

ANGEWANDTE CHEMIE

89. Jahrgang 1977
Heft 8
Seite 507–574

Die Chlorfluorkohlenwasserstoff/Ozon-Theorie. Ein wissenschaftlicher Lagebericht

Von J. Peter Jesson^[*]

Die Professoren *Rowland* und *Molina* von der University of California at Irvine haben 1974 eine Theorie über die mögliche Schädigung des Ozonschildes der Erde durch Chlorfluorkohlenwasserstoffe entwickelt. Diese Verbindungen sind als Arbeitsflüssigkeiten für die Sicherheit und Effizienz fast aller Klima- und Kühl Anlagen verantwortlich und werden als Treibmittel für vielerlei Aerosole benutzt. – Der vorliegende Aufsatz besteht aus fünf Abschnitten. Im ersten wird die wissenschaftliche Situation geschildert, die Ende 1974 bestand; im zweiten werden die Befunde und Beobachtungen analysiert, die der Theorie zugrundeliegen, und die seit Anfang 1975 gewonnenen neuen Erkenntnisse diskutiert. Der dritte Abschnitt ist dem möglichen Ausmaß der Ozonabnahme gewidmet, während der vierte und fünfte sich mit dem Risiko beschäftigen, das der Aufschub der Entscheidung über den Produktionsstop mit sich bringt.

1. Einleitung

1.1. Der Kenntnisstand im Juni 1974

In ihrer ursprünglichen Arbeit^[1] leiteten *Rowland* und *Molina* die Theorie des Ozonabbaus aus folgenden Einzelinformationen ab:

In der Atmosphäre existieren nachweisbare Mengen an Chlorfluorkohlenwasserstoffen $[\text{CCl}_3\text{F}$ (FC-11) und CCl_2F_2 (FC-12)]^[2].

Gase steigen in der Atmosphäre auf und gelangen, wenn sie nicht rasch abgebaut werden, sehr wohl in Höhen oberhalb der Ozonschicht (die Hauptmenge des Ozons befindet sich in Höhen zwischen 10 und 60 km)^[3].

UV-Licht der Wellenlängen 180 bis 230 nm kann Chlorfluorkohlenwasserstoff-Moleküle unter Bildung von Chloratomen aufbrechen^[4].

Es waren bereits Computermodelle entwickelt worden, die die vertikale Diffusion von Molekülen in der Atmosphäre wie auch deren chemische Reaktionen in der Gasphase (einschließlich photochemischer Prozesse) simulieren^[5].

Für zahlreiche im Laboratorium nachgewiesene Gasphasenreaktionen, an denen Chloratome, Ozon und andere bekannte Bestandteile der Atmosphäre beteiligt sind, waren die Geschwindigkeitskonstanten mehr oder weniger genau bekannt^[6]; einige der wichtigen Reaktionen sind:



Die Reaktionen (1) und (2) beschreiben den katalytischen Kreisprozeß für die Umwandlung von Ozon in O_2 .

1.2. Die Aussage der Theorie

Auf der Grundlage dieser Informationen haben *Rowland* und *Molina* die wichtige Theorie aufgestellt, daß das Entweichen von Chlorfluorkohlenwasserstoffen in die Atmosphäre möglicherweise die stationäre Konzentration des Ozons in der Atmosphäre beeinflußt. Die Autoren haben neues experimentelles Material zur UV-Absorption der Chlorfluorkohlenwasserstoffe vorgelegt und daraus das Ausmaß des Abbaus von CCl_3F und CCl_2F_2 durch UV-Licht in verschiedenen Höhen abgeschätzt.

[*] Dr. J. P. Jesson
Central Research and Development Department
E. I. du Pont de Nemours and Company
Wilmington, Delaware 19898 (USA)

1.3. Die ursprüngliche Abschätzung

Um die Erfolgsaussichten bei einem langfristigen experimentellen Programm abzuschätzen und um Bezugswerte für die Ozonabnahme zu schaffen, an denen man die Auswirkungen neuer experimenteller Erkenntnisse auf die Vorhersagen studieren kann, muß man die Ozonabnahme in Abhängigkeit von der Zeit berechnen. Derartige Berechnungen wurden erstmals von Wofsy, McElroy und Sze durchgeführt^[7]. Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse auf der Basis der ursprünglichen Annahmen (Kurven B), zusammen mit den Werten, die nach dem gleichen Verfahren, aber unter Zugrundelegung neuester experimenteller Daten, berechnet wurden (Kurven A). Die Kurven A₁ und B₁ gelten für einen Produktionsstop am 1. Januar 1976, die Kurven A₂ und B₂ für einen Produktionsstop am 1. Januar 1979. Man erkennt, daß die mit den neuesten Daten berechnete Ozonabnahme etwa um den Faktor 5 geringer ist als der zuerst berechnete Wert.

Der zweite wichtige Schritt war die Konzipierung aussagekräftiger Experimente zur Bestätigung oder Widerlegung der Theorie. Ein allseits gutgeheißenes experimentelles Programm^[8] wurde rasch in Angriff genommen und läuft seit etwa zwei Jahren. Das Ausmaß der bisherigen Ergebnisse ist ermutigend. Die großen Züge des Programms sind unverändert geblieben, wenn auch die Prioritäten entsprechend den neuen Erkenntnissen anders verteilt wurden. So ist man heute der Ansicht, daß Chlornitrat (ClONO_2) in der Stratosphäre eine wichtige Rolle spielt; Versuche zu seinem Nachweis haben infolgedessen bei den meisten beteiligten Laboratorien Vorrang. Weiterhin sind Simultanmessungen des ClO^- - und HCl -Gehaltes als Funktion der Höhe dringend erforderlich, um zu prüfen, ob andere Moleküle, analog ClONO_2 , mit HCl als Chlorreservoir in der Stratosphäre konkurrieren.

