1) am intensivsten ist. Der Süd-Nord-Transport aus den Tropen in die Subtropen erfolgt durch den stratosphärischen Ausläufer der Hadleyzelle (Passatwindssystem). Von dort aus gelangt O₃ nur während der kalten Jahreszeit, wenn die Zirkulation der Stratosphäre Westwinde aufweist, nach Norden.

Folgende Vorgänge müssen bei der Interpretation der vertikalen O₃-Verteilung in mittleren nördlichen Breiten berücksichtigt werden:

- Ozon, welches über die stratosphärische, hemisphärische Zirkulation in die mittleren Breiten kommt, erscheint in unserer Atmosphäre vor allem in einer Höhe von ca. 22 km, also dort, wo die maximale O₃-Konzentration im gemittelten vertikalen Profil auftritt.
- Der mit Grosswetterlagen verknüpfte Ozontransport bestimmt die stratosphärische O₃-Konzentration unterhalb 16 km, eine schwächere Beeinflussung ist bis maximal 20 km wirksam. Es ist bekannt, dass die Advektion kalter Polarluft unter zyklonalen Bedingungen (vor allem während des Winters) ozonreiche Luft aus dem Polargebiet in die mittleren Breiten transportiert. Die Verknüpfung des O₃-Transports mit dem Wettergeschehen führt zu starken Schwankun-

gen von Tag zu Tag im Gesamt Ozon und in seiner Vertikalstruktur.

- Die Photochemie in situ ist wesentlich für die O₃-Konzentrationen in der oberen bis mittleren Stratosphäre, dort, wo

die Relaxationszeit der O₃-bildenden und O₃-abbauenden Reaktionen klein im Vergleich zu den Transportzeiten ist. Der Einfluss der Photochemie in situ reicht bis auf maximal 25 km hinunter.

Die für die Stratosphärenchemie wesentlich vom Erdboden aus emittierten Quellgase gelangen hauptsächlich via Durchquerung der tropischen Tropopause in die Stratosphäre und werden dort ähnlich wie Ozon transportiert.

6. Trends der O₃-Konzentrationen für verschiedene Höhen

Fig. 3 zeigt, dass die Jahresmittelwerte für Totalozon in Arosa bis etwa 1970 bei erheblichen Variationen von Jahr zu Jahr (oft betragen die Abweichungen vom Durchschnitt mehrere Prozente) um einen nahezu konstanten Mittelwert (Zunahme von 0.85% in 45 Jahren) schwankten. Die Auswertung der Messungen von 1969 bis 1988 ergab hingegen eine Regressionsgerade mit einer Ozonabnahme von 4.3% bei einem Korrelationskoeffizienten von 0.65.

Aus Fig. 7 geht hervor, dass die Abnahme von Totalozon seit etwa 1970 vor allem auf die Messwerte der Winter- und Frühjahrsmonate zurückzuführen ist. In diesen Jahreszeiten ist das bei uns gemessene Ozon am stärksten durch den Transport aus den Hauptquellgebieten der Tropen bestimmt.

Wichtige Informationen über den Zustand des stratosphärischen Ozons können aus den Trends der O₃-Konzentrationen in verschiedenen Höhen erhalten werden. Fig. 8 sind die Messungen der Ballonsondierungen der Jahre 1967–1987 zugrundegelegt, die Zahlen beziehen sich auf die Veränderungen des O₃-Partialdrucks^[48].

