

Das Ozonloch - Menschliche Einflüsse auf die Chemie der globalen Atmosphäre*

Prof. Dr. Paul Josef Crutzen, geb. 1933 in Amsterdam, studierte Meteorologie an der Universität Stockholm. Er war an verschiedenen Forschungsstätten in England und USA tätig und ist seit 1983 Direktor am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz. Er ist außerdem Professor an der Universität von Chicago und Mitglied in zahlreichen internationalen wissenschaftlichen Gremien.

Einleitung

Wenn man von geringfügigen variablen Beimischungen Wasserdampf (bis zu etwa 1 bis 2 Prozent) absieht, besteht die Atmosphäre hauptsächlich aus molekularem Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) und dem Edelgas Argon (Ar) mit Volumenmischungsverhältnissen von etwa 78, 21 und 1 Prozent. Diese Gase sind chemisch so stabil, daß keine nennenswerten Veränderungen ihrer relativen Häufigkeit in der Atmosphäre in Höhen unterhalb von etwa 100 Kilometern beobachtet werden können. Nur in größeren Höhen führen der Einfluß der Schwerkraft der Erde und die Wirkung der intensiven solaren Ultraviolettstrahlung (UV-Strahlung) zu deutlichen Änderungen der relativen Häufigkeit von N_2 , O_2 , Ar, sowie der übrigen chemischen Bestandteile der Atmosphäre.

An den wichtigsten chemischen Prozessen in der Atmosphäre sind hauptsächlich Gase beteiligt, deren Konzentration um viele Größenordnungen

* Anm. d. Red.: Dieser Aufsatz enthält eine Reihe chemischer Formeln und bedient sich einer naturwissenschaftlichen Terminologie, die für diese Zeitschrift ungewöhnlich ist. Ernst und Ausmaß einiger Probleme scheinen es uns notwendig zu machen, daß die „Lesekompetenz“ in diese Richtung erweitert wird. Es wird nicht zu vermeiden sein, den Lesern in Zukunft gelegentlich ähnlich komplexe Texte zu naturwissenschaftlich-technischen Themen zu bieten wie sie das im sozial-, politik- und wirtschaftswissenschaftlichen Bereich gewohnt sind.

geringer ist als die von Stickstoff, Sauerstoff und Argon. Das wichtigste dieser Gase ist Ozon, dessen Moleküle aus drei Sauerstoffatomen (O_3) bestehen. Es kommt hauptsächlich in der Stratosphäre oberhalb von 10 bis 15 Kilometern vor und erreicht bei ungefähr 30 Kilometern ein maximales Volumenmischungsverhältnis von nur etwa zehn auf eine Million Luftmoleküle. In der Troposphäre, dem untersten Stockwerk der Atmosphäre, das sich bis etwa 10 Kilometer Höhe in mittleren Breiten und bis 16 Kilometer in den Tropen erstreckt, ist die relative Häufigkeit von Ozon etwa 100 bis 1 000 Mal geringer als in der Stratosphäre. Dennoch ist auch dieses troposphärische Ozon, wie wir noch diskutieren werden, von größter Bedeutung für die Reinhaltung der atmosphärisch-chemischen Umwelt.

Ozon ist das einzige Gas in der Atmosphäre, das UV-Strahlung von der Sonne im Wellenlängenbereich von 240 bis 310 nm (1 nm = 1 Milliardstel Meter) in nennenswertem Umfang absorbieren kann; zuviel von dieser Strahlung wäre schädlich für das Leben auf der Erde. Wieviel von dieser UV-Strahlung bis auf den Erdboden durchdringen kann, hängt außerordentlich empfindlich von der Gesamtmenge des Ozons in der Atmosphäre ab. Könnte man das gesamte atmosphärische Ozon auf den Druck am Erdboden komprimieren, ergäbe sich eine Schicht, die im Mittel nur etwa 3 Millimeter dick wäre. Wie zu zeigen sein wird, kann dieser „Ozon-Schild“ gegen die UV-Strahlung durch menschliche Einwirkungen stark angegriffen werden.

Die Absorption der solaren UV-Strahlung durch Ozon ist außerdem eine wichtige Energiequelle für die Stratosphäre, die bewirkt, daß die Temperaturen zwischen 20 und 50 Kilometern mit der Höhe zunehmen. Diese Temperaturzunahme stabilisiert die Atmosphäre und verhindert zum Beispiel das Eindringen von Gewittern in größere Höhen der Stratosphäre.