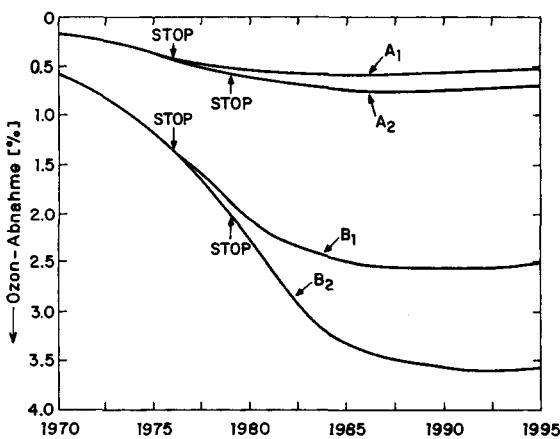


Abb. 1. Einfluß der Chlorfluorkohlenwasserstoff-Produktion auf die Ozonabnahme. Kurven A₁ und B₁: Produktionsstop am 1. Januar 1976; Kurven A₂ und B₂: Produktionsstop am 1. Januar 1979. Die Berechnungen basieren auf den ursprünglichen Annahmen von Wofsy et al. [7] (Kurven B) und den besten derzeit zur Verfügung stehenden Daten (Kurven A). In beiden Fällen erreichte die Ozonabnahme um 1990 ihr Maximum; die Werte in den Kurven A sind aber etwa um den Faktor 5 kleiner als diejenigen in den Kurven B.

2. Grundlagen der Theorie und neue experimentelle Ergebnisse

Wir prüfen nun nacheinander die Beobachtungen und Befunde, die der Theorie zugrundeliegen, von der Produktion und dem Entweichen von CCl_3F und CCl_2F_2 in die Atmosphä-

re bis hin zum Verschwinden der Zersetzungsprodukte, und diskutieren die experimentellen Fortschritte bei der Untersuchung der einzelnen Schritte.

2.1. Produktion und Entweichen der Chlorfluorkohlenwasserstoffe in die Atmosphäre

Genaue Daten über die Produktion und das Entweichen von CCl_3F und CCl_2F_2 in die Atmosphäre erbrachte eine Untersuchung der Hersteller unter unabhängiger Leitung. Die Gesamtzahlen bis Ende 1975 sind jetzt bekannt. Beinahe 85 % der Gesamtproduktion sind in die Atmosphäre entwichen. Dieser Wert wurde durch Aufschlüsselung der verkauften Menge je nach Endverbrauch (Kühlanlagen, Aerosole, Schaumstoffe usw.) und Kombinieren mit einem für den jeweiligen Anwendungsbereich typischen Freisetzungsmuster erhalten. Beispielsweise dauert es etwa 20 Jahre, bis das gesamte CCl_3F aus Schaumstoffen mit geschlossenen Poren entwichen ist, während Aerosoltreibmittel rasch freigesetzt werden.

Bis Ende 1975 betrug die gesamte bisher in die Atmosphäre abgegangene Menge an CCl_3F $2.93 \cdot 10^9 \text{ kg}$ und an CCl_2F_2 $4.4 \cdot 10^9 \text{ kg}$. Diese Werte dürften auf $\pm 5\%$ genau sein^[9].

2.2. Lebensdauer in der Troposphäre

Es ist immer noch nicht bekannt, ob die Chlorfluorkohlenwasserstoffe sich in der Troposphäre so rasch zersetzen, daß diese Prozesse mit der Photolyse in der Stratosphäre konkurrieren können. Wenn es solche Prozesse gibt, dann sind die berechneten Werte der Ozonabnahme möglicherweise viel zu hoch (gegenwärtig geht man davon aus, daß Chlorfluorkohlenwasserstoffe in der Troposphäre eine unendlich lange Lebensdauer haben).

Eine Möglichkeit, diese Frage zu klären, besteht darin, die bekannte, in die Atmosphäre entwichene Menge an CCl_3F und CCl_2F_2 mit der in der Atmosphäre gemessenen Menge zu vergleichen. Für CCl_3F existieren ausgedehnte Messungen über einen Zeitraum von fünf Jahren. Die meisten dieser Messungen wurden an Orten mit mittleren Breitengraden auf der nördlichen Halbkugel durchgeführt. Jeder Meßwert muß nun in einen über die gesamte Erde gemittelten Wert umgewandelt werden, ehe man ihn mit berechneten Werten vergleichen kann. Auf der nördlichen Halbkugel, wo die Chlorfluorkohlenwasserstoffe freigesetzt werden, ist deren Konzentration höher

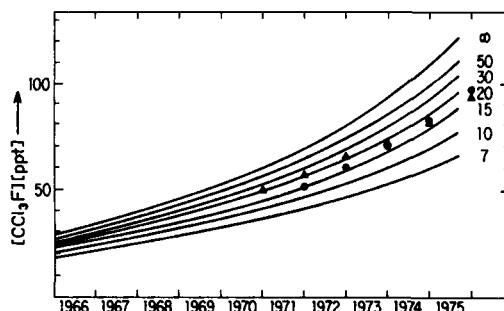


Abb. 2. Vergleich der berechneten CCl_3F -Konzentration in der Troposphäre unter Annahme troposphärischer Lebensdauern von ∞ , 50, 30, 20, 15, 10 und 7 Jahren (ausgezogene Kurven) mit den Messungen von Lovelock. ▲: Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinerte Werte unter Verwendung aller Breitengrad-korrigierten, in Bowerchalke (England) und in Adrigole (Irland) (51° nördliche Breite) gemessenen Daten. ●: Breitengrad-korrigierte, auf der südlichen Halbkugel gemessene Daten. ppt bedeutet „parts per trillion“; 1 ppt = $1:10^{12}$ (Volumenanteile).

als auf der südlichen. Breitengrad-abhängige Daten konnten Lovelock et al.^[10] 1971 bis 1972 auf einer Reise der „Shackleton“ von Norden nach Süden und zurück messen. Durch Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate haben wir aus diesen Daten empirische Umrechnungsfaktoren für die Breitengrade gewonnen^[11].

Ein Satz berechneter Kurven für die CCl_3F -Konzentration unter Annahme verschiedener Lebensdauern in der Troposphäre wird in Abbildung 2 mit den Breitengrad-korrigierten Daten von Lovelock^[12] verglichen. Diese Daten, die über einen Zeitraum von fünf Jahren auf der nördlichen und auf der südlichen Halbkugel gesammelt wurden, liegen zwischen den berechneten Kurven für 15 und für 20 Jahre Lebensdauer. Die Tatsache, daß die „nördlichen“ und die „südlichen“ Daten nach der Breitengrad-Korrektur eng beieinander liegen, ist ein Hinweis auf die innere Konsistenz des Verfahrens. In allen Fällen wurde das Diffusionsmodell nach Hunten gewählt, das für eine verhältnismäßig langsame Diffusion gilt. Raschere Diffusion führt zu längerer berechneter Lebensdauer in der Troposphäre.

