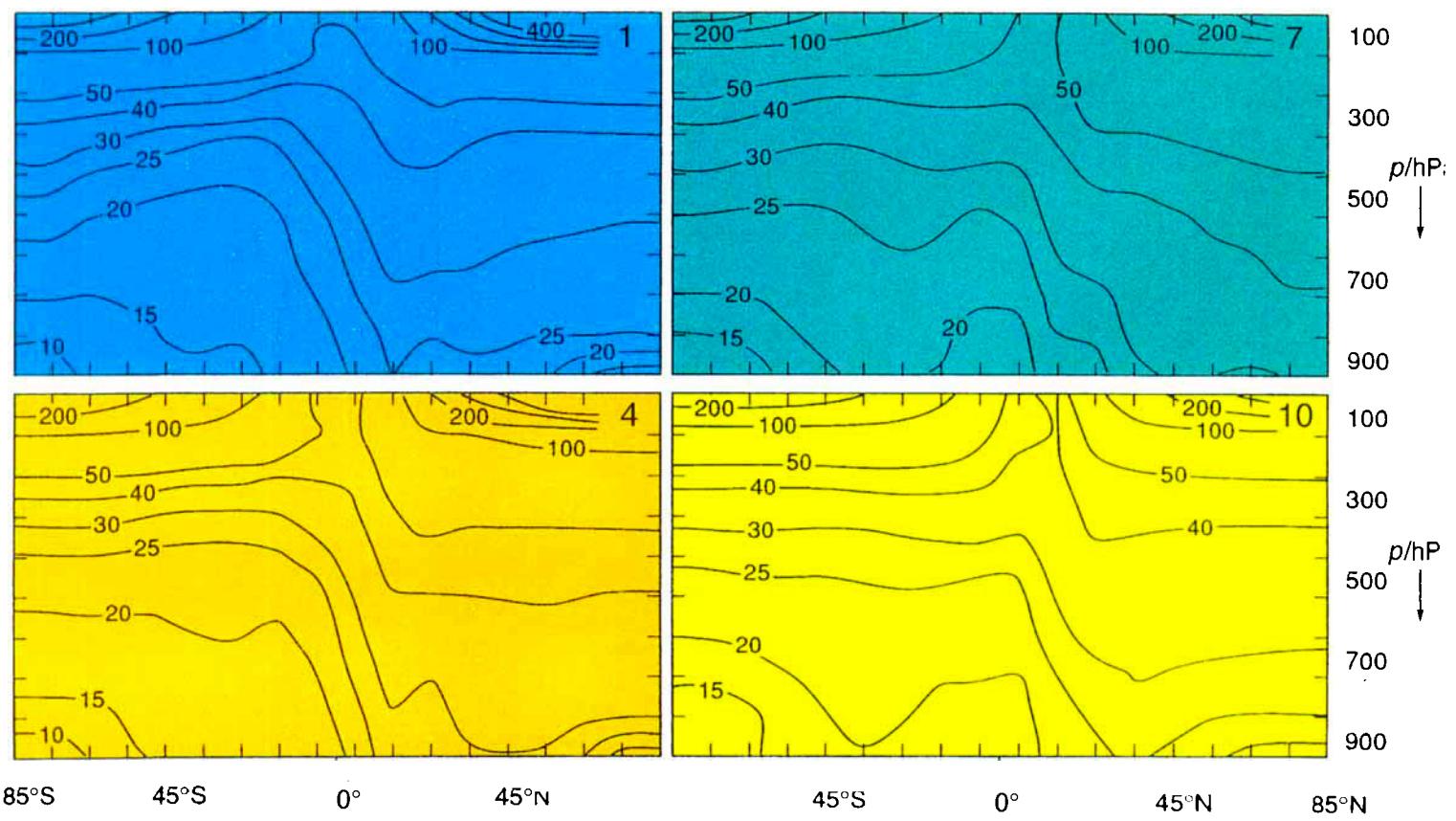


Die berechneten, zonal und monatlich gemittelten O₃-Konzentrationen in der Troposphäre haben sich von der vorindustriellen Zeit (oben) bis zum Jahr 1985 (unten) erheblich verändert. Besonders in der Nordhemisphäre haben die O₃-Konzentrationen infolge angestiegener Emissionen von NO, CH₄ und CO deutlich zugenommen.



Mein Leben mit O₃, NO_x und anderen YZO_x-Verbindungen (Nobel-Vortrag)**

Paul J. Crutzen*

*Der Generation von Jamie Paul und unseren künftigen Enkeln gewidmet, die so viel mehr wissen werden und die das Verschwinden des Ozonlochs feiern werden.
Ich hoffe, Ihr werdet nicht von uns enttäuscht sein!*

Der Weg zum Ozonforscher

Am 3. Dezember 1933 wurde ich als Sohn von Anna Gurk und Jozef Crutzen in Amsterdam geboren. Eine Schwester von mir lebt mit ihrer Familie immer noch dort. Ende des letzten Jahrhunderts zogen die Eltern

meiner Mutter aus Ostpreußen in das Ruhrgebiet. Sie hatten deutsche und polnische Vorfahren. 1929 ging meine Mutter im Alter von 17 Jahren nach Amsterdam, um als Haushälterin zu arbeiten. Dort lernte sie meinen Vater kennen. Er stammte aus Vaals, einer kleinen Stadt im Südosten der Niederlande*** an der Grenze zu Deutschland und Belgien nahe Aachen. Er starb im Jahr 1977. Er hatte Verwandte in Holland, Deutschland und

Belgien. Daher erbte ich von beiden Eltern eine kosmopolitische Weltsicht. Meine Mutter lebt im Alter von 84 Jahren auch noch in Amsterdam. Sie ist geistig noch sehr wach, aber seit einigen Monaten an den Rollstuhl gefesselt. Auch wenn ich seit 1958 in mehreren Ländern außerhalb Hollands gearbeitet habe, bin ich doch holländischer Staatsbürger geblieben.

Im Mai 1940 wurde Holland von der deutschen Wehrmacht überfallen. Im September des gleichen Jahres kam ich in die Grundschule, die allgemein „de grote school“ (die große Schule)



Paul Crutzen

genannt wurde. Die meisten meiner sechs Grundschuljahre fielen in den Zweiten Weltkrieg. Meine Klasse mußte zwischen mehreren Räumlichkeiten in Amsterdam wechseln, nachdem die deutsche Wehrmacht unser eigentliches Schulgebäude konfisziert hatte. Die letzten Kriegsmonate zwischen dem Herbst 1944 und dem Tag der Befreiung am 5. Mai 1945 waren besonders schrecklich. Im kalten Hungerwinter 1944/45 mangelte es erheblich an Essen und Heizmaterial. Wasser zum Trinken, Waschen und Kochen gab es nur in begrenzter Menge und während weniger Stunden am Tag, was zu sehr unhygienischen Zuständen führte. Viele starben an Hunger oder Krankheiten, auch einige meiner Klassenkameraden.

Anfang 1945 kam etwas Erleichterung, als das schwedische Rote Kreuz Essenspäckchen von Flugzeugen aus abwarf. Wir hießen sie willkommen, indem wir unsere rot-weiß-blauen holländischen Fahnen in den Straßen schwenkten. Natürlich hatte ich nicht die geringste Vorstellung davon, wie wichtig Schweden in meinem späteren Leben einmal werden würde. Wir hatten nur ein paar Stunden Unterricht pro Woche, aber durch die besondere Hilfe eines Lehrers konnte ich zusammen mit zwei anderen Klassenkameraden in die nächste und letzte Klasse der Grundschule versetzt werden; alle anderen Schüler verloren leider ein Jahr. Eine mehr oder weniger normale Schulerziehung war erst wieder zu Beginn des neuen Schuljahres im Herbst 1945 möglich.

Nach bestandener Aufnahmeprüfung kam ich 1946 in die „Hogere Burgerschool“ (HBS, höhere Bürgerschule), eine fünf Jahre dauernde Mittelschule, die auf das Studium an der Universität vorbereitet. Im Juni 1951 beendete ich diese Schule mit den Naturwissenschaften als Hauptfächern. Aber wir mußten alle auch drei Fremdsprachen lernen: Französisch, Englisch und Deutsch. Meine Eltern waren mir beim Lernen der Fremdsprachen eine große Hilfe, meine Mutter für Deutsch und mein Vater für Französisch. In dieser Zeit zählte Chemie bestimmt nicht zu meinen Lieblingsfächern. Diese waren Mathematik und Physik, aber ich war auch sehr gut in den Fremdsprachen. Während meiner Schulzeit war ich in der Freizeit sportlich sehr aktiv: Fußballspielen, Radfahren und – meine größte Leidenschaft – Schlittschuhlaufen auf den holländischen Kanälen und Seen. Außerdem spielte ich Schach, was in Holland als Denksport angesehen wird, las viel über Reisen in ferne Länder, über Astronomie und auch über Brücken und Tunnel.

Da ich das Abschlußexamen an der HBS mit hohem Fieber machte, waren die Noten leider nicht gut genug, um mich für ein Universitätsstipendium zu qualifizieren, das man zu dieser Zeit – nur sechs Jahre nach dem Ende des Zweiten Weltkrieges und

[*] Prof. Dr. P. J. Crutzen
Max-Planck-Institut für Chemie
Abteilung Chemie der Atmosphäre
Postfach 3060, D-55020 Mainz
Telefax: Int. + 6131/305-511

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1996. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags.

[***] Im folgenden werden die Niederlande der Einfachheit halber mit dem in Deutschland sehr gängigen „Holland“ bezeichnet.

ein paar Jahre nach dem des Kolonialkrieges in Indonesien, in den viel holländisches Geld geflossen war – nicht sehr leicht bekam. Da ich meinen Eltern nicht noch vier Jahre auf der Tasche liegen wollte (mein Vater war als Kellner oft arbeitslos; meine Mutter arbeitete in der Küche eines Krankenhauses), beschloß ich, mich auf der Mittleren Technischen Schule (MTS), die heute Höhere Technische Schule (HTS) genannt wird, als Tiefbauingenieur ausbilden zu lassen. Das zweite Jahr der dreijährigen Ausbildung war ein praktisches Jahr, in dem ich ein kleines Gehalt bekam, das für etwa zwei Jahre Lebensunterhalt ausreichte.

Vom Sommer 1954 bis zum Februar 1958 arbeitete ich (mit einer 21monatigen Unterbrechung durch den Wehrdienst) im Brückenbauamt der Stadt Amsterdam. In dieser Zeit lernte ich auf einer Urlaubsreise in der Schweiz eine nette Studentin kennen, Terttu Soininen, die Finnische Geschichte und Literatur an der Universität Helsinki studierte. Ein paar Jahre später konnte ich sie davon überzeugen, mich zu heiraten. Was für eine wunderbare Wahl ich getroffen hatte! Sie war fortan der Mittelpunkt unserer fröhlichen Familie. Ohne ihre Unterstützung hätte ich den Studien und der Wissenschaft nicht so viel meiner Zeit widmen können. Nach unserer Heirat im Februar 1958 zogen wir nach Gävle, einer kleinen Stadt, etwa 200 km nördlich von Stockholm, wo ich Arbeit in einer Hochbaufirma gefunden hatte. Im Dezember desselben Jahres wurde unsere Tochter Ilona geboren. Im März 1964 bekam sie eine kleine Schwester, Sylvia. Ilona lebt heute in Boulder (Colorado) und arbeitet dort als leitende Krankenschwester. Ihr Sohn Jamie Paul ist 12 Jahre alt. Sylvia arbeitet als Marketing-Assistentin in München. Sie waren alle während der Nobel-Woche in Stockholm, Upsala und Gävle dabei. Dies war eine frohe und unvergessliche Zeit.

Während dieser ganzen Zeit hatte ich mich nach einer akademischen Karriere gesehnt. Eines Tages, Anfang 1958, sah ich in einer schwedischen Zeitung eine Anzeige des Fachbereichs Meteorologie der Stockholm Högskola (seit 1961 Universität Stockholm), in der eine Stelle als Computerprogrammierer angeboten wurde. Obwohl ich nicht die geringste Erfahrung im Programmieren hatte, bewarb ich mich auf diese Stelle und hatte das große Glück, unter vielen Bewerbern ausgewählt zu werden. Am 1. Juli 1959 zogen wir nach Stockholm, und ich begann mit meinem zweiten Beruf. Zu dieser Zeit waren das Meteorologische Institut der Universität Stockholm (MISU) und das angeschlossene Internationale Meteorologische Institut (IMI) weltweit an der Spitze der meteorologischen Forschung, und viele hervorragende Wissenschaftler arbeiteten längere Zeit in Stockholm. Nur ein Jahr vorher war der Gründer des Instituts, Prof. Gustav Rossby, einer der größten Meteorologen, plötzlich gestorben. Die Nachfolge trat Dr. Bert Bolin an, ebenfalls ein berühmter Meteorologe, der sich mittlerweile als Direktor des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) „zur Ruhe gesetzt“ hat. In Stockholm gab es zu dieser Zeit die schnellsten Computer der Welt (BESK und sein Nachfolger FACIT).

Ich arbeitete bis 1966 hauptsächlich an meteorologischen Projekten, mit Ausnahme einer Teilnahme an einer Feldmesskampagne zur Messung von leuchtenden Nachtwolken in Nord-schweden, die von Dr. Georg Witt geleitet wurde und für die ich einige Programme schrieb. Vor allem war ich damit beschäftigt

mitzuhelfen, die ersten numerischen (barotropischen) Wettervorhersagemodelle zu entwickeln und einzusetzen. Für einen guten Freund, Hilding Sundquist, der jetzt Professor am MISU ist, programmierte ich ein Modell für tropische Zyklone. Damals war Programmieren eine besondere Kunst. Höhere allgemeine Computersprachen wie ALGOL oder FORTRAN waren noch nicht entwickelt, so daß alle Programme in Maschinensprache geschrieben werden mußten. Man mußte sich außerdem vergewissern, daß alle Rechenschritte Werte im Bereich $-1 \leq x < 1$ ergaben, d.h. alle Gleichungen mußten so skaliert werden, daß die Werte in diesem Bereich blieben; andernfalls hätten die Rechnungen falsche Resultate ergeben.

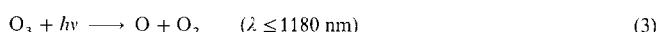
An einer Universität zu arbeiten hatte als großen Vorteil, daß ich einige Vorlesungen besuchen konnte, die an ihr angeboten wurden. So konnte ich 1963 die Voraussetzungen für den Abschluß „filosofie kandidat“ (etwa dem Diplom entsprechend) erfüllen, mit den Fächern Mathematik, mathematische Statistik und Meteorologie. Leider konnte ich damals weder Physik noch Chemie studieren, weil das die Teilnahme an sehr zeitintensiven Praktika erfordert hätte. So wurde ich ein reiner Theoretiker. Dennoch fühlte ich mich immer zu experimentellen Arbeiten hingezogen, die ich in späteren Jahren als Direktor am National Center of Atmospheric Research (NCAR) in Boulder, Colorado (1977–1980), und am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz (seit 1980) stark unterstützt habe.

Da ich an einem meteorologischen Forschungsinstitut arbeitete, war es ganz natürlich, daß ich ein meteorologisches Thema für meine „filosofie licentiat thesis“ (vergleichbar mit einer Dissertation) wählte. Zunächst sollte ich an der Weiterentwicklung numerischer Modelle für die tropischen Zyklone arbeiten. Doch etwa 1965 bekam ich die Aufgabe, einem amerikanischen Wissenschaftler zu helfen, ein numerisches Modell für die Verteilung der Sauerstoff-Allotrope in der Stratosphäre, Mesosphäre und unteren Thermosphäre zu entwickeln. Durch dieses Projekt erwachte mein Interesse an der Photochemie des atmosphärischen Ozons, und ich begann, intensiv die wissenschaftliche Literatur zu studieren. Dadurch lernte ich den Wissensstand in der Stratosphärenchemie in der zweiten Hälfte der sechziger Jahre kennen – die „Startbedingungen“ für meine wissenschaftliche Karriere. Statt des zunächst vorgeschlagenen Themas bevorzugte ich die Forschung in Stratosphärenchemie, was großzügigerweise akzeptiert wurde. Zu dieser Zeit waren die hauptsächlichen Forschungsgebiete am MISU Dynamik, Wolkenphysik, der Kohlenstoffkreislauf, Studien über die chemische Zusammensetzung von Regenwasser und vor allem das Problem des sauren Regens, auf das in erster Linie die Arbeiten von Svante Odén und Erik Eriksson aufmerksam gemacht hatten. Einige Forscher am MISU befaßten sich intensiv mit diesem Thema, unter ihnen Prof. Bolin und mein guter Freund und Kommilitone Henning Rodhe, der jetzt Professor für Chemische Meteorologie am MISU ist. 1972, auf der ersten Umweltkonferenz der Vereinten Nationen in Stockholm, wurde diesem Thema erhebliches politisches Interesse zuteil^[1]. Ich wollte jedoch lieber reine Wissenschaft von natürlichen Prozessen betreiben, daher wählte ich stratosphärisches Ozon als Fachgebiet, ohne im geringsten zu ahnen, was vor mir lag. In der Wahl meines Themas hatte ich absolute Freiheit. Ich kann nicht genug betonen, wie sehr ich die Großzügigkeit und das Vertrauen schätze, das mir von meinen Betreuern entgegengebracht wurde, Prof. Georg Witt, einem

Experten der Physik und Chemie der oberen Atmosphäre, und Prof. Bert Bolin, dem Leiter des MISU. Sie haben mir immer viel geholfen und hatten großes Interesse am Fortschritt meiner Arbeit.

Die Ozonchemie in der Stratosphäre

Schon im Jahr 1930 schlug der berühmte britische Wissenschaftler Sydney Chapman^[2] die Bildung von „odd oxygen“ (ungeradzahligem Sauerstoff) O_x ($= O, O_3$) durch Photolyse von O_2 mit Sonnenstrahlung bei Wellenlängen unter 240 nm vor [Gl. (1)]. Die schnellen Reaktionen (2), M = Mediator, und (3)



sollten danach rasch zu einem stationären Zustand bezüglich der Konzentrationen von O und O_3 führen, ohne die Gesamtkonzentration an ungeradzahligem Sauerstoff zu beeinflussen. Für den Abbau von ungeradzahligem Sauerstoff, der der Bildung durch Reaktion (1) entgegenwirkt, sollte Reaktion (4) sorgen.