Ozon in der Stratosphäre entsteht aus der Photodissoziation des molekularen Sauerstoffs durch UV-Strahlung der Sonne mit Wellenlängen kürzer als 240 nm; die zwei entstehenden Sauerstoffatome reagieren dann mit molekularem Sauerstoff zu Ozon. Man kann die photochemischen Reaktionen, die so stattfinden, mit folgender Formel zusammenfassen: $3 O_2 (+ \text{UV-Strahlung}) \longrightarrow 2 O_3$ (*Schema 1*).

Da der Sauerstoff in der Atmosphäre zum größten Teil in der Form von O_2 vorliegt, muß es offensichtlich Prozesse geben, die O_3 wieder in O_2 zurückverwandeln. Die Forschung hat in den letzten 20 Jahren gezeigt, daß einige weniger häufige Bestandteile der Luft eine wesentliche Rolle bei dem chemischen Abbau des stratosphärischen Ozons spielen. Die Reaktionsketten, die dabei ablaufen, lassen sich durch folgendes Schema zusammenfassen: $2 O_3 + X + XO \longrightarrow 3 O_2 + XO + X$ (*Schema 2*). X und XO stehen hier symbolisch für einige sogenannte Katalysatormoleküle, die die Umwandlung von O_3 zu O_2 sehr stark beschleunigen, ohne selbst verbraucht zu werden. Es handelt sich hierbei ausschließlich um reaktionsfreudige Radikale, also um Atome und Moleküle mit einer ungeraden Anzahl an Elektronen. Wie Schema 2 zeigt,

werden bei der Reaktion X und XO wieder in XO und X umgewandelt. Es ergibt sich also kein Nettoverlust dieser Stoffe, dagegen eine Umwandlung von zwei Ozonmolekülen in drei Sauerstoffmoleküle. In der natürlichen Stratosphäre sind die wichtigsten Katalysatoren, die den Ozongehalt bestimmen, die Stickoxide NO und NO_2 ($X = NO$; $XO = NO_2$ in Schema 2). Sie entstehen bei der Oxidation von Lachgas (N_2O), das hauptsächlich durch bakterielle Prozesse in Böden erzeugt wird. N_2O ist ein sehr stabiles Gas, das erst in der Stratosphäre durch UV-Strahlung und andere Reaktionen angegriffen wird. Die Stickoxide NO und NO_2 , die an der Erdoberfläche in großen Mengen erzeugt werden, können nicht in die Stratosphäre gelangen, da sie in der Troposphäre in Salpetersäure (HNO_3) umgewandelt und durch Niederschläge ausgewaschen werden. Sie bilden deshalb keine Gefahr für die stratosphärische Ozonschicht. Sie spielen jedoch eine wichtige Rolle bei der Bildung des Ozons in der Troposphäre.