Neuere Daten von Rasmussen^[13] zeigen eine viel kleinere Abhängigkeit der Konzentration von der geographischen Breite als die Werte von Lovelock^[10]. Die Daten von Rasmussen könnten dahingehend interpretiert werden, daß der Abbau in der Troposphäre geringer als bisher angenommen ist. Um diese Unterschiede zu erklären, sind weitere Untersuchungen erforderlich. Die Unterschiede könnten real sein und mit der atmosphärischen Zirkulation zusammenhängen, die über dem Atlantik höhere Konzentrationsgradienten bedingt als über dem Pazifik. Es muß aber festgehalten werden, daß der von Lovelock gemessene Konzentrationsgradient bis heute fast unverändert geblieben ist (wäre dies nicht so, dann würden die experimentellen Daten in Abb. 2 bei Annäherung an die Gegenwart zunehmend aufgespalten). Ein weiterer wichtiger Punkt ist folgender: Nimmt man an, daß die Messungen von Lovelock in Adrigole aufgrund industrieller Quellen so hohe Werte ergeben, dann wäre der berechnete globale Mittelwert noch kleiner als in^[11] angegeben, was eine noch geringere Lebensdauer bedeutete. Dann stimmten auch die Eichungen von Rasmussen und Lovelock nicht überein! (Die Daten von Lovelock und Rasmussen sollten auf der südlichen Halbkugel übereinstimmen, wo lokale Chlorfluorkohlenwasserstoff-Quellen fehlen; auf der nördlichen Halbkugel sollten die Werte von Lovelock höher sein als die Werte von Rasmussen, falls die räumliche Nähe der Chlorfluorkohlenwasserstoff-Quellen einen Einfluß hat. Tatsächlich ist aber das Gegenteil der Fall; Lovelocks und Rasmussens Daten für die nördliche Halbkugel stimmen recht gut überein, während die Werte von Lovelock für die südliche Halbkugel unter den Werten von Rasmussen liegen.) Absolute und vergleichende Eichungen sind dringend notwendig.

In den vergangenen Monaten erhielt man den ersten direkten Hinweis für einen möglichen Abbau der Chlorfluorkohlenwasserstoffe in der Troposphäre. Untersuchungen des National Bureau of Standards haben gezeigt, daß diese Verbindungen in Gegenwart von Sandpartikeln durch gewöhnliches Sonnenlicht gespalten werden können^[14]. Weite Bereiche der Atmosphäre enthalten tatsächlich Sand- oder Staubwolken. Es wurde auch vorgeschlagen^[15], den Nachweis von CHCl_2F in der Troposphäre als Hinweis für den Abbau von CCl_3F zu werten. Inzwischen wurden allerdings einige dieser Ergebnisse widerrufen, so daß die Situation bezüglich CHCl_2F zur

Zeit unklar ist. Der Abbau in der Troposphäre bleibt weiterhin eine offene Frage.

Hätten diese Verbindungen in der Troposphäre Lebensdauern von nur etwa zehn Jahren (statt 15 bis 20 Jahren), dann könnten bis zu 90% der Moleküle bereits in der Troposphäre abgebaut werden, wodurch die berechnete Ozonabnahme um eine Zehnerpotenz verkleinert würde.

2.3. Aufwärtsbewegung und Photolyse

Nach dem Entweichen „diffundieren“ die Chlorfluorkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre nach oben, und ein beachtlicher Teil erreicht die Stratosphäre.

Die CCl_3F -Konzentrationen wurden von unterhalb der Tropopause bis in hohe Höhen der Stratosphäre gemessen. Abbildung 3 zeigt gemessene und nach mehreren Modellen berechnete Profile für die CCl_3F -Konzentration in der Atmosphäre. Hunten Modell (H) wird durch ^{14}C -Messungen gestützt, führt aber zu Konzentrationen an Chlorfluorkohlenwasserstoffen (140 ppt in 16 km, 93 ppt in 21.5 km und 40 ppt in 26 km Höhe), die schlecht mit den beobachteten Werten übereinstimmen.

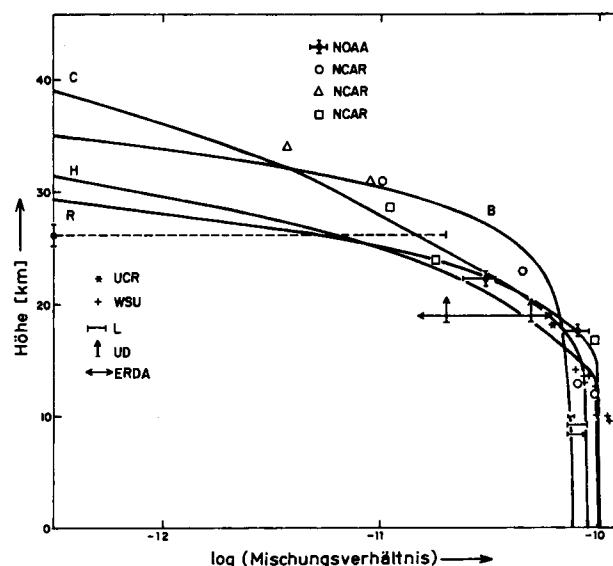


Abb. 3. Berechnete und beobachtete Konzentrationsprofile für CCl_3F in der Atmosphäre. Den Berechnungen liegen mehrere Diffusionsmodelle zugrunde. Die berechnete Gesamtlebensdauer von CCl_3F unter der Annahme unendlicher troposphärischer Lebensdauer beträgt bei Crutzens Modell II (C) 34 Jahre, bei Brasseurs „Maximum“-Modell (B) 18 Jahre, bei Hunten Modell (H) 91 Jahre und bei Rowlands Modell A (R) 97 Jahre. – Die Messungen wurden von folgenden Arbeitsgruppen durchgeführt: ERDA (Energy Research and Development Administration), 25. Okt. 1974; L (Lovelock), Juni 1974; NCAR (National Center for Atmospheric Research), o: 9. Sept. 1973, Δ : 7. Mai 1974, \square : 2. Juni 1975; alle auf 32° südlicher Breite; NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), 41° nördliche Breite; UCR (University of California at Riverside), 23. Mai 1973; UD (University of Denver), 12. Aug. 1968 und 26. Sept. 1975; WSU (Washington State University), Mai 1975. – Als Konzentrationsmaß diente das Mischungsverhältnis (v/v).