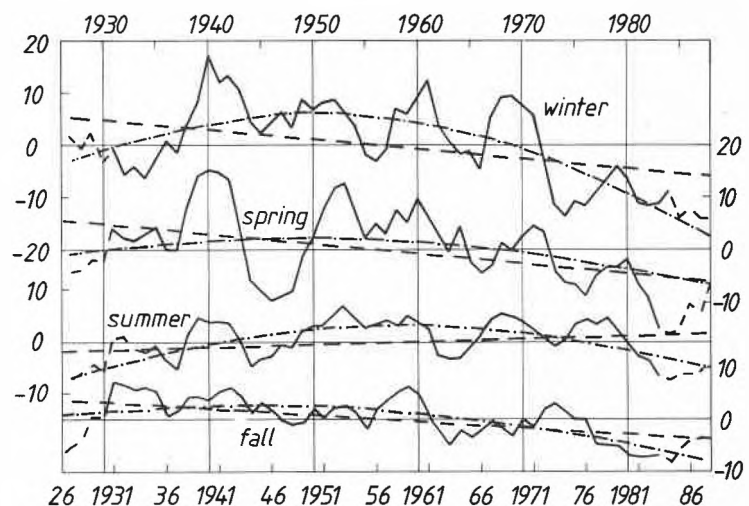


Fig. 7. Saisonale Abhängigkeit der Veränderung des Totalozongehalts aus den Messungen von Arosa: Abweichung von den langjährigen Mittelwerten in Dobson-Einheiten (5 Jahre übergreifende Mittel), Regressionsgeraden und Annäherung durch Kurve 2. Ordnung.

Der Ozongehalt in der freien Troposphäre hat sich in dieser Zeitspanne stark erhöht, was auf die Luftverschmutzung zurückzuführen ist. Einen klar negativen Trend weisen die Schichten auf, in welchen Ozon in unseren Breiten durch die allgemeine, hemisphärische Zirkulation herantransportiert wird (40 mbar, ca. 22 km). In der unteren Stratosphäre, wo die O₃-Konzentration überwiegend durch meteorologische Prozesse (Grosswetterlagen) bestimmt wird, ist über die letzten 20 Jahre kein signifikanter Trend ersichtlich. Für den Bereich der mittleren Stratosphäre sind die Ballonmessungen wegen messtechnischer Schwierigkeiten weniger aussagekräftig; für diese Höhen wird die Unsicherheit in der Druckmessung immer grösser, und ein Korrekturfaktor für die Pumpeneffizienz fällt stärker ins Gewicht als für tiefere Niveaus. Zudem wird seit Ende 1980 ein neues Druckelement verwendet, was wohl wesentlich dazu beigetragen hat, dass der Jahresmittelwert des 10–12-mbar-Niveaus (ca. 30 km) für das Jahr 1981 um 10% grösser war als derjenige des vorhergehenden Jahres. Die vergleichbaren Daten der Umkehrmessungen (15.6–7.8 mbar) zeigen zwischen beiden Jahren einen wesentlich geringeren Anstieg, der kaum 20% desjenigen der Ballonmessungen ausmacht. Reduziert man mit dieser Begründung die sprunghafte Erhöhung der O₃-Konzentrationen aus Ballonmessungen von 1980 auf 1981 um 40%, so ergibt sich ein Trend von minus 2% für 1967–1987. Für die Zeit von 1981 bis 1987 wurde eine kräftige Abnahme von 5–6% gefunden^[48]. Die Umkehrmessungen der entsprechenden Höhe zeigen für die 20jährige Periode eine Abnahme von etwa 4%.

Ein Ozonschwund in der oberen Stratosphäre zeigt in unseren Breiten eine Veränderung der stratosphärischen in-situ-Photochemie an, ein starkes Indiz für die Gefährdung der Ozonschicht durch anthropogene Beeinflussung. Dieser Bereich der Stratosphäre wird nur durch die Umkehrmessungen erfasst. Wie in Abschnitt 2 dargestellt ist, sind diese Messungen sorgfältig zu interpretieren. Fig. 9 zeigt die Ergebnisse dieser Beobachtungsreihe für das Niveau 2–1 mbar (42 bis 47 km). Die Ozonmenge in dieser Höhe wird durch den Sonnenfleckenzyklus beeinflusst. Starke Vulkanausbrüche, die bis in die Stratosphäre reichen, verfälschen die Messergebnisse (die wichtigsten, die einen Einfluss auf die Umkehrmessungen hatten, sind: Mt. Agung (1963), Fuego (1974) und El Chichon (1982)). Die Messungen, die mit einer abgeschätzten Korrektur für die Vulkanausbrüche versehen sind, zeigen für die 32 Jahre, die fast 3 Sonnenfleckenzyklen umfassen, einen Ozonabbau von 20%. Wird die Messperiode in zwei Teile zerlegt, einen ersten, der 2 Sonnenzyklen umfasst, und einen zweiten, bestehend aus dem letzten Sonnenzyklus, erhält man für die letzten 10 Jahre einen viel stärkeren Ozonabbau (21%) als für die beiden vorangehenden Jahrzehnte (5%). Dieses Ergebnis