Bis in die Mitte der sechziger Jahre wurde allgemein angenommen, daß die Reaktionen (1)–(4) ausreichten, um die vertikale Verteilung der Ozonkonzentration in der Stratosphäre zu erklären. Doch dann wurde vor allem durch eine Studie von Benson und Axworthy^[3] deutlich, daß Reaktion (4) viel zu langsam ist, um die Bildung von ungeradzahligem Sauerstoff durch Reaktion (1) auszugleichen (Abb. 1). David Bates und

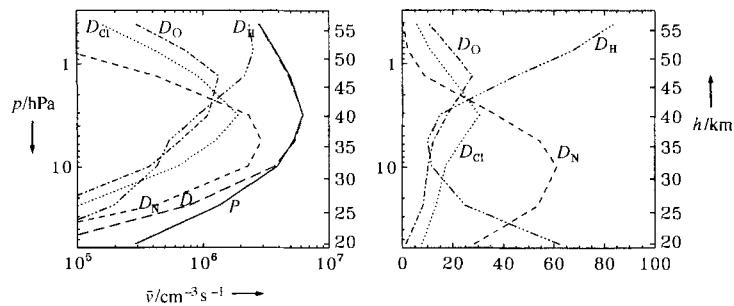
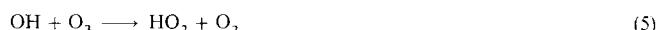


Abb. 1. Einflüsse der Ozonbildungs- und -abbaureaktionen in Abhängigkeit von der Höhe: D_O = Chapman-Reaktion (4), D_N = NO_x -Katalyse [Gl. (11) und (12)], D_H = HO_2 -Katalyse [Gl. (5) und (6)], D_{Cl} = ClO_x -Katalyse [Gl. (21) und (22)] [120]. In den Rechnungen ist die heterogene Aktivierung durch Halogenverbindungen vernachlässigt, die unterhalb 25 km Höhe bei tiefen Temperaturen sehr wichtig wird. \bar{v} = mittlere Reaktionsgeschwindigkeit. Die Zahlen an der Abszisse des rechten Diagramms geben die Anteile der Einzelreaktionen am gesamten Ozonabbau in Prozent wieder. P = Ozonbildung, D = gesamter Ozonabbau.

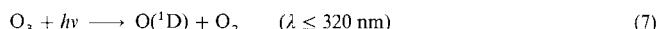
Marcel Nicolet^[4], die zusammen mit Sydney Chapman die großen Pioniere auf dem Gebiet der Photochemie der oberen Atmosphäre waren, schlügen 1950 vor, daß Reaktionen mit OH- und HO_2 -Radikalen der Produktion von ungeradzahligem Sauerstoff in der Mesosphäre und Thermosphäre entgegenwirken könnten. Aufbauend auf dieser Arbeit und auf Labormessungen, geleitet von Prof. R. Norrish, einem der Chemie-

nobelpreisträger des Jahres 1967, und seinen Mitarbeitern^[5, 6], wurden die Ozonabbaureaktionen (5) und (6) mit OH- bzw.

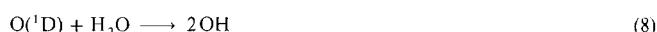


HO_2 -Radikalen als Katalysatoren von Hampson vorgeschlagen^[7] und von Hunt^[8] in ein Atmosphärenchemiemodell eingebaut.

Als Hauptquelle für die OH-Radikale wurde die Photolyse von O_3 durch ultraviolette Sonnenstrahlung mit Wellenlängen unterhalb etwa 320 nm vorgeschlagen [Gl. (7)], die zu $O(^1D)$,



elektronisch angeregten Sauerstoffatomen, führt, von denen wiederum ein kleiner Teil mit Wasserdampf reagiert [Gl. (8)].



Das meiste $O(^1D)$ reagiert aber mit O_2 und N_2 [Gl. (9)] und bildet schnell O_3 zurück [Gl. (2)], was einen Nullzyklus ohne Einfluß auf den Gehalt an ungeradzahligem Sauerstoff zur



Folge hat. Ohne Labordaten zu den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (5) und (6) schätzte Hunt diese zu $k_5 = 5 \times 10^{-13}$ bzw. $k_6 = 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ ab, damit die beiden Reaktionen die Produktion von ungeradzahligem Sauerstoff durch Reaktion (1) ausgleichen können.

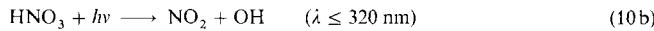
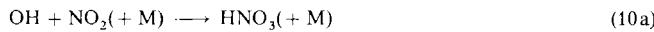
In meiner „filosofie licentiat thesis“ im Jahr 1968 analysierte ich den Vorschlag von Hampson und Hunt und kam zu dem

Schluss, daß ihre Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (5) und (6) nicht die vertikale Ozonverteilung oberhalb 25 km Höhe in der Stratosphäre mit vorwiegend photochemischen Prozessen erklären konnten. Außerdem zeigte ich^[9], daß diese Wahl der Geschwindigkeitskonstanten zu einem unrealistisch hohen Verlust an Ozon in der Troposphäre führen würde (innerhalb von nur einigen Tagen). In einer Vorahnung der möglichen Rolle von OH in der Troposphärenchemie erwähnte ich in derselben Studie kurz die eventuelle Bedeutung der Reaktion von OH mit CH_4 . Heute weiß man, daß die Reaktionen (5) und (6) etwa 25- bzw. 10mal langsamer ablaufen als von Hunt und Hampson vorgeschlagen und daß der CH_4 -Oxidationszyklus eine große Rolle in der Troposphärenchemie spielt, worauf ich später noch zurückkommen werde.

Bezüglich des stratosphärischen Ozons widerlegte ich die Theorie von Hampson und Hunt und schloß, daß zumindest ein Teil der Lösung des Problems der Ozonverteilung die Einführung anderer photochemischer Prozesse ist und daß der Einfluß von Stickstoffverbindungen auf die Photochemie des Ozonschicht untersucht werden müßte.

Leider gab es zu jener Zeit keine Messungen des Gehalts an NO_x (NO und NO_2) in der Stratosphäre, um meine Theorie über deren mögliche Rolle in der Stratosphärenchemie zu untermauern. Im Sommer 1969 wechselte ich für zwei Jahre als Post-

doc-Stipendiat der European Space Research Organization an das Department of Atmospheric Physics am Clarendon Laboratory der Oxford University. Als Dr. (heute: Sir) John Houghton, der Leiter der Forschungsgruppe, von meiner Idee einer möglichen Rolle von NO_x hörte, gab er mir ein Sonnen-spektrum, das auf einem Ballonflug von Dr. David Murcray und Mitarbeitern gemessen worden war, und meinte, daß es Aufschluß über das Vorhandensein von HNO_3 geben könnte^[10]. Nach einigen Analysen konnte ich die ungefähren Mengen an stratosphärischer HNO_3 sowie grob die vertikale Verteilung ableiten. Ich kam nicht dazu, diese Ergebnisse zu veröffentlichen, denn etwa zur gleichen Zeit publizierten Rhine et al.^[11] eine Studie, in der sie die vertikale HNO_3 -Säule oberhalb 18.8 km mit 2.8×10^{-4} atm cm ($\approx 7.6 \times 10^{15}$ Moleküle pro cm^2) angaben. Mit dieser Information wußte ich, daß NO_x in der Stratosphäre vorkommen sollte, gebildet durch die Reaktionen (10a) und (10b). Das gab mir genug Mut, meine Studie über den NO_x -katalysierten Ozonabbau einzureichen, welcher auf der einfachen Reaktionskette (11), (12) basiert^[12].



Die Summenreaktion aus (11) und (12) ist äquivalent zur direkten Reaktion (4). Allerdings kann die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch relativ kleine Mengen NO_x in der Größenordnung von einigen nanomol pro mol stark erhöht werden. Außerdem stellte ich eine Berechnung der vertikalen Verteilung stratosphärischer HNO_3 vor. Was die Quelle für NO_x anging, folgte ich zunächst dem Vorschlag von Bates und Hays^[13], die annahmen, daß etwa 20 % der N_2O -Photolyse N und NO ergäbe. Spätere Studien zeigten jedoch, daß diese Reaktionen nicht stattfinden. Es wurde aber bald danach dargelegt, daß NO auch durch die Oxidation von Lachgas (N_2O) mit $\text{O}^{\text{(1D)}}$ in kleineren, aber immer noch signifikanten Mengen gebildet wird [Gl. (13)]^[14–16]. Außerdem zeigten Davis et al.^[17],



daß Reaktion (12) etwa 3.5mal schneller abläuft, als ich ursprünglich aus den früheren Labormessungen abgeschätzt hatte. Ein paar Jahre später wurde darüber hinaus gezeigt, daß die früheren Abschätzungen der Ozonproduktion durch die Reaktionen (1) und (2) zu hoch lagen, da sie auf einer Überschätzung sowohl des Absorptionsquerschnittes von molekularem Sauerstoff^[18] als auch der Intensität der Sonnenstrahlung im ozonproduzierenden Wellenlängenbereich von 200–240 nm^[19, 20] basierten. Als Ergebnis dieser Entwicklungen wurde klar, daß durch Reaktion (13) genug NO produziert wird, um die Reaktionen (11) und (12) zu den wichtigsten Ozonabbaureaktionen im Höhenbereich zwischen etwa 25 und 45 km zu machen.

N_2O ist ein natürliches Produkt mikrobiologischer Prozesse in Böden und im Wasser. Auch zahlreiche anthropogene Aktivitä-

täten, z.B. die Verwendung von Stickstoffdüngern in der Landwirtschaft, führen zu signifikanten N_2O -Emissionen. In den letzten Jahrzehnten stieg die atmosphärische N_2O -Konzentration um etwa 0.3 % pro Jahr^[21]. Das war 1971 jedoch noch nicht bekannt. Die Entdeckung, daß ein primär biosphärisches Produkt einen indirekten Einfluß auf die Chemie der Ozonschicht ausübt, belebte deutlich die wissenschaftliche Zusammenarbeit von Biologen und Atmosphärenforschern.

Der Einfluß des Menschen auf das stratosphärische Ozon

Im Herbst 1970 bekam ich, immer noch in Oxford, den Vorabdruck einer vom Massachusetts Institute of Technology geförderten Studie über kritische Umweltprobleme (SCEP), die im Juli desselben Jahres durchgeführt worden war^[22]. Dieser Bericht zog auch den möglichen Einfluß der Einführung einer großen Flotte stratosphärischer Überschallflugzeuge in Betracht (USA: Boeing; England/Frankreich: Concorde; Sowjetunion: Tupolev) und gab mir die erste quantitative Abschätzung des NO_x -Eintrags in die Stratosphäre, der von einer solchen Flotte herrühren würde. Als ich dies mit der NO_x -Produktion durch Reaktion (13) verglich, wurde mir sofort klar, daß wir einem ernsten globalen Umweltproblem entgegengehen könnten. Meine Studie, in der ich die wichtige katalytische Rolle von NO_x bei der Ozonzerstörung darstellte und die schon im April 1970 veröffentlicht worden war, hatten die SCEP-Autoren offensichtlich nicht bemerkt, da sie folgerten, „The direct role of CO , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 , and hydrocarbons in altering the heat budget is small. It is also unlikely that their involvement in ozone photochemistry is as significant as water vapour.“ Diese Aussage erregte mich so stark, daß ich irgendwo an den Rand des Textes „Idioten“ schrieb.

Nachdem mir klar geworden war, daß ich auf ein sehr heißes Thema gestoßen war, erweiterte ich meine Studien und behandelte die Chemie der Stickstoffoxide (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_4 , N_2O_5), der OH- und HO_2 -Radikale und von HNO_3 , detaillierter, zum Teil aufbauend auf dem Übersichtsartikel von Nicolet^[23]. Dabei traten rasch Schwierigkeiten auf. Zunächst berechnete ich mit dem Reaktionsschema von Nicolet hohe Konzentrationen an N_2O_4 , ein Problem, das ich schnell lösen konnte, als mir klar wurde, daß diese Verbindung thermisch instabil ist, was von Nicolet nicht berücksichtigt worden war. Mehr Kopfzerbrechen bereiteten mir die Reaktionen (14) und (15), für die die einzigen damals verfügbaren Labordaten sehr



hohe Geschwindigkeitskonstanten bei Raumtemperatur lieferten: $k_{14} = 1.7 \times 10^{-18}$ und $k_{15} = 1.7 \times 10^{-11} - 17 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$. Eine Kombination der Reaktionen (14) und (15) mit diesen Geschwindigkeitskonstanten ergäbe eine starke Quelle von OH-Radikalen, etwa 1000mal stärker als Reaktion (8), was zu einem viel zu schnellen Ozonabbau führen würde. Dies war eine sehr nervenaufreibende Zeit für mich. Damals gab es noch

keine kritischen Übersichten über und Empfehlungen für Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Da mir eine formale chemische Ausbildung fehlte, mußte ich mir einen Großteil der benötigten Chemie aus den vorhandenen Veröffentlichungen aneignen, wenn ich auch sehr von Diskussionen mit Kollegen an der Universität profitierte, besonders von denen mit Dr. Richard Wayne am Physical Chemistry Laboratory, einem ehemaligen Studenten von Prof. R. Norrish in Cambridge. Ich führte aufwendige Modellrechnungen zur vertikalen Verteilung der Spurengase des O_x - NO_x - HO_x - HNO_x -Systems durch und diskutierte alle Schwierigkeiten in einer Veröffentlichung, die Ende 1970 beim *Journal of Geophysical Research* eingereicht wurde, dort am 13. Januar 1971 einging und nach der Revision schließlich in der Ausgabe vom 20. Oktober 1971 erschien^[15]. Die starke Verzögerung der Veröffentlichung kam durch einen langen Streik der britischen Post zustande. Wegen der angesprochenen größeren Probleme führte ich keine Berechnungen zur Ozonabnahme durch, sondern wies nur auf die mögliche Bedeutung dieses Problems mit folgenden Worten hin:

„An artificial increase of the mixing ratio of the oxides of nitrogen in the stratosphere by about 1×10^{-8} may lead to observable changes in the atmospheric ozone level ... It is estimated that global nitrogen oxide mixing ratios may increase by almost 10^{-8} from a fleet of 500 SSTs in the stratosphere. Larger increases, up to 7×10^{-8} , are possible in regions of high traffic densities ... Clearly, serious decreases in the total atmospheric ozone level and changes in the vertical distributions of ozone, at least in certain regions, can result from such an activity...“

Die Kontroverse um Überschallflugzeuge in den USA

Mir war nicht bekannt, daß in den Vereinigten Staaten ein Meinungsstreit über den potentiellen Umwelteinfluß von stratosphärischen Überschallflugzeugen (supersonic stratospheric transport, SST) ausgebrochen war. Zunächst war man hauptsächlich besorgt über eine erhöhte Ozonzerstörung durch OH- und HO_2 -Radikale, die vom Wasser aus den Triebwerksabgasen herrühren^[24]. Mitte März 1971 wurde eine Tagung in Boulder (Colorado) von einem Beratungsausschuß des US-Wirtschaftsministeriums organisiert, zu der Prof. Harold Johnston von der University of California in Berkeley eingeladen wurde. Als Experte für experimentelle Kinetik und für die Reaktionsmechanismen von NO_x -Verbindungen^[25-27] wurde ihm sofort klar, daß der Einfluß von NO_x auf den Ozonabbau in der Stratosphäre weit unterschätzt worden war. Sehr kurz danach erschien am 6. August 1971 seine Veröffentlichung in *Science* (eingereicht am 14. April, revidiert am 14. Juni) mit dem Titel „Reduction of Stratospheric Ozone by Nitrogen Oxide Catalysts from Supersonic Transport Exhaust“. In der Zusammenfassung schrieb er:

„... oxides of nitrogen from SST exhaust pose a much greater threat to the ozone layer than does the increase in water. The projected increase in stratospheric oxides of nitrogen could reduce the ozone shield by about a factor of 2, thus permitting the harsh radiation below 300 nanometers to permeate the lower atmosphere.“

Im Sommer 1971 bekam ich von einem Mitarbeiter von British Aerospace, einem der Hersteller der Concorde, einen Vorabdruck der Studie von Johnston. Es war das erste Mal, daß ich von Harold Johnston hörte, für den ich schnell einen großen Respekt sowohl als Wissenschaftler als auch als Mensch entwickelte. Obwohl ich mich aus den zuvor genannten Gründen eher vorsichtig zum möglichen Einfluß stratosphärischer NO_x -Emissionen von SSTs geäußert hatte, stimmte ich Prof. Johnston bezüglich der möglichen ernsten Konsequenzen für das stratosphärische Ozon vollkommen zu. Ich war sehr froh, von so einem hervorragenden Wissenschaftler Unterstützung für meine Ideen zu erhalten. Für einen ausführlichen Rückblick auf die Kontroverse zwischen Wissenschaftlern und der Industrie sowie zwischen Meteorologen und Chemikern, die auch in späteren Jahren immer wieder aufflammte, verweise ich auf Johnstons Artikel „Atmospheric Ozone“^[28]. Im übrigen lösten die Veröffentlichungen von Johnston Anfang der siebziger Jahre viele der größeren reaktionskinetischen Probleme, auf die ich in meiner Studie 1971 gestoßen war^[15]. Zum Beispiel wurde gezeigt, daß weder Reaktion (14) noch (15) in signifikantem Umfang in der Gasphase abläuft und daß die früheren experimentellen Studien stark von Reaktionen an den Wänden der Reaktionsgefäß verfälscht worden waren^[29], ein Hinweis, den mir Prof. Sydney Benson von der University of Southern California schon früher in einem persönlichen Gespräch gegeben hatte.

Im Juli 1971 kehrte ich an die Universität Stockholm zurück und widmete mich hauptsächlich dem Einfluß von NO_x -Einträgen der SSTs auf das stratosphärische Ozon. Im Mai 1973 reichte ich meine Dissertation mit dem Thema „Über die Photochemie von Ozon in der Stratosphäre und Troposphäre und die Verschmutzung der Stratosphäre durch hochfliegende Flugzeuge“ bei der Fakultät der Naturwissenschaften ein und erhielt den „Doctor of Philosophy“ mit der bestmöglichen Note, die damit erst zum dritten Mal überhaupt in der Geschichte der Stockholmer Universität (und der früheren Stockholmer Högskola) vergeben wurde. Das war eines der letzten Male, daß der klassische und recht würdevolle „Filosofie Doktor“, ähnlich der Habilitation in Deutschland oder Frankreich, verliehen wurde. Ich mußte mich wie zu den Nobel-Feierlichkeiten kleiden. Meine ersten beiden „Gegenspieler“ waren Dr. John Houghton und Dr. Richard Wayne von der University of Oxford, die zu diesem Ereignis ihre College-Roben trugen. Dr. Wayne fungierte darüber hinaus auch sehr fähig als nicht obligatorischer dritter Gegenspieler, dessen Aufgabe es war, den Kandidaten aufs Glatteis zu führen. Leider wurde dieser klassische Doktorgrad abgeschafft. Der moderne schwedische „Filosofie Doktor“ entspricht eher dem früheren Filosofie-Licentiat-Grad.

