

Deutlich zeigen diese NASA-Satellitenaufnahmen vom 3. Oktober 1979 (oben) und vom 4. Oktober 1992 (unten), wie sich die Gesamt ozonkonzentration im Frühjahr auf der südlichen Erdhalbkugel verändert hat. Die Meßwerte (in Dobson-Einheiten) wurden mit der eingeschobenen Farbskala visualisiert.

Der Abbau des stratosphärischen Ozons durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe (Nobel-Vortrag)*^{**}

F. Sherwood Rowland*

Einleitung

Das Königsberger Brücken-Problem ist eine sehr bekannte mathematische Übung, deren Lösung darin besteht, jede der Brücken in der Stadt einmal, aber nur einmal zu überqueren. Als meine Frau und ich zum ersten Mal gemeinsam Stockholm besuchten, im April 1974, hatten wir den Eindruck, daß unser Gastgeber, Paul Crutzen, versuchte, uns die entsprechende Lösung für Stockholm zu zeigen, indem er uns zu Fuß über jede einzelne Brücke führte. Wir waren in Stockholm, da ich Paul einen Vorabdruck unserer ersten Veröffentlichung zugeschickt hatte, die sich mit dem Problemfeld Fluorchlorkohlenwasserstoffe – stratosphärisches Ozon beschäftigte^[1], und er mich daraufhin eingeladen hatte, einen Vortrag über diese Arbeiten am Institut für Meteorologie der Universität Stockholm zu halten.

Der Ausgangspunkt für diese Arbeiten war die Entdeckung von Jim Lovelock, daß CCl_3F , eine Substanz, für die es keine natürlichen Quellen gab, in der Erdatmosphäre in ungefähr den Mengen zu finden war, die der bis dahin hergestellten Gesamtmenge entsprachen. Lovelock hatte zuvor ein sehr empfindliches Detektionssystem entwickelt, das den Elektroneneinfang (EC) durch Verunreinigungsspuren nutzt, und dieses am Ende der Säule eines Gaschromatographen (GC), eines Gerätes, das eine Mischung von Gasen in die Komponenten trennt, angebracht. Mit dieser EC-GC-Apparatur stellte Lovelock zunächst fest, daß CCl_3F in der Umgebung seines Hauses in Westirland immer in der Luft nachweisbar war, und später, daß es in allen auf der R. V. Shackleton während der Fahrt von England in die Antarktis genommenen Luftproben vorhanden war (Abb. 1)^[2]. Die EC-GC-Apparatur reagiert besonders empfindlich auf CCl_3F sowie auf viele andere ähnliche Moleküle aus der Gruppe der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs).

Das globale Auftreten eines künstlichen Moleküls in der Atmosphäre bot eine wissenschaftliche Herausforderung: War genug über das physikochemische Verhalten eines Moleküls wie CCl_3F unter Atmosphärenbedingungen bekannt, um Vorhersagen über das Schicksal der einmal in die Umwelt freigesetzten Substanz machen zu können? 1973 schloß ich in meinen jährli-

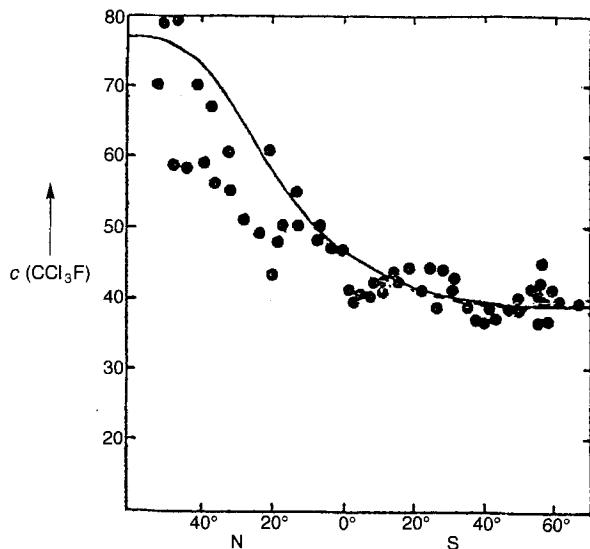


Abb. 1. CCl_3F -Volumenmischungsverhältnisse c in ppb, gemessen von James Lovelock [2] an Bord der R. V. Shackleton im Jahr 1971. Auf der Abszisse sind die Breitengrade von 40° nördlicher bis 60° südlicher Breite aufgetragen.

chen Forschungsplan für die US-Atomenergiekommission, die meine Forschungen über radioaktive Marker seit 1956 unterstützt hatte, zusätzlich zur Fortführung der bereits laufenden Studien eine aussagekräftige Studie über die Chemie von CCl_3F in der Atmosphäre ein. Die Atomenergiekommission gab ihre Zustimmung zu dem neuen Unternehmen; als Bedingung stellte sie lediglich, daß ein Teil der finanziellen Förderung, die für die Studien über Radioaktivität vorgesehen war, nun hierfür verwendet würde.

Als Mario Molina später im Jahr 1973 als Postdoktorand in meine Forschungsgruppe kam, wählte er unter mehreren angebotenen Themen das Problem der FCKWs aus, und wir begannen mit der wissenschaftlichen Aufklärung des letztendlichen Schicksals dieser Moleküle. Zu dieser Zeit hatte keiner von uns Erfahrung im Umgang mit Problemen der Atmosphäre, d. h. jeder von uns arbeitete nun auf Gebieten, die weit entfernt waren von denen, in denen wir über Erfahrungen verfügten.

Die Suche nach irgendwelchen Aufbaureaktionen für CCl_3F begann mit den Reaktionen, die üblicherweise nahe der Erdoberfläche in der Atmosphäre befindliche Moleküle beeinflussen. Für die meisten an der Erdoberfläche freigesetzten Moleküle existieren bestimmte Senken – chemische oder physikalische Entfernungsprozesse – in der Troposphäre:

* Prof. F. S. Rowland
Department of Chemistry, University of California
Irvine, CA 92712 (USA)
Telefax: Int. +714/824-2905
E-mail: rowland@uci.edu

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

1) Farbige Verbindungen wie grünes Cl_2 absorbieren sichtbare Sonnenstrahlung, und als Folge davon brechen sie auseinander oder photodissoziieren in einzelne Atome.

2) Sehr polare Moleküle wie HCl lösen sich in Regentropfen und werden mit dem fallenden Regentropfen entfernt.

3) Fast alle Verbindungen mit C-H-Bindungen, z.B. CH_3Cl , werden in unserer sauerstoffreichen Atmosphäre oxidiert, häufig durch Hydroxylradikale, wie in Reaktion (1) dargestellt.



Dagegen sind CCl_3F und andere FCKWs wie CCl_2F_2 und $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ ^[*] durchlässig für sichtbare Sonnenstrahlung und für jene UV-Strahlung, die in die untere Atmosphäre durchdringt, sie sind weiterhin im wesentlichen in Wasser unlöslich und reagieren nicht mit HO , O_2 , O_3 und anderen Oxidationsmitteln in der unteren Atmosphäre. Wenn alle üblichen Abbauwege versperrt sind, was passiert dann mit diesen überlebenden Molekülen?

Chemische Prozesse in der Stratosphäre

Die Strahlung der Sonne besteht aus einem für den Menschen sichtbaren Teil, von violett (400 nm) bis rot (700 nm) sowie den unsichtbaren Infrarot- ($> 700 \text{ nm}$) und Ultraviolettbereichen ($< 400 \text{ nm}$). Mit abnehmender Wellenlänge nimmt die Energie der Strahlung zu, und die Absorption der energiereichen UV-Strahlung führt in der Regel zum Zerfall einfacher Moleküle in der Atmosphäre.

Alle mehratomigen Verbindungen sind in der Lage, UV-Strahlung zu absorbieren, sofern die Wellenlänge kurz genug ist, und nahezu alle werden nach der Absorption der Strahlung zerfallen. In der oberen Atmosphäre ist dieser Prozeß so schnell, daß alle FCKWs, sofern sie direkt dort freigesetzt würden, maxi-

[*] In der Technik werden die FCKWs häufig durch eine Zahl beschrieben, bei der an der letzten Stelle die Zahl der F-Atome angegeben wird, an der Zehnerstelle die Zahl der H-Atome plus 1 und an der Hunderterstelle die Zahl der C-Atome minus 1: $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2 \rightarrow \text{CFK}-113$, $\text{CCl}_3\text{F} \rightarrow \text{CFK}-11$ (die 0 bei 011 ist nicht aufgeführt) und $\text{CCl}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CFK}-12$. Während des letzten Jahrzehnts hat man zur Unterscheidung der Wasserstoff enthaltenden Verbindungen von den vollständig halogenierten FCKWs eine Unterteilung in zwei weitere Gruppen vorgenommen, die CFKWs ($\text{CHClF}_2 \rightarrow \text{CFKW}-22$) und die FKWs ($\text{CH}_2\text{FCF}_3 \rightarrow \text{FKW}-134\text{A}$; das A dient der Unterscheidung vom Isomer CHF_2CHF_2).

mal einige Wochen überstehen würden. In der unteren Atmosphäre sind sie jedoch gegen diese energiereiche UV-Strahlung durch die O_2 -Moleküle und in größeren Höhen durch die O_3 -Moleküle geschützt. In der oberen Atmosphäre wird UV-Strahlung unterhalb von 242 nm durch O_2 absorbiert (Abb. 2), das in zwei Sauerstoffatome gespalten wird [Gl. (2)]. Jedes dieser gebildeten O-Atome reagiert üblicherweise mit einem anderen O_2 -Molekül zu Ozon [Gl. (3)]. Stoße mit einem dritten Molekül M (Mediator) sind erforderlich, um das O_3 -Molekül zu stabilisie-

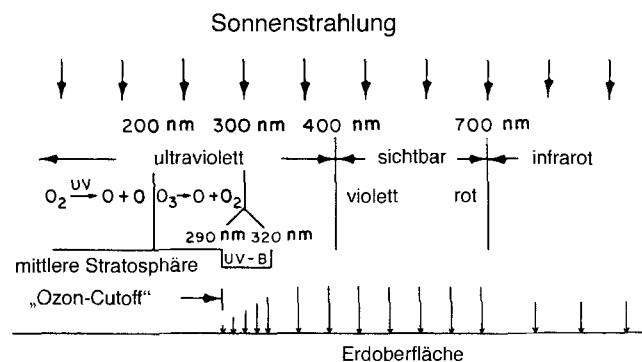
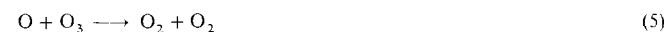
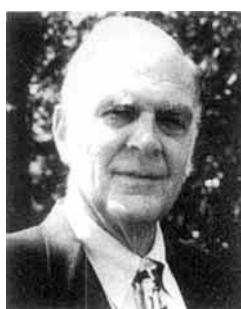


Abb. 2. Sonnenspektrum zur Verdeutlichung der Absorption von UV-Strahlung durch O_2 und O_3 und der Lage des UV-B-Wellenlängenbereichs zwischen 290 und 320 nm. UV-Strahlung $< 290 \text{ nm}$, der vom Ozon herausgefilterte Strahlungsbe-reich („Ozon-Cutoff“), erreicht die Erdoberfläche nicht.

ren. Dieses Ozonmolekül kann nun wiederum UV-Strahlung absorbieren und ein O-Atom abspalten [Gl. (4)]. Eine solche Absorption ist besonders ausgeprägt bei Strahlung unterhalb von 290 nm . Diese O-Atome bilden nun erneut Ozon durch Reaktion mit O_2 . Ozon ist chemisch recht reaktiv und fängt manchmal O-Atome ab [Gl. (5)].