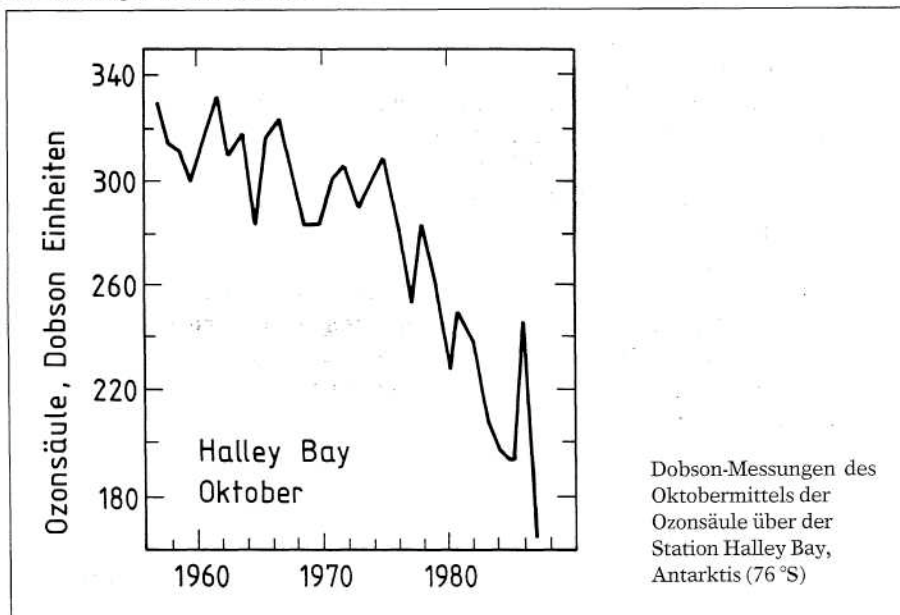
Wie das Lachgas sind auch mehrere vollständig halogenierte, industriell erzeugte organische Verbindungen chemisch so stabil, daß sie nur in der Stratosphäre durch ultraviolette Sonnenstrahlung abgebaut werden können. Von besonderer Bedeutung sind CCl_4 und die sogenannten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)-Gase $CFCl_3$, CF_2Cl_2 und $C_2F_3Cl_3$, die weltweit jährlich mit einer Gesamtmenge von fast einer Million Tonnen in die Atmosphäre abgegeben werden, meist als Kühlmittel in Kälteanlagen, zum Aufschäumen von Schaumstoffen sowie als Treibgase in Spraydosen. Die ungeheure chemische Stabilität dieser Gase ist vom industriellen Gesichtspunkt sicher sehr vorteilhaft; sie hat aber zur Folge, daß deren Emission seit etwa 30 Jahren zu einer ständigen Zunahme ihrer atmosphärischen Konzentration von zur Zeit etwa 4 Prozent pro Jahr führt. Von besonderer Bedeutung für die Ozon-Schicht in der Stratosphäre sind dabei $CFCl_3$ und CF_2Cl_2 . Sie können erst in Höhen oberhalb von 25 Kilometern durch die UV-Strahlung der Sonne zerstört werden; dabei werden Chloratome (Cl) freigesetzt. Pro Molekül gerechnet sind Cl und seine Sauerstoff-Verbindung ClO bei der katalytischen Ozon-Zerstörung ($X = Cl$, $XO = ClO$ in Schema 2) sogar noch wirksamer als NO und NO_2 . So kann ein $Cl - ClO$ oder ClO_x Paar in der Stratosphäre Hunderttausende Ozonmoleküle angreifen, bevor es wieder durch Niederschläge aus der Atmosphäre entfernt wird. Schon 1974 hatten die beiden amerikanischen Forscher Rowland und Molina vor der Gefährlichkeit dieser chlorhaltigen Gase für die Ozonschicht gewarnt. Modellrechnungen ließen erwarten, daß die ständig steigenden Konzentrationen der FCKW-Gase zu beträchtlichen Abnahmen der Ozon-Konzentration in der Stratosphäre, besonders oberhalb von 25 Kilometern Höhe führen dürften. Für niedrigere Höhen waren die Aussagen viel unsicherer und ließen bis vor kurzem sogar eine Erhöhung des Ozon-Gehaltes vermuten. Dies erklärt sich unter anderem dadurch, daß dann die ozonbildende solare UV-Strahlung dank der geringeren Ozon-Konzentration in den oberen Schichten tiefer in die Atmosphäre eindringt; dazu kommen die chemischen Wirkungen der erhöhten Methan (CH_4)-Konzentration und anderer ziemlich komplexer chemischer Zusammenhänge, auf die hier nicht

näher eingegangen werden kann. Man sollte an dieser Stelle bemerken, daß es in der unteren Stratosphäre, unterhalb von 30 Kilometern, noch sehr an Messungen zum Vergleich mit den theoretischen Modellrechnungen mangelt. Bis vor einigen Jahren wurde aber erwartet, daß die Höhenverteilung des Ozons sehr stark, dagegen die Gesamtsäule Ozon viel weniger durch die Zunahme der FCKW-Gase abnehmen würde. Das plötzlich aufgetretene Ozonloch zeigt anderes und hat alle Atmosphären-Chemiker völlig überrascht.