Es wurden große Forschungsprogramme begonnen, hauptsächlich als Ergebnis der Annahme von Johnston^[27], daß die NO_x -Emissionen von SSTs ernsthaft die Ozonschicht gefährden könnten: das Climate Impact Assessment Program, das vom US-Verkehrsministerium organisiert wurde^[30], und das Programm COVOS/COMESA^[31, 32], das von Frankreich und Großbritannien (den Herstellern der Concorde) gemeinsam gefördert wurde. Das Ziel dieser Programme war die Untersuchung der chemischen und meteorologischen Prozesse in der Stratosphäre, von denen zu dieser Zeit noch so wenig bekannt war, daß die Stratosphäre manchmal auch „Ignorosphäre“ tituliert wurde.

Das Ergebnis der CIAP-Studie wurde 1975 in einer Veröffentlichung der US National Academy of Science zusammengefaßt^[33]:

„We recommend that national and international regulatory authorities be alerted to the existence of potentially serious problems arising from growth of future fleets of stratospheric airlines, both subsonic and supersonic. The most clearly established problem is a potential reduction of ozone in the stratosphere, leading to an increase in biologically harmful ultraviolet light at ground level.“

Die geplanten großen Flotten von SSTs wurden nie gebaut, jedoch hauptsächlich aus wirtschaftlichen Gründen; zur Zeit fliegen nur ein paar Concorde. Doch das Wissen über die Chemie in der Stratosphäre hatte durch die Forschungsprogramme CIAP und COVOS/COMESA stark zugenommen. Die katalytische Rolle von NO_x in der Ozonchemie der Stratosphäre wurde dabei bestätigt. Ein überzeugendes Beispiel dafür wurde durch ein großes Sonnenprotonen-Ereignis im August 1972 geliefert, während dessen innerhalb weniger Stunden große Mengen NO, vergleichbar mit dem normalen NO_x -Gehalt in hohen geomagnetischen Breiten ($> 65^\circ$), gebildet wurden (Abb. 2). Dieser

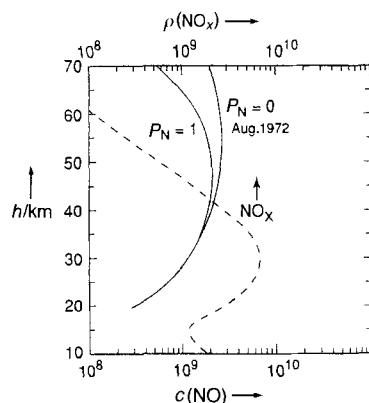


Abb. 2. NO-Produktion (c in Molekülen pro cm^3 ; durchgezogene Linien) in hohen geomagnetischen Breiten während des Sonnenprotonen-Ereignisses im Jahr 1972 mit zwei verschiedenen Annahmen über den elektronischen Zustand der gebildeten N-Atome ($P_N = 0$ oder 1). Weiterhin sind die mittleren NO_x -Konzentrationen für diese Orte dargestellt.

große NO-Eintrag sollte zu einem stärkeren Abbau von stratosphärischem Ozon führen^[34], eine Hypothese, die durch die Analyse von Satellitendaten bestätigt werden konnte^[35]. Die berechneten und beobachteten Ozonabnahmen sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Rechnungen wurden mit einem Modell durchgeführt, das auch Chlorchemie berücksichtigt^[36].

Ich hatte meine wissenschaftliche Karriere mit der Absicht begonnen, Grundlagenforschung zu natürlichen Prozessen zu betreiben, doch die Erfahrungen in den frühen siebziger Jahren machten äußerst deutlich, daß menschliche Aktivitäten so stark zugenommen hatten, daß sie mit natürlichen Prozessen konkurrierten und diese sogar stören konnten. Seitdem war dies ein bedeutender Faktor in meinen wissenschaftlichen Bemühungen. Schon Ende 1971 schrieb ich in einem Artikel für das sowjetische „The Future of Science Year Book“:

„... the upper atmosphere is an important part of our environment. Let us finish by expressing a sincere hope that in the future environmental dangers of new technological development will be recognizable at an early stage. The proposed

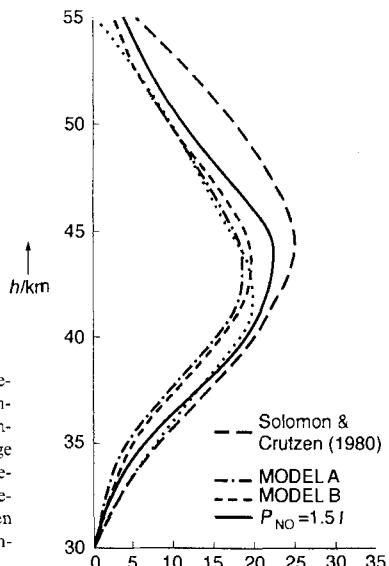


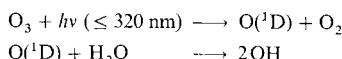
Abb. 3. Beobachter (...) und berechneter Anteil der vom Sonnenprotonen-Ereignis 1972 verursachten Ozonzerstörung acht Tage nach dem Ereignis. Die verschiedenen berechneten Kurven korrespondieren zu nicht gut bekannten Parameterwerten, die deshalb unterschiedlich angesetzt wurden.

supersonic air transport is an example of a potential threat to the environment by future human activities. Other serious problems will certainly arise in the increasingly complicated world of tomorrow.“

Das troposphärische Ozon

Meine ersten Gedanken über die Photochemie der Troposphäre gehen, wie bereits kurz erwähnt, etwa in das Jahr 1968 zurück^[37]. Dennoch konzentrierte ich meine Forschung in den folgenden drei Jahren stark auf die Ozonchemie der Stratosphäre. Dann veröffentlichte Hiram Levy III (damals am Smithsonian Astrophysical Observatory in Cambridge, MA) 1971 eine sehr wichtige Studie^[37]. In ihr schlug er vor, daß OH-Radikale auch in der Troposphäre durch die Wirkung von Sonnenlicht auf Ozon gebildet werden [Gl. (7) und (8)] und daß sie für die Oxidation von CH_4 und CO verantwortlich sind. Diese Idee wurde schnell von Jack McConnell, Michael McElroy und Steve Wofsy von der Harvard University aufgegriffen^[38]. Das Erkennen der wichtigen Rolle von OH war ein großer Schritt hin zu einem Verständnis der Atmosphärenchemie. Trotz seiner geringen Konzentration, die momentan mit ungefähr 10^6 Molekülen pro cm^3 , entsprechend einem mittleren troposphärischen Mischungsverhältnis von $1:4 \times 10^{-14}$, angegeben wird^[39], ist es dieser Minimalbestandteil – und nicht der 10^{13} mal häufigere molekulare Sauerstoff –, der für die Oxidation fast aller Verbindungen verantwortlich ist, die durch natürliche Prozesse und anthropogene Aktivitäten in die Atmosphäre gelangen. Die Lebensdauer der meisten atmosphärischen Spurengase ist darum hauptsächlich durch die OH-Konzentration und die Geschwindigkeit der entsprechenden Oxidation bestimmt^[40] (Schema 1). Die Spurengase, die nicht mit OH reagieren, haben daher lange Lebensdauern in der Atmosphäre und werden vor allem in der Stratosphäre abgebaut. Beispiele für die zweite Gruppe von Verbindungen sind N_2O und einige vollständig halogenierte organische Verbindungen wie CFCl_3 , CF_2Cl_2 und CCl_4 . Diese spielen eine wichtige Rolle in der Ozonchemie der Stratosphäre, worauf ich später zurückkommen werde.

primäre Produktion der OH-Radikale:



globale 24-Stunden-Mittelwerte:

$$c(\text{OH}) \approx 10^6 \text{ Moleküle pro cm}^3$$

molares Mischungsverhältnis in der Troposphäre ca. $1:4 \times 10^{-14}$

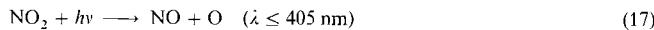
Die Reaktion mit OH bestimmt für die meisten Gase ihre Lebensdauer in der Atmosphäre:

CH_4 :	8 Jahre	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$:	2–3 Tage
C_2H_6 :	2 Monate	CH_3Cl :	ca. 1 Jahr
C_3H_8 :	10 Tage	CH_3CCl_3 :	5 Jahre
C_5H_8 :	ein paar Stunden	NO_2 :	ca. 1 Tag

CFCl_3 , CF_2Cl_2 und N_2O reagieren nicht mit OH. Sie werden in der Stratosphäre abgebaut und haben einen großen Einfluß auf die Ozonchemie.

Schema 1. Die Bedeutung des OH-Radikals für die Atmosphärenchemie.

Nach Levys Veröffentlichung wandte ich meine Aufmerksamkeit der Troposphärenchemie zu. Zum ersten Mal bei einem Vortrag auf dem internationalen Ozonsymposium 1972 in Davos (Schweiz) schlug ich vor, daß lokale, innertroposphärische chemische Prozesse Ozon in größeren Mengen produzieren oder abbauen können, als durch den Abwärtsfluß aus der Stratosphäre in die Troposphäre bewirkt wird^[41, 42]. Der Ozonabbau resultiert aus den Reaktionen (5)–(8). Die Ozonbildung findet in Umgebungen mit genügend $\text{NO}_x^{[*]}$ gemäß (16), (17) und (2) statt, wobei R = H, CH_3 , andere organische Radikale ist.



NO ist daher in doppelter Hinsicht als Katalysator in der Atmosphärenchemie wichtig: In Höhen oberhalb 25 km, in denen die Konzentration an atomarem Sauerstoff hoch ist, dominiert der Ozonabbau durch die Reaktionen (11) und (12) über die Ozonbildung durch die Reaktionen (16), (17) und (2). Die letztere Reaktionskette ist die Grundlage der gesamten photochemischen Ozonbildung in der Troposphäre, einschließlich der Reaktionen, die während photochemischer Smog-Episoden stattfinden, was zuerst in Südkalifornien entdeckt und von Johnston diskutiert wurde^[28]. Diese Reaktionen können aber auch in Reinluftgebieten stattfinden. Im Falle der CO-Oxidation laufen die Reaktionen (16)–(19) und (2) ab. Diese Reak-



tionskette erfordert ausreichende NO-Konzentrationen. Für niedrige NO-Mischungsverhältnisse unterhalb etwa 10 pmol pro mol führt die CO-Oxidation zur Ozonzerstörung, da dann das HO_2 -Radikal hauptsächlich mit O_3 reagiert [siehe Gl. (6)]. Das Resultat der beteiligten Reaktionen [(18) + (19) + (6)] ist: $\text{CO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2$.

In ähnlicher Weise führt die Oxidation von CH_4 in Gegenwart von ausreichend NO_x zur Bildung von Ozon in der Troposphäre.

Außer mit NO und O_3 kann HO_2 auch mit sich selbst reagieren [Gl. (20)]. Hierbei wird H_2O_2 gebildet, ein starkes Oxidationsmittel für S^{IV} -Verbindungen in Wolken und Regenwasser.



Mein Vortrag beim internationalen Ozonsymposium wurde von einigen Wissenschaftlern nicht gut aufgenommen. Doch in den folgenden Jahren fand die Idee immer mehr Unterstützung. So waren es Bill Chameides und Jim Walker^[43], damals an der Yale University, die diese Idee aufnahmen und soweit gingen vorzuschlagen, daß sogar die tägliche Variation des Ozongehalts der unteren Troposphäre vorwiegend durch photochemische troposphärische Prozesse erklärt werden kann. Obwohl ich dieser Hypothese nicht zustimmte (denn die CH_4 - und CO-Oxidationen waren einfach nicht schnell genug dafür), war es gut zu sehen, daß meine Ideen ernst genommen wurden. (Ich muß natürlich sofort ergänzen, daß vor allem Bill Chameides in späteren Jahren viel zu unserem Wissen über troposphärisches Ozon beigetragen hat.) Ein paar Jahre später erbrachte ich zusammen mit zwei meiner besten Studenten, Jack Fishman und Susan Solomon, den deutlichen Nachweis für eine starke troposphärische Ozonchemie^[44, 45]. Labormessungen von Howard und Evenson^[46] zeigten dann, daß Reaktion (16) etwa 40mal schneller war als vorher abgeschätzt, was zu starker Ozonproduktion und höheren OH-Konzentrationen mit wichtigen Konsequenzen für die Chemie von Troposphäre und Stratosphäre führt^[47]. Eine Konsequenz dieser schnelleren Reaktion ist, daß der geschätzte Ozonabbau durch stratosphärische Flugzeuge abnimmt, da die Ozonbildungsreaktionen (16') + (17) + (2) über die Abbaureaktion (6) dominieren. Darüber hinaus hat eine schnellere Reaktion (16') höhere OH-Konzentrationen zur Folge, was wiederum zu einer rascheren Umwandlung reaktiver NO_x -Verbindungen in weit weniger reaktive HNO_3 führt. In Tabelle 1 sind neuere Rechnungen zum Ozonhaushalt der Tro-

Tabelle 1. Ozonhaushalt der Troposphäre, global, für die Nordhemisphäre (NH) und für die Südhemisphäre (SH) in 10^{13} mol pro Jahr. Nur die CH_4 - und CO-Oxidationszyklen sind hier berücksichtigt. Die Rechnungen wurden mit der aktuellen Version des globalen, dreidimensionalen Modells MOGUNTIA durchgeführt [48].

	global	NH	SH
<i>Quellen</i>			
$\text{HO}_2 + \text{NO}$	6.5	4.1	2.4
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}$	1.7	1.0	0.7
Transport aus der Stratosphäre	1.0	0.7	0.3
<i>Senken</i>			
$\text{O}(\text{¹D}) + \text{H}_2\text{O}$	3.8	2.2	1.6
$\text{HO}_2 + \text{O}_3$ und $\text{OH} + \text{O}_3$	2.8	1.8	1.0
Ablagerung auf der Oberfläche	2.7	1.8	0.9
[a]	1.6	1.1	0.5

[a] Differenz der beiden chemischen Quellen und Senken.

[*] Anmerkung der Reaktion: Zu Stickstoffverbindungen in der Troposphäre siehe beispielsweise G. Lammel, P. Wiesen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, 44, 477.

osphäre mit einem dreidimensionalen Transportmodell angegeben. Die Ergebnisse belegen eindeutig die Dominanz der inertroposphärischen Ozonbildungs- und -abbaureaktionen. Mit demselben Modell wurden auch die heutigen und die vor-industriellen Ozonverteilungen berechnet (Abb. 4). Es ergab sich ein deutlicher Anstieg an troposphärischem Ozon über die letzten Jahrhunderte^[48]. In Abbildung 5 sind auch die meridionalen Querschnitte von zonal gemittelten Ozonkonzentrationen gezeigt, die von Jack Fishman ermittelt wurden (unveröffentlichte Ergebnisse).

Mit dem gleichen Modell berechneten wir außerdem die Verteilung der OH-Konzentrationen für vorindustrielle und gegenwärtige Bedingungen. Seit vorindustriellen Zeiten sind die CH₄-Volumenmischungsverhältnisse von etwa 0.7 auf 1.7 ppmv (v kennzeichnet, daß Volumina verglichen werden) gestiegen^[49]. Da die Reaktion mit CH₄ eine der Hauptsenken für OH ist, sollte ein Anstieg der CH₄-Konzentration zu einem Absinken der OH-Konzentration führen. Zugleich jedoch sollten erhöhte

Ozonkonzentrationen eine Zunahme der OH-Produktion durch die Reaktionen (7) und (8) bewirken. Der gleiche Effekt ist von den Reaktionen (6) und (16') zu erwarten, die von der starken anthropogenen NO-Produktion angeregt werden. Abbildung 6 zeigt die zonal gemittelten, meridionalen Verteilungen über den Tag gemittelter OH-Konzentrationen, sowohl für die vor-industrielle als auch für die industrielle Zeit. Man erkennt folgendes:

a) Starke Maxima der OH-Konzentrationen in den Tropen, hauptsächlich verursacht durch intensive ultraviolette Strahlung als Folge einer minimalen vertikalen Ozonsäule. Daher ist die Effizienz von Oxidationsprozessen in der Atmosphäre besonders von tropischen Prozessen bestimmt. Beispielsweise wird das meiste CH₄ und CO durch die Reaktion mit OH in den Tropen aus der Atmosphäre entfernt.

b) Die Möglichkeit einer signifikanten Abnahme der OH-Konzentrationen von vorindustriellen zu industriellen Bedingungen.