Diese vier Reaktionen, an denen O , O_2 und O_3 beteiligt sind, wurden bereits 1930 von Chapman erkannt^[3]. Durch diese und andere Prozesse, wie die Radikalreaktionen von NO_x und ClO_x ,

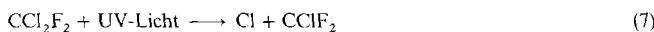
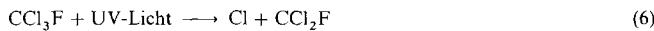


F. Sherwood Rowland wurde am 28. Juni 1927 in Delaware, Ohio, geboren. Mit nicht ganz 16 Jahren schloß er die High School ab, absolvierte zwei Jahre ein Intensivstudium an der Ohio Wesleyan University, ging dann zur Kriegsmarine und beschloß anschließend, das weitere Studium langsamer anzugehen. Erst 1948 nahm er sein Promotionstudium am Department of Chemistry der University of Chicago auf. Als Betreuer wurde ihm Willard F. Libby zugewiesen, der 1960 den Nobel-Preis für seine Arbeiten zur Datierung mit Hilfe von ^{14}C erhielt. In seiner Doktorarbeit befaßte er sich mit dem chemischen Zustand von radioaktiven, im Cyclotron erzeugten Bromatomen. Nach seiner Promotion 1952 ging er mit seiner Frau Joan Lundberg, mit der er zwei Kinder hat, an die Princeton University; 1956 wechselte er an die University of Kansas mit neuen, besonders gut für Radiochemie ausgestatteten Chemiegebäuden. Von 1964 bis 1970 war er Chairman des Chemistry Department an der University of California Irvine. Seit Anfang der siebziger Jahre wandte er sich immer mehr einem neuen Forschungsgebiet zu: der Atmosphärenchemie, speziell der Fluorchlorkohlenwasserstoffe.

die im folgenden beschrieben werden, wird ein Ozongleichgewicht in der Atmosphäre aufrecht erhalten, wobei in der gesamten Atmosphäre 3 von 10^7 Teilen O_3 sind und ungefähr 21 % O_2 . Von den Ozonmolekülen befinden sich ca. 90 % in einer Höhe zwischen 10 und 50 km, also in der Stratosphäre, wo der Anteil von Ozon auf 1 Teil in 10^5 Teilen ansteigen kann.

Die für Reaktion (4) absorbierte solare UV-Energie wird durch Prozesse wie den Energietransfer auf M [Gl. (3)] in Wärme umgewandelt, wodurch in einer Höhe von 30 bis 50 km eine Wärmequelle zur Verfügung steht. In dieser Stratosphäre genannten Region zwischen 15 und 50 km nimmt daher die Temperatur mit der Höhe zu. Die Ozonschicht hat somit zwei wichtige Aufgaben: Sie entfernt die kurzwellige UV-Strahlung, und sie wandelt diese Energie in Wärme um und sorgt so sowohl für die Entstehung als auch für die Aufrechterhaltung der Stratosphäre.

Da sowohl O_2 als auch O_3 kurzwellige UV-Strahlung absorbieren können, dringt keine Sonnenstrahlung mit einer Wellenlänge < 290 nm durch die Stratosphäre. Aus Laboruntersuchungen war bekannt, daß das CCl_3F -Molekül UV-Strahlung mit Wellenlängen < 220 nm absorbieren kann, aber um solche Sonnenstrahlung in der Atmosphäre zu treffen, muß das Molekül erst durch die Atmosphäre zufällig in Höhen oberhalb der meisten O_2 - und O_3 -Moleküle – ungefähr auf 25 bis 30 km Höhe – gelangen. Mehr als 98 % der Atmosphäre und 80 % des Ozons befinden sich unterhalb von 30 km Höhe. In der dünnen Luft auf dieser Höhe sind die FCKW-Moleküle einer sehr kurzweligen UV-Strahlung ausgesetzt und zerfallen unter Freisetzung von Cl-Atomen gemäß Gleichung (6) und (7). Da immer nur ein



kleiner Teil der FCKW-Moleküle in Höhen von 30 km und mehr gefunden wird, überlebt ein Molekül im Durchschnitt mehrere Jahrzehnte, bevor es durch solare UV-Strahlung zerstört wird.

1974 haben wir das für CCl_3F zu erwartende vertikale Profil in der Stratosphäre berechnet und dabei mehrere Sätze von Eddy-Diffusionskoeffizienten eingesetzt, den Parameter, mit dem man in diesen Berechnungen vertikale Bewegung simuliert^[4]. Die erhaltenen vertikalen Profile für CCl_3F sind alle sehr ähnlich (Abb. 3), weil die Zersetzungsgeschwindigkeit für dieses Molekül schnell mit zunehmender Höhe im Bereich von 20 bis 30 km zunimmt. Mit jedem dieser Parameter lag die geschätzte durchschnittliche Lebensdauer von CCl_3F in der Atmosphäre im Bereich von 40 bis 55 Jahren, und andere verlängerten die Lebensdauer auf 75 Jahre. Die für CCl_2F_2 berechnete Lebensdauer lag im Bereich von 75 bis 150 Jahren^[1, 4].

Die Antwort auf unsere ursprüngliche wissenschaftliche Frage ist, daß das endgültige Schicksal von FCKW-Molekülen die Photodissoziation in der mittleren Stratosphäre unter Freisetzung von Chloratomen ist, jedoch in einem Zeitraum von mehreren Jahrzehnten. Was ist das Schicksal dieser Chloratome in einer Höhe von 30 km?

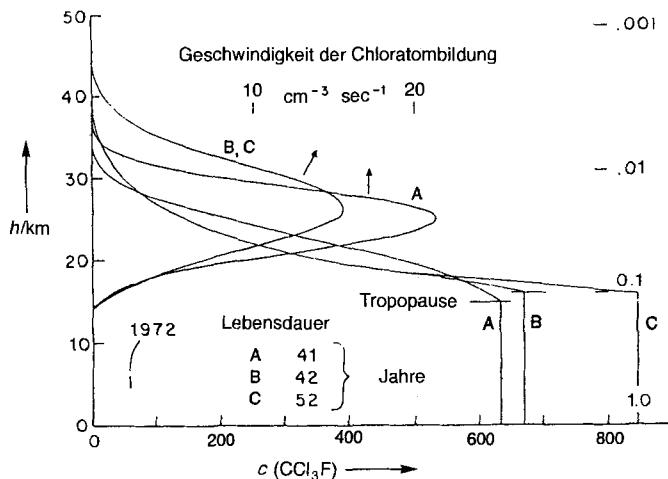


Abb. 3. Vertikale Profile des CCl_3F -Anteils c in ppbv (Volumenanteil pro Billion Volumeneite) im Gleichgewicht, berechnet mit drei Diffusionsmodellen (A, B, C) und der Emissionsmenge im Jahr 1972 [4]. Die maximale photolytische Zersetzung von CCl_3F tritt in einer Höhe von 28 Kilometern auf. Rechts ist der jeweilige Atmosphärendruck angegeben.

Chlorchemie in der Stratosphäre

Der größte Teil der chemischen Komponenten in der mittleren Stratosphäre ist gut bekannt, und die Geschwindigkeitskonstanten ihrer Reaktionen mit atomarem Chlor wurden im Labor bestimmt. Durch Kombination dieser Daten kommt man schnell zu dem Schluß, daß nahezu alle Chloratome mit Ozon unter der Bildung einer anderen reaktiven Spezies, ClO , reagieren [Gl. (8)]. Diese Reaktion ist 1000mal wahrscheinlicher, als die Reaktion mit Methan [Gl. (9)]. Die Fragen nach der endgültigen Senke zunächst für CCl_3F und danach für Cl konnten somit beantwortet werden, und das Interesse wandte sich einem dritten Molekül, dem Produkt von Reaktion (8), ClO , zu: Was geschieht mit ClO in einer Höhe von 30 km?

Zwei wichtige Antworten sind: Reaktion mit O-Atomen gemäß (10) oder mit NO gemäß (11). Die Kombination der Reaktionen (8) und (10) entspricht Reaktion (5) und ist eine Radikalkettenreaktion, in der das Cl-Atom abwechselnd als Cl und als ClO vorliegt. Im ersten Schritt wird ein O_3 -Molekül vernichtet und im zweiten Schritt ein O-Atom abgefangen, das gemäß (3) zu O_2 hätte werden können, statt dessen aber in O_2 umgewandelt wird. Das Cl-Atom wirkt nur als Katalysator und bleibt erhalten, um den Prozeß erneut zu initiieren.



Dieser Cl/ClO -Cyclus kann hunderte oder tausende Male ablaufen, wobei jedesmal ein Ozonmolekül und ein Sauerstoffatom in O_2 umgewandelt werden. Setzt man nun die katalytische Effektivität, die es ermöglicht, ca. 100 000 Ozonmoleküle pro Chloratom zu vernichten, in Beziehung zur jährlichen Frei-

setzung von ungefähr einer Million Tonnen FCKWs in die Atmosphäre, so wird aus der ursprünglich hauptsächlich wissenschaftlichen Fragestellung ein sehr ernsthaftes globales Umweltproblem – die Vernichtung von Ozon in der Stratosphäre durch das in FCKWs enthaltene Chlor.

Die ClO_x -Kettenreaktion gemäß den Gleichungen (8) und (10) wurde bereits 1973 von Stolarski und Cicerone entdeckt, die sich für die Möglichkeit der Freisetzung von HCl in die Atmosphäre durch Vulkane oder durch den vom Menschen ausgelösten Chlorausstoß der Raketen, die für den Antrieb des Space Shuttle vorgesehen waren, interessierten^[5]. Die ClO_x -Kettenreaktion ähnelt sehr der NO_x -Radikalkettenreaktion [Gl. (12) und (13)], die in Summe ebenfalls die Umwandlung von O und O_3 in zwei Moleküle O_2 ergibt. Diese Kettenreaktion kann in der Stratosphäre durch den Zerfall des sehr langlebigen Stickstoffoxids N_2O initiiert werden^[6]. Alternativ kann die NO_x -Kette durch direkte Freisetzung von NO oder NO_2 aus den Abgasen hoch fliegender Flugzeuge ausgelöst werden^[7, 8]. Die möglichen Auswirkungen auf das Ozon in der Stratosphäre durch NO_x von den mit Überschallgeschwindigkeit fliegenden Flugzeugen wie der Concorde und der geplanten Boeing wurden im Zeitraum von 1971 bis 1974 im Rahmen des Climatic Impact Assessment Program detailliert diskutiert^[9, 10]. Reaktionen wie (9), (11) und (14) zeigen, daß die Verteilung von Chlor stark mit den



Konzentrationen anderer Verbindungen in der Stratosphäre, wie Stickstoffoxiden, Methan und Wasserstoffoxiden verknüpft ist. Die bedeutendsten homogenen Reaktionen zwischen den aktiven Kettenfortpflanzungsspezies (Cl, ClO) und den Speicher-chemmolekülen (HCl, HOCl, ClONO₂) in der Stratosphäre der Tropen und der gemäßigten Zone sind in Abbildung 4 dargestellt. Wegen der in großem Umfang stattfindenden Mischprozesse in Troposphäre und Stratosphäre ist das Gesamt-mischungsverhältnis von Cl aus allen auf der Erdoberfläche freigesetzten Spezies im wesentlichen konstant mit der Höhe. Dagegen variiert der Anteil der einzelnen Chlor enthaltenden chemischen Spezies signifikant mit der Höhe (Abb. 5).