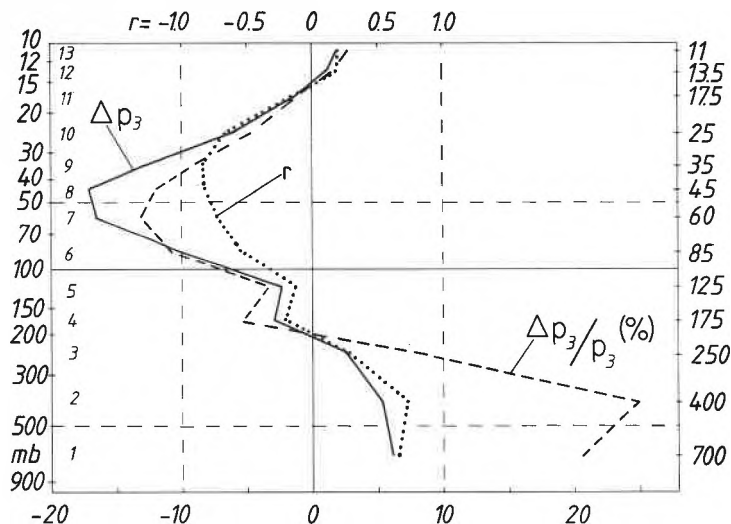


Fig. 8. Veränderungen der Ozonkonzentrationen von 1967 bis 1987 aus den Messungen von Payerne, ausgehend von 13 vertikalen Schichten: Δp_3 : Veränderungen der Absolutwerte in nbar (untere Skala); $\Delta p_3/p_3$: Veränderungen in % (untere Skala); r : Korrelationskoeffizienten von O₃ mit der Zeit (obere Skala), zur Charakterisierung der Linearität der Langzeittrends.

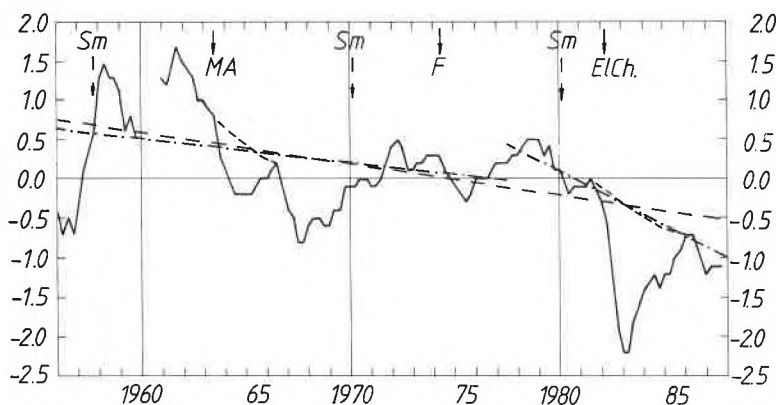


Fig. 9. Ergebnisse der obersten Schicht aus Umkehrmessungen von Arosa (Umkehrschicht 9: 1.95–0.98 mbar (41.9–47.1 km)) als Abweichungen der Monatsmittelwerte vom langjährigen Mittel (nbar): — über 13 Monate gleitende Mittel; ---- subjektiv für den Einfluss der Vulkanausbrüche geglättete Kurve; Regressionsgeraden für die gesamte Periode (-----) und 1956–1977 sowie 1977–1987 (.....). Sm: Sonnenfleckenzyklus-Maximum. Grosse Vulkanausbrüche: MA: Mt. Agung; F: Fuego; ElCh: El Chichon.

stimmt damit überein, dass der ClO_x-Gehalt in der oberen Stratosphäre während der letzten 10 Jahre stark zugenommen hat^[6].