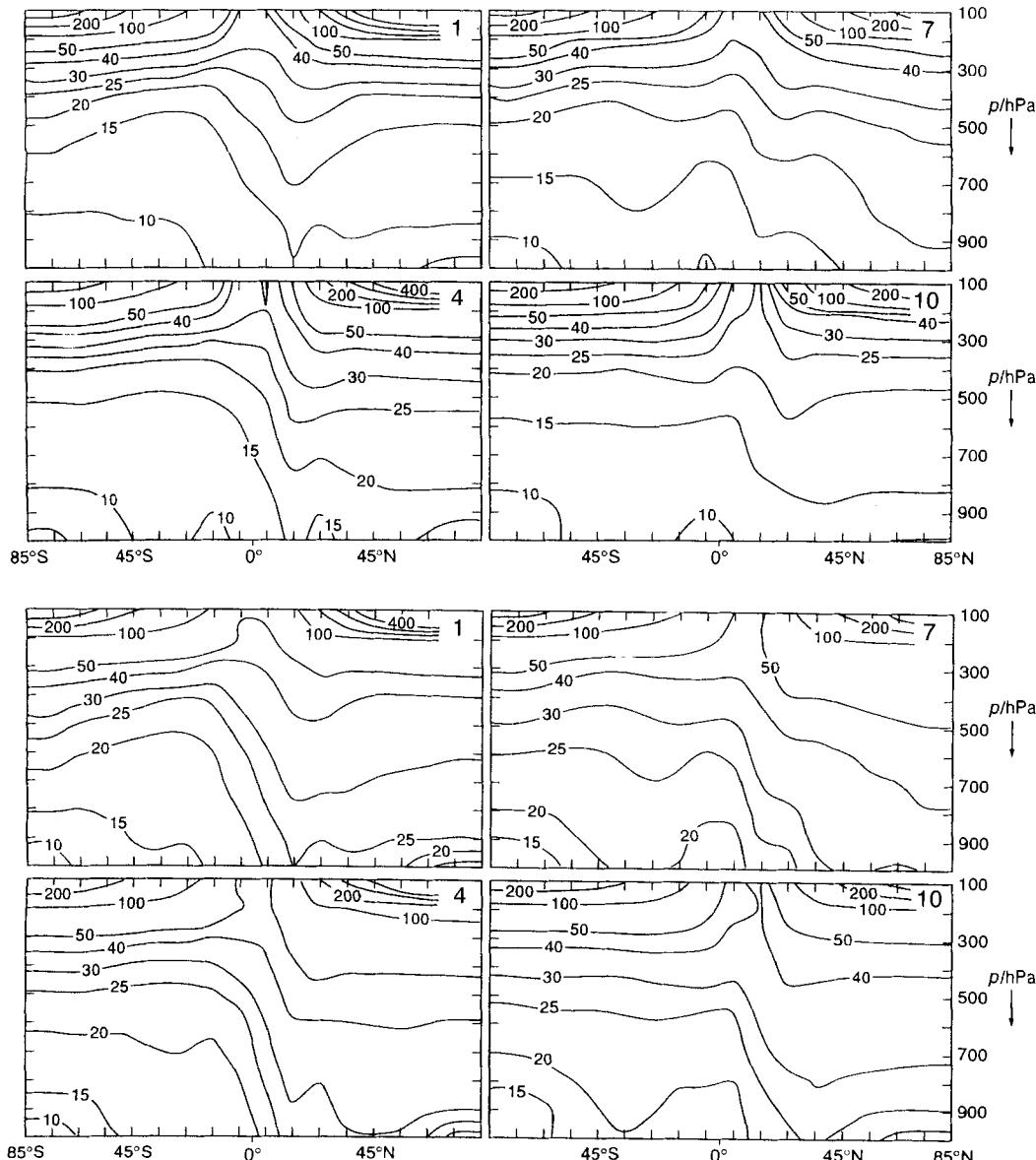


Abb. 4. Berechnete, zonal gemittelte Ozon-Volumenmischungsverhältnisse in Einheiten von nmol pro mol für die Monate Januar, April, Juli und Oktober in vor-industrieller Zeit (oben) und im Jahr 1985 (unten).

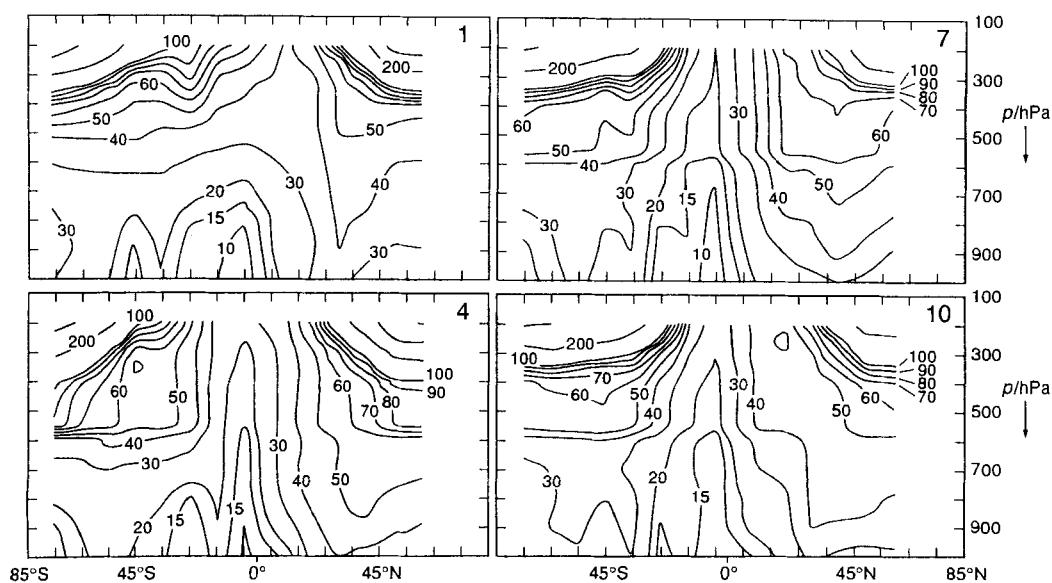


Abb. 5. Zusammenstellung vor 1989 beobachteter meridionaler Querschnitte der Ozonverteilung in nmol pro mol (durch Jack Fishman vom NASA Langley Research Center) für die Monate Januar, April, Juli und Oktober. Es sollte erwähnt werden, daß die Datenbasis sehr begrenzt ist, was sich für die Tropen und Subtropen in den letzten Jahren nicht geändert hat.

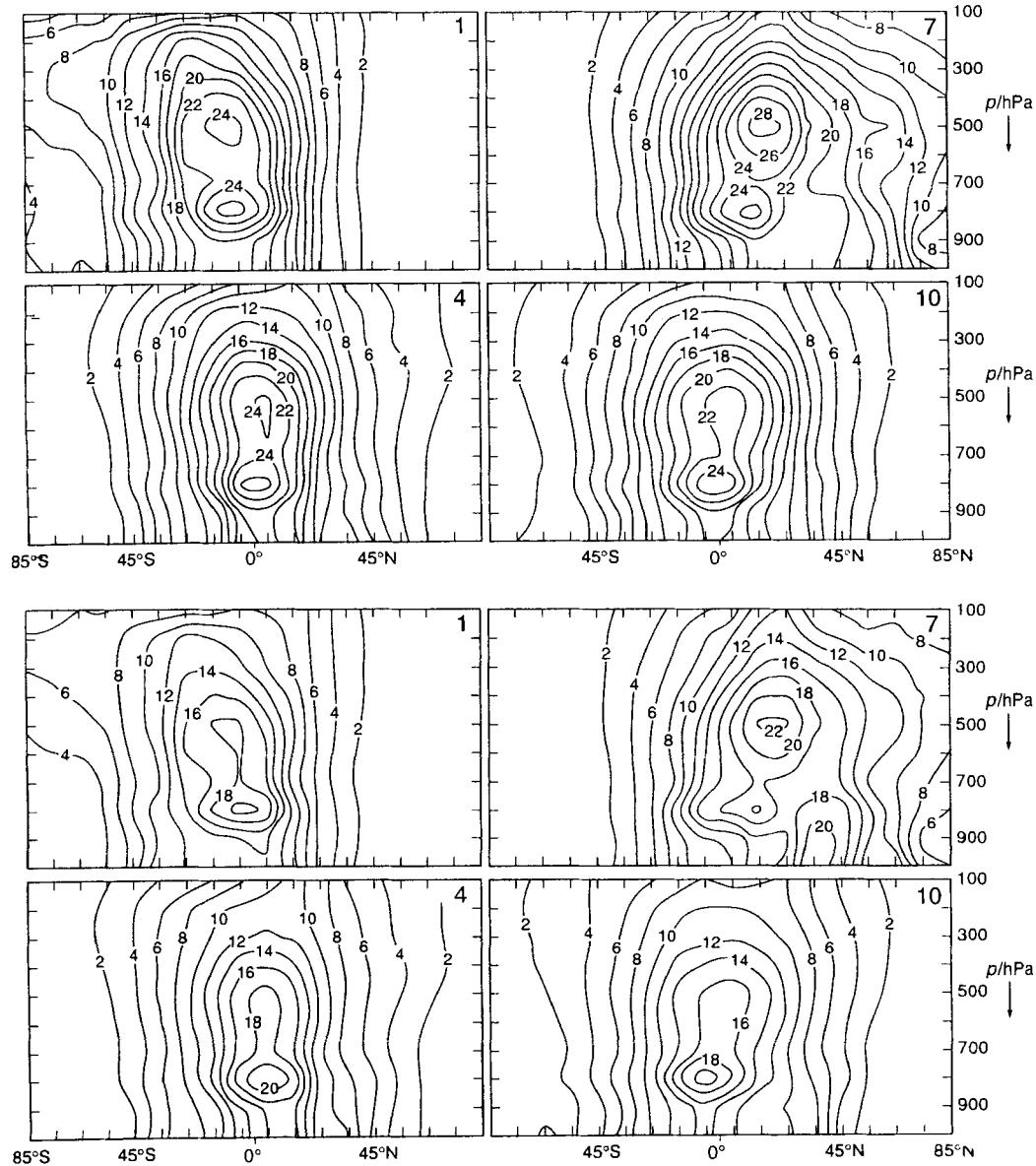


Abb. 6. Berechnete zonal und über 24 Stunden gemittelte OH-Konzentrationen in Einheiten von 10^5 Molekülen pro cm^3 für die Monate Januar, April, Juli und Oktober in vorindustrieller Zeit (oben) und im Jahr 1985 (unten).

Die Resultate, die in Abbildung 6 unten dargestellt sind, sind von großer Wichtigkeit, da von ihnen Abschätzungen über die Senke für atmosphärisches CH_4 durch die Reaktion mit OH abgeleitet werden können. Vor der Entdeckung der fundamentalen Rolle des OH-Radikals^[3,7] hatten die Abschätzungen der Quellen und Senken atmosphärischer Spurengase meist keine wissenschaftliche Grundlage. Wie man Schema 2 entnehmen

	1968	1995	1968	1995
CH_4 :			NO_x :	
naturliche Feuchtgebiete	1180	275	biologische Quellen	150 10
anthropogene Quellen	270	265	Luftverschmutzung	15 24
	1450	540	Blitze	— 2–10
				165 36–44
CO:			N_2O :	
naturliche Quellen	75	860	biologische Quellen	340 15
anthropogene Quellen	274	1640	anthropogene Quellen	— 3,5
	350	2500		340 18,5
S:				
Luftverschmutzung	76	78		
aus den Ozeanen	30 (H_2S)	25 (Me_2S)		
vom Land	70 (H_2S)	etwas (mehrere Verbindungen)		
	176	105		

Schema 2. Abschätzungen der Haushalte wichtiger atmosphärischer Spurengase in den Jahren 1968 und 1995. Die Mengen sind in $10^{12} \text{ g pro Jahr}$ angegeben (bei den Schwefel- und Stickstoffverbindungen bezogen auf S bzw. N).

kann, hat diese Erkenntnis bei den Abschätzungen des CH_4 - und CO-Haushaltes zu großen Änderungen geführt. „Zuverlässige“ Abschätzungen des CH_4 -Haushaltes aus dem Jahr 1968 (hier wird keine Referenz angegeben) ergaben sehr hohe Werte des CH_4 -Eintrages aus natürlichen Feuchtgebieten. Mit einem so dominierenden Anteil natürlicher Quellen wäre der Anstieg der atmosphärischen CH_4 -Konzentrationen von fast 1% pro Jahr nicht zu erklären gewesen. Andererseits waren die früheren Abschätzungen zu den CO-Quellen viel zu niedrig.

Die Dominanz der OH-Konzentrationen und die große photochemische Aktivität in den Tropen weisen deutlich auf die Bedeutung der Tropen und Subtropen für die Atmosphärenchemie hin. Trotz dieser Tatsache wird die Erforschung der Chemie in niedrigen geographischen Breiten stark vernachlässigt, so daß es noch nicht einmal eine zufriedenstellende Statistik der Ozonverteilung für diesen Teil der Welt gibt. Die Chemie der tropischen Atmosphäre ist ein Gebiet, das in meinen Studien stets eine große Rolle gespielt hat und auch in Zukunft spielen wird. Im Gegensatz zur allgemeinen Ansicht der frühen achtziger Jahre wird die chemische Zusammensetzung der tropischen und subtropischen Atmosphäre deutlich von menschlichen Aktivitäten beeinflußt, speziell von der Biomassverbrennung, die während der Trockenzeiten geschieht. Die große zeitliche und örtliche Variabilität der Ozonkonzentration in den Tropen ist in Abbildung 7 dargestellt. Die höchsten Konzentrationen werden in den verschmutzten Gebieten über dem Festland während der Trockenzeiten beobachtet und die niedrigsten in der Reinluft über dem Pazifik. Ich werde auf das troposphärische Ozon der Tropen später zurückkommen, doch zunächst die stürmischen Entwicklungen bei der Ozonzerstörung in der Stratosphäre durch Halogenverbindungen beschreiben, die 1974 begannen.

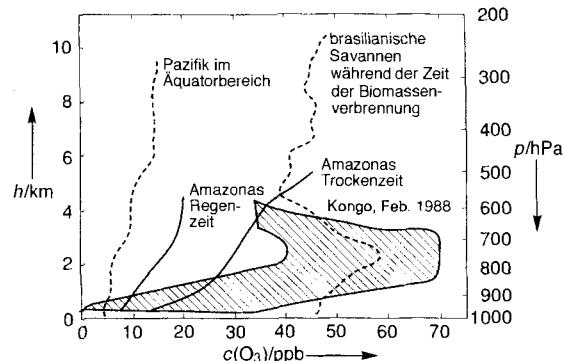


Abb. 7. Variabilität der Ozonprofile in den Tropen; man sieht den Unterschied zwischen Trocken- und Regenzeit sowie zwischen Kontinent und Meer.

Die Verschmutzung der Stratosphäre durch ClO_x -Verbindungen

Gegen Ende des CIAP-Programms begannen einige Wissenschaftler, sich für den möglichen Einfluß reaktiver Chlorradikale auf das stratosphärische Ozon zu interessieren. In der gründlichsten dieser Studien berechneten Stolarski und Cicerone^[50] deutliche Ozonabnahmen, falls anorganische Chlorverbindungen in der Stratosphäre mit einem Mischungsverhältnis von 1 nmol pro mol Luft vorhanden wären. Der Abbau von ungeradzahligem Sauerstoff fände durch den Katalysecyclus (21)+(22) statt. Er hat sehr große Ähnlichkeiten mit dem NO_x -



Katalysecyclus (11)+(12). Die Studie von Stolarski und Cicero, die erstmals im Herbst 1973 auf einer Konferenz in Kyoto (Japan) vorgestellt wurde, nahm hauptsächlich Vulkanausbrüche als Quellen für ClO_x -Verbindung an. (Ursprünglich interessierten sich die beiden für die Chlorchemie jedoch wegen des möglichen Einflusses der Abgase aus den Feststofffraketen des Space Shuttle auf die Atmosphäre.) Zwei andere Konferenzbeiträge beschäftigten sich ebenfalls mit der ClO_x -Chemie^[51, 52]. Diese drei Studien mühten sich alle mit dem Problem einer fehlenden Chlorquelle in der Stratosphäre ab (die Forschung der letzten zwanzig Jahre hat gezeigt, daß Vulkane als Quellen eher unbedeutend sind).

Im Herbst 1973 und Anfang 1974 verbrachte ich einige Zeit damit, nach möglichen anthropogenen Quellen für Chlor in der Stratosphäre zu suchen. Zunächst galt meine Aufmerksamkeit dem DDT und anderen Pestiziden. Dann las ich eine Studie von James Lovelock und Mitarbeitern^[53], die über dem Atlantik atmosphärisches CFCI_3 (50 pmol pro mol) und CCl_4 (71 pmol pro mol) nachgewiesen hatten. Diese Messungen wurden durch Lovelocks Erfundene Elektroneneinfang-Detektor für gaschromatographische Analysen, möglich, der ein großer Fortschritt für die Umweltwissenschaften war. Diese Studie gab mir die ersten Abschätzungen der industriellen Produktion von CF_2Cl_2 und CFCI_3 . Es wurde außerdem darauf hingewiesen, daß diese Verbindungen ungewöhnlich stabil und sehr wenig wasserlöslich seien, daher in der Atmosphäre bleiben und sich

dort anreichern sollten, daß aber von der Gegenwart dieser Substanzen in der Atmosphäre keine Gefahr ausgehen dürfte. Diese Aussage hatte mich gerade neugierig auf den Verbleib dieser Verbindungen in der Atmosphäre gemacht, als mir von M. J. Molina und F. S. Rowland ein Vorabdruck ihrer Studie mit dem Titel „Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes – Chlorine Atom Catalyzed Destruction of Ozone“ zugeschickt wurde. Ich wußte sofort, daß dies eine äußerst wichtige Arbeit war, und entschied mich, sie kurz in einem Vortrag zu erwähnen, zu dem ich von der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften in Stockholm eingeladen worden war. Was ich jedoch nicht wußte, war, daß zu diesem Vortrag auch Pressevertreter eingeladen waren. Innerhalb weniger Tage erschien zu meiner großen Überraschung ein Artikel in der schwedischen Zeitung *Svenska Dagbladet*, der auf diesen Punkt aufmerksam machte. Dieser Artikel zog sehr schnell internationale Aufmerksamkeit nach sich, und ich wurde bald danach von Vertretern des deutschen Chemiekonzerns Hoechst und auch von Professor Rowland besucht, der zu dieser Zeit ein Forschungsfreisemester in der Wiener Atomenergiebehörde verbrachte.

Dies war das erste Mal, daß ich von Molina und Rowland hörte, was nicht überraschend war, da sie sich bis dahin nicht mit der Chemie der Atmosphäre befaßt hatten. Es ist klar, daß ich an diesem Thema weiterhin äußerst interessiert war. Etwa zwei Monate nach der Veröffentlichung von Molina und Rowlands Arbeit^[54] stellte ich eine Modellstudie über die mögliche Ozonzerstörung durch den dauerhaften Gebrauch von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) vor^[55] und zeigte, daß ein Ozonverlust bis etwa 40% in 40 km Höhe auftreten könnte, wenn der Verbrauch dieser Verbindungen von 1974 an konstant bliebe. Fast gleichzeitig veröffentlichten Cicerone et al.^[56] eine Arbeit, in der sie vorhersagten, daß bis 1985–1990 bei einem gleichbleibenden Verbrauch der FCKWs auf dem Niveau der frühen siebziger Jahre die ClO_x -katalysierte Ozonzerstörung etwa so bedeutend wie der Ozonabbau durch die natürlichen Ozonsenken sein könnte. Die Arbeit von Molina und Rowland führte dazu, daß die Forschung in Stratosphärenchemie intensiviert wurde, nun mit dem Schwerpunkt auf den Chlorverbindungen.