Das Ozonloch: einige Beobachtungen

Seit Beginn des Internationalen Geophysikalischen Jahres 1958/1959 werden regelmäßige Messungen des Gesamtozons an mehreren Bodenstationen in der Antarktis durchgeführt. Als besonders wichtig haben sich Langzeitmessungen an der britischen Station Halley Bay (76 °S, 27 °W) erwiesen. Wie Abbildung 1 zeigt, sind im antarktischen Frühlingsmonat Oktober seit Ende der siebziger Jahre deutliche Abnahmen des Gesamtozons eingetreten, wie sie innerhalb der letzten 30 Jahre noch nie beobachtet worden waren. Messungen von Satelliten aus haben gezeigt, daß die starken Ozonabnahmen in den Monaten September bis November über dem ganzen antarktischen Kontinent auftreten. Weitere wichtige Informationen lieferten Messungen des Ozonprofils, die ebenfalls über der Antarktis ausgeführt wurden (Abbildung 2). Sie zeigten sehr starke Abnahmen der Ozonkonzentration in den Monaten August bis September, besonders in der unteren Stratosphäre zwischen etwa 13 und 22 Kilometern Höhe. Es ist klar, daß an Stelle des gewöhnlichen Ozon-

Abbildung 1: Gesamtozon

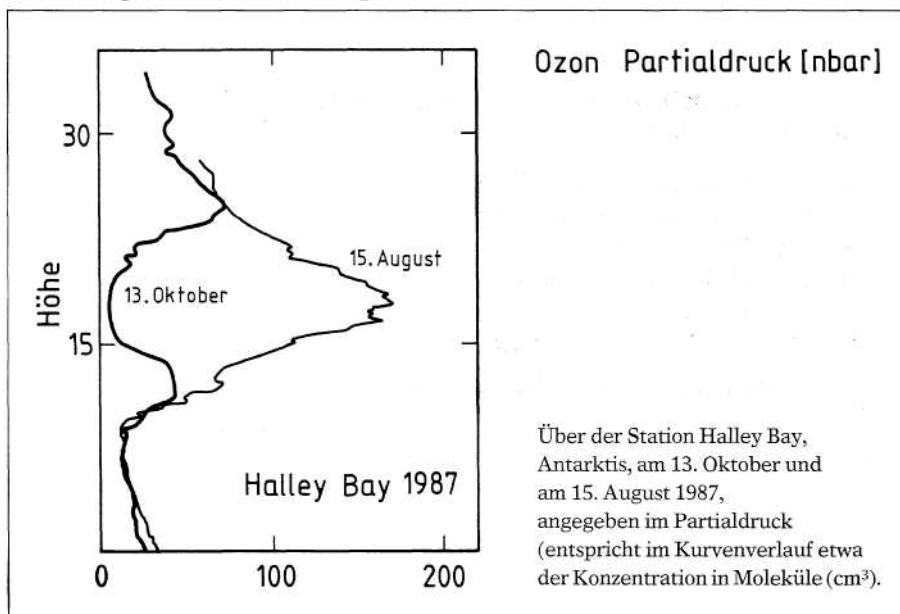


maximums in diesem Höhenbereich innerhalb von nur einigen Wochen ein Minimum der Ozonkonzentration entstanden ist, das sogenannte Ozonloch. Selbstverständlich hat die Suche nach der Ursache dieser ungewöhnlich drastischen Entwicklung die Stratosphärenforscher in den vergangenen Jahren sehr stark beschäftigt. Da die zugänglichen Informationen über das Ozonloch oftmals eher verwirrend sind, soll hier zunächst eine kurze Darstellung und Beurteilung der verschiedenen Hypothesen, die in den letzten Jahren für dieses Phänomen aufgestellt wurden, gegeben werden.

Meteorologische Erklärungen zum Entstehen des Ozonlochs

Obwohl das stratosphärische Ozon durch photochemische Prozesse erzeugt wird, wurde schon vor etwa 60 Jahren erkannt, daß die Abhängigkeit des Gesamtozons von Breite und Jahreszeit nur durch dynamische Prozesse in der unteren Stratosphäre erklärt werden kann. Es lag deshalb zuerst nahe, als Hauptursache für die beobachteten Ozonabnahmen geänderte meteorologische Prozesse anzunehmen. Dabei wurden die beobachteten Abnahmen der Ozonkonzentration in hohen Breiten auf eine Abnahme des Ozontransports aus ozonreichen äquatorialen Breiten, oder auf einen Aufwärtstransport ozonarmer Luft aus der Troposphäre in die Stratosphäre zurückgeführt. Da auch das Monatsmittel der gemessenen Temperaturen für Oktober zwischen 1979 und 1985 einen Abwärtstrend zeigte, meinte man, einen Hinweis auf eine solche Entwicklung entdeckt zu haben. Die gemessenen Temperaturabnahmen lassen sich aber mindestens zum Teil auch durch eine Abnahme der

Abbildung 2: Vertikales Ozonprofil



Ozonkonzentrationen in der unteren Stratosphäre erklären, die dann zu einer geringeren solaren Erwärmung führen würden.