Unsere ursprünglichen Berechnungen zum Verhalten der FCKWs in der Stratosphäre waren Vorhersagen der vertikalen

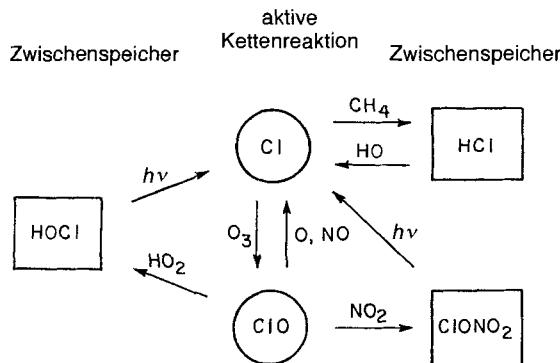


Abb. 4. Die bedeutendsten chemischen Umwandlungen anorganischer Chlorverbindungen in der Stratosphäre, ausgenommen während des Polarwinters. Abreichen von Ozon tritt nur auf, wenn Chlor in Form von Cl und ClO vorliegt.

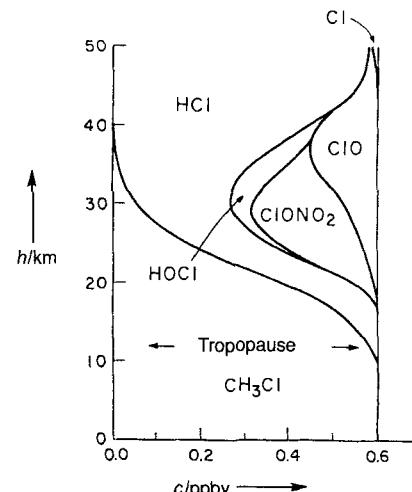


Abb. 5. Schematische Darstellung der Verteilung von Chlor auf verschiedene chemische Verbindungen nach der Freisetzung in die Atmosphäre in Form von Methylchlorid. Im Gleichgewicht ist die Summe der Mischungsverhältnisse c in allen Höhen konstant und gleich dem Mischungsverhältnis von CH_3Cl in der Troposphäre.

Verteilung, da zu jener Zeit noch keine Messungen chlorierter Spezies in der Stratosphäre durchgeführt waren, und erst recht keine für FCKWs. Im Jahr 1975 wurden von zwei Forschungsgruppen evakuierte Behälter mit druckempfindlichen Ventilen an Ballonen in große Höhen geschickt, die Luftproben aus der Stratosphäre nahmen. Die gemessenen CCl_3F -Mischungsverhältnisse stimmten sehr gut mit den von uns im Vorjahr berechneten vertikalen Profilen überein (Abb. 6). Diese Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment belegte zweierlei: FCKWs erreichen die Stratosphäre, und sie werden dort durch UV-Strahlung in den vorhergesagten Höhen zersetzt^[11, 12].

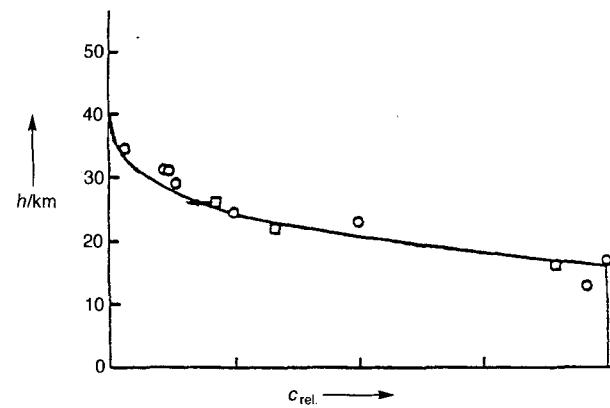


Abb. 6. Relative CCl_3F -Mischungsverhältnisse c_{rel} , 1975 von Forschungsgruppen des NCAR (o)[12] und der NOAA (□)[11] beobachtet und auf den Wert 1.0 in der Troposphäre normiert. Die durchgezogene Linie wurde mit dem Diffusionskoeffizienten C aus Abb. 3 berechnet [4].

Der Anstieg der FCKW-Konzentration in der Troposphäre

Da bewiesen werden konnte, daß die FCKWs mit der gleichen Geschwindigkeit in die Stratosphäre aufsteigen wie alle anderen Verbindungen, wurde erneut die Möglichkeit von Senken in der Troposphäre in Betracht gezogen. Die schnellen Prozesse zur

Entfernung von Substanzen aus der Troposphäre (Photolyse, Oxidation, Auswaschen) waren bald ausgeschlossen. Die berechnete Lebensdauer von 50 bis 100 Jahren für die FCKWs ließ aber Raum für die Möglichkeit, daß eine Vielzahl von unbedeutenderen Senken zusammenwirkt oder gar bislang unbekannte Senken in der Troposphäre existieren. Während Einzeltests in der Atmosphäre und im Labor für vorhergesagte Senken durchgeführt werden können, ist die Messung der Summe aller Entfernungsvorgänge in der Troposphäre, inklusive solcher, die im einzelnen noch nicht bekannt sind, ein umfassenderer Ansatz. Dazu muß die tatsächliche Lebensdauer der FCKWs in der Atmosphäre ermittelt werden, was die genaue Kenntnis sowohl der Menge einzelner FCKWs, die in die Atmosphäre entlassen wurden, als auch der Menge der dort noch vorhandenen erfordert.

Das Ergebnis einer EC-GC-Studie mit der von Lovelock entwickelten Technik an einer 1989 in Tokio genommenen Probe zeigt Abbildung 7. Der Befund ist nicht ungewöhnlich. Ähnlich

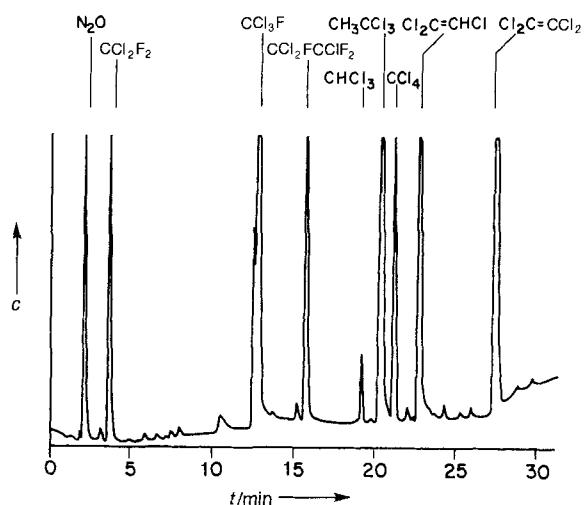


Abb. 7. EC-GC-Analyse einer Luftprobe aus Tokio vom 20. Mai 1989. Vier der Peaks gehen über die ausgedruckte Skala hinaus. Der Detektor spricht unterschiedlich stark auf die einzelnen Komponenten an und muß für jede geeicht werden. c = Konzentration.

hohe Konzentrationen können wegen des FCKW-Einsatzes in städtischen Regionen in allen größeren Städten gemessen werden. Dies ist zwar eine exakte Bestimmung der zu jenem Zeitpunkt in Tokio in der Luft vorhandenen halogenierten Kohlenwasserstoffen, doch für die globale Bewertung der Gesamt-FCKW-Konzentration ist sie nicht sehr nützlich, da sie nicht repräsentativ für die gesamte Atmosphäre ist.

Das Luftvolumen der Städte und der FCKW-Anteil darin sind ein geringer Anteil der gesamten Atmosphäre bzw. deren Gesamt-FCKW-Gehalt. Daher sind Messungen an repräsentativen, entfernten Orten erforderlich, um eine globale Beurteilung zu ermöglichen. Ein vergleichbares EC-Gaschromatogramm einer Luftprobe, die einige Meilen entfernt von Barrow in Alaska (71°N Breite) im Jahre 1989 genommen wurde, zeigt Abbildung 8. Auch wenn die Mengen deutlich geringer sind, ließen sich die drei bedeutendsten FCKWs alle eindeutig nachweisen. Viele der übrigen in Tokio gefundenen Substanzen (Abb. 7) haben in der Atmosphäre eine Lebensdauer von einem Jahr oder weniger und sind daher nur in sehr geringen Mengen oder gar nicht im nördlichen Alaska detektiert worden.

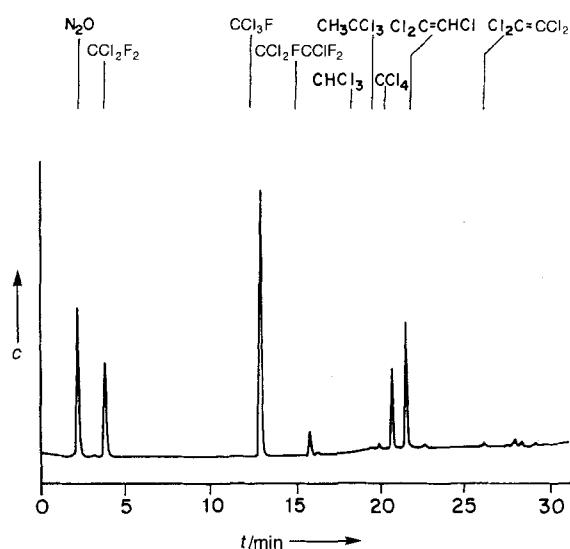


Abb. 8. EC-GC-Analyse einer Luftprobe aus Barrow, Alaska, vom 15. September 1989. Der Detektor spricht unterschiedlich stark auf die einzelnen Komponenten an und muß für jede geeicht werden. c = Konzentration.

Die Ost-West-Mischprozesse entlang der Breitengrade verlaufen schnell genug, um für so langlebige Moleküle wie die FCKWs gute Voraussagen anhand einer Serie von Luftproben, entnommen innerhalb kurzer Zeit an entfernt liegenden Orten auf einem Längengrad, zu erhalten. In Abbildung 9 sind oben die CCl_3F -Konzentrationen in einer Reihe solcher entfernt liegenden Orte im Sommer 1979 und unten im Dezember 1987 dargestellt. Man erkennt, daß die Nord-Süd-Mischprozesse in

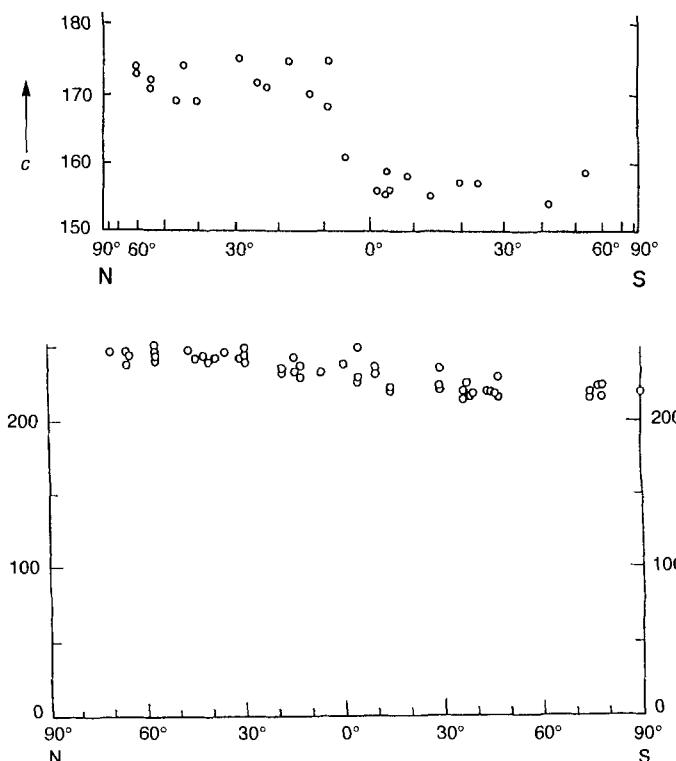


Abb. 9. Volumenmischungsverhältnis c von CCl_3F in ppb in Abhängigkeit vom Breitengrad an entlegenen Orten im Sommer 1979 (oben) und im Dezember 1987 (unten).

der Atmosphäre sehr schnell verlaufen – der Gradient von Nord nach Süd beträgt nur 10%, obwohl 95% des CCl_3F in der nördlichen Hemisphäre freigesetzt werden, größtenteils zwischen 30 und 60° nördlicher Breite. Aus dem Freisetzungsmuster im Vergleich mit den gemessenen Konzentrationen konnte die durchschnittliche Zeit, die ein Molekül von der nördlichen zur südlichen Halbkugel benötigt und umgekehrt, berechnet werden; sie beträgt ungefähr 15 Monate. Durchschnittlich bewegt sich ein FCKW-Molekül 20- bis 40mal zwischen der nördlichen und der südlichen Hemisphäre hin und her, bevor es letztendlich in der Stratosphäre zerfällt. Nur durch die kontinuierliche Zufuhr von CCl_3F in die nördliche Hemisphäre wurde der beobachtete Konzentrationsgradient N/S von 1971 bis in die späten achtziger Jahre aufrechterhalten.