7. Schlussfolgerungen aus den schweizerischen Ozon-Messungen im Vergleich mit den Ergebnissen des Ozone Trends Panels

In Tabelle 3 sind die Trends der O₃-Veränderungen aus den schweizerischen Messungen zusammengefasst und interpretiert. Berücksichtigt wurden die Ergebnisse von 21 Jahren (1966–1987), für die unteren Schichten bis 20 mbar diejenigen

der Ozonsondierungen von Payerne und Thalwil, für diejenigen der Höhen grösser als 20 mbar die Resultate der Umkehrmessungen (Schichten 6–9). Der Bestimmung des prozentualen, vertikalen Anteils des Ozons (Spalte 1) wurde eine gemittelte O₃-Verteilung zugrundegelegt. Spalte 2 gibt die prozentuale Abnahme des Ozonwerts in der betreffenden Schicht wieder, Spalte 3 enthält den Beitrag dieser O₃-Abnahme zur gesamten Änderung (in Prozent des Gesamt Ozons). In den Spalten 4 und 5 wird versucht, die gefundene O₃-Abnahme zu interpretieren. Wie in Abschnitt 5 erläutert, ist in den oberen Schichten (oberhalb 20 mbar) die Photochemie in situ für die O₃-Konzentration weitgehend bestimm-

Tabelle 3. Zusammenfassung der Ergebnisse der schweizerischen Messungen des atmosphärischen Ozons (Zeitspanne 1966–1987) und Abschätzung des Beitrags der Photochemie zu den gemessenen Trends (vgl. Text). % von x: Prozentualer vertikaler Anteil der betreffenden Schicht am Gesamtozon. Trends: P₃: prozentuale O₃-Veränderung in der betreffenden Schicht; x: prozentualer Beitrag zur Gesamtozonveränderung. Beiträge, photochem., circulat.: vgl. Text.

Schicht	Druckniveau	% von x	Trends (in%)		Beiträge	
			P ₃	x	photochem.	circulat.
Troposphäre	1000–250 mbar	8	+ 21	+ 1.7	+ 1.7	–
Stratosphäre	250–100 mbar	14	– 3.0	– 0.4	– 0.1	– 0.3
	100–40 mbar	31	– 8.5	– 2.6	– 0.9	– 1.7
	40–20 mbar	24	– 5.0	– 1.2	– 0.7	– 0.5
	oberhalb 20 mbar	23	– 3.5	– 0.8	– 0.7	– 0.1
Total		100		– 3.3	– 0.7	– 2.6
in Stratosphäre		92		– 5.0	– 2.4	– 2.6