Im Sommer 1974 zog ich mit meiner Familie nach Boulder (Colorado), wo ich zwei halbe Stellen annahm, die eine als Berater des Aeronomy Laboratory der National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), die andere beim Upper Atmosphere Project des National Center of Atmospheric Research (NCAR). Die NOAA-Arbeitsgruppe, die unter der fähigen Leitung von Dr. Eldon Ferguson zur weltweit führenden Gruppe bei der Untersuchung von Ion-Molekül-Reaktionen im Labor aufgestiegen war, hatte sich gerade entschieden, ihre beträchtlichen experimentellen Fähigkeiten auf Studien zur Stratosphärenchemie auszuweiten. Meine Aufgabe bestand darin, sie in diese Richtung zu leiten. Ich bin immer noch stolz darauf, daß ich an dieser höchst bemerkenswerten Umwandlung beteiligt war. Zusammen mit Eldon Ferguson lieferten Wissenschaftler wie Dan Albritton, Art Schmeltekopf, Fred Fehsenfeld, Paul Goldan, Carl Howard, George Reid, John Noxon und Dieter Kley schnell wichtige Beiträge zur Stratosphärenforschung; dazu gehörten Aktivitäten wie die Luftprobennahme mit ballongetragenen Vakuumkammern (sogenannten Salatschüsseln) für spätere gaschromatographische Analy-

sen, optische Messungen der vertikalen Säule und Verteilung von NO_2 und NO_3 (später von Susan Solomon auf BrO und ClO_2 ausgedehnt), der Entwurf und Einsatz eines Gerätes für die Messung von extrem niedrigen Wasser-Mischungsverhältnissen sowie die Ermittlung bis dahin ungenügend bekannter Geschwindigkeitskonstanten wichtiger Reaktionen im Labor. In späteren Jahren widmete sich die NOAA-Gruppe auch Studien der Troposphärenchemie und erlangte in diesem Forschungsgebiet ebenfalls eine herausragende Bedeutung. Bei der NCAR-Gruppe lag der Schwerpunkt eher bei den IR-Messungen von John Gille und Bill Mankin, aus denen sich auch satellitengetragene Experimente entwickelten. Eine andere herausragende Aktivität war die Analyse der vertikalen Verteilungen weniger reaktiver Gase wie CH_4 , H_2O , N_2O und der FCKWs auf der Basis der kryogenen Probennahmetechnik, die von Ed Martell und Dieter Ehhalt entwickelt worden war.

Im Jahr 1977 wurde ich Direktor der Air Quality Division bei NCAR, meine erste teilweise mit Verwaltungsaufgaben verbundene Stelle. Dennoch setzte ich meine wissenschaftlichen Arbeiten fort, was viele für nicht möglich gehalten hatten. Glücklicherweise hatte ich in Nelder Medrud einen sehr kompetenten Verwaltungsbeamten. In meiner Position als Direktor förderte ich sowohl Arbeiten zur Stratosphären- als auch solche zur Troposphärenchemie. Ich selbst widmete mich hauptsächlich der Entwicklung von photochemischen Modellen, und zwar vorwiegend gemeinsam mit meinen Studenten Jack Fishman, Susan Solomon und Bob Chatfield. Zusammen mit Pat Zimmerman begannen wir Studien über die Wechselwirkungen zwischen Atmosphäre und Biosphäre, und hier besonders über den Eintrag von Kohlenwasserstoffen in die Atmosphäre aus der Vegetation und durch Biomassenverbrennung in den Tropen. Außerdem versuchte ich, die Zusammenarbeit zwischen Atmosphärenchemikern und Meteorologen zu verstärken, um die Interpretation chemischer Messungen bei Feldexperimenten zu verbessern. Es war damals eine Herausforderung, diese interdisziplinäre Forschung in Gang zu bringen.

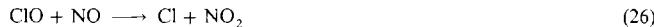
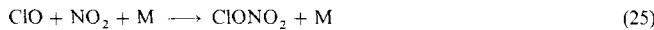
Als Teil verschiedener amerikanischer und internationaler Aktivitäten waren viele meiner Forschungsprojekte während dieser Zeit auf das Thema der anthropogenen, chlorkatalysierten Ozonzerstörung gerichtet. Da ich aber sicher bin, daß dieses Thema von meinen Mit-Nobelpreisträgern ausführlich behandelt wird, mache ich einen Sprung in das Jahr 1985. Damals veröffentlichten Joe Farman und seine Kollegen^[57] vom British Antarctic Survey ihre bemerkenswerten Datentreihen zur vertikalen Ozonsäule im Oktober über der Station Halley Bay, die ab der zweiten Hälfte der siebziger Jahre einen schnellen mittleren Abbau von mehr als 3% pro Jahr zeigten. Obwohl ihre Erklärung falsch war (ClO_x/NO_x -Wechselwirkungen), vermuteten Farman et al. richtig einen Zusammenhang mit dem kontinuierlichen Anstieg des stratosphärischen Chlors (zur Zeit sind, verglichen mit dem natürlichen Niveau, etwa fünfmal höhere Konzentrationen erreicht). Ihre Darstellung des Ozon-Abwärts-trends passend zu den Aufwärtstrends der FCKWs (bei geeigneter Skalierung) war wirklich sehr suggestiv.

Die Entdeckung des Ozonlochs geschah in einer Zeit, in der ich stark in mehrere internationale Studien über mögliche Umweltfolgen eines Atomkrieges zwischen der NATO und den Staaten des Warschauer Paktes eingebunden war, was ich in einem der folgenden Abschnitte kurz beschreiben werde. Da

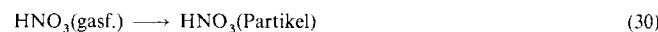
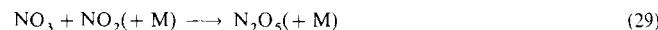
sich sehr viele Forscher umgehend mit dem Ozonloch beschäftigten, tat ich dies zunächst nicht. Dann nahm ich Anfang 1986 an einem Workshop in Boulder (Colorado) teil, der mich auf den aktuellen Stand der verschiedenen Theorien brachte, die zur Erklärung dieses Phänomens vorgeschlagen worden waren. Es zeigte sich, daß einige Hypothesen Teilwahrheiten enthielten, insbesondere die Idee von Solomon et al.^[58], daß einer Chloraktivierung an der Oberfläche von stratosphärischen Eispartikeln durch die Reaktion (23) die schnelle Photolyse von Cl₂ in hochreaktive Chloratome folgt [Gl. (24)]. Dennoch war ich unzufrieden,



den mit der Behandlung der Chemie in heterogener Phase. Auf meinem Flug zurück nach Deutschland (ich schlafe fast nie auf Transatlantik-Flügen) hatte ich viel Zeit, noch einmal darüber nachzudenken, und mir wurde plötzlich klar, daß, falls HNO_3 und NO_x aus der Gasphase in die feste Phase ausgefroren würden, ein wichtiger Schutz gegen den Angriff von ClO_x auf O_3 wegfiel. Das funktionierte folgendermaßen: Unter normalen Stratosphärenbedingungen gibt es starke Wechselwirkungen zwischen den NO_x - und ClO_x -Radikalen, die das Ozon vor sonst noch größerer Zerstörung schützen. Wichtige Beispiele dafür sind die Reaktionen (25)–(27), die HCl und ClONO_2 liefern,



welche nicht mit Ozon reagieren. Durch diese Reaktionen liegt der größte Teil des anorganischen Chlors unter normalen Stratosphärenbedingungen als HCl und ClONO₂ vor. Zum Vorteil von Ozon kämpfen ClO_x und NO_x wie zwei Mafia-Familien gegeneinander. Abbildung 8 ist zu entnehmen, daß es viele komplexe Wechselwirkungen zwischen den OX-, HX-, NX- und CIX-Familien gibt. Wenn nun die NX-Verbindungen aus der Gasphase entfernt würden, fänden die Reaktionen (25)–(27) nicht statt, und das meiste anorganische Chlor wäre in aktivierten Formen verfügbar. Während meines Rückfluges nach Deutschland begann ich, über diese Möglichkeit nachzudenken. Zunächst werden alle NO_x-Verbindungen in HNO₃ umgewandelt, entweder über die Reaktion (10a) oder, besonders in der langen Polarnacht, durch die Nacht-Reaktionen (11), (14') und (28)–(30).



Wie bereits früher angemerkt, findet Reaktion (14) in der Gasphase nicht statt, jedoch leicht auf wasserhaltigen Teilchenoberflächen [Gl. (14')]. Solche Teilchen sind in der unteren Stratosphäre stets in Form von Sulfataerosolen vorhanden, was von Christian Junge entdeckt wurde, einem der Pioniere in der Atmosphärenchemie und mein Vorgänger als Direktor des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz^[59]. Die Sulfataerosole

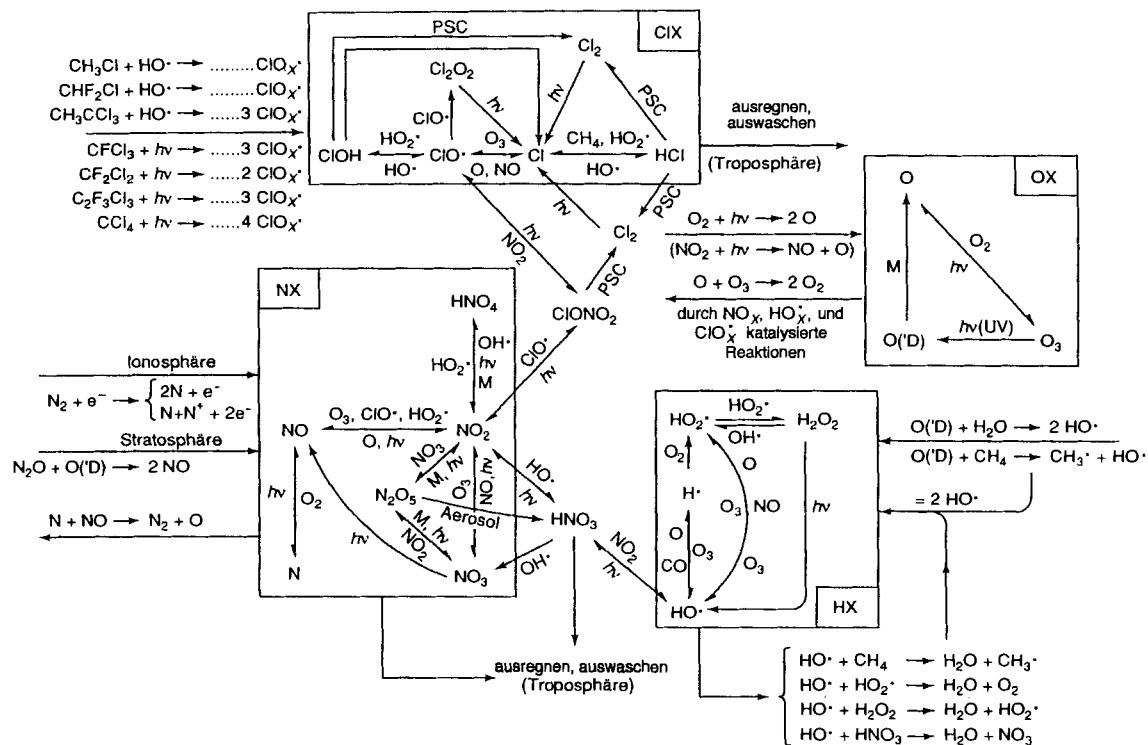


Abb. 8. Schematische Darstellung der chemischen Wechselwirkungen in der Stratosphäre. Zu Beginn meiner wissenschaftlichen Karriere waren nur die OX- und einige der HX-Reaktionen bekannt. OX steht für die „Odd-oxygen“-Verbindungen, HX für H, OH, HO₂ und H₂O₂, NX für N, NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, HNO₃ und HNO₄, CIX für alle anorganischen Chlorverbindungen (Cl, ClO, Cl₂O₂, ClONO₂, HCl, OCIO und Cl₂). Die Bromverbindungen, die ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Ozonzerstörung in der Stratosphäre spielen, sind nicht berücksichtigt. PSC = polare Stratosphärenwolken (polar stratospheric clouds).

werden durch die Nucleation gasförmiger H_2SO_4 gebildet, die aus der Reaktion von SO_2 mit OH hervorgeht [Gl. (31)–(33)]^[60, 61]. Die Quellen für stratosphärisches SO_2 sind ent-

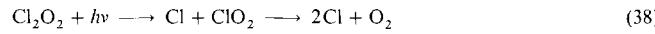


weder Vulkanausbrüche^[59] oder die Oxidation von OCS [Gl. (34)–(36)], das an der Erdoberfläche gebildet wird^[62].



Die Möglichkeit der HNO_3 -Bildung durch heterogene Reaktionen auf Sulfataerosolen wurde schon 1975 in einer Veröffentlichung erwogen, bei der ich Mitautor von Richard Cadle und Dieter Ehhalt war^[63]. Diese Reaktion wurde lange Zeit aufgrund von Labormessungen für unbedeutend gehalten, bis entdeckt wurde, daß diese Messungen grob falsch waren und daß Reaktion (14) bereitwillig auf wasserhaltigen Oberflächen abläuft^[64–66]. Frühere Messungen in der Troposphäre hatten jedoch auch schon darauf hingewiesen^[67]. Reaktion (14') hat eine signifikante Umwandlung von reaktivem NO_x in weniger reaktive HNO_3 zur Folge und vermindert daher die Bedeutung von NO_x in der Ozonchemie, besonders in der unteren Stratosphäre. Die Berücksichtigung von Reaktion (14') führte zu einer besseren Übereinstimmung von Theorie und Experiment^[68]. Diese Erfahrung zeigt einmal mehr, wie wichtig gute Meßdaten sind – es ist besser, überhaupt keine zu haben als schlechte!

Sobald ich zurück in Mainz war, sprach ich mit Frank Arnold vom Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg und erläuterte ihm meine Idee des NO_x -Entfernens aus der Gasphase. Nach ungefähr einer Woche hatte er gezeigt, daß unter Stratosphärenbedingungen feste Salpetersäure-Trihydrat-Partikel (nitric acid trihydrate, NAT) bei Temperaturen unter etwa 200K gebildet werden können, was ungefähr 10K über der Temperatur liegt, die zur Bildung von Wassereis-Teilchen nötig ist. Unsere Ergebnisse wurden Ende 1986 in *Nature* veröffentlicht^[69]. Unabhängig davon war diese Idee auch von Brian Toon, Rich Turco und Mitarbeitern entwickelt worden^[70]. Daran anschließend lieferten vor allem Laborexperimente von David Hanson und Konrad Mauersberger^[71], damals an der University of Minnesota, genaue Informationen über die thermodynamischen Eigenschaften von NAT. Als nächstes wurde gezeigt, daß NAT-Teilchen auch ausreichend Oberfläche liefern könnten, um die ClO_x -Produktion durch die Reaktionen (23) und (24) zu katalysieren^[72, 73]. Schließlich schlügen Molina und Molina^[74] einen sehr effektiven Reaktionszyklus vor, der die ClO -Dimerisierung einschließt und einen schnellen Ozonabbau unter kalten, stratosphärischen Tageslichtbedingungen bewirkt [Gl. (21), (37), (38)]. Man erkennt, daß die Ozonzerstörung aufgrund von



Reaktion (37) proportional zum Quadrat der ClO -Konzentration ist. Da außerdem die Bildung von elementarem Chlor durch Reaktion (23) nichtlinear vom stratosphärischen Chlorgehalt abhängt, ist hiermit ein sehr effektives nichtlineares System mit positiver Rückkopplung geschaffen, das für die beschleunigte Ozonzerstörung unter Ozonloch-Bedingungen verantwortlich ist. Das Ozonloch ist ein drastisches Beispiel für eine vom Menschen erzeugte chemische Instabilität, die sich an einem Ort ausbildete, der am denkbar weitesten entfernt von den industriellen Emissionen der für diesen Effekt verantwortlichen chemischen Stoffen ist.

Die Allgemeingültigkeit der Abfolge von Ereignissen, die zur Chloraktivierung führen, wurde durch Beobachtungen der Radikale bestätigt, sowohl mit Hilfe von Fernerkundung vom Erdkörper^[75, 76] als auch mit flugzeuggetragenen In-situ-Messungen^[77]. Besonders die letzteren, die von James Anderson und seinen Studenten von der Harvard University durchgeführt wurden, waren sehr aufschlußreich, da sie die Koinzidenz einer großen Zunahme der ClO -Konzentrationen in der kalten, polaren Region der unteren Stratosphäre und einer schnellen Abnahme der Ozonkonzentrationen zeigten. Zusammen mit anderen Beobachtungen bestätigt dies die oben beschriebene Theorie der Ozonzerstörung. In der Zwischenzeit ist die Bedeutung dieses globalen Problems von allen Ländern der Welt anerkannt worden, und es wurden internationale Abkommen unterzeichnet, welche die Produktion der FCKWs und der Halone ab 1995 stoppen sollen. Hier, wo die Beziehung zwischen Ursache und Wirkung selbst für Laien sehr deutlich ist, deprimiert es enorm zu sehen, daß sie von einer kleinen Gruppe sehr lauter Kritiker, die keine Leistungen in diesem Forschungsfeld erbracht haben, noch immer nicht akzeptiert wird. Einige von ihnen sind kürzlich sogar in den US-Kongreß gewählt worden.

Und alles hätte noch schlimmer kommen können

Das stratosphärische Ozon sollte sich nun langsam über den Zeitraum eines Jahrhunderts wieder erholen. Dennoch war es sehr knapp. Hätten Joe Farman und seine Kollegen von der British Antarctic Survey nicht seit 1958/59, dem internationalen Jahr der Geophysik, all die Jahre ihre Messungen in der rauen Antarktis durchgeführt, wäre die Entdeckung des Ozonlochs wohl beträchtlich verzögert worden, und es hätte eine viel geringere Dringlichkeit bei der Durchsetzung der internationalen Abkommen zum Abbau der FCKW-Produktion geherrscht. Es hätte daher ein immenses Risiko bestanden, daß sich auch in höheren Breiten der Nordhemisphäre ein Ozonloch entwickelte.

Während die Ausbildung einer Instabilität im System $\text{O}_x\text{-ClO}_x$ eine Chloraktivierung durch heterogene Reaktionen auf festen oder unterkühlten flüssigen Partikeln voraussetzt, ist dies für anorganische Bromverbindungen nicht der Fall, da Brom aufgrund photochemischer Gasphasen-Reaktionen normalerweise vorwiegend in aktiver Form in der Atmosphäre vorkommt. Daher ist Brom für Ozon fast hundertmal gefährlicher als Chlor bezogen auf die gleiche Zahl Atome^[52, 78]. Das führt zu dem erschreckenden Gedanken, daß wenn die chemische Industrie organische Bromverbindungen anstatt der FCKWs entwickelt hätte – oder wenn die Chlorchemie der Bromchemie ähnlicher wäre –, wir völlig unvorbereitet schon in den siebziger Jahren

einem katastrophalen Ozonloch überall und zu allen Jahreszeiten ausgesetzt gewesen wären, wahrscheinlich bevor Atmosphärenchemiker das notwendige Wissen gehabt hätten, die Probleme zu identifizieren, und die geeigneten Techniken für die schwierigen notwendigen Messungen entwickelt hätten. Da sich vor 1974 niemand Sorgen um die Konsequenzen des Chlor- und Brom eintrags in die Atmosphäre gemacht hatte, kann ich nur schließen, daß wir viel Glück gehabt haben. Dies zeigt, daß wir allzeit auf der Hut sein sollten bezüglich möglicher Folgen des Eintrags neuer Produkte in die Umwelt. Eine permanente Überwachung der Zusammensetzung der Stratosphäre behält daher für viele kommende Jahre eine hohe Priorität.