Ein Vergleich der Daten in Abbildung 9 mit den Daten von Lovelock zeigt, daß die CCl_3F -Konzentration in der nördlichen Hemisphäre von etwa 70 ($\pm 1:10^{-12}$) im Jahre 1971 auf 170 ppbv 1979 und 250 ppbv 1987 angestiegen ist. Dieser stetige Konzentrationsanstieg entsprach genau dem, der für eine Verbindung mit einer Lebensdauer im Bereich von 50 bis 100 Jahren in der Atmosphäre zu erwarten war. 1995 wurden sehr genaue Schätzungen der Lebensdauer dieser FCKWs aus dem Vergleich ihres Gesamtgehalts in der Atmosphäre mit der insgesamt im Laufe von 50 Jahren freigesetzten Menge an CCl_3F und im Laufe von 102 Jahren freigesetzten Menge an CCl_2F_2 abgeleitet^[13]. Beide Schätzungen passen zu den bereits zwanzig Jahre zuvor berechneten Werten^[1, 4]. Diese gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Lebensdauern und jenen, die mit der Annahme berechnet wurden, daß keine bedeutenden FCKW-Senken in der Troposphäre existieren, ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß diese Annahme zutrifft. Das endgültige Schicksal der FCKWs ist ihre Photodissoziation durch ultraviolettes Sonnenlicht in der mittleren Stratosphäre.

Das Ergebnis einer typischen Messung der FCKWs mit unserem derzeitigen analytischen System zeigt Abbildung 10. Die Probe wurde am 15. November 1995 850 Meilen südlich von

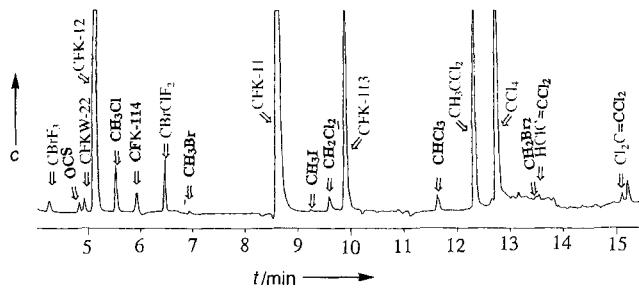


Abb. 10. EC-GC-Analyse einer Luftprobe, die von einem Flugzeug aus südlich von Neuseeland ($59.3^{\circ}\text{S}, 170.0^{\circ}\text{O}$) am 15. November 1995 um $04^{\circ}\text{G}\text{MT}$ in 800 m Höhe genommen wurde. c = Konzentration.

Neuseeland durch eine externe Luftnahme an Bord einer Hercules C-130 gezogen. Sogar an diesem entlegenen Ort konnten sechzehn niedermolekulare Verbindungen, die Cl- oder Br-Atome enthielten (Abb. 10), nachgewiesen werden sowie weitere Verbindungen wie $\text{O}=\text{C}=\text{S}$ und NO_2 (nicht gezeigt), jene Substanz, deren Chemie in der Atmosphäre von Crutzen vor 25 Jahren untersucht worden war^[6].

Ozonverluste über der Antarktis im Frühling

Die größte Überraschung in der FCKW-Ozon-Geschichte war 1985 die Entdeckung massiver Ozonverluste im antarktischen Frühling über der British-Antarctic-Survey-Station bei Halley Bay (75.5°S Breite) durch Joe Farman und seine Mitarbeiter^[14]. Diese Station war zur Vorbereitung des Internationalen Jahres der Geophysik 1957/58 eingerichtet worden und war mit einem Dobson-UV-Spektrometer zur Messung des Gesamt-ozongehalts ausgestattet. Mit diesem 1920 von Dobson entwickelten Instrument wird das Intensitätsverhältnis zweier auf der Erdoberfläche auftreffender UV-Strahlen unterschiedlicher Wellenlänge bestimmt. Eine dieser Strahlungen wird in gewissem Umfang von Ozon absorbiert, die andere bleibt mehr oder weniger unbeeinflußt (Abb. 11). Ein typisches Wellenlängenpaar ist das C-Paar, bei dem die Wellenlängen 311.45 und 323.4 nm sind.

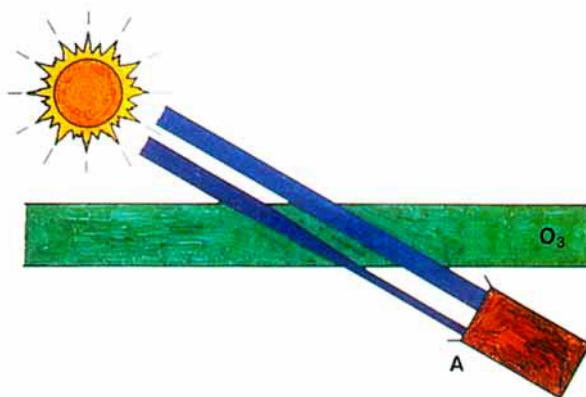


Abb. 11. Standardtechnik zur Messung des Ozongehalts mit einem Dobson-UV-Spektrometer A. Das Intensitätsverhältnis der beiden UV-Strahlungen ist abhängig vom Ozongehalt der Atmosphäre und vom Einfallwinkel des Sonnenlichts.

Obwohl sich die Absorptionseigenschaften der meisten Moleküle mit der Wellenlänge kontinuierlich ändern, teilt man den UV-Bereich oft zur Vereinfachung in drei willkürlich festgelegte Wellenlängenregionen ein: UV-A: 400–320 nm (das meiste davon erreicht die Erdoberfläche), UV-B: 320–290 nm (davon erreicht noch ein Teil die Erdoberfläche), UV-C: < 290 nm (davon kommt nichts mehr an der Erdoberfläche an). Die in einem Dobson-Spektrometer verwendeten Wellenlängenpaare bestehen üblicherweise aus einer UV-B- und einer UV-A-Wellenlänge. Die meisten Überlegungen zur UV-Schädigung biologischer Systeme beziehen sich auf Strahlung aus dem UV-B-Bereich, da Strahlung aus dem UV-C-Bereich die Regionen, in denen biologische Wesen gedeihen, nicht erreicht und die UV-A-Strahlung auf der Erdoberfläche so intensiv ist, daß Spezies ohne Mechanismen zum Umgang mit dieser Strahlung schon lange ausgestorben wären.

In der nördlichen Hemisphäre werden die höchsten Ozonkonzentrationen in der Polarregion um die Frühlings-Tagundnachtgleiche (März/April) beobachtet (Abb. 12; die technische Einheit zur Messung des Gesamt-ozongehalts (Milliatmosphären mal Zentimeter) wird inzwischen nahezu überall Dobson Unit, D.U., genannt, und 1 D.U. entspricht einem Volumenteil auf

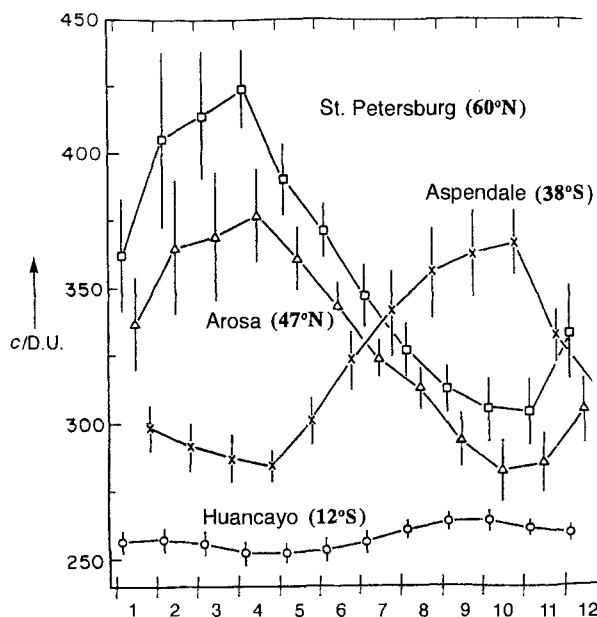


Abb. 12. Jahreszeitliche Schwankungen der mit einem Dobson-Spektrometer von zwei Stationen der nördlichen Hemisphäre (St. Petersburg, Russland; Arosa, Schweiz), einer Station in den Tropen (Huancayo, Peru) und einer Station in der südlichen Hemisphäre (Aspendale, Australien) gemessenen Ozonkonzentrationen. Die vertikalen Balken geben die natürlichen Schwankungsbreiten der jeweiligen Ozonwerte an (Mittelwerte über 25 Jahre). 1 = Januar, ... 12 = Dezember.

10^9 Volumeneile; die durchschnittliche Ozonkonzentration in der Atmosphäre ist 300 D.U.). Die Maximalwerte im Frühling nehmen zu höheren Breitengraden hin zu, wie der Vergleich von St. Petersburg und Arosa zeigt, und sind in der nördlichen Polarregion am größten. In den tropischen Gegenden wiederum sind die Gesamtjahreswerte an Ozon und die jahreszeitlichen Schwankungen am geringsten, wie das Beispiel Huancayo belegt.

Ohne wesentliche Kenntnisse über die Meteorologie der Antarktis sagte Dobson 1956 voraus, daß über Halley Bay ein Maximalwert während der Frühlings-Tagundnachtgleiche erreicht würde, ähnlich dem über Spitzbergen in Norwegen beobachteten (siehe Abb. 13). Jedoch statt wie im Norden während des Herbstes und Winters kontinuierlich zuzunehmen, blieben die Ozonwerte in der südlichen Polarregion bis zur Mitte des Frühlings nahezu konstant. Dann stiegen sie sehr rasch bis zu einem Maximum Mitte November, wie in Abbildung 13 für die Sommer 1956/57, 1957/58 und 1958/59 zu sehen ist^[15]. Dobson erkannte, daß dies die Entdeckung eines starken Polarwirbels in der Antarktis war, der bis zu seinem Zusammenbruch Mitte des Frühjahrs die Polarregion vor der Ankunft ozonreicher stratosphärischer Luft aus den wärmeren Regionen schützt.

Dieser Verlauf der Ozonwerte bis Mitte des Frühjahrs wurde bis in die frühen siebziger Jahre beobachtet. In den siebziger Jahren jedoch begann der mittlere Ozonwert im Oktober über Halley Bay abzunehmen und fiel unter 200 D.U. im Jahr 1984, gegenüber Werten von 300–320 D.U. in den sechziger Jahren (Abb. 14). Diese Befunde wurden im Mai 1985, gemeinsam mit der Hypothese, daß die Abnahme der Ozonwerte mit der Zunahme der FCKW-Konzentration in der Atmosphäre korreliert, vorgestellt^[14]. Die Konzentrationsabnahme beginnt kurz nach der Polarnacht und schreitet während der nächsten 6–7 Wochen, bis Mitte Oktober, rasch fort.