mend. Es wurde angenommen, dass die beobachtete O₃-Abnahme von 3.5% zu 7/8 auf die gestörte Photochemie zurückzuführen ist, was für diese einen Beitrag von 3.1% (d. h. 0.7% des Gesamtozons) ergibt. Das Ozon der unteren Schichten der Stratosphäre wird zum grössten Teil in den Tropen gebildet und erreicht die schweizerische Stratosphäre durch Transport. Auch die stratosphärische O₃-Produktion über den Tropen wurde infolge der gestörten Photochemie vermindert. Wir nehmen (in einer groben Abschätzung) an, dass die photochemische O₃-Produktion im tropischen Quellgebiet um denselben Betrag reduziert wurde wie bei der in-situ-Photochemie der schweizerischen höheren Stratosphäre (ca. 3%); dieser Beitrag zum Gesamtozonrückgang über Arosa macht somit zwischen 100 und 40 mbar 0.9% aus, zwischen 40 und 20 mbar, wo zusätzlich noch in-situ-Verluste dazukommen, 0.7%. Der Rest der gefundenen O₃-Abnahme für die Schichten 100–20 mbar muss auf eine veränderte stratosphärische Zirkulation zurückgeführt werden. Mit diesen Annahmen ergibt sich, dass die O₃-Abnahme der Schicht 100–40 mbar, dort wo die O₃-Konzentration und die gefundene Abnahme am grössten sind, zu ca. 1/3 auf die verminderte O₃-Produktion in den Tropen und zu ca. 2/3 auf einen veränderten Transport zurückzuführen sind. Zwischen Tropopause und 100 mbar, wo die wetterbedingten Ozonschwankungen dominieren, wird ein nur noch geringer photochemischer Beitrag angenommen. Damit ergibt sich insgesamt für die 5% Abnahme des stratosphärischen Ozongehalts seit 1967 je ein etwa gleich grosser Anteil von Photochemie und Zirkulationsänderung. Infolge der starken Kompensation durch die andersartigen troposphärischen, photochemischen Vorgänge macht der anthropogene Einfluss auf die Verminderung des Gesamt-ozons über der Schweiz nur noch 20% aus. Es sei jedoch angemerkt, dass wir nicht in der Lage sind, die Fehler der in Tabelle 3 aufgeführten Werte zu quantifizieren (der Einfluss der veränderten Photochemie wird wahrscheinlich unterschätzt).

Im kürzlich vom Ozone Trends Panel veröffentlichten^[16] «Executive Summary» wird festgehalten, dass die aufgrund von Satellitenmessungen für die Zeit von Okto-

ber 1979 bis Oktober 1985 ermittelten globalen Ozon-Abnahmen von ca. 1% pro Jahr^[5,6] wesentlich zu gross sind. Die Veränderung der Eichkonstanten der Messinstrumente in den Satelliten kann nicht aus deren Daten allein bestimmt werden. Satellitenmessungen geben zwar eine sehr gute geographische Auflösung und Überdeckung der globalen O₃-Verteilung, doch sind sie für sich allein zur Ermittlung von Langzeittrends ungeeignet. Die einzigen Daten, die Angaben über solche Trends des atmosphärischen Ozons gestatten, stammen aus dem Messnetz der Dobson-Instrumente^[49]. Nach einer sehr eingehenden Prüfung und kritischen Reevaluierung dieser Daten wurde befunden, dass die Ergebnisse der Dobson-Messungen für 30–60° nördlicher Breite aussagekräftig sind. Nach Korrektur für Sonnenfleckenaktivität und quasi-biennale Oszillation (zyklische Veränderung der tropischen Zirkulation der Stratosphäre, Zyklusdauer: 26 Monate, die die Messwerte von Arosa für Totalozon nur wenig beeinflusst) wurde für die Zeitspanne von 1969 bis 1986 ein Ozonabbau von 1.7–3.0% ermittelt. Damit konnten die Resultate der Satellitenmessungen gewissermassen geeicht werden. Die meisten Resultate der angewendeten zweidimensionalen photochemischen Modelle sind mit den Messresultaten kompatibel, bis auf die Ergebnisse, welche für 30–60° N für die Wintermonate (Dezember bis März) berechnet wurden (Ergebnisse der Modellrechnungen: Abnahme 0.8–2.0%), die signifikant tiefer sind als die experimentell gefundenen Werte^[16].