Mittlerweile wissen wir, daß das Gefrieren von $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Mischungen unter Bildung von NAT-Partikeln nicht immer stattfindet, sondern daß in der Stratosphäre flüssige, weit unter die Nucleationstemperatur unterkühlte Tröpfchen bis zum Frostpunkt von Eis existieren können^[79]. Dies kann einen großen Einfluß auf die Chloraktivierung haben^[80, 81]. Dieses Thema und seine Bedeutung für heterogene Prozesse wurden an mehreren Laboratorien vor allem in den USA studiert, besonders durch die Gruppen von A.R. Ravishankara am Aeronomy Laboratory der NOAA, Margaret Tolbert an der University of Colorado, Mario Molina am MIT, Doug Worsnop und Chuck Kolb bei Aerodyne in Boston und Dave Golden am Stanford Research Institute in Palo Alto. Ich bin sehr froh, daß auch am Max-Planck-Institut für Chemie eine Gruppe unter der Leitung von Dr. Thomas Peter erfolgreich experimentelle und theoretische Studien über die physikalischen und chemischen Eigenschaften stratosphärischer Teilchen bei niedrigen Temperaturen durchführt. Eine sehr aufregende neue Entdeckung dieser Arbeiten ist, daß das Gefrieren unterkühlter ternärer $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Lösungen an sehr kleinen Aerosolen beginnen könnte, wenn Luftpakete eine orographisch ausgelöste Abkühlung erfahren. Unter diesen Bedingungen werden die normalerweise hauptsächlich aus H_2SO_4 und H_2O bestehenden kleineren Teilchen sehr schnell mit HNO_3 und H_2O verdünnt und erreichen chemische Zusammensetzungen, die der Stöchiometrie des NAT-Aerosols entsprechen, das nach Laborstudien sehr leicht gefrieren kann^[82, 83].

Biomassenverbrennung in den Tropen

Ende der siebziger Jahre wurde der Möglichkeit, daß das Abholzen tropischer Wälder eine wesentliche Quelle für atmosphärisches CO_2 sein könnte, große Aufmerksamkeit geschenkt^[84]. Biomassenverbrennung ist jedoch nicht nur eine Quelle für CO_2 , sondern auch für eine große Zahl photochemisch aktiver Spurengase wie NO_x , CO , CH_4 , reaktive Kohlenwasserstoffe, H_2 , N_2O , OCS und CH_3Cl . Außerdem findet Biomassenverbrennung nicht nur beim Heizen/Kochen mit Holz statt, sondern ist auch eine normale landwirtschaftliche Aktivität, z.B. das Verbrennen von Savannengräsern, Holz und landwirtschaftlichem Abfall. Im Sommer 1978, auf unserem Rückweg nach Boulder von Messungen der OCS- und N_2O -Emissionen aus Viehkoppeln im Nordosten von Colorado, sahen wir ein großes Waldfeuer ganz oben im Rocky Mountain National Forest, was uns die Möglichkeit gab, Luftproben von der Rauchfahne eines größeren Waldfeuers zu sammeln. Chemische Ana-

lyse in den NCAR-Labors durch Leroy Heidt, Walt Pollock und Rich Lueb lieferte die emittierte Menge der obigen Gase relativ zu der von CO_2 . Durch Multiplikation dieser Zahlen mit der geschätzten weltweiten CO_2 -Produktion durch Biomassenverbrennung, größenordnungsmäßig $2 \times 10^{15} - 4 \times 10^{15}$ g C pro Jahr^[85], leiteten wir erste Schätzwerte der weltweit emittierten H_2 -, CH_4 -, CO -, N_2O -, NO_x -, OCS - und CH_3Cl -Mengen ab und konnten zeigen, daß diese Emissionen einen signifikanten Beitrag zum Gesamtbestand dieser Gase in der Atmosphäre leisten sollten. Diese ersten Ergebnisse regten intensive internationale Forschungsaktivitäten an. Außer für N_2O (für das sich unsere ersten Messungen als falsch herausstellten) wurden unsere damaligen Ergebnisse weitestgehend bestätigt, obwohl immer noch große Unsicherheiten in der Quantifizierung des Anteils verschiedener menschlicher Aktivitäten an der Biomassenverbrennung und von individuellen Gaseinträgen bestehen^[86]. Da bei der Biomassenverbrennung beträchtliche Mengen reaktiver Spurengase wie Kohlenwasserstoffe, CO und NO_x in photochemisch sehr aktiven Umgebungen frei werden, wurde die Bildung großer Ozonmengen in den Tropen und Subtropen während der Trockenzeit erwartet. Diese Erwartungen wurden durch mehrere Meßkampagnen in Südamerika und Afrika bestätigt, die 1979 und 1980 mit der Expedition Quemadas von NCAR in Brasilien begonnen hatten^[87-92]. Die Auswirkungen der Biomassenverbrennung zeigen sich besonders in der wenig industriell verschmutzten Südhemisphäre, wie man deutlich aus Satellitenbeobachtungen der troposphärischen Säulen von O_3 und CO sieht (Abb. 9 bzw. 10)^[93, 94].

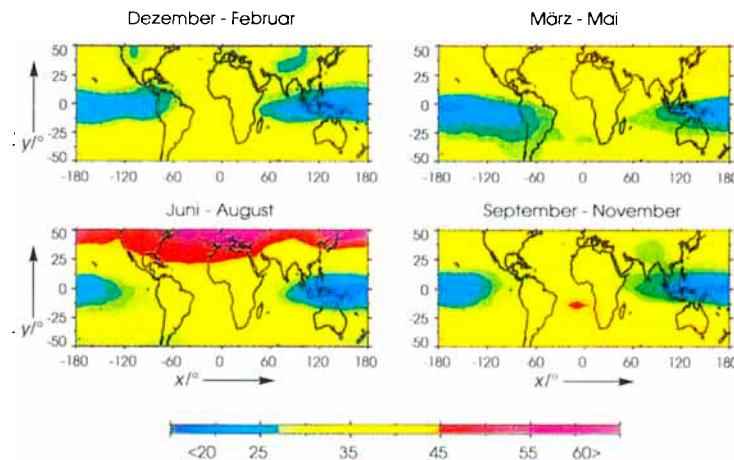


Abb. 9. Beobachtete Verteilungen der vertikalen Ozonsäule in der Troposphäre im Jahr 1994 je nach Jahreszeit (aus [91, 93]). Die Farbskala ist in Dobson-Einheiten skaliert. x = geographische Länge; y = geographische Breite.

Der nukleare Winter

Mein wissenschaftliches Interesse sowohl am Einfluß von NO_x auf stratosphärisches Ozon als auch an der Biomassenverbrennung erklärt meine Beteiligung an den Studien über den „nuklearen Winter“. 1981 wurde ich vom Herausgeber der Zeitschrift *Ambio* gebeten, einen Beitrag für die Sonderausgabe über die Umweltkonsequenzen eines Atomkrieges zu verfassen. Diese Ausgabe wurde von Dr. Joseph Rotblat, dem diesjährigen Friedensnobelpreisträger, mitherausgegeben. Meine erste Idee war, die Vorhersagen zur Ozonzerstörung durch Berücksichti-

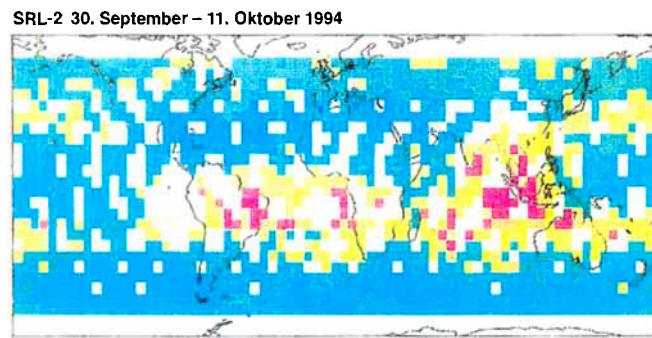
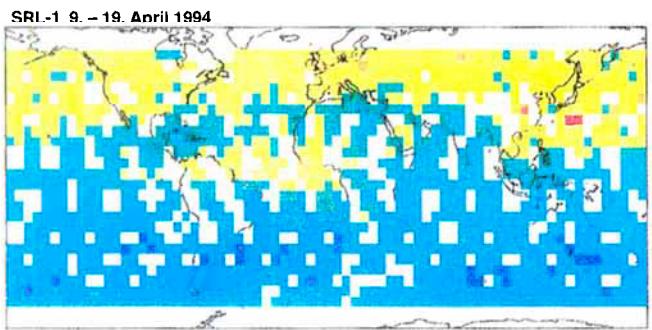


Abb. 10. Beobachtete Verteilungen der vertikalen CO-Säule in der Troposphäre, gemessen im April und Oktober 1994 vom Space Shuttle aus (mit freundlicher Genehmigung von Dr. Vicki Connors, Dr. Hans Reichle und dem MAPS-Team [94]). Die Farbskala ist mit dem Volumenmischungsverhältnis in ppb (nmol pro mol) skaliert.

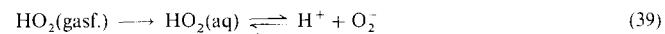
gung des in den Feuerbällen von Atombombenexplosionen erzeugten und von diesen in die Stratosphäre transportierten NO_x auf den neuesten Stand zu bringen^[95, 96]. Einer der Mitautoren der Studie von Johnston^[96], Prof. John Birks von der University of Colorado in Boulder, der ein Freisemester in meiner Arbeitsgruppe in Mainz verbrachte, schloß sich mir für diese Studie an. Obwohl die Ozonabnahmen signifikant waren, wurde auch klar, daß diese Auswirkungen nicht mit den direkten Einflüssen nuklearer Explosionen vergleichbar sind. Doch dann begannen wir, über die potentiellen Auswirkungen der großen Mengen Ruß aus den Rauchwolken der Brände in Wäldern, Städten, Industriegebieten und Öltankanlagen, die bis in die mittlere und obere Troposphäre gelangen würden, auf das Klima nachzudenken. Unsere Schlußfolgerung war, daß die Absorption des Sonnenlichtes durch die schwarzen Rauchwolken zu Dunkelheit und starker Abkühlung auf der Erdoberfläche führen könnte sowie zu einer Erwärmung der Atmosphäre in höheren Schichten, was sehr untypische meteorologische und klimatische Bedingungen schüfe, die die landwirtschaftliche Produktion eines großen Teils der Weltbevölkerung gefährden könnte^[97]. Diese Idee wurde von anderen aufgegriffen, vor allem von der TTAPS-Gruppe (Turco, Toon, Ackerman, Pollack, Sagan)^[98], die vorhersagte, daß für einen großen Teil der Erde sogar Temperaturen unter dem Gefrierpunkt möglich wären. Diese Annahme wurde durch Klimamodellierungen gestützt^[99]. Auch eine umfangreiche internationale Studie zu diesem Thema unter der Schirmherrschaft des Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) des International Council of Scientific Unions (ICSU) stützte die ursprüngliche

Hypothese und ließ den Schluß zu, daß mehr Menschen an den Klima- und Umweltauswirkungen eines Atomkrieges sterben könnten als direkt durch die Explosionen^[100, 101].

Obwohl ich die Theorie des nuklearen Winters nicht zu meinen größten wissenschaftlichen Errungenschaften zähle (tatsächlich kann die Hypothese nicht überprüft werden, ohne das „Experiment“ durchzuführen), bin ich überzeugt, daß sie vom politischen Standpunkt aus bei weitem die wichtigste war, da sie die Gefahren eines Atomkrieges verdeutlichte und mich überzeugte, daß die Menschheit auf lange Sicht den entsetzlichen Folgen eines Atomkrieges nur entkommen kann, wenn alle Kernwaffen aufgrund eines internationalen Abkommens vernichtet werden. Daher stimme ich in diesem Punkt vollkommen mit Joseph Rotblat und der Pugwash-Organisation überein, den diesjährigen Friedensnobelpreisträgern.

Meine derzeitigen wissenschaftlichen Interessen

Nachdem mir die Wichtigkeit der heterogenen Reaktionen in der Stratosphärenchemie deutlich geworden war, beschäftigte ich mich zusammen mit meinen holländischen Studenten Jos Lelieveld (jetzt Professor an der Universität Utrecht) und Frank Dentener mit den Auswirkungen von Reaktionen, die sich in Wolkentröpfchen und troposphärischen Aerosolpartikeln abspielen. Allgemein führen solche Reaktionen zum Entfernen von NO_x und zu niedrigeren Konzentrationen von O_3 und OH ^[102, 103]. Auch wenn ausreichend hohe NO_x -Konzentrationen für die Ozonbildung durch die Reaktionen (16'), (17) und (2) vorhanden wären, ist die Startreaktion (16') in Wolken stark eingeschränkt, da die nur schwach wasserlöslichen NO_x -Moleküle in der Gasphase bleiben, während sich die HO_2 -Radikale leicht in den Wolkentröpfchen lösen [Gl. (39)]. Dort können sie Ozon durch Reaktion (40) abbauen.



In den letzten zehn Jahren beschäftigte ich mich außerdem gemeinsam mit einigen Studenten mit der Rolle des schnellen Transports reaktiver Verbindungen von der planetaren Grenzschicht in die obere Troposphäre. Dieser könnte wichtige Auswirkungen auf die Chemie der oberen Troposphäre haben^[104, 105]. Mein großes Interesse an der Rolle der Wolken in der Atmosphärenchemie brachte mich in engen Kontakt mit einer bedeutenden Forschungsgruppe an der University of California in San Diego unter der Leitung meines guten Freundes Prof. V. Ramanathan.

Ein neues Projekt, das mich zur Zeit sehr interessiert, ist die Möglichkeit der Chlor- und besonders der Bromaktivierung in der maritimen Grenzschicht. Man weiß bereits, daß die Bromaktivierung die äußerst geringen Ozonkonzentrationen erklären kann, wie sie oft in hohen Breiten im Frühling in maritimen Grenzschichten beobachtet werden^[106]. In einer unserer neuesten Veröffentlichungen diskutieren wir die Möglichkeit, daß eine Bromaktivierung auch in anderen Meeresregionen und zu anderen Jahreszeiten auftreten kann^[107, 108].

Die oben beschriebenen Ideen werden in Feldmesskampagnen überprüft und, falls sie sich bestätigen, in weiterentwickelte Mo-

delle für den photochemischen Transport eingebaut werden. Die Feldmessungen werden hauptsächlich von Mitgliedern meiner Abteilung am Max-Planck-Institut für Chemie durchgeführt, meist in Zusammenarbeit mit anderen experimentell arbeitenden Forschungsgruppen. An der Modellentwicklung arbeitet eine Gruppe von Wissenschaftlern aus Schweden, Holland, Frankreich, Italien und Deutschland. Dieses Programm wird von der Europäischen Union gefördert und von den Professoren Lennart Bengtsson in Hamburg, Henning Rodhe in Stockholm und Jos Lelieveld in Utrecht koordiniert.

Ausblick

Trotz der großen Fortschritte in den letzten Jahrzehnten ist noch viel Forschung nötig, um wesentliche Lücken in unserem Verständnis der Atmosphärenchemie zu schließen. Zum Schluß möchte ich auf einige dieser Forschungsfelder hinweisen, die ich für die interessantesten Gebiete halte^[109].

Beobachtungen des troposphärischen Ozons

Trotz der Wichtigkeit von troposphärischem Ozon in der Atmosphärenchemie gibt es noch immer größere Unsicherheiten bezüglich seines Haushaltes und seiner globalen Konzentrationsverteilung. Es fehlt überall an Daten über Ozonkonzentrationen in der Troposphäre, besonders jedoch in den Tropen und Subtropen. Bedenkt man die große Bedeutung des Ozons in den Tropen für die Oxidationseffizienz der Atmosphäre, die schon erwähnten erheblichen Auswirkungen der anthropogenen Biomassenverbrennung auf den Ozongehalt und die zu erwartende Expansion menschlicher Aktivitäten in Landwirtschaft und Industrie in diesem Teil der Welt, so ist diese Wissenslücke als sehr schwerwiegend einzustufen. Zur Zeit ist es mangels Ozonbeobachtungen, besonders in den Tropen und Subtropen, nicht möglich, die Modelle für den photochemischen Transport zu validieren. Von entscheidender Bedeutung für die Bemühungen, diese Daten zu gewinnen, ist die *Ausbildung und die aktive Teilnahme von Wissenschaftlern aus den Entwicklungsländern*. Neben Ozonmessungen in einer großen Zahl von Meßstationen während ausgedehnter Meßkampagnen werden auch Messungen von reaktiven Kohlenwasserstoffen, CO, NO_x, NX und der chemischen Zusammensetzung des Niederschlags wichtig sein. Sehr enttäuschend ist hier die geringe Bereitschaft der potentiellen Geldgeber, Bemühungen in diese Richtung zu unterstützen.

Langzeitbeobachtungen von Eigenschaften der Atmosphäre

Zwei wichtige Entdeckungen haben die Bedeutung von Langzeitbeobachtungen wichtiger atmosphärisch-chemischer Eigenschaften demonstriert. Ein Beispiel war die bereits erläuterte Entdeckung der schnellen Abnahme des Ozongehalts der Troposphäre in den Frühlingsmonaten über der Antarktis. Ein weiteres, jüngstes Beispiel ist der unerwartet starke Einbruch in den Trends der CH₄- und CO-Konzentrationen. Am überraschendsten waren die Änderungen beim CO, für das Khalil und Rasmussen^[110] einen Abwärtstrend der Bodenkonzentrationen von

(1.4 ± 0.9) % pro Jahr in der Nordhemisphäre und sogar von (5.2 ± 0.7) % pro Jahr in der Südhemisphäre zwischen 1987 und 1992 abgeleitet haben. Novelli et al.^[111] ermittelten sogar noch größere Abwärtstrends zwischen Juni 1990 und Juni 1993: (6.1 ± 1) % pro Jahr in der Nordhemisphäre und (7 ± 0.6) % pro Jahr in der Südhemisphäre. Obwohl sich diese Trends wieder zu den langjährigen Aufwärtstrends von + 0.7 % pro Jahr für CO und fast 1 % pro Jahr für CH₄^[112, 113] umgekehrt haben (P. Novelli, persönliche Mitteilung), ist dieser vorübergehende Einbruch bemerkenswert.