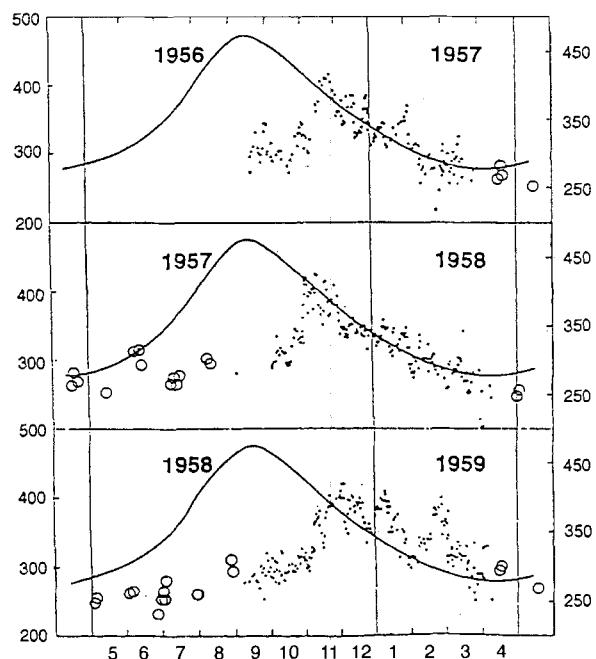


Abb. 13. Tägliche Ozonmessungen in Halley Bay, Antarktis, in den Jahren 1956 bis 1959, verglichen mit den Ergebnissen in der Nordpolargegend bei Spitzbergen in Norwegen (durchgezogene Linie) [15]. Punkte stehen für Daten, bei denen die Sonne als UV-Quelle diente, und die Kreise für solche mit dem Mond als Quelle. Vertikale Achse: Ozongehalt in Dobson-Einheiten; horizontale Achse: Monate (5 = Mai, ... 4 = April).

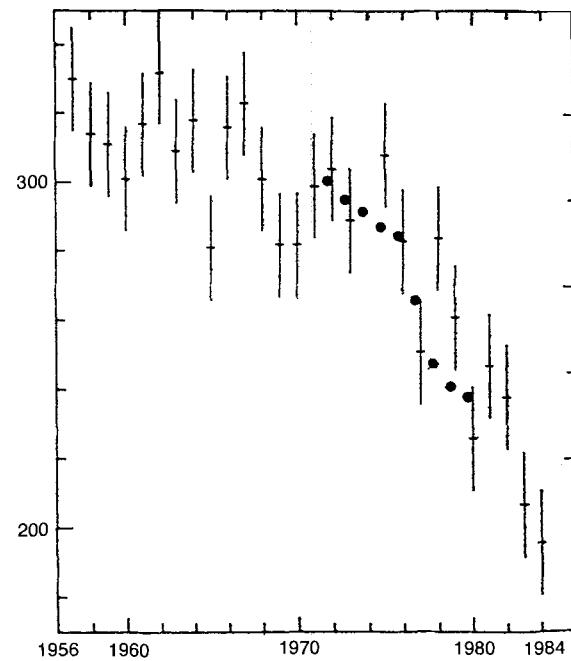


Abb. 14. Durchschnittliche Ozonkonzentrationen für den Monat Oktober von 1957 bis 1984 in Halley Bay, in Dobson-Einheiten. Die schwarzen Punkte geben die relative Konzentration an CCl_3F an, aufgetragen gegen die Zeit und mit dem Nullpunkt oben.

Es konnte schnell, anhand von Messungen mit dem TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) des Satelliten Nimbus-7^[16], gezeigt werden, daß diese stark verringerten Ozonwerte im Oktober typisch für die gesamte Südpolregion waren. Dieses

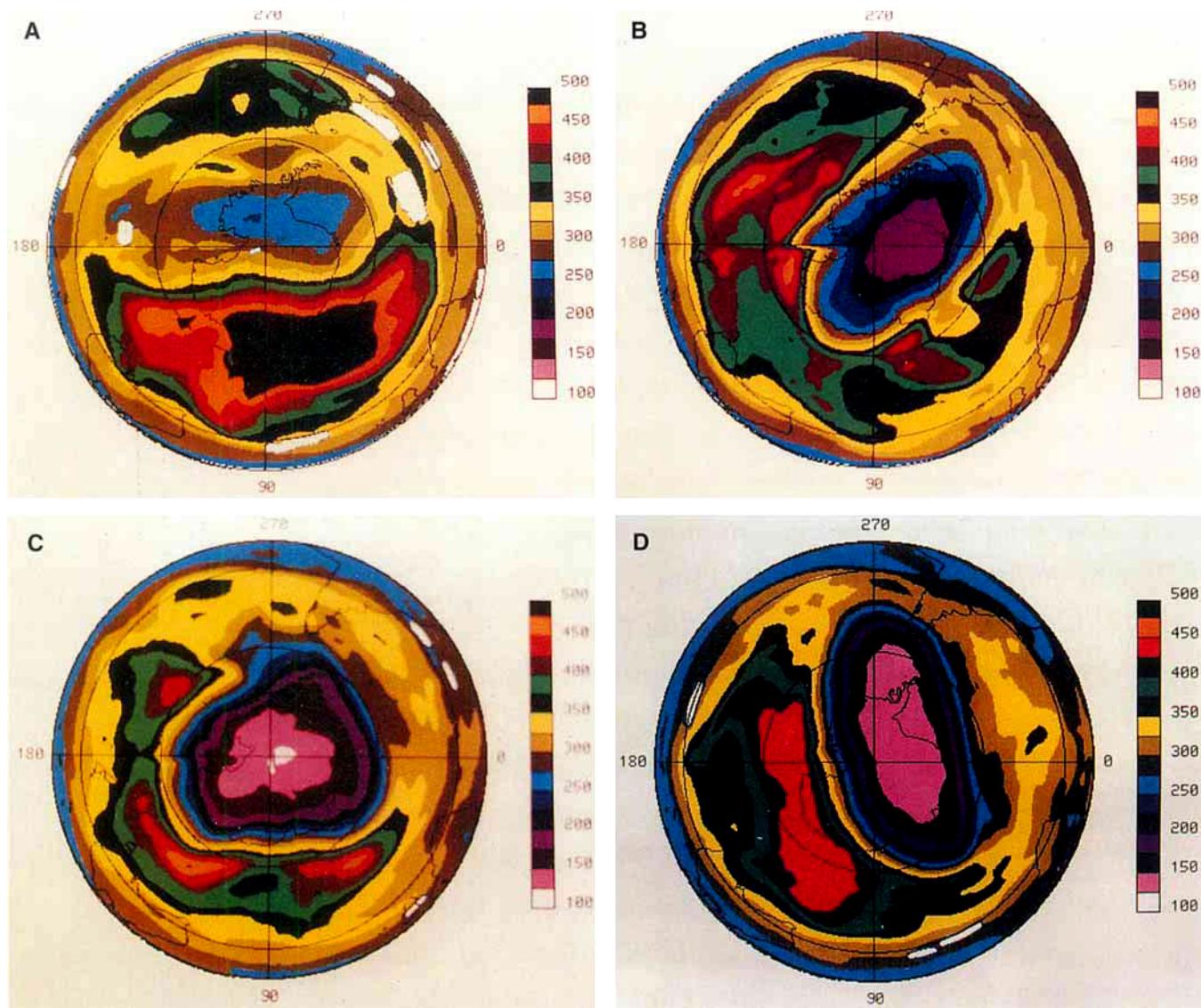


Abb. 15. Gesamtozonkonzentrationen in der südlichen Hemisphäre, gemessen mit dem TOMS des Satelliten Nimbus-7. A: 3. Oktober 1979; B: 5. Oktober 1983; C: 5. Oktober 1987; D: 4. Oktober 1992. Rechts ist jeweils der Farbcode für die gemessenen Zahlenwerte in Dobson-Einheiten angegeben.

Instrument mißt das Ozon ebenfalls anhand des Intensitätsverhältnisses zweier UV-Strahlungen und nutzt dazu solare UV-Strahlung, die von der Troposphäre durch die Stratosphäre rückgestreut wird. Mehr als 100000 tägliche Ozonmessungen mit dem TOMS über der gesamten südlichen Hemisphäre sind in Abbildung 15 durch einen Farbcode jeweils für einen frühen Oktobertag der Jahre 1979, 1983, 1987 und 1992 dargestellt. Der niedrigste Ozonwert im Oktober fiel zwischen 1979 und 1987 rasch von 250 auf 175 und dann auf 125 D.U. Die Abnahme des Ozongehalts ist nicht auf die zentrale Polarregion beschränkt: Wie Abbildung 15 zu entnehmen ist, trat sie 1983 auch in Regionen auf, in denen 1979 noch Werte von 450 bis 500 D.U. erreicht wurden. Eine völlig andere Methode zur Bestimmung des Ozons bedient sich seiner chemischen Fähigkeit, Iodid zu elementarem Iod zu oxidieren. Sie wurde in Ballonsonden angewendet, wodurch gezeigt werden konnte, daß die größten Ozonverluste in der unteren Stratosphäre auftraten (Abb. 16). Wieder zeigte sich, daß der Ozonabbau zwischen Spät-August und Oktober sehr schnell war.

Chemie der Stratosphäre über den Polen

Mehrere Theorien zur Erklärung des Ozonabbaus wurden vorgeschlagen, die sich in drei Gruppen einteilen lassen: a) natürliche Änderungen der Dynamik der antarktischen Stratosphäre, b) Änderungen in der natürlichen Chemie, z.B. von NO_x , in der Stratosphäre, c) durch den Menschen hervorgerufene chemische Änderungen, insbesondere solche, die auf künstliche, Chlor enthaltende Verbindungen wie die FCKWs zurückzuführen sind. Es wurde beobachtet, daß die abnehmenden Ozonwerte im Frühjahr von einer Temperaturabnahme in der Stratosphäre begleitet werden; diese wurde daher kurzzeitig als mögliche Ursache für die Zerstörung des Ozons angesehen^[17]. Bald jedoch konnte gezeigt werden, daß die Temperaturabnahme nach der Abnahme der Ozonkonzentration auftrat und eine Konsequenz der daraus resultierenden geringeren UV-Absorption war und nicht die Ursache für den Ozonabbau; es handelt sich lediglich um eine langsamere Erwärmung nach dem Temperaturminimum im Winter.

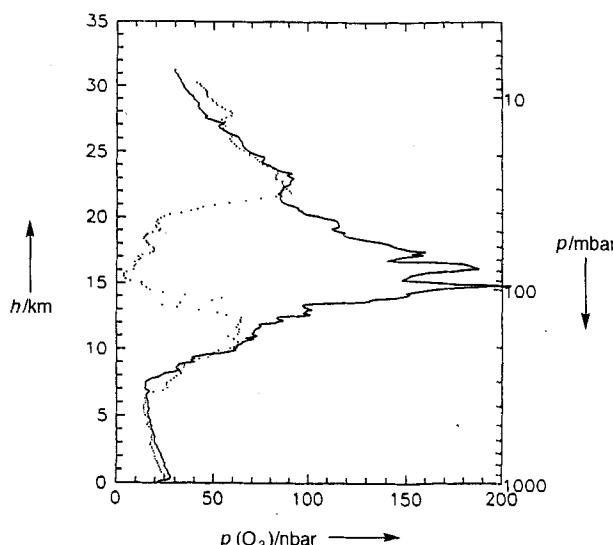


Abb. 16. Partialdruck von Ozon, aufgetragen in Abhängigkeit von der Höhe und gemessen mit Ballonsonden von McMurdo, Antarktis, aus. Durchgezogene Linie: 23. August 1989, im Spätwinter am Ende der Polarnacht; punktierte Linie: 20. Oktober 1989, nach zwei Monaten Polartag. $p =$ ungefährer Atmosphärendruck, $p(O_3) = O_3$ -Partialdruck.