Die langen Reihen schweizerischer Messungen des stratosphärischen Ozons zeigen klar, dass ein Abbau des stratosphärischen O₃ über der Schweiz bereits stattgefunden hat. Aus der Höhenverteilung des Ozons in der Atmosphäre ergeben sich deutliche Indizien dafür, dass die Abnahme des Gesamt-ozons und die Veränderung der Vertikalstruktur zumindest teilweise auf eine anthropogen gestörte Photochemie der Stratosphäre zurückzuführen sind. Diese Ergebnisse für sich allein sind zwar noch nicht beweiskräftig im strengen Sinne; in Anbetracht der Tatsachen, dass die Konzentrationen verschiedener Quellgase in der Atmosphäre ständig steigen und dass der Gesamtgehalt an HCl und HF in der

Atmosphäre um 2–3 bzw. 5–10% jährlich zunimmt, kann aber kaum mehr bezweifelt werden, dass diese Verminderung der O₃-Schicht wenigstens zum Teil auf anthropogene Emissionen von Quellgasen zurückzuführen ist. Im Protokoll von Montreal wird versucht, das stratosphärische Ozonproblem international einer Lösung zuzuführen. Die Unterzeichnerstaaten dieser Vereinbarung verpflichten sich, bezogen auf das Referenzjahr 1986 Produktion und Verbrauch der Chlorfluormethane zunächst konstant zu halten und bis 1999 in zwei Etappen auf 50% zu reduzieren. In Anbetracht der sehr langen Verweilzeit der Quellgase und der bereits beträchtlichen O₃-Abnahme sowie der noch weitgehend unbekannt möglichen klimatischen Konsequenzen erscheint es jedoch sehr fraglich, ob die im Protokoll von Montreal vorgesehenen Massnahmen genügend rasch wirksam werden und ausreichend sind, auch wenn wir sie als ersten Schritt zur Lösung der globalen Luftverschmutzungsproblematik sehr begrüssen.

Den beteiligten Mitarbeitern der SMA, insbesondere Kurt Aeschbacher, Hans Gugelmann und Jean Rieker sei für die gewissenhafte Durchführung der Ozonmessungen in Arosa und Payerne, Bruno Högger für die grossen Anstrengungen zur Automatisierung des LKO herzlich gedankt. Ebenfalls bedanken möchten wir uns bei Herbert Schill und Willi Schmid für numerische Auswertungen der Daten, bei Hans H. Schiesser für das Zeichnen von zwei Figuren, sowie bei Jürg Hoigne (EAWAG) für die Durchsicht des Manuskripts.

Eingegangen am 20. April 1989 [FR 67]

- [1] S. Chubachi, in C. S. Zerefos, A. Ghazi (Ed.): *Atmospheric Ozone, Proc. Quadr. Ozone Symp., Hal-diki*, Reidel, Dordrecht (1984), p. 285.
- [2] J. C. Farman, B. G. Gardiner, J. D. Schanlelin, *Nature (London)* 315 (1985) 207.
- [3] D. J. Hofmann, J. W. Harder, S. R. Rolf, J. M. Rosen, *Nature (London)* 326 (1987) 59.
- [4] P. Fabian, *Phys. Bl.* 44 (1987) 1.
- [5] D. F. Heath, *Nature (London)* 332 (1988) 219.
- [6] K. P. Bowman, *Science* 239 (1988) 48.
- [7] R. J. Cicerone, *Science* 237 (1987) 35.
- [8] P. Fabian: *Atmosphäre und Umwelt*, 2. Aufl., Springer, Berlin (1987).
- [9] L. R. Ember, P. L. Layman, W. Lepkowski, P. S. Zurrer, *Chem. Eng. News* (1986) Nov. 24, 14.
- [10] *Atmospheric Ozone 1985*, World Meteorological Organization, Global Ozone Research Project, Rep. 16 (1985).
- [11] H. U. Dütsch, *Neujahrsbl. Naturforsch. Ges. Zürich* 182 (1980) 1.
- [12] P. Fabian, *Naturwissenschaften* 67 (1980) 109.
- [13] H. U. Dütsch, *Chimia* 32 (1978) 149.
- [14] H. U. Dütsch, *Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zürich* 134 (1989) 85.
- [15] *Proc. Polar Ozone Workshop, Snowmass, Colorado*, NASA Conf. Publ. 10014 (1988).
- [16] *Executive Summary of the Ozone Trends Panel* (1988).
- [17] G. M. B. Dobson, *Ann. Int. Geophys. Year* 5 (1957) 49.