Die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Werten liefert das Crutzen-II-Modell (C) (eines der Modelle mit rascherer Diffusion). Die Chlorfluorkohlenwasserstoff-Profile in der Stratosphäre geben im wesentlichen Hinweise auf Diffusions- und Photolysevorgänge. Da diese Teile der Theorie nicht in Frage gestellt werden, tragen diese Messungen, obwohl sie wichtig sind, nicht wesentlich zur Prüfung der Theorie bei.

2.4. Chloratome durch Photodissociation

In hinreichend großer Höhe der Stratosphäre werden Chlorfluorkohlenwasserstoff-Moleküle durch Sonnenlicht unter Bildung von Chloratomen zersetzt.

2.5. Reaktionen des Chlors in der Stratosphäre

Das Schicksal der freigesetzten Chloratome in der Stratosphäre ist bei weitem die größte Unbekannte in der Theorie. Dies gilt für die quantitativen Aspekte der bereits bekannten Chemie und noch mehr für die möglicherweise existierende, aber noch unbekannte Chemie. Derartige Fragen lassen sich nur durch direkte Messungen in der Stratosphäre beantworten.

Die quantitativen Aspekte der bekannten Chemie können durch Laborversuche – Messungen der Reaktionskonstanten und Wirkungsquerschnitte der Photodissociation – verfeinert werden. Die Informationen werden dann in Computermodelle zur Simulation der Atmosphäre eingegeben. Diese Modelle ermöglichen Voraussagen über die Konzentrationen der in der Atmosphäre spurenweise vorhandenen Spezies (HCl , ClO , Cl , NO_2 , NO , O_3 usw.) als Funktion der Höhe; diese theoretischen Voraussagen werden ihrerseits durch direkte Messungen in der Atmosphäre getestet. Unterschiede zwischen gemessenen und simulierten Werten werden dann im Hinblick auf unberücksichtigte chemische Reaktionen, auf nicht adäquate Simulationsmodelle oder auf unzureichende experimentelle Eingabedaten diskutiert. Es wird allgemein angenommen, daß man durch dieses Vorgehen im Laufe der nächsten zwei Jahre das Schicksal und die Auswirkungen des Chlors in der Stratosphäre gut verstehen lernen wird.

Wir wollen nun den aktuellen Stand der Dinge diskutieren und dazu ein bei Dupont entwickeltes eindimensionales Computermodell für die Atmosphäre verwenden, zusammen mit den der NASA für Modellvergleiche empfohlenen Eingabedaten. Die Güte des Modells läßt sich daran abschätzen, wie genau die bereits gemessenen Konzentrationen von Spezies in der Stratosphäre reproduziert werden. Die beschriebenen Modelle berücksichtigen die Mehrfachstreuung des Sonnenlichtes, nicht aber dessen tageszeitliche Schwankung.

Zu den Grundzügen des Modells gehört ein kinetisches Schema, das mehr als 80 chemische und photolytische Reaktionen von 30 Molekülen, Atomen und Radikalen umfaßt, die in der Atmosphäre vorkommen. Vier dieser Spezies haben festgelegte Konzentrationsprofile (O_2 , N_2 , H_2 und H_2O). Die übrigen 26 Spezies [von stabilen Molekülen wie CH_4 und N_2O bis zu hochreaktiven Radikalen und Atomen wie HO_2 und O^{\cdot}D] haben veränderliche Konzentrationsprofile, die von der Kinetik und den Randbedingungen abhängen. In die Atmosphäre wird eine variable Anzahl (X) vertikal angeordneter Bezugspunkte eingeführt; die resultierende Folge von $30 \times X$ gekoppelten Differentialgleichungen wird mit Gear-Integrationsverfahren gelöst. Die Photodissociationsgeschwindigkeiten werden kontinuierlich auf den neuesten Stand gebracht. Das Modell ist innerhalb der Näherung der gleichmäßigen Sonneneinstrahlung zeitabhängig; allen Berechnungen des Ozonabbaus werden zeitabhängige Chlorfluorkohlenwasserstoffströme zugrunde gelegt. Die Mehrfachstreuung des Sonnenlichtes wird durch ein Modell für die isotrope Lichtstreuung eingeführt.

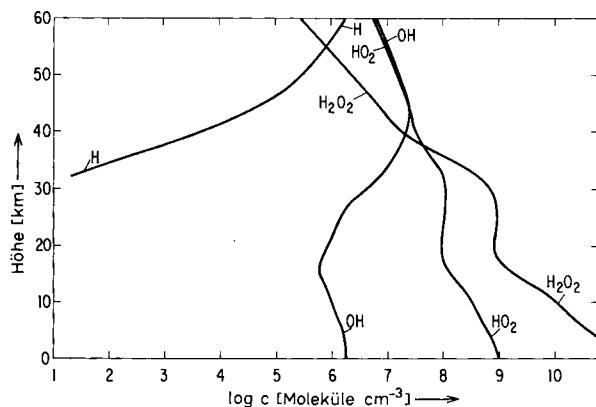


Abb. 4. Berechnete Konzentrationsprofile für H , OH , HO_2 und H_2O_2 in der Atmosphäre unter den gegenwärtigen Bedingungen.

Abbildung 4 zeigt die berechneten Konzentrationen wasserstoffhaltiger Spezies als Funktion der Höhe. Der Gehalt an OH-Radikalen in der Stratosphäre wurde von Anderson gemessen^[16]. Der berechnete Wert von $2 \cdot 10^7$ Radikalen/cm³ in 40 km Höhe stimmt gut mit dem gemessenen Wert überein. Für stickstoffhaltige Verbindungen wie NO , NO_2 und HNO_3 erhält man ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment.