Die Gründe für dieses überraschende Verhalten sind nicht bekannt. Sie könnten aus einer Kombination mehrerer Ursachen resultieren: 1) variable jährliche Emissionen durch Biomassenverbrennung, 2) höhere OH-Konzentrationen, vielleicht wegen des Verlusts an stratosphärischem Ozon, der durch die Zunahme an reaktiver Aerosoloberfläche nach dem Ausbruch des Vulkans Pinatubo im Juni 1991 ausgelöst wurde, 3) eine dynamische globale Umverteilung von CO, die durch die Lage und die begrenzte Zahl der Meßorte einen Anstieg vortäuschte, 4) eine Abnahme der CO-Bildung durch die Oxidation natürlicher, aus tropischen Wäldern emittierter Kohlenwasserstoffe durch veränderte Niederschlags- und Temperaturverhältnisse oder 5) am wahrscheinlichsten eine Kombination all dieser und anderer, noch unbekannter Faktoren. Im Moment können wir nur sagen, daß die Gründe für die überraschend schnellen CO-Trendänderungen nicht bekannt sind, was hauptsächlich auf das global ungenügend abdeckende Meßnetz für CO zurückzuführen ist. Dasselbe gilt für CH₄.

Detaillierte Meßkampagnen

In der Vergangenheit wurden vergleichende Feldmessungen mit detaillierten Beobachtungen aller Faktoren durchgeführt, die die Photochemie der Troposphäre beeinflussen. Diese werden auch in Zukunft, besonders in Meeres- und Festlandregionen der Tropen und Subtropen benötigt, um herauszufinden, ob man die Hauptprozesse der Chemie des Ozons und verwandter, photochemisch aktiver Verbindungen versteht. Die Anwendung von umfassenden chemischen Modellen und Transportmodellen sollte ein wichtiger Teil dieser Aktivitäten sein. Punkte, bei denen bessere Kenntnisse notwendig sind, sind insbesondere: 1) die Quantifizierung der Zufuhr von Ozon aus der Stratosphäre, 2) die Verteilungen, Quellen und Senken von CH₄, reaktiven Kohlenwasserstoffen, CO, NO_x und NX sowie 3) die Quantifizierung des natürlichen NO-Eintrags durch Blitze und aus Böden.

Transport durch Wolken

Die Rolle der Wolken beim Transport von chemischen Verbindungen wie CO, NO_x, reaktiven Kohlenwasserstoffen und deren Oxidationsprodukten von der Grenzschicht in die mittlere und obere Troposphäre (und möglicherweise in die untere Stratosphäre) sollte besser verstanden und quantifiziert werden, damit dieser Einfluß für den Einbau in aufwendige photochemische Modelle der Atmosphäre parametrisiert werden kann. Ebenso sollte die Produktion von NO durch Blitze und seine

vertikale Umverteilung durch konvektive Stürme sowohl für maritime als auch für kontinentale Bedingungen viel besser quantifiziert werden. Zur Zeit beträgt die Unsicherheit in der NO-Produktion durch Blitze mindestens einen Faktor vier.

Chemische Wechselwirkung mit Hydrometeoren

Die Wechselwirkung chemischer Verbindungen aus der Grenzschicht mit flüssigen und festen Hydrometeoren in den Wolken wird sehr wichtig sein. Es gibt beispielsweise die Frage, warum in den stark konvektiven Gebieten der kontinentalen Tropen keine starke Ozonbildung beobachtet wurde, obwohl große Mengen aus Wäldern emittierter reaktiver Kohlenwasserstoffe wie Isopren (C_5H_8) und seine Oxidationsprodukte schnell in die mittlere und obere Troposphäre angehoben werden und dort mit von Blitzen produzierter NO vermischt werden, was eigentlich besonders guten Bedingungen für die photochemische Ozonbildung entspricht. Könnte es sein, daß die erwartete Ozonbildung durch die chemische Wechselwirkung der Reaktionsprodukte aus den Kohlenwasserstoffen und NO_x mit den Hydrometeoren verhindert wird? Könnte im Wasser der Wolken und/oder auf der Oberfläche der Eisteilchen, die zum Teil mit Wasser bedeckt sein könnten^[114, 115], eine signifikante Ozonzerstörung stattfinden? Solche Fragen zum möglichen Ozonabbau durch Hydrometeore sind besonders in Verbindung mit Beobachtungen von Relevanz, die Rekord-Tiefstwerte der Ozon-Volumenmischungsverhältnisse von oft unter 10 nmol pro mol für den größten Teil der troposphärischen Säule im März 1993 über einem ausgedehnten, sehr konvektiven Gebiet im Pazifischen Ozean zwischen den Fiji- und Christmas-Inseln ergaben^[116]. Obwohl so niedrige Ozonmischungsverhältnisse schon an mehreren Stellen in der tropischen maritimen Grenzschicht beobachtet wurden und sie in der unteren Troposphäre durch die Reaktionen (5)–(8) erklärt werden können, sollte man sich doch vergewissern, ob diese Reaktionen allein ausreichen, die extrem niedrigen Ozonkonzentrationen in einem so großen Luftvolumen zu erklären.

Photolyseaktivität in wolkenreichen Atmosphären

Bezüglich der Photochemie, die in wolkenreicher Luft stattfindet, deuten neueste Beobachtungen von unerwartet hoher Absorption solarer Strahlung^[117] darauf hin, daß möglicherweise eine Vielfachstreuung in unterbrochenen Wolkensystemen zu stark erhöhter Photolyse- und photochemischer Aktivität führen kann, was z.B. viel stärkeren Ozonabbau und OH-Aufbau durch die Reaktionen (7) und (8) sowie Ozonaufbau durch die Reaktionen (16) + (17) + (2) bewirkt, als bisher angenommen. Der Einfluß von Wolken auf die photochemisch aktive UV-Strahlung ist ein möglicherweise sehr wichtiger Forschungsgegenstand, der durch Messungen und die Entwicklung von geeigneten Strahlungstransfermodellen verfolgt werden sollte.

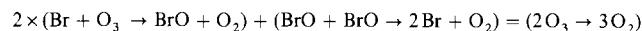
Biogene Quellen für Kohlenwasserstoffe, CO und NO

Die kontinentale Biosphäre ist eine bedeutende Quelle für Kohlenwasserstoffe. Die Quantifizierung dieser Quellen in Ab-

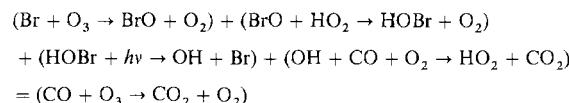
hängigkeit von geophysikalischen Parametern (z.B. Temperatur, Feuchte, Lichtstärke) und biochemischen Parametern (physikalische und chemische Eigenschaften des Bodens, Landnutzung) wird dringend für den Einbau in Atmosphärenmodelle benötigt. Auch sollten die Mechanismen der Kohlenwasserstoff-oxidationen in der Atmosphäre besser verstanden werden, damit die Bildung von Ozon, CO, teilweise oxidierten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen und organischem Aerosol genauer quantifiziert werden kann. Die Bildung von organischem Aerosol aus Kohlenwasserstoff-Vorläuferverbindungen und dessen Fähigkeit, als Kondensationskeime für Wolken zu dienen, sind verwandte, eventuell wichtige Themen, denen man sich bis jetzt überhaupt noch nicht genügend gewidmet hat.

Die mögliche Rolle von Halogenradikalen beim Ozonabbau

Es gibt starke Hinweise darauf, daß troposphärisches Ozon durch weitere als die bisher erwähnten Reaktionen abgebaut werden kann. Messungen von bodennahem Ozon während des polaren Sonnenaufgangs in der Arktis haben oft unmeßbar kleine Konzentrationen in Verbindung mit großen Mengen „filterbarem Brom“ gezeigt^[106]. Weitere Messungen^[118] identifizierten BrO als eine der aktiven Bromverbindungen, die – wie aus Untersuchungen in der Stratosphäre bekannt ist – Ozon durch eine Serie katalytischer Reaktionen schnell abbauen können, z.B.



oder



Des weiteren sollte erkundet werden, ob Halogenaktivierungen auch unter anderen als den oben beschriebenen Umständen auftreten können^[105–107].

Heterogene Reaktionen auf Aerosolteilchen

Die Wechselwirkung zwischen Gasen und dem atmosphärischen Aerosol ist weitgehend unerforscht und wird bis jetzt kaum in Troposphärenmodellen berücksichtigt. Beispiele hierfür sind die Wechselwirkungen von aus Dimethylsulfid stammenden Schwefelverbindungen mit Seesalzaerosolen in der maritimen Grenzschicht sowie die Reaktionen von SO_2 , H_2SO_4 , NO_x , N_2O_5 und HNO_3 auf Bodenstaubpartikeln, die diese Verbindungen aus der Gasphase entfernen. Im Falle des industriell erzeugten SO_2 könnte die Vernachlässigung dieser heterogenen Reaktionen durchaus zu Überschätzungen des Klimaabkühlungseffektes durch das anthropogene Aerosol geführt haben, da eine Aufnahme von Schwefel in Bodenstaub oder Seesalzaerosol die Bildung von neuen Sulfataerosolen verhindert, die das Sonnenlicht zurückstreuen.

Ozon/Klima-Rückkopplungen in der Stratosphäre

Ozon ist ein bedeutendes Treibhausgas mit einer IR-Absorptionsbande bei $9.6\text{ }\mu\text{m}$, d.h. innerhalb des atmosphärischen Fensters. Obwohl der Ozongehalt in der Troposphäre nur etwa 10 % dessen in der Stratosphäre ausmacht, ist die effektive langwellige optische Dicke des troposphärischen Ozons größer. Alle Änderungen in der Ozonkonzentration, die in der Nähe der Tropopause als Ergebnis menschlicher Aktivitäten stattfinden könnten, wären von größter Bedeutung; dazu gehören beispielsweise die durch die Emissionen von H_2O , NO , SO_2 und Partikeln einer wachsenden Flotte ziviler Flugzeuge, die in der Stratosphäre und oberen Troposphäre fliegen, ausgelösten. Diese könnten zu ansteigenden Temperaturen in der unteren Stratosphäre führen. Jedoch könnten erhöhte HNO_3 - und H_2O -Konzentrationen in der unteren Stratosphäre auch die Wahrscheinlichkeit der Bildung von polaren stratosphärischen Partikeln und der Ozonzerstörung vergrößern. Diese Kette von Ereignissen wird auch durch die Abkühlung der Stratosphäre durch steigende CO_2 -Konzentrationen unterstützt. Dieser Abkühlungseffekt nimmt in der Stratosphäre und Mesosphäre mit steigender Höhe zu. Die Auswirkungen hiervon auf die künftige Dynamik der Stratosphäre, Mesosphäre und unteren Thermosphäre ist ebenso ein Punkt, der erhebliche Beachtung verdient. Änderungen in den chemischen Bedingungen und Strahlungsbedingungen in der unteren Stratosphäre könnten daher Rückkopplungen verursachen, die wir gut verstehen müssen, einschließlich der möglichen Auswirkungen auf die Tropopausenhöhe und -temperatur, den stratosphärischen Wasserdampf, die Wolkencharakteristik der unteren Stratosphäre und den troposphärischen Wasserkreislauf. Jüngste Beobachtungen von zunehmenden Wasserdampfkonzentrationen in der unteren Stratosphäre über Boulder verdeutlichen diesen Punkt^[119]. All diese Faktoren müßten in Betracht gezogen werden, bevor Entscheidungen über ein forcierter Erweitern des Flugbetriebes in der Stratosphäre getroffen werden können.

Zunächst möchte ich meinen Eltern, meiner Frau und meiner Familie für ihre Liebe und Unterstützung danken und für die Schaffung eines privaten Umfelds, ohne das nichts gehen würde.

Des weiteren danke ich meinen Sekretärinnen Anja Wienhold und Bettina Krüger für ihre stets freundliche Art trotz harter Arbeit in manchmal chaotischen Zeiten, besonders in Verbindung mit dem „Nobelrummel“. Geoff Harris, Mark Lawrence und Jens-Uwe Groß sage ich vielen Dank für das Korrekturlesen dieses Manuskriptes.

Ich danke meinen derzeitigen und früheren Studenten, Postdocs und Mitarbeitern am Max-Planck-Institut für Chemie für ihre begeisterte Mitarbeit. Viele von ihnen sind heute Universitätsprofessoren oder Direktoren an großen wissenschaftlichen Einrichtungen. Mit den meisten bin ich immer noch in engem Kontakt, und wir sind Freunde fürs Leben.

Ich danke auch der Max-Planck-Gesellschaft und den verschiedenen Organisationen, denen ich während meiner wissenschaftlichen Laufbahn angehört habe. Sie alle waren sehr wichtig, indem sie mir Langzeit-Förderungen gewährten und so exzellente Möglichkeiten schufen, Forschung ohne größere Einnischung von außen zu betreiben. Ich bin besonders glücklich darüber, daß ich Mitglied des NSF Center on the role of Clouds in atmospheric Chemistry and Climate an der Scripps Institution of Oceanography (SIO) der University of California in San Diego bin, da

ich dort vieles über Wolken lerne, eines der wichtigsten Elemente des Klimasystems. Ich danke meinem guten Freund, Prof. V. Ramanathan, und der SIO für die großartige Möglichkeit, mich dort während ein paar Monaten im Jahr zu regenerieren.

Mein Dank geht auch an meine Kollegen, Direktoren und an die Beschäftigten des Max-Planck-Instituts für Chemie, an die Universität Mainz, die Stadt Mainz und den Sonderforschungsbereich für die großartige Begrüßung und die Feier bei meiner Rückkehr nach Mainz als frischgebackener Nobelpreisträger nach einem Kurzurlaub in Spanien. Ich werde auch meine „Heimkehr“ an das MISU in Stockholm nicht vergessen und nicht die Begrüßung durch meine holländischen Studenten und „Enkel“-Studenten (mit illegalem Feuerwerk) in Wageningen in Holland.

Zuletzt möchte ich den vielen Kollegen auf der ganzen Welt danken, die mir zu meinem Nobel-Preis gratuliert haben. Viele von ihnen haben selbst entscheidend zu den bemerkenswerten Fortschritten in unserem Forschungsfeld über die letzten 25 Jahre beigetragen; nur wenige von ihnen konnte ich hier erwähnen. Wie die meisten von ihnen mir geschrieben haben, ist dies ein Preis für das gesamte Gebiet der Atmosphärenchemie und Umweltforschung. Ich stimme dem voll zu und danke ihnen allen.

Und – last, but not least – ein großes Dankeschön dem Nobel-Komitee der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften. Ihre Entscheidung ist ein enormer Auftrieb für die Umweltforschung.

Eingegangen am 29. Februar 1996 [A 149]
Übersetzt von Dr. J.-U. Groß, Mainz

Stichworte: Atmosphärenchemie · Nobel-Vortrag · Ozonloch

- [1] Sweden's Case Study for the United Nations Conference on the Human Environment 1972: *Air Pollution Across National Boundaries. The Impact on the Environment of Sulfur in Air and Precipitation*, Stockholm, 1972.
- [2] „A theory of upper atmospheric ozone“: S. Chapman, *Mem. R. Soc.* **1930**, 3, 103–125.
- [3] „Reconsiderations of the rate constants from the thermal decomposition of ozone“: S. W. Benson, A. E. Axworthy, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 2614.
- [4] „The photochemistry of atmospheric water vapour“: D. R. Bates, M. Nicolle, *J. Geophys. Res.* **1950**, 55, 301.
- [5] „Studies of the reaction of excited oxygen atoms and molecules produced in the flash photolysis of ozone“: W. D. McGrath, R. G. W. Norrish, *Proc. R. Soc. London A* **1960**, 254, 317.
- [6] „The photolysis of ozone by ultraviolet radiation. The photolysis of ozone mixed with certain hydrogen-containing substances“: R. G. W. Norrish, R. P. Wayne, *Proc. R. Soc. London A* **1965**, 288, 361.
- [7] „Chemiluminescent emission observed in the stratosphere and mesosphere“: J. Hampson, *Les problèmes météorologiques de la stratosphère et de la mésosphère*, Presses universitaires de France, Paris, **1965**, S. 393.
- [8] „Photochemistry of ozone in a moist atmosphere“: B. G. Hunt, *J. Geophys. Res.* **1966**, 71, 1385.
- [9] „Determination of parameters appearing in the „dry“ and „wet“ photochemical theories for ozone in the stratosphere“: P. J. Crutzen, *Tellus* **1969**, 21, 368–388.
- [10] „Nitric acid and nitric oxide in the lower stratosphere“: D. G. Murcray, T. G. Kyle, F. H. Murcray, W. J. Williams, *Nature* **1968**, 218, 78.
- [11] „Nitric acid vapor above 19 km in the Earth's atmosphere“: P. E. Rhine, L. D. Tubbs, D. Williams, *Appl. Opt.* **1969**, 8, 1501.
- [12] „The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content“: P. J. Crutzen, *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **1970**, 96, 320–325.
- [13] „Atmospheric nitrous oxide“: D. R. Bates, P. B. Hays, *Planet. Space Sci.* **1967**, 15, 189.
- [14] „Reaction of O(D) with N_2O “: R. I. Greenberg, J. Heicklen, *Int. J. Chem. Kinet.* **1970**, 2, 185.
- [15] „Ozone production rates in an oxygen–hydrogen–nitrogen oxide atmosphere“: P. J. Crutzen, *J. Geophys. Res.* **1971**, 76, 7311.
- [16] „Nitrous oxide. A natural source of stratospheric NO“: M. B. McElroy, J. C. McConnell, *J. Atmos. Sci.* **1971**, 28, 1085.
- [17] „Recent kinetic measurements on the reactions of O(^3P), H and HO_2 “: D. D. Davis et al., **1973**, DOT-TSC-OST-73-4, S. 126.
- [18] „Improved absorption cross-sections of oxygen in the wavelength region 205–240 nm of the Herzberg Continuum“: K. Yoshino et al., *Planet. Space Sci.* **1988**, 36, 1469.