Drei Polarexpeditionen in den Jahren 1986 und 1987 lieferten die wissenschaftliche Grundlage für die Folgerung, daß die Ozonverluste über der Antarktis tatsächlich die Konsequenz chemischer Reaktionen waren, die durch die in der Stratosphäre Mitte der achtziger Jahre sehr viel höheren Chlorkonzentrationen als in den Jahren 1950 bis 1970 ausgelöst wurden. Zwei davon waren Expeditionen mit McMurdo als Basisstation und wurden von Susan Solomon geleitet. Im Jahr 1986 wurden im vertikalen Profil des wichtigen freien Radikals ClO durch Millimeterwellenspektroskopie zwei Maxima bestimmt^[18]. Das größere Maximum befand sich in der unteren Stratosphäre, erreichte Konzentrationen im Bereich von 10^{-9} Volumeneinheiten und lag in der gleichen Höhe wie die größten Ozonverluste. Anschließend wurden In-situ-Messungen von ClO und O₃ im Polarwirbel mit Instrumenten in der hoch fliegenden ER-2 durchgeführt^[19]. Diese Flugzeugexperimente wurden ausgehend von einer Basis in Punta Arenas, Chile (53°S Breite), durchgeführt und erreichten den Polarwirbel über der antarktischen Halbinsel. Die Daten des ersten erfolgreichen Fluges am 23. August zeigten deutlich Werte im Bereich von 10^{-9} Volumeneinheiten für ClO über der Antarktis (Abb. 17 links). Doch die gleichzeitig ermittelten ER-2-Daten für Ozon ergaben geringe oder gar keine Unterschiede in den Konzentrationen innerhalb

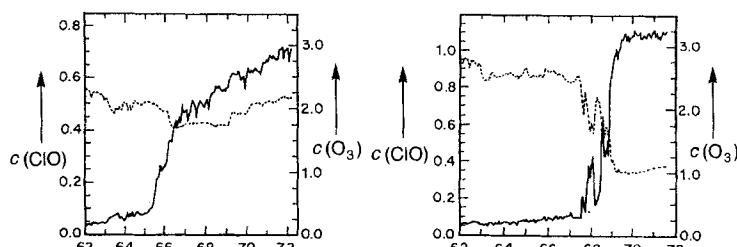
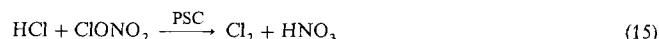


Abb. 17. Messung von Chloroxid- (gestrichelt) und Ozon-Volumenmischungsverhältnissen c (durchgezogen) in ppb bzw. ppm mit dem Flugzeug ER-2 auf Flügen von Punta Arenas, Chile, über die Antarktis [19]. Links: 23. August 1987; rechts: 16. September 1987. Auf der Abszisse sind °S Breite aufgetragen.

und außerhalb des Polarwirbels. Zu dieser Spätwinterzeit hatte das Sonnenlicht die Antarktis erst einige Tage vorher erreicht. Im Gegensatz dazu waren 24 Tage später, am 16. September, die ClO-Werte über der Antarktis noch etwa gleich, doch waren bereits ungefähr zwei Drittel des Ozons innerhalb des Polarwirbels verschwunden (Abb. 17 rechts). Der Rand des antarktischen Polarwirbels war am 16. September besonders stark ausgefroren, und die hohen ClO- und die niederen O₃-Werte passen dort perfekt spiegelbildlich zueinander.

Die Chlorchemie der unteren antarktischen Stratosphäre unterscheidet sich in einigen Punkten wesentlich von der in der oberen Stratosphäre der gemäßigten und tropischen Zonen. Wegen der geringen Konzentration von O-Atomen in der unteren polaren Stratosphäre verläuft Reaktion (10) relativ langsam, und die ClO_x-Kette der Reaktionen (8) + (10) ist nicht mehr wirksam. In diesen Höhen fällt die Temperatur im Winter bis in den Bereich von $\sim 80^{\circ}\text{C}$, niedrig genug für die Bildung von Wolken in der Stratosphäre (PSCs), die sowohl HNO₃ als auch H₂O enthalten können^[20–22]. Solch niedrige Temperaturen und die begleitenden Wolken findet man üblicherweise nicht in der Stratosphäre der gemäßigten Zonen. Der Grund ist, daß während der gesamten Polarnacht die gleiche Luft in dem starken antarktischen Wirbel gefangen bleibt und daher die Temperaturen tief genug für die Bildung der Wolken fallen.

Diese polaren Wolken weisen aktive Oberflächen auf, an denen chemische Reaktionen stattfinden können, inklusive solcher Reaktionen wie (15) und (16), an denen Speichermoleküle wie

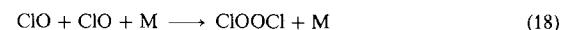


HCl und ClONO₂ beteiligt sind^[23–26]. Die Produkte Cl₂ und HOCl werden von der Oberfläche der PSCs wieder in den Gasraum freigesetzt, wo sie, sobald die Sonne nach der monatelangen Abwesenheit wieder scheint, durch Photolyse zersetzt werden. Das bei den Reaktionen entstandene HNO₃ verbleibt in den Wolken, was zu einer Denitrifizierung der Luftmassen führt. Sofern es kalt genug ist, können sich zudem genügend Wassermoleküle an die Partikel der PSCs anlagern, um sie durch die Schwerkraft zum Herabfallen zu bringen; dadurch kommt es auch zu einer Dehydratisierung der Luftmassen.

Ein wichtiger Aspekt der Denitrifizierung ist die geringe verbleibende Konzentration an NO und NO₂; durch das Fehlen des letzteren wird die Bildung von Chlornitrat gemäß (17) stark



eingeschränkt. Ohne diese Möglichkeit, die ClO-Radikale zu entfernen, kommt es zu einem Anstieg der ClO-Konzentration bis zu Volumenmischungsverhältnissen im Bereich $1:10^{-9}$, so daß es in nennenswertem Umfang zu Reaktionen mit anderen ClO-Radikalen unter Bildung von Cl₂O₂ gemäß (18) kommt^[27]. Das Chloroxid-Dimer kann anschließend



durch Sonnenlicht zerstört werden [Gl. (19)], so daß insgesamt zwei Chloratome freigesetzt werden.

Die Summe der Reaktionen $2 \times (8) + (18) + (19) + (20)$ ergibt Reaktion (21); es werden also zwei O₃-Moleküle in drei



O₂-Moleküle umgewandelt. Diese alternative ClO_x-Kettenreaktion wandelt Ozon in molekularen Sauerstoff um, ohne daß O-Atome wie für Reaktion (10) benötigt werden. Andere Reaktionen, an denen Br-Atome aus Halonen wie CBrF₃ und CBrClF₂ oder aus Methylbromid teilnehmen, sind noch sehr viel effizienter beim Ozonabbau.

Ozonverluste in den nördlichen gemäßigten Zonen

Im Jahr 1985 schienen die statistischen Auswertungen der kombinierten Daten der Dobson-Stationen in der nördlichen Hemisphäre zu belegen, daß hier kein signifikanter Verlust an Gesamtozon aufgetreten war^[28]. Die längste Meßreihe ohne große Unterbrechungen wurde seit August 1931 in der Schweizer Alpengemeinde Arosa durchgeführt. 1986 begannen Neil Harris und ich die erneute Untersuchung der Arosa-Daten, wobei wir diese nicht als einen Datensatz, sondern als 12 Datensätze, für jeden Kalendermonat einen, behandelten. Die Vergleiche der Ozonwerte verschiedener Jahre (siehe Abb. 13) ergaben deutliche jahreszeitliche Unterschiede in der Schwankungsbreite der monatlichen Durchschnittswerte. Während sich für jedes einzelne Jahr der normale Verlauf für die gemäßigten nördlichen Zonen mit den maximalen Ozonwerten während der Frühlings-Tagundnachtgleiche und minimalen Werten zu Beginn des Herbstes zeigte, war die Schwankungsbreite der mittleren Ozonwerte in der Zeit von Januar bis April immer deutlich größer als in der von Juli bis Oktober. Wenn man die Arosa-Daten der 56 Jahre in zwei Perioden, eine von 1931 bis 1969 und eine von 1970 bis 1986, einteilt, so ergibt sich das interessante Ergebnis, daß während einiger der Herbst-Winter-Monate nach 1970 deutlich weniger Ozon gemessen wurde als in den vorausgegangenen vier Jahrzehnten^[29]. In Abbildung 18 ist der Ozonverlust in Arosa unter Einbeziehung der Daten von 1987/88 dargestellt.

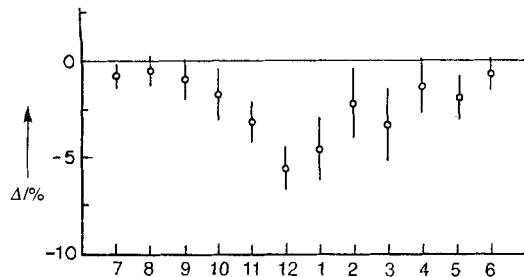


Abb. 18. Änderungen Δ in der durchschnittlichen monatlichen Gesamtozonkonzentration, bestimmt mit einem Dobson-Spektrometer in Arosa, für die Zeit von 1970 bis 1988 gegenüber der von 1931 bis 1969 [29]. Negative Werte zeigen eine Abnahme der durchschnittlichen Konzentration an. Auf der Abszisse sind die Monate aufgetragen (7 = Juli, ... 6 = Juni).

Daraufhin analysierten wir auch die Daten von zwei US-Ozon-Meßstationen, Caribou (Maine) und Bismarck (North Dakota), und stellten fest, daß ein Vergleich der Daten von 1965–1975 mit denen von 1976–1986 ebenfalls Verluste während der Winterzeit ergab^[29]. Der Vergleich zweier aufeinanderfolgender Elf-Jahres-Cyclen minimiert den Einfluß von Schwankungen in der UV-Emission der Sonne, die aus deren Elf-Jahres-Cyclus resultieren, auf solche Langzeitstudien. Anschließend bestätigte das WMO/NASA Ozone Trends Panel, daß an allen 18 Ozonstationen zwischen 35 und 60°N Breite, die über Daten aus mindestens 22 Jahren verfügten (d. h. die ebenfalls den Zeitraum zweier Elf-Jahres-Sonnencyclen abdeckten), 1976–1986 geringere Ozonwerte im Winter gemessen wurden als in der früheren Periode (Abb. 19)^[29, 30]. In einem frühe-

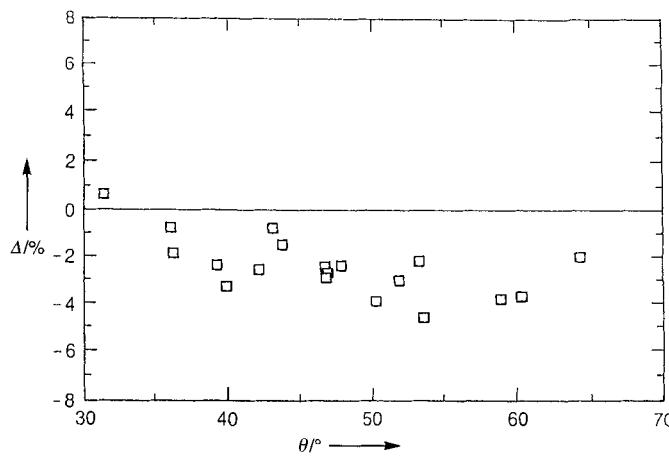


Abb. 19. Änderungen Δ der Gesamtozonkonzentration während der Wintermonate Dezember–März für 1976–1986 gegenüber 1965–1975 für alle Dobson-Stationen nördlich des 30. nördlichen Breitengrades θ über den Zeitraum von 22 Jahren (zwei komplette Sonnencyclen) [30]. Negative Werte zeigen eine Abnahme der durchschnittlichen Konzentration an.

ren Bericht der National Academy of Sciences/des National Research Council wurde gefolgert, daß der Ozonverlust bereits in Höhen von 35–40 km auftritt, wobei die ClO_x-Kettenreaktion (8) + (10) als effektivste Ursache angesehen wurde^[31]. Der Bericht des Ozone Trends Panel war jedoch das erste bewertende Dokument, das herausstellte, daß über den stark besiedelten Regionen Nordamerikas, Europas, Russlands und Japans bereits signifikante Ozonverluste aufgetreten sind. Die Kombination sehr starker Ozonverluste im Frühjahr über der Antarktis, die direkt den durch Menschen produzierten und in die Stratosphäre entlassenen Chlorverbindungen zugeschrieben werden konnten, mit meßbaren Ozonverlusten in der gemäßigten nördlichen Hemisphäre bewirkte eine schnelle Änderung in der Einstellung der FCKW-Hersteller und vieler Verbraucher, und der totale Ausstieg aus der Produktion und dem Einsatz von FCKWs wurde zu einem von vielen akzeptierten Ziel.