Das größte Interesse beim Chlorfluorkohlenwasserstoff-Problem wird den chlorhaltigen Spezies entgegengebracht. Der Nachweis von Chlorwasserstoff (dem wohl wichtigsten Chlorreservoir) in der Stratosphäre wurde zunächst als wichtiges Argument zugunsten der Rowland-Molina-Theorie gewertet. Der meiste Chlorwasserstoff entsteht aber nicht aus Chlorfluorkohlenwasserstoffen, sondern aus anderen atmosphärischen Chlorquellen; CH_3Cl , CCl_4 und CH_3CCl_3 sind die wichtigsten. Methylchlorid ist natürlichen Ursprungs. Tetrachlorkohlenstoff könnte – je nach seiner noch unsicheren Lebensdauer in der Atmosphäre – größtenteils technisch-industriellen oder größtenteils natürlichen Ursprungs sein. CH_3CCl_3 ist wahrscheinlich ein Industrieprodukt. Um die HCl -Messungen zu interpretieren, muß man die Gesamtmenge des die Stratosphäre erreichenden Chlors kennen. Dazu wurden bisher noch keine Messungen durchgeführt, auch wissen wir immer noch nicht, ob alle Quellen atmosphärischen Chlors bekannt sind.

Die beiden anderen Chlorspezies, deren Bedeutung von Anfang an erkannt worden ist, sind Chloratome und ClO -Radikale. Deren Konzentrationen wurden kürzlich wiederum von Anderson^[17] durch spektakuläre Experimente gemessen. Das Konzentrationsverhältnis $[\text{ClO}]/[\text{Cl}]$ stimmt gut mit der Theorie überein, die absoluten Werte liegen aber über den vorausgesagten.

Das Chlorproblem wurde noch komplizierter durch den Vorschlag^[18], Chlornitrat (ClONO_2), ein Molekül, dem ursprünglich keine Bedeutung in der Stratosphärenchemie zugewilligt wurde, spielte in Wirklichkeit eine wichtige Rolle. Die berechneten derzeitigen Konzentrationen der Chlorspezies in der Stratosphäre, die aus den bekannten Mengen an CH_3Cl , CCl_4 , CH_3CCl_3 und Chlorfluorkohlenwasserstoffen gebildet werden, sind in Abbildung 5 gezeigt. Wie oben bereits bemerkt, berücksichtigen die Rechnungen Mehrfachstreuung des Sonnenlichts, wodurch die berechnete ClONO_2 -Konzentration zwar verringert, die Ozonabnahme aber nicht wesentlich beeinflußt wird. Die berechneten ClONO_2 -Konzentrationen liegen für alle Höhen unter dem von Murcray experimentell festgelegten oberen Grenzwert^[19]. Die Einführung der Mehrfachstreu-

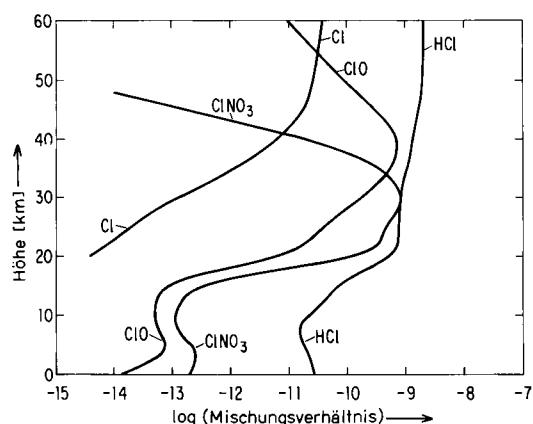


Abb. 5. Berechnete Konzentrationsprofile für Cl, ClO, HCl und CINO₃ in der Atmosphäre unter den gegenwärtigen Bedingungen. Als Konzentrationsmaß diente das Mischungsverhältnis (v/v).

ung verändert die Konzentration aller 26 Spezies mit variablen Konzentrationsprofilen; in manchen Fällen, z. B. bei ClONO₂, ist die Änderung recht beträchtlich. Zur Illustration dieses Effekts ist in Abbildung 6 die prozentuale Änderung der ClONO₂-Konzentration als Funktion der Höhe unter Berücksichtigung der Mehrfachstreuung dargestellt. Die berechnete ClONO₂-Abnahme für Höhen von etwas weniger als 20 km übertrifft 65%.

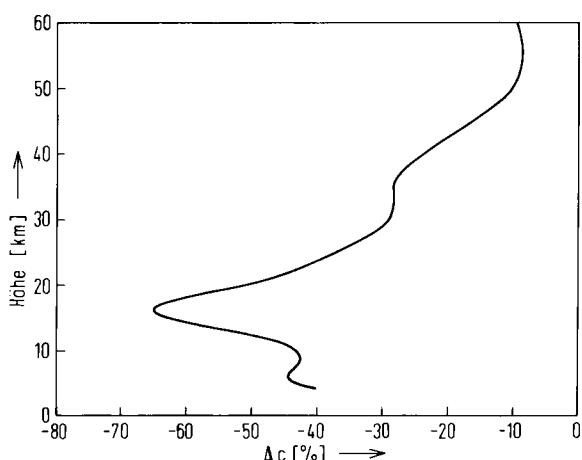


Abb. 6. Berechneter Einfluß der Mehrfachstreuung des Sonnenlichtes auf die ClONO₂-Konzentration als Funktion der Höhe. Angegeben ist die Änderung der Konzentration (Δc). Es wird eine Albedo von 0.25 angenommen.

Der sinnvolle Vergleich von Theorie und Experiment bei den Chlorspezies macht die meisten der folgenden Schritte unumgänglich: a) die genaue Berücksichtigung tageszeitlicher Schwankungen in den Modellen, b) die Bestimmung der Gesamtmenge des die Stratosphäre erreichenden Chlors, c) weitere ausgedehnte Simultanmessungen von Cl, ClO und HCl, besonders Bestimmungen des Verhältnisses [ClO]/[HCl], und d) Messungen des ClONO₂-Gehaltes in der Stratosphäre. Für den Augenblick zeigen wir lediglich die Ungereimtheiten in den Daten der Chlorspezies in der Stratosphäre auf und deuten kurz an, welche Erklärungen dafür möglich sind.