Messungen einiger Spurenstoffe troposphärischen Ursprungs in der unteren Stratosphäre, die während der Meßkampagnen amerikanischer Wissenschaftler in der Antarktis 1987 und 1988 durchgeführt wurden, schließen eine geänderte Dynamik der unteren Stratosphäre als Hauptursache für das Ozonloch eindeutig aus. Falls nämlich eine Aufwärtsbewegung aus der Troposphäre in die Stratosphäre oder ein verstärkter Transport aus niedrigeren Breiten stattgefunden hätte, müßte man auch eine Zunahme charakteristischer troposphärischer Gase beobachten. Dies ist aber nicht der Fall. Beobachtungen von Lachgas (N_2O) zeigen stattdessen ungewöhnlich niedrige Konzentrationen dieses Spurengases in der unteren Stratosphäre. Dies läßt auf Abwärtstransport aus der mittleren und oberen Stratosphäre schließen. Da ein solcher Transport eigentlich zu einer erhöhten Gesamtsäulendichte des Ozons führen müßte, ergibt sich eindeutig, daß in den Monaten September und Oktober über der Antarktis ein starker chemischer Abbau des Ozons stattfinden muß.

Chemische Erklärungen für das Ozonloch

Wie schon erwähnt sind es hauptsächlich zwei Klassen von reaktiven gasförmigen Substanzen, die für den Ozonabbau in der Stratosphäre in Frage kommen, die Stickoxide ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) und die Chloroxide ($\text{ClO}_x = \text{Cl} + \text{ClO}$). Dabei sind die Stickoxide von größter Bedeutung als hauptsächlich natürliche Kontrolle des Ozongehalts der Stratosphäre. Von einigen Wissenschaftlern wurde als Erklärung vorgeschlagen, daß durch die zunehmende Sonnenaktivität zwischen 1979 und 1985 größere Mengen von NO_x von oberhalb 100 Kilometern in die Stratosphäre transportiert würden. Diese Theorie steht aber in krassem Widerspruch zu den Beobachtungen, die gerade zur Zeit der stärksten Ozonabnahme ein Minimum in der Gesamtsäule von NO_2 in der Stratosphäre feststellen.

Es bleibt also als ernsthafte Möglichkeit zur Erklärung des Ozonlochs, daß die Ozonabnahmen auf die stark ansteigenden Konzentrationen von ClO_x -Radikalen in der Stratosphäre zurückzuführen sind, die dort pro Jahr um etwa 4 Prozent zunehmen. Um diese Möglichkeit zu diskutieren, müssen zuerst die etwas komplexen, aber äußerst interessanten chemischen Rückkopplungsmechanismen, die in der Stratosphäre stattfinden, erläutert werden.

Unter natürlichen Bedingungen entstehen in der Stratosphäre anorganische gasförmige Chlorverbindungen nur aus Methylchlorid (CH_3Cl), das mit einem Mischungsverhältnis von etwa 0.6 ppb (1 ppb entspricht einem Molekül auf eine Milliarde Luftmoleküle) in der ungestörten Atmosphäre vorkommt und wohl hauptsächlich durch Meeresalgen gebildet wird. Durch industrielle Aktivitäten sind der Atmosphäre in den letzten 30 Jahren so viele organische Chlorverbindungen, wie Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4), Methylchloroform (CH_3CCl_3) und die FCKW-Gase CFC_1_3 , CF_2Cl_2 und $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ zugeführt worden,

daß die Konzentrationen der anorganischen Chlorgase (HCl , ClO_x , ClONO_2) in der Stratosphäre bis jetzt auf das vier- und fünffache des natürlichen Gehalts gestiegen sind. 1974 hatten Molina und Rowland als erste davor gewarnt, daß in Zukunft der weitere Ausstoß von FCKW-Gasen zu starken Ozonabnahmen führen würde. Heute wachsen die Konzentrationen der FCKW-Gase in der Stratosphäre jährlich um etwa 4 Prozent, obwohl die Emissionsraten weltweit seit 1974 kaum mehr zugenommen haben. Dieser für den Laien vielleicht