- [19] „Solar irradiance in the stratosphere: Implications for the Herzberg Continuum Absorption of O_2^+ “: J. E. Frederick, J. E. Mentall, *Geophys. Res. Lett.* **1982**, *9*, 461.
- [20] „The solar spectral irradiance and its action in the atmospheric photodissociation processes“: M. Nicolet, *Planet. Space Sci.* **1981**, *29*, 951.
- [21] „The temporal and spatial distribution of tropospheric nitrous oxide“: R. F. Weiss, *J. Geophys. Res.* **1981**, *86*, 7185.
- [22] SCEP (Study on Critical Environmental Problems): *Man's Impact on the Global Environment. Assessment and Recommendations for Action*, The MIT Press, Cambridge, **1970**.
- [23] „Nitrogen oxides in the chemosphere“: M. Nicolet, *J. Geophys. Res.* **1965**, *70*, 679.
- [24] „Stratospheric ozone with added water vapour: influence of high altitude aircraft“: H. S. Harrison, *Science* **1970**, *170*, 734.
- [25] „Kinetics of the fast gas phase reaction between ozone and nitric oxide“: H. S. Johnston, H. J. Crosby, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 689.
- [26] „Working Papers for a Survey of Rate Data for Chemical Reactions in the Stratosphere“: H. S. Johnston, D. Garvin, *NBS Rep.* **1972**, *10931*.
- [27] „Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust“: H. S. Johnston, *J. Geophys. Res.* **1971**, *73*, 517.
- [28] „Atmospheric Ozone“: H. S. Johnston, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 1.
- [29] „Photochemistry of NO_x and HNO_x compounds“: H. S. Johnston, R. A. Graham, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1415.
- [30] CIAP (Climate Impact Assessment Program): *Report of Findings: The Effects of Stratospheric Pollution by Aircraft*, US Department of Transportation, Washington, DC, **1974**, DOT-TSC-75-50.
- [31] COMESA (The Report of the Committee on Meteorological Effects of Stratospheric Aircraft), UK Meteorological Office, Bracknell, Großbritannien, **1975**.
- [32] COVOS (Comité d'Etudes sur les Conséquences des Vols Stratosphériques), Société Météorologique de France, Boulogne, Frankreich, **1976**.
- [33] *Environmental Impact of Stratospheric Flight* (Hrsg.: National Academy of Sciences), Washington, DC, **1975**.
- [34] „Solar proton events: Stratospheric sources of nitric oxide“: P. J. Crutzen, I. S. A. Isaksen, G. C. Reid, *Science* **1975**, *189*, 457.
- [35] „Solar proton event: Influence on stratospheric ozone“: D. F. Heath, A. J. Krueger, P. J. Crutzen, *Science* **1977**, *197*, 886.
- [36] „Analysis of the August 1972 solar proton event, including chlorine chemistry“: S. Solomon, P. J. Crutzen, *J. Geophys. Res.* **1981**, *86*, 1140.
- [37] „Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted“: H. Levy, *Science* **1971**, *173*, 141.
- [38] „Natural sources of atmospheric CO“: J. C. McConnell, M. B. McElroy, S. C. Wofsy, *Nature* **1971**, *233*, 187.
- [39] „Atmospheric trends and lifetime of trichloroethane and global average hydroxyl radical concentrations based on 1978–1994 ALE/GAGE measurements“: R. G. Prinn, R. F. Weiss, B. R. Miller, J. Huang, F. N. Alyea, D. M. Cunnold, P. J. Fraser, D. E. Hartley, P. G. Simmonds, *Science* **1995**, *269*, 187.
- [40] „Photochemistry of the lower troposphere“: H. Levy III, *Planet. Space Sci.* **1972**, *20*, 919.
- [41] „A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere“: P. J. Crutzen, *Pure Appl. Geophys.* **1973**, *106–108*, 1385.
- [42] „Photochemical reactions initiated by an influencing ozone in unpolluted tropospheric air“: P. J. Crutzen, *Tellus* **1974**, *26*, 47.
- [43] „A photochemical theory of tropospheric ozone“: W. L. Chameides, J. C. G. Walker, *J. Geophys. Res.* **1973**, *78*, 8751.
- [44] „The origin of ozone in the troposphere“: J. Fishman, P. J. Crutzen, *Nature* **1978**, *274*, 855.
- [45] „Observational and theoretical evidence in support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone“: J. Fishman, S. Solomon, P. J. Crutzen, *Tellus* **1979**, *31*, 432.
- [46] „Kinetics of the reaction of HO_2 radicals with NO “: C. J. Howard, K. M. Evenson, *Geophys. Res. Lett.* **1977**, *4*, 437.
- [47] „The effect of the $HO_2 + NO$ reaction rate constant on one-dimensional model calculations of stratospheric ozone depletions“: P. J. Crutzen, C. J. Howard, *Pure Appl. Geophys.* **1978**, *116*, 497.
- [48] „The changing photochemistry of the troposphere“: P. J. Crutzen, P. H. Zimmerman, *Tellus* **1991**, *43 A/B*, 136.
- [49] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment* (Hrsg.: J. T. Houghton et al.), Cambridge University Press, **1990**, S. 365.
- [50] „Stratospheric chlorine: A possible sink for ozone“: R. S. Stolarski, R. J. Cicerone, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1610.
- [51] „ HO_x , NO , and ClO_x : Their role in atmospheric photochemistry“: S. C. Wofsy, M. B. McElroy, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1582.
- [52] „A review of upper atmospheric photochemistry“: P. J. Crutzen, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1569.
- [53] „Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic“: J. E. Lovelock, R. J. Maggs, R. J. Wade, *Nature* **1973**, *241*, 194.
- [54] „Stratospheric sink of chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalyzed destruction of ozone“: M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature* **1974**, *249*, 810.
- [55] „Estimates of possible future ozone reductions from continued use of fluorochloro-methanes (CF_2Cl_2 , $CFCl_3$)“: P. J. Crutzen, *Geophys. Res. Lett.* **1974**, *1*, 205.
- [56] „Stratospheric ozone destruction by man-made chlorofluoromethanes“: R. J. Cicerone, R. S. Stolarski, S. Walters, *Science* **1974**, *185*, 1165.
- [57] „Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO interaction“: J. C. Farman, B. G. Gardiner, J. D. Shanklin, *Nature* **1985**, *315*, 201.
- [58] „On the depletion of Antarctic ozone“: S. Solomon, R. R. Garcia, F. S. Rowland, D. J. Wuebbles, *Nature* **1986**, *321*, 755.
- [59] „Stratospheric aerosols“: C. E. Junge, C. W. Chagnon, J. E. Manson, *J. Meteorol.* **1961**, *18*, 81.
- [60] „ SO_2 oxidation via the hydroxyl radical: atmospheric fate of the HSO_x radicals“: D. D. Davis, A. R. Ravishankara, S. Fischer, *Geophys. Res. Lett.* **1979**, *6*, 113.
- [61] „The mechanism of the $HO-SO_2$ reaction“: W. R. Stockwell, J. G. Calvert, *Atmos. Environ.* **1983**, *17*, 2231.
- [62] „The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere“: P. J. Crutzen, *Geophys. Res. Lett.* **1976**, *3*, 73.
- [63] „Heterogeneous chemical reactions in the stratosphere“: R. D. Cadle, P. J. Crutzen, D. H. Ehhalt, *J. Geophys. Res.* **1975**, *80*, 3381.
- [64] „Reaction probabilities of N_2O_5 on aqueous aerosols“: M. Mozurkewich, J. G. Calvert, *J. Geophys. Res.* **1988**, *93*, 15 889.
- [65] „The reaction probabilities of $ClONO_2$ and N_2O_5 on 40 to 75 percent sulfuric acid solutions“: D. R. Hanson, A. R. Ravishankara, *J. Geophys. Res.* **1991**, *96*, 17 307.
- [66] „Temperature dependence of the uptake coefficients of HNO_3 , HCl , and N_2O_5 by water droplets“: J. M. Van Doren, L. R. Watson, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser, C. E. Kolb, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3265.
- [67] „Detection of NO_3 in the poilted troposphere by differential optical absorption“: U. Platt, D. Perner, A. M. Winer, G. W. Harris, J. N. Pitts, Jr., *Geophys. Res. Lett.* **1980**, *7*, 89.
- [68] „Stratospheric O_3 and NO_2 observations at the southern polar circle in summer and fall 1988“: J. F. Pommereau, F. Goutail, *Geophys. Res. Lett.* **1988**, *15*, 895.
- [69] „Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime „ozone hole“: P. J. Crutzen, F. Arnold, *Nature* **1986**, *324*, 651.
- [70] „Condensation of HNO_3 and HCl in the winter polar stratosphere“: O. B. Toon, P. Hamill, R. P. Turco, J. Pinto, *Geophys. Res. Lett.* **1986**, *13*, 1284.
- [71] „Vapor pressures of HNO_3/H_2O solutions at low temperatures“: D. R. Hanson, K. Mauersberger, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6167.
- [72] „Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride and ice“: M. J. Molina, T. L. Tso, L. T. Molina, F. C.-Y. Wang, *Science* **1987**, *238*, 1253.
- [73] „Reaction of chlorine nitrate with hydrogen chloride and water at Antarctic stratospheric temperatures“: M. A. Tolbert, M. J. Rossi, R. Malhotra, D. M. Golden, *Science* **1987**, *238*, 1258.
- [74] „Production of Cl_2O_2 from the self-reaction of the ClO radical“: L. T. Molina, M. J. Molina, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 433.
- [75] „High concentration of chlorine monoxide at low altitudes in the Antarctic spring stratosphere. I. Diurnal variation“: R. L. de Zafra, M. Jaramillo, A. Parrish, P. M. Solomon, B. Connor, J. Barrett, *Nature* **1987**, *328*, 408.
- [76] „Visible spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica: Observations of $OCIO$ “: S. Solomon, G. H. Mount, R. W. Sanders, A. L. Schmeltekopf, *J. Geophys. Res.* **1987**, *92*, 8329.
- [77] „Ozone destruction by chlorine radicals within the Antarctic vortex: The spatial and temporal evolution of $ClO-O_3$ anticorrelation based on in situ ER-2 data“: J. G. Anderson, W. H. Brune, M. H. Proffitt, *J. Geophys. Res.* **1989**, *94*, 11465.
- [78] „The chemistry of atmospheric bromine“: S. C. Wofsy, M. B. McElroy, Y. L. Yung, *Geophys. Res. Lett.* **1975**, *2*, 215.
- [79] „Particle size distribution in Arctic polar stratospheric clouds, growth and freezing of sulfuric acid droplets, and implications for cloud formation“: J. E. Dye, D. Baumgardner, B. W. Gandrud, S. R. Kawa, K. K. Kelly, M. Loewenstein, G. V. Ferry, K. R. Chan, B. L. Gary, *J. Geophys. Res.* **1992**, *97*, 8015.
- [80] „Activation of stratospheric chlorine by reactions in liquid sulphuric acid“: R. A. Cox, A. R. MacKenzie, R. Müller, T. Peter, P. J. Crutzen, *Geophys. Res. Lett.* **1994**, *21*, 1439.
- [81] „Heterogeneous reactions in sulfuric acid aerosol: A framework for model calculations“: D. R. Hanson, A. R. Ravishankara, S. Solomon, *J. Geophys. Res.* **1994**, *99*, 3615.
- [82] „Size-dependent stratospheric droplet composition in lee wave temperature fluctuations and their potential role in PSC freezing“: S. K. Meilinger, T. Koop, B. P. Luo, T. Huthwelker, K. S. Carslaw, P. J. Crutzen, T. Peter, *Geophys. Res. Lett.* **1995**, *22*, 3031.
- [83] „Freezing of $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$ solutions at stratospheric temperatures: Nucleation statistics and Experiments“: T. Koop, B. P. Luo, U. M. Biermann, P. J. Crutzen, T. Peter, noch unveröffentlicht.
- [84] „The biota and the world carbon budget“: G. M. Woodwell, R. H. Whittaker, W. A. Reiners, G. E. Likens, C. C. Delwiche, D. B. Botkin, *Science* **1978**, *199*, 141.

- [85] „Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning“: W. Seiler, P. J. Crutzen, *Clim. Change* **1980**, *2*, 207.
- [86] „Biomass burning in the Tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles“: P. J. Crutzen, M. O. Andreae, *Science* **1990**, *250*, 1669.
- [87] „Tropospheric chemical composition measurements in Brazil during the dry season“: P. J. Crutzen, A. C. Delany, J. Greenberg, P. Haagenson, L. Heidt, R. Lueb, W. Pollock, W. Seiler, A. Wartburg, P. Zimmerman, *J. Atmos. Chem.* **1985**, *2*, 233.
- [88] Amazon Boundary Layer Experiment (ABLE 2A): Dry season 1985, Collection of 24 papers (*J. Geophys. Res.* **1988**, *93* (D2), 1349–1624).
- [89] „Biomass burning emissions and associated haze layers over Amazonia“: M. O. Andreae et al., *J. Geophys. Res.* **1988**, *93*, 1509.
- [90] „Ozone and Aitken nuclei over equatorial Africa: Airborne observations during DECAFE 88“: M. O. Andreae et al., *J. Geophys. Res.* **1992**, *97*, 6137.
- [91] „Identification of widespread pollution in the southern hemisphere deduced from satellite analyses“: J. Fishman, K. Fakhruzzaman, B. Cros, D. Nyanga, *Science* **1991**, *252*, 1693.
- [92] FOS/DECAFE 91 Experiment, Collection of 13 papers (*J. Atmos. Chem.* **1995**, *22*, 1–239).
- [93] „Probing planetary pollution from space“: J. Fishman, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 612.
- [94] „Global distribution of biomass burning and carbon monoxide in the middle troposphere during early April and October 1994“: V. Connors, M. Flood, T. Jones, B. Gormsen, S. Nolt, H. Reichle in *Biomass Burning and Global Change* (Hrsg.: J. Levine), MIT Press, **1996**, im Druck.
- [95] „Stratospheric NO production from past nuclear explosions“: H. M. Foley, M. A. Ruderman, *J. Geophys. Res.* **1973**, *78*, 4441.
- [96] „Effects of nuclear explosions on stratospheric nitric oxide and ozone“: H. S. Johnston, G. Whitten, J. W. Birks, *J. Geophys. Res.* **1973**, *78*, 6107.
- [97] „The atmosphere after a nuclear war: Twilight at noon“: P. J. Crutzen, J. Birks, *Ambio* **1982**, *12*, 114.
- [98] „Nuclear winter: Global consequences of multiple nuclear explosion“: R. P. Turco, O. B. Toon, R. P. Ackerman, H. B. Pollack, C. Sagan, *Science* **1983**, *222*, 1283.
- [99] „Global climatic consequences of nuclear war: Simulations with three-dimensional models“: S. L. Thompson, V. Alexandrov, G. L. Stenchikov, S. H. Schneider, C. Covey, R. M. Chervin, *Ambio* **1984**, *13*, 236.
- [100] A. B. Pittock, T. P. Ackerman, P. J. Crutzen, M. C. MacCracken, C. S. Shapiro, R. P. Turco, *Environmental Consequences of Nuclear War, Volume I: Physical and Atmospheric Effects*, SCOPE 28, Wiley, New York, **1986**.
- [101] M. A. Harwell, T. C. Hutchinson, *Environmental Consequences of Nuclear War, Volume II: Ecological and Agricultural Effects*, SCOPE 28, Wiley, New York, **1985**.
- [102] „Influences of cloud photochemical processes on tropospheric ozone“: J. Lelieveld, P. J. Crutzen, *Nature* **1990**, *343*, 227.
- [103] „Reaction of N_2O_5 on tropospheric aerosols: Impact on the global distributions of NO_x , O_3 , and OH“: F. J. Dentener, P. J. Crutzen, *J. Geophys. Res.* **1993**, *98* (D14), 7149.
- [104] „Sulfur dioxide in remote oceanic air: Cloud transport of reactive precursors“: R. Chatfield, P. J. Crutzen, *J. Geophys. Res.* **1984**, *89* (D5), 711.
- [105] „Role of deep convection in the ozone budget of the troposphere“: J. Lelieveld, P. J. Crutzen, *Science* **1994**, *264*, 1759.
- [106] „Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere“: L. A. Barrie, J. W. Bottenheim, R. C. Schnell, P. J. Crutzen, R. A. Rasmussen, *Nature* **1988**, *334*, 138.
- [107] „Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea“: R. Sander, P. J. Crutzen, *J. Geophys. Res.*, im Druck.
- [108] „A new mechanism for bromine and chlorine release from sea salt aerosol in the unpolluted marine boundary layer“: R. Vogt, P. J. Crutzen, R. Sander, *Nature*, eingereicht.
- [109] „Overview of tropospheric chemistry: Developments during the past quarter century and a look ahead“: P. J. Crutzen, *Faraday Discuss.* **1995**, *100*, 1.
- [110] „Global decrease of atmospheric carbon monoxide“: M. A. K. Khalil, R. A. Rasmussen, *Nature* **1993**, *370*, 639.
- [111] „Recent changes in atmospheric carbon monoxide“: P. C. Novelli, K. A. Masarie, P. P. Tans, P. M. Lang, *Science* **1994**, *263*, 1587.
- [112] „Secular increases in the total vertical abundances of carbon monoxide above central Europe since 1950“: R. Zander, P. Demoulin, D. H. Ehhalt, U. Schmidt, C. P. Rinsland, *J. Geophys. Res.* **1989**, *94*, 11021.
- [113] „Secular increases of the vertical abundance of methane derived from IR solar spectra recorded at the Jungfraujoch station“: R. Zander, P. Demoulin, D. H. Ehhalt, U. Schmidt, *J. Geophys. Res.* **1989**, *94*, 11029.
- [114] „Global tropospheric chemistry“: P. J. Crutzen in *Low-Temperature Chemistry of the Atmosphere* (Hrsg.: G. K. Moortgat et al.), Springer, Berlin, **1994**, S. 467–498.
- [115] „Ozone in the Troposphere“: P. J. Crutzen in *Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere* (Hrsg.: H. B. Singh), Von Nostrand Reinhold, New York, **1995**, S. 349–393.
- [116] „Extremely low upper tropospheric ozone observations in the convective regions of the Pacific“: D. Kley, H. G. J. Smit, H. Vömel, S. Oltmans, H. Grassl, V. Ramanathan, P. J. Crutzen, *Science*, eingereicht.
- [117] „Warm pool heat budget and shortwave cloud forcing: a missing physics?“: V. Ramanathan, B. Subasilar, G. J. Zhang, W. Conant, R. D. Cess, J. T. Kiehl, H. Grassl, L. Shi, *Science* **1995**, *267*, 499.
- [118] „Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992“: M. Hausmann, U. Platt, *J. Geophys. Res.* **1994**, *99*, 25399.
- [119] „Increase in lower-stratospheric water vapour at a mid-latitude northern hemisphere site from 1981 to 1994“: S. J. Oltmans, D. J. Hofmann, *Nature* **1995**, *374*, 146.
- [120] „A reevaluation of the ozone budget with HALOE UARS data: No evidence for the ozone deficit“: P. J. Crutzen, J. U. Groß, C. Brühl, R. Müller, J. M. Russell III, *Science* **1995**, *268*, 705.