HCl: Chlorwasserstoff wurde in der Stratosphäre in einer Höhe von 16 bis 39 km mit einem ballongetragenen, druckmodulierten Radiometer gemessen^[20]. In 32 km Höhe durchläuft die gemessene Konzentration einen Spitzenwert von etwa 2 ppb, mit stetiger Abnahme ober- und unterhalb dieser Höhe.

Aus Abbildung 5 folgt, daß die berechnete HCl-Konzentration auf der Grundlage der bekannten Chlorquellen in 32 km Höhe etwa 0.8 ppb beträgt, also etwa um den Faktor 2 zu tief liegt. Wichtiger noch ist, daß die berechnete HCl-Konzentration oberhalb 32 km stetig zunimmt, der gemessene Wert hingegen dort ein Maximum durchläuft.

ClO und Cl: Die gemessene ClO-Konzentration erreicht zwischen 30 und 35 km Höhe Spitzenwerte von $2 \cdot 10^8$ bis $8 \cdot 10^8$ Radikalen/cm³. Der berechnete Wert in Abbildung 5 kulminiert bei ca. 35 km mit $9 \cdot 10^7$ Radikalen/cm³, ist also um den Faktor 2 bis 9 kleiner als der gemessene.

Wie schon oben bemerkt, stimmt das gemessene Verhältnis [Cl]/[ClO] sehr gut mit dem theoretisch vorhergesagten überein.

Die Schwankungsbreite der Daten insgesamt ist nicht unerwartet (deshalb sind auch Simultanmessungen von ClO und HCl so wichtig), so daß vom theoretischen Standpunkt aus das Kernproblem die nachgewiesene Abnahme der HCl-Konzentration oberhalb von 32 km ist. Folgende Erklärungen bieten sich hierfür an:

1. Das Verhältnis von ClO zu HCl ist höher als nach den Modellen vorausgesagt, weil die eingegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten fehlerhaft sind. Bei dieser Annahme läge mehr Chlor in Form von ClO vor, und man berechnete eine Abnahme der HCl-Konzentration oberhalb 32 km. Dieser Effekt könnte im Modell durch empirisch angeglichene Reaktionsgeschwindigkeiten reproduziert werden.

2. Das Verhältnis von ClO zu HCl ist ähnlich wie nach den Modellen berechnet. Bei dieser Annahme wäre die einzige sinnvolle Erklärung für den Abfall der HCl-Konzentration das Vorliegen bisher nicht bekannter chemischer Fakten, die natürlich nicht im Modell berücksichtigt werden können (beispielsweise ein weiteres Chlorreservoir analog ClONO₂).

3. Der Abfall der HCl-Konzentration ist ein experimenteller Artefakt. Dies dürfte aber unwahrscheinlich sein, da das Phänomen mittlerweile häufig reproduziert werden konnte.

In allen drei Fällen ist es möglich, daß wir die Menge des die Stratosphäre erreichenden Chlors erheblich unterschätzen. Es könnte durchaus sein, daß der CH₃Cl-Fluß viel größer ist als zur Zeit angenommen wird (die Meßwerte der CH₃Cl-Konzentration in der Atmosphäre variieren stark, so daß eine wesentliche Unterschätzung des CH₃Cl-Flusses nicht von der Hand zu weisen ist). Eine andere Möglichkeit wäre die Existenz bisher unbekannter Chlorquellen, etwa aus vulkanischer Aktivität.

Es könnte aber auch sein, daß die derzeitigen Annahmen über den Chlorfluß in die Stratosphäre recht genau sind; die hohen experimentellen Werte wären dann die Folge von Eichfehlern.

2.6. Beseitigung des Chlors aus der Stratosphäre

Dies ist das letzte Glied der Kette, die das Chlor auf die Erdoberfläche zurückbringt. Zur Zeit wird angenommen, daß dies durch Abwärtsdiffusion von HCl und anschließendes Auswaschen aus der Troposphäre durch Regen geschieht. Falls andere stabile Chlorverbindungen in der Stratosphäre existieren, könnten sie ebenfalls zu diesem Prozeß beitragen.

Die bisherige Diskussion hat gezeigt, daß die Unsicherheiten der Theorie hauptsächlich auf folgenden Gebieten liegen:

Schicksal des Chlors in der Stratosphäre,
Lebensdauer der Chlorfluorkohlenwasserstoffe in der Troposphäre,
quantitative Aspekte der bekannten Chemie,
Transportprobleme.

Die Unsicherheiten auf diesen Gebieten können im Rahmen des von der National Academy of Sciences^[21] vorgeschlagenen zweijährigen Forschungsprojekts entscheidend verringert werden; Fortschritte in dieser Richtung sind bereits erkennbar.

3. Derzeitige Vorstellungen über den Einfluß der Chlorfluorkohlenwasserstoffe auf die Ozonschicht

Aus Abschnitt 2 geht hervor, daß noch viele weitere Untersuchungen notwendig sind, um die Frage nach dem Einfluß der Chlorfluorkohlenwasserstoffe auf die Ozonschicht in der Stratosphäre endgültig zu beantworten. Trotzdem ist es wichtig, einen solchen Effekt auf der Grundlage des derzeitigen Kenntnisstandes so gut wie möglich abzuschätzen, vor allem, um sich über die Erfolgsaussichten bei der Fortsetzung des experimentellen Programms klar zu werden.

Berechnungen des Ozonabbaus kann man mit Computermodellen der Art durchführen, die schon in den Abschnitten 1.3 und 2.3 beschrieben wurden. Der beste Ausgangspunkt für die Diskussion sind die von der National Academy of Sciences (NAS) im September 1976 veröffentlichten Ergebnisse^[21]. Demnach stellt sich bei fortgesetztem Entweichen von Chlorfluorkohlenwasserstoffen in der jeweils gleichen jährlichen Menge wie 1973 in ca. 100 Jahren schließlich ein neuer stationärer Zustand ein; die Menge des Ozons in der Stratosphäre hat dann um 7.5% abgenommen. Es wurde außerdem gefolgert, daß das Risiko eines Aufschubs des Produktionsstops gering ist. Es beträgt nur etwa 0.07 % Zuwachs für jedes weitere Jahr der Produktion.