Das Protokoll von Montreal

Erste Vorschriften, um die FCKW-Emissionen unter Kontrolle zu bringen, wurden in den späten siebziger Jahren für den Einsatz von CFK-11 und CFK-12, die als Treibgase in Aerosol-

sprays verwendet wurden, eingeführt, jedoch nur in den USA, Kanada, Schweden und Norwegen. Im Jahr 1985 wurde auf einer UNO-Konferenz in Wien eine Konvention zum Schutz der Ozonschicht der Stratosphäre beschlossen. Anschließend, im September 1987, wurden in einer weiteren Übereinkunft, bekannt als Montreal-Protokoll, Grenzwerte für die Emission der FCKWs festgelegt, wobei ein Rückgang ihrer Produktion um 50% bis zum Ende des Jahrhunderts gefordert wurde^[32]. Die Bedingungen des Montreal-Protokolls müssen regelmäßig überprüft und nachjustiert werden, und bei einer Konferenz in London 1990 wurden sie von einer Begrenzung der Produktion zum totalen Ausstieg aus ihr bis zum Jahr 2000 geändert. Bei einer weiteren Konferenz in Kopenhagen 1992 wurde ein beschleunigter Ausstieg bis zum 1. Januar 1996 für die großen Industrienationen festgelegt; eingeschlossen waren dabei Verbindungen wie 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff und die bromhaltigen Halogenkohlenwasserstoffe H-1301 (CBrF_3), H-1211 (CBrClF_2) und H-2402 ($\text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$).

Änderungen in der an der Erdoberfläche ankommenden UV-Strahlung

Die meisten Messungen zur Bestimmung des Gesamtozongehalts, einschließlich der Dobson- und TOMS-Messungen, beruhen, wie bereits beschrieben, auf dem Intensitätsverhältnis zweier UV-Strahlungen, das Rückschlüsse auf Änderungen des Ozongehalts entlang des Weges der UV-Strahlung zuläßt. In diesen Fällen ist das Vorhandensein einer Korrelation zwischen Ozongehalt und UV-B-Strahlungsintensität bei klarem Himmel eine Tautologie. Die Feststellung eines geringeren Ozongehalts bedeutet entweder mehr UV-B- oder weniger UV-A-Strahlung oder beides, und es wurden keine Mechanismen vorgeschlagen, die signifikante Änderungen in der UV-A-Strahlung zur Folge hätten. Da jedoch keine aktuellen, gut kalibrierten und absoluten präzisen Messungen der UV-Strahlung über einen Zeitraum von mehreren Dekaden existieren, sind Langzeitvergleiche von Trends in der Ozonkonzentration und der UV-B-Strahlungsintensität nicht möglich.

Während des letzten Jahrzehnts sind Instrumente, die sich für solche UV-Messungen eignen, an zahlreichen Orten installiert worden, insbesondere in der Südpolregion, inklusive der drei antarktischen Stationen – am Südpol, McMurdo (78°S) und Palmer (64°S) –, sowie in Ushuaia, Argentinien (55°S). Da der antarktische Polarwirbel mit seinen geringen Ozonkonzentrationen während der letzten Jahre im Oktober oft sehr stark elliptisch verformt ist (siehe Abb. 15D), besteht nun die Möglichkeit deutlich stärkerer UV-B-Strahlung in den höheren südlichen Breitengraden als in früheren Zeiten.

Vergleiche der gemessenen UV-B-Intensitäten für den gleichen Sonneneinfallwinkel im Frühling (d. h. mit Ozonloch) und im Herbst (d. h. bei relativ normalen Ozonwerten) ermöglichen die experimentelle Bestätigung der erwarteten Antikorrelation zwischen UV-B-Intensität und Gesamtozongehalt. Die in Abbildung 20 dargestellte, am Südpol 1991/92 ermittelte Korrelation zeigt einen Anstieg der UV-B-Strahlung um 150% und eine Abnahme des Ozongehalts um 50%^[33]. Des Weiteren überstieg am 26. Oktober 1993, als besonders geringe Ozonwerte über Palmer auf der antarktischen Halbinsel auftraten, die UV-B-In-

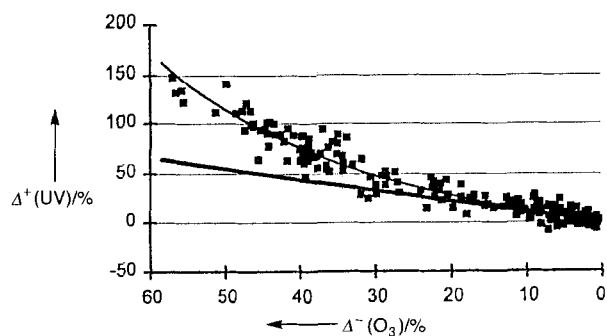


Abb. 20. Prozentualer Anstieg der UV-B-Strahlung Δ^+ (gemessen über die Rötung der Haut), aufgetragen gegen die prozentuale Abnahme Δ^- des Gesamtozongehalts am Südpol 1991/92 [33]. Strahlungsverstärkfaktor 1.1.

tensität den höchsten Wert, der in San Diego, Kalifornien, 1993, und zwar am 21. Juni, ermittelt wurde, um 25%^[34] (Abb. 21). Eine weitere bemerkenswerte Beobachtung war, daß die höchste Gesamt-UV-B-Intensität, die an einer der Stationen in einer einzigen Woche gemessen wurde, am Südpol auftrat. Dort kam es trotz der tief am Horizont stehenden Sonne und der sehr geringen Ozonkonzentration im späten antarktischen Frühling durch das Fehlen von Wolken in Kombination mit den 24-Stunden-Tagen zu höheren wöchentlichen Dosen an UV-B-Strahlung als in irgendeiner Woche in San Diego^[34]. Die häufig zitierte Aussage, daß in der Antarktis niemals sehr hohe UV-B-Intensitäten auftreten, ist nicht länger gültig. Die Beantwortung der Frage nach einer möglichen biologischen Schädigung durch UV-B-Strahlung erfordert deshalb eine neue Untersuchung für jede biologische Spezies, ob solche Schädigungen die Folgen ständiger UV-B-Exposition über die gesamte Saison sind oder durch einmalige, extrem intensive Exposition verursacht werden; beide Situationen sind möglich.

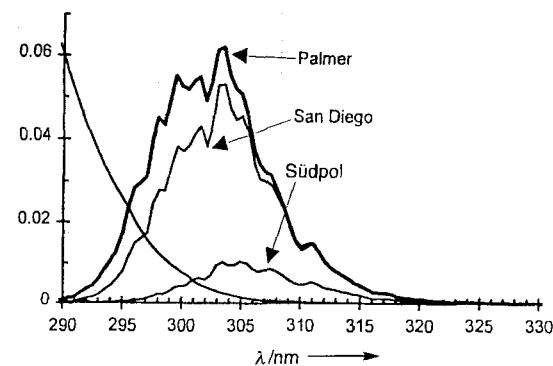


Abb. 21. Maximale spektrale UV-Intensitäten, 1992/93 an drei Stationen gemessen und gewichtet mit dem experimentellen Absorptionsspektrum von DNA (linke abfallende Kurve) [34]. Die maximale Intensität in San Diego trat am 21. Juni 1993 bei einem Einfallwinkel von 10° auf, in Palmer, auf der antarktischen Halbinsel (64°S), am 26. Oktober 1993 bei einem Einfallwinkel von 52° und am Südpol am 29. November 1992 bei einem Einfallwinkel von 68° . Die relativen integrierten Intensitäten betrugen am Südpol 0.11, in San Diego 0.59 und in Palmer 0.74.

Änderungen der O₃- und der FCKW-Konzentrationen in den neunziger Jahren

Während der frühen neunziger Jahre nahmen die Ozonkonzentrationen weiter ab. Am 12. Oktober 1993 wurden am Südpol nur 91 D.U. gemessen, und das mit einer Ballonsonde er-

stellte zugehörige vertikale Profil ergab, daß das gesamte Ozon zwischen 14 und 19 km Höhe entfernt war. Zu Beginn des Jahres 1992 registrierte der TOMS-Satellit viele neue, besonders niedrige Tages-Gesamtozonwerte, und anschließend wurde ungefähr dreizehn Monate lang von Mitte April 1992 an, täglich ein neuer, tiefer Gesamtozonwert gemessen (Abb. 22). Diese Meßserie wurde am 7. Mai 1993 durch den Ausfall des TOMS beendet.

Die Interpretation der Ozonwerte wurde durch den Ausbruch des Pinatubo auf den Philippinen im Juni 1991 erschwert. Dieser Vulkan gab keine nennenswerten Mengen HCl in die Stratosphäre ab, aber er lieferte Teilchen, an deren Oberflächen die gleichen Reaktionen wie an den PSCs denkbar waren. Von den Dobson-Stationen der nördlichen Hemisphäre wurden weiterhin abnehmende Ozonkonzentrationen gemeldet, wobei die Verluste sich nun in den Sommer ausdehnten. Im Jahr 1995 betrugen die Gesamtozonverluste in den nördlichen gemäßigten Breiten während des Winters und Frühjahrs 10% und im Sommer und Herbst 5%^[13].

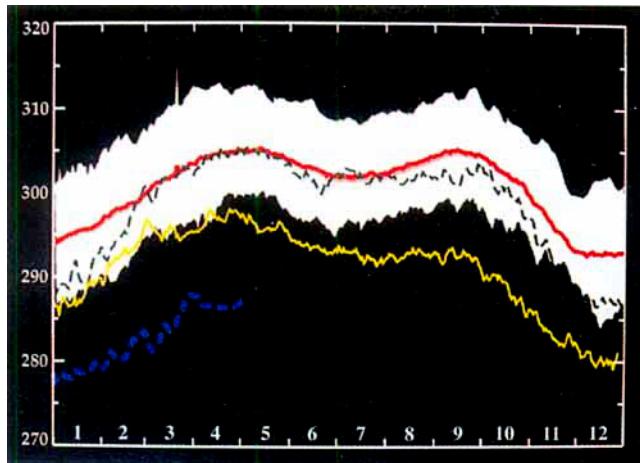


Abb. 22. Globale Ozonwerte in Dobson-Einheiten, bestimmt mit dem Total-Ozon-Mapping-Spektrometer auf dem Satelliten Nimbus-7. Weiß: Wertebereich der von 1979 bis 1990 ermittelten Tageswerte; rot: Durchschnittswerte für die Jahre 1979–1990. Die Werte für 1991, 1992 und 1993 sind in grün, gelb bzw. blau dargestellt. Am 7. Mai 1993 fiel der TOMS aus. 1 = 1.–31. Januar etc.