- [18] W. D. Komhyr: *Operations Handbook – Ozone Observations with Dobson Spectrometer*, WMO Global Ozone Research and Monitoring Project, Rep. 6 (1980).
- [19] H. U. Dütsch, *Promet* 17 (1987) 10.
- [20] F. W. P. Götz, A. R. Meetham, G. M. B. Dobson, *Proc. Roy. Soc. London A* 145 (1934) 416.
- [21] H. U. Dütsch, *Arch. Meteorol. Geophys. Bioklimatol. A11* (1959) 240.
- [22] C. L. Mateer, H. U. Dütsch, National Center of Atmospheric Research (NCAR), Boulder CO, Rep. Oct. (1964).
- [23] J. J. De Luisi, *J. Geophys. Res.* 84 (1979) 1766.
- [24] J. B. Kerr, C. T. McElroy, R. A. Olafson, in J. London (Ed.): *Proc. Quadr. Ozone Symp., Boulder CO* (1980) 74.
- [25] C. L. Mateer, J. B. Kerr, W. F. Evans, in C. S. Zerefos, A. Ghazi (Ed.): *Atmospheric Ozone, Proc. Quadr. Ozone Symp., Haldiki* (1985), p. 396.
- [26] J. B. Kerr, I. A. Asbridge, W. F. Evans, *J. Geophys. Res.* 93 (1988) 11129.
- [27] W. Birrer, Laboratorium für Atmosphärenphysik, ETH Zürich, Rep. Nr. 11 (1975).
- [28] H. U. Dütsch, *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 110 (1984) 1079.
- [29] E. Lobsiger, K. F. Künzi, H. U. Dütsch, *J. Atmos. Terr. Phys.* 46 (1984) 799.
- [30] E. Lobsiger, K. F. Künzi, *J. Atmos. Terr. Phys.* 48 (1986) 1153.
- [31] E. Lobsiger, *J. Atmos. Terr. Phys.* 49 (1987) 493.
- [32] S. Chapman, *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 3 (1930) 103.
- [33] J. Hampson, *Photochemical Behaviour of the Ozone Layer*, Can. Arm. Res. Develop. Establ., Techn. Note 1627, Valcartier, Quebec (1964).
- [34] P. J. Crutzen, *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 96 (1970) 320.
- [35] H. S. Johnston, *Science* 173 (1971) 517.
- [36] P. J. Crutzen, *J. Geophys. Res.* 76 (1971) 7311.
- [37] P. J. Crutzen, *Ambio* 1 (1972) 41.
- [38] H. M. Foley, M. A. Ruderman, *J. Geophys. Res.* 78 (1973) 4441.
- [39] H. Johnston, G. Whitten, J. Birks, *J. Geophys. Res.* 78 (1973) 6107.
- [40] P. J. Crutzen, *D. Ehalt Ambio* 3 (1974) 201.
- [41] P. J. Crutzen, *Ambio* 6 (1977) 112.
- [42] R. S. Stolarski, R. J. Cicerone, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 1610.
- [43] M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature (London)* 249 (1974) 810.
- [44] F. S. Rowland, M. J. Molina, *Rev. Geophys. Space Phys.* 13 (1975) 1.
- [45] P. J. Crutzen, *Geophys. Res. Lett.* 1 (1974) 205.
- [46] H. U. Dütsch, *Pure Appl. Geophys.* 116 (1978) 511.
- [47] H. U. Dütsch, Dissertation, Universität Zürich (1946).
- [48] H. U. Dütsch, J. Staehelin, *Proc. Quadr. Ozone Symp., Göttingen* (1988), in press.
- [49] R. D. Bojkov, C. L. Mateer, A. L. Hansson, *J. Geophys. Res.* 93 (1988) 9525.