Seit der Veröffentlichung der NAS-Studie^[21] wurden einige Geschwindigkeitskonstanten verfeinert (vor allem die der Reaktionen $\text{HO}_2 + \text{OH}$ und $\text{ClO} + \text{NO}_2$). Diese Korrekturen verringern die 7.5 % auf 3 bis 5 % (5.1 % im Dupont-Modell, ca. 3 % im NAS-Modell) und den jährlichen Zuwachs entsprechend auf ca. 0.05 %.

Die NAS-Berechnungen vernachlässigen die tageszeitliche Änderung der Sonneneinstrahlung. Vollständige Berechnungen dieser Art wurden bisher noch nicht durchgeführt. Näherungsrechnungen legen nahe, daß dadurch das Ausmaß des Ozonabbaus zu höheren Werten hin verschoben wird. Vollständige Berechnungen unter Berücksichtigung des tageszeitlichen Rhythmus sollten aber in naher Zukunft zur Verfügung stehen.

4. Die Frage des Aufschubs

Es muß immer bedacht werden, daß berechnete stationäre Werte für die Ozonabnahme, wie die 7.5 % der NAS, sich auf die Zeit in 100 Jahren beziehen und nur dann gelten, wenn die Chlorfluorkohlenwasserstoff-Produktion für immer auf dem Niveau von 1973 eingefroren wird. Diese Zahlen sind deshalb für die Fragen des unmittelbaren Risikos und der gesetzlichen Produktionseinschränkung nicht direkt von Bedeutung. Um diese Fragen anzugehen, müssen wir den

Einfluß der während der experimentellen Untersuchungen weiterhin erlaubten Produktion mit der Wirkung eines sofortigen Produktionsstops vergleichen. Der zusätzliche Effekt eines jeden weiteren Produktionsjahres beträgt ca. 1/100 des Wertes für den stationären Zustand (also ca. 0.07 % für die 7.5 % der NAS). Legen wird die bekannte Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der geographischen Breite zugrunde, dann bewirkt eine Ozonabnahme von 0.07 % die gleiche Zunahme an UV-Strahlung, wie wir sie auch feststellen, wenn wir uns (von mittleren nördlichen Breiten) 8 km nach Süden begeben.

Derartige Überlegungen haben, zusammen mit den Unsicherheiten im wissenschaftlichen Bereich, die NAS bei ihrer Empfehlung geleitet, gesetzliche Bestimmungen zur Einschränkung der Produktion von Chlorfluorkohlenwasserstoffen gegenwärtig nicht in Kraft zu setzen, sondern sie um maximal zwei Jahre aufzuschieben, bis die Forschungsergebnisse auf dem Gebiet des Ozonabbaus vervollständigt sind.

Um das Risiko dieses Aufschubes einzuzgrenzen, wäre es außerdem wünschenswert, Trendmessungen des Ozongehaltes als Grundlage eines empfindlichen Frühwarnsystems für die mögliche Beeinflussung der Ozonschicht durch den Menschen durchzuführen. Ein erster wichtiger Schritt in dieser Richtung wurde von Hill et al. sowie von Parzen und Pagano durch die Auswertung zeitabhängiger Ozonmessungen von einer Reihe spezieller Ozonmeßstationen getan. Hill et al. haben auf der Herbsttagung 1976 der American Chemical Society berichtet, daß auf der Grundlage eines erdumspannenden Systems aus neun Meßstationen eine jährliche globale Änderung des Ozongehaltes von 0.26 % über sechs Jahre hinweg als statistisch signifikant beurteilt werden müßte, wenn sie nicht durch eine entsprechende Vorgeschichte erklärt werden könnte. Die resultierenden 1.56 % als „Frühwarnlimit“ können die maximale reversible Ozonabnahme auf 2.3 % beschränken, sofern diese durch die Chlorfluormethane CCl_3F und CCl_2F_2 bedingt ist. Diese Untersuchungen zeigen bislang keine abnormalen globalen Trends für die siebziger Jahre. Bei Berücksichtigung aller Ozonmeßstationen auf der Erde und in Satelliten besteht die Möglichkeit, sogar noch kleinere Änderungen festzustellen.

So bietet sich ein Frühwarnsystem an, das den maximalen Ozonabbau auf ein Maß beschränken könnte, das den von vielen Wissenschaftlern als tolerierbar angesehenen 2 % nahekommt, zumal diese Abnahme (ein Produktionsverbot vorausgesetzt) nur verhältnismäßig kurze Zeit andauern würde. Einer derartigen Trendanalyse des Ozongehaltes sollte deshalb höchste Priorität eingeräumt werden.

5. Tolerierbare Ozonabnahme

Es ist klar, daß viele Aktivitäten des Menschen, wie der Gebrauch stickstoffhaltiger Dünger, das Fliegen mit Düsenflugzeugen und die Produktion der Chlorfluorkohlenwasserstoffe, einen berechenbaren Einfluß auf den Ozonschild der Erde haben. In jedem Falle muß der tolerierbare Einfluß gesetzlich festgelegt werden. Wir leben nicht in einer Welt ohne Risiko. (Konventionellen Unterschallflugzeugen wird derzeit ein Einfluß von 0.1 bis 0.2 % auf den Ozongehalt zugeschrieben.)

Nach Ansicht der National Academy of Sciences würde ein Wert von 2 % wohl von den meisten Wissenschaftlern als tolerierbar eingestuft werden. – Es liegt auf der Hand,

daß neue wissenschaftliche Erkenntnisse zu einer geringeren berechneten Ozonabnahme als 2 % führen könnten.

Eingegangen am 25. April 1977 [A 173]
Übersetzt von Dr. Wolf-Dieter Stohrer, Frankfurt/Main

- [1] M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature* 249, 810 (1974).
- [2] J. E. Lovelock et al., *Nature* 241, 194 (1973).
- [3] E. A. Martell in B. M. McCormac: *Physics and Chemistry of Upper Atmosphere*. Reidel, Dordrecht 1973, S. 24ff.
- [4] J. R. Majer, J. P. Simons, *Adv. Photochem.* 2 (1964).
- [5] M. B. McElroy, J. C. McConnell, *J. Atmos. Sci.* 30, 1465 (1973).
- [6] R. Hampson et al.: *Chemical Kinetics Data Survey VI*. National Bureau of Standards Interim Report 73-207 (1973).
- [7] S. C. Wofsy, M. B. McElroy, N. D. Sze, *Science* 187, 535 (1975).
- [8] The Possible Impact of Fluorocarbons and Halocarbons on Ozone, May 1975. A Report of the Interdepartmental Committee for Atmospheric Sciences (ICAS 18a-FY 75), S. 64.
- [9] R. L. McCarthy, F. A. Bower, J. P. Jesson, *Atmos. Environ.*, im Druck.

- [10] J. E. Lovelock, R. J. Maggs, R. J. Wade, *Nature* 241, 194 (1973).
- [11] J. P. Jesson, P. Meakin, L. C. Glasgow, *Atmos. Environ.*, im Druck.
- [12] D. H. Pack, J. E. Lovelock, G. Cotton, C. Curthoys, *Atmos. Environ.*, im Druck.
- [13] R. A. Rasmussen, persönliche Mitteilung.
- [14] P. Ausloos, R. E. Rebbert, L. C. Glasgow, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, im Druck.
- [15] L. C. Glasgow, P. Meakin, J. P. Jesson, Winter Fluorine Conference, St. Petersburg, Florida, Jan. 1977.
- [16] J. G. Anderson, *Geophys. Res. Lett.* 3, 165 (1976).
- [17] J. G. Anderson, American Geophysical Union Meeting, San Francisco, Dez. 1976.
- [18] F. S. Rowland, J. E. Spencer, M. J. Molina, Meeting of NASA Advisory Committee on Stratospheric Research, NASA, Jet Propulsion Laboratories, 3. März 1976.
- [19] D. Murcay, persönliche Mitteilung.
- [20] J. E. Eyre, H. K. Roscoe, *Nature* 266, 243 (1977).
- [21] Halocarbons: Effects on Stratospheric Ozone. The National Research Council, Washington, Sept. 1976.

Fertilitätskontrolle als Beitrag zum Überleben der Menschheit

Von Rudolf Wiechert^[*]

In diesem Aufsatz wird einleitend das Wachstum der Weltbevölkerung dargestellt. In nur 35 Jahren ist eine Verdopplung auf 8 Milliarden Menschen zu erwarten, wenn keine einschneidenden Gegenmaßnahmen getroffen werden. Am meisten Erfolg verspricht derzeit die hormonale Kontrazeption. 6.5 Tonnen eines Östrogens und 32 Tonnen eines Gestagens würden theoretisch ausreichen, um die 500 Millionen gebärfähiger Frauen ein Jahr lang vor unerwünschten Schwangerschaften zu schützen. – Neben der Geschichte, den industriellen Synthesen, der Wirkungsweise und den Nebenwirkungen der kontrazeptiven Steroide werden auch mögliche Weiterentwicklungen skizziert.

1. Einleitung

Politiker und Wissenschaftler vertreten heute einmütig die Meinung, daß das Überleben der Menschheit vorwiegend von den Folgen der Selbstzerstörung unseres Lebensraumes, dem Wettrüsten und dem exzessiven Wachstum der Weltbevölkerung bedroht ist. Die Probleme der Umweltverschmutzung und der Bevölkerungsexplosion werden jedoch erstaunlicherweise nur von sehr wenigen Menschen bearbeitet.

Über beide Themen berieten 1974 in Bukarest 5000 Delegierte aus 138 Ländern. Sie beschlossen einen Weltbevölkerung-Aktionsplan mit dem Ziel, die Geburtenziffer zu senken. Die Anstrengungen der Länder sollen koordiniert und Informationen sollen ausgetauscht werden.

Die Ergebnisse der Konferenz und die Hoffnung, daß die Regierungen diese Empfehlungen in die Praxis umsetzen, sollten für die Zukunft ein wenig optimistisch stimmen. Betrachtet man jedoch die jetzige Wachstumsgeschwindigkeit der Weltbevölkerung, so wird man ernstlich zweifeln müssen, ob wir die Möglichkeit haben, Herr des Problems zu werden. Auf der Erde leben heute ca. 4 Milliarden Menschen. Abbildung 1 zeigt das Wachstum der Weltbevölkerung und die Zeit, die jeweils zur Verdopplung der Population nötig ist. Im Jahre 1 gab es etwa 250 Millionen Menschen; die Verdopplung auf 500 Millionen Erdbewohner dauerte 1600 Jahre.

Die heutigen 4 Milliarden Menschen werden sich in nur 35 Jahren auf 8 Milliarden verdoppelt haben^[1]. Täglich werden 220000 Kinder geboren, d.h. in 45 Minuten gibt es 6900 Kinder mehr auf der Welt oder in 250 Tagen werden 55 Millionen Menschen geboren, die Zahl aller Toten des 2. Weltkrieges.

Betrachtet man die unterschiedliche Wachstumsentwicklung in den Industrienationen und den Entwicklungsländern ab 1950, so wird deutlich, daß fast ausschließlich die letzteren die Gesamtentwicklung prägen (Abb. 2). Eindrucksvoll sind die Verdopplungszeiten der Bevölkerung von nur 21 Jahren für Pakistan und von 28 Jahren für Indien. Dagegen ist die Einwohnerzahl der Bundesrepublik Deutschland im letzten

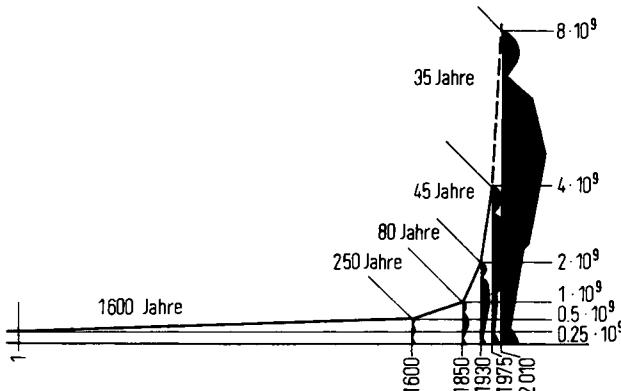


Abb. 1. Die Weltbevölkerung und die Zeit, in der sie sich verdoppelt (nach Angaben der Vereinten Nationen).

[*] Prof. Dr. R. Wiechert
Schering AG, Hauptdepartment Steroidchemie
Postfach 650311, D-1000 Berlin 65