Im Gegensatz dazu stiegen in den frühen neunziger Jahren die gemessenen Konzentrationen der Halogenkohlenwasserstoffe in der Troposphäre nicht mehr wie zuvor ständig an – ein Ergebnis des Montreal-Protokolls. Bei den drei häufigsten FCKWs, deren Konzentration in den achtziger Jahren nahezu linear zugenommen hatte, verlangsamte sich das Tempo spürbar. Die regelmäßig an sieben Orten zwischen Nord- und Südpol bestimmten CCl_3F -Konzentrationen haben im wesentlichen aufgehört zuzunehmen, wie Abbildung 23 zu entnehmen ist. Die Konzentrationen von CCl_2F_2 und $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ stiegen zwar weiterhin, jedoch nur noch mit weniger als der Hälfte der Geschwindigkeit der achtziger Jahre. Die deutlichsten Änderungen wurden für das organische Lösungsmittel 1,1,1-Trichlorethan beobachtet, für das erst in das revidierte Montreal-Protokoll Beschränkungen aufgenommen worden waren. Die drei Wasserstoffatome

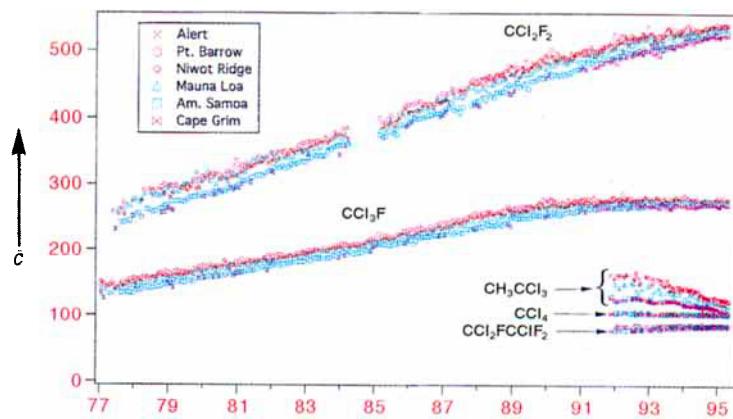


Abb. 23. Volumenmixungsverhältnisse c in ppb für den Zeitraum von 1977 bis 1995 für CCl_3F , CCl_2F_2 , $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, CH_3CCl_3 und CCl_4 , bestimmt an sieben Orten ($\Sigma = \text{Südpol}$).

der Verbindung können in Analogie zu Reaktion (1) durch HO-Radikale in der Troposphäre angegriffen werden, so daß sie eine durchschnittliche Lebensdauer von nur 5 Jahren hat. Wegen der rasch abnehmenden Emissionsrate aufgrund der Beschränkungen durch das Protokoll hat die Konzentration von CH_3CCl_3 in der Troposphäre deshalb bereits 1992 das Maximum durchlaufen und ist seitdem deutlich gefallen (Abb. 23).

Ende 1995 ist die Lage daher sehr uneinheitlich. Die drei wichtigsten FCKW-Moleküle haben in der Atmosphäre Lebensdauern von mehreren Jahrzehnten bis zu einem Jahrhundert und mehr, mit der Konsequenz, daß signifikante Mengen von ihnen während des ganzen 21. Jahrhunderts in der Atmosphäre vorhanden sein werden. Die großen Ozonverluste im Frühjahr in der Antarktis werden deshalb wahrscheinlich mindestens bis zur Mitte des nächsten Jahrhunderts andauern. Da jedoch die primäre Ursache für diese Ozonverluste die durch das Montreal-Protokoll in ihrer Produktion und Verwendung eingeschränkten künstlichen Chlor- und Bromverbindungen sind, wird die Menge der Organochlorverbindungen in der Troposphäre bald das Maximum durchlaufen, sofern dies nicht schon geschehen ist. Berücksichtigt man den Einfluß der Bromverbindungen gewichtet, so wird das Maximum der Halogenkohlenwasserstoffmenge in der Troposphäre in diesem Jahrzehnt auftreten. Wegen der Verzögerung beim Aufstieg wird die Spitze in der Stratosphäre einige Jahre später folgen. In den nächsten Jahrzehnten wird die Atmosphäre mit Chlor- und Bromverbindungen beladen sein, so daß ein sehr heftiger Vulkanausbruch mit einer starken Zunahme von Teilchen mit großer spezifischer Oberfläche in der Stratosphäre vorübergehend starke Abnahmen des Ozongehalts verursachen könnte. Ein weiterer Grund für Sorgen ist die sich ändernde Temperaturstruktur der Stratosphäre als Folge der ständigen Zunahme von Treibhausgasen, insbesondere von Kohlendioxid. Diese führt zu fallenden Temperaturen in der unteren Stratosphäre, was wiederum eine verstärkte Wolkenbildung und damit eine Zunahme der spezifischen Oberfläche auslösen könnte. Unter den eben aufgeführten Einschränkungen scheint die Gefahr eines weiteren starken Ozonabbaus in der Atmosphäre im 21. Jahrhundert jedoch gebannt zu sein.

Eingegangen am 4. März 1996 [A 156]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Elisabeth Kowalski, Leverkusen

- [1] „Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone“: M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature* **1974**, *249*, 810–812.
- [2] „Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic“: J. E. Lovelock, R. J. Maggs, R. J. Wade, *Nature* **1973**, *241*, 194–196.
- [3] „A theory of upper atmospheric ozone“: S. Chapman, *Mem. Meteorol. Soc.* **1930**, *3*, 103–125.
- [4] „Chlorofluoromethanes in the environment“: F. S. Rowland, M. J. Molina, *Rev. Geophys. Space Phys.* **1975**, *13*, 1–35.
- [5] „Stratospheric chlorine: a possible sink for ozone“: R. S. Stolarski, R. J. Cicerone, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1610–1615.
- [6] „The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content“: P. J. Crutzen, *R. Meteorol. Soc. Quart. J.* **1970**, *96*, 320–325.
- [7] „Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust“: H. S. Johnston, *Science* **1971**, *173*, 517–522.
- [8] „Ozone production rates in an oxygen–hydrogen–nitrogen oxide atmosphere“: P. J. Crutzen, *J. Geophys. Res.* **1971**, *76*, 7311–7327.
- [9] „Environmental Impact of Stratospheric Flight, Biological and Climatic Effects of Aircraft Emissions in the Stratosphere“: Climatic Impact Committee, National Academy of Sciences, Washington, DC, **1975**.
- [10] „The Natural Stratosphere of 1974“: CIAP Monograph 1 (Hrsg.: A. J. Grobecker), Final Report, US Dept. of Transportation, DOT-TST-75-51, Washington, DC, **1975**.
- [11] „Measurements of stratospheric CFC_1Cl_1 , CF_2Cl_2 and N_2O “: A. L. Schmeltekopf, P. D. Goldan, W. R. Henderson, W. J. Harrop, T. L. Thompson, F. C. Fehsenfeld, H. I. Schiff, P. J. Crutzen, I. S. A. Isaksen, E. E. Ferguson, *Geophys. Res. Lett.* **1975**, *2*, 393–396.
- [12] „Stratospheric profiles of CCl_3F and CCl_2F_2 “: L. E. Heidt, R. Lueb, W. Pollock, D. H. Ehhalt, *Geophys. Res. Lett.* **1975**, *2*, 445–447.
- [13] World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 37, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994, WMO/NASA, **1995**.
- [14] „Large losses of ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction“: J. C. Farman, B. G. Gardiner, J. D. Shanklin, *Nature* **1985**, *315*, 207–210.
- [15] „Forty years' research on atmospheric ozone at Oxford: A history“: G. M. B. Dobson, *Appl. Opt.* **1968**, *7*, 401.
- [16] „Nimbus 7 SBUV/TOMS measurements of the springtime Antarctic ozone decrease“: R. S. Stolarski, A. J. Krueger, M. R. Schoeberl, R. D. McPeters, P. A. Newman, J. C. Alpert, *Nature* **1986**, *322*, 808–811.
- [17] „Total ozone variations at Syowa, Antarctica“: a) S. Chubachi, R. Kajawara, *Geophys. Res. Lett.* **1986**, *13*, 1197–1198; b) „Antarctic ozone change correlated to the stratospheric temperature field“: Y. Sekiguchi, *ibid.* **1986**, *13*, 1202–1205; c) „October Antarctic temperature and total ozone trends from 1979–1985“: P. Newman, M. Schoeberl, *ibid.* **1986**, *13*, 1206–1209; d) „The close relationship between Antarctic total ozone depletion and cooling of the Antarctic lower stratosphere“: J. K. Angell, *ibid.* **1986**, *13*, 1240–1243.
- [18] „High concentrations of chlorine monoxide at low altitudes in the Antarctic spring stratosphere. I. Diurnal variation“: R. L. deZafra, M. Jaramillo, A. Parrish, P. M. Solomon, B. Connor, J. Barrett, *Nature* **1987**, *328*, 408–411.
- [19] „Ozone destruction by chlorine radicals within the Antarctic vortex: the spatial and temporal evolution of $\text{ClO}-\text{O}_3$ anticorrelation based on in situ ER-2 data“: J. G. Anderson, W. H. Brune, M. H. Proffitt, *J. Geophys. Res.* **1989**, *94*, 11465–11479.
- [20] „Polar stratospheric cloud sightings by SAM II“: M. P. McCormick, H. M. Steele, P. Hamill, W. P. Chu, T. J. Swissler, *J. Atmos. Sci.* **1982**, *3*, 1387–1397.
- [21] „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*, 651–655.
- [22] „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*, 1284–1287.
- [23] a) H. Sato, F. S. Rowland, Vortrag beim International Meeting on Current Issues in our Understanding of the Stratosphere and the Future of the Ozone Layer, Feldafing, Deutschland, **1984**; b) „The hydrolysis of chlorine nitrate and its possible atmospheric significance“: F. S. Rowland, H. Sato, H. Khwaja, S. M. Elliott, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1085–1088.
- [24] „On the depletion of Antarctic ozone“: S. Solomon, R. R. Garcia, F. S. Rowland, D. J. Wuebbles, *Nature* **1986**, *321*, 755–758.
- [25] „Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride and ice. Release of active chlorine“: M. J. Molina, T.-L. Tso, L. T. Molina, F. C.-Y. Wang, *Science* **1987**, *238*, 1253–1257.
- [26] „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*, 1258–1260.
- [27] „Production of Cl_2O_2 from the self-reaction of the ClO radical“: L. T. Molina, M. J. Molina, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 433–436.
- [28] „Atmospheric Ozone 1985“: WMO Report No. 16, 3 Bände, **1986**.
- [29] „Trends in total ozone at Arosa“: N. R. P. Harris, F. S. Rowland, *EOS* **1986**, *67*, 875.
- [30] a) „Trends in Total Column Ozone Measurements“: Kapitel 4 in Report of the International Ozone Trends Panel, WMO Report No. 18, Band 1, **1990**; b) „Statistical Error Analyses of Ozone Trends—Winter Depletion in the Northern Hemisphere“: F. S. Rowland, N. R. P. Harris, R. D. Bojkov, P. Bloomfield in *Ozone in the Atmosphere* (Hrsg.: R. D. Bojkov, P. Fabian), Deepak Publishing, Hampton, VA, **1989**, S. 71–75.
- [31] Committee on the Chemistry and Physics of Ozone Depletion, National Research Council, *Causes and Effects of Stratospheric Ozone Reduction: An Update*, National Academy Press, Washington, DC, **1982**.
- [32] R. E. Benedick, *Ozone Diplomacy*, Harvard University Press, Cambridge, MA, **1991**.
- [33] „Radiation amplification factors: improved formula accounts for large increases in ultraviolet radiation associated with Antarctic ozone depletion“: C. R. Booth, S. Madronich, *Antarct. Res. Ser.* **1994**, *62*, 39–42.
- [34] C. R. Booth, T. B. Lucas, T. Mestechkina, J. Tusson, *Antarct. J. US* **1994**, *39*, 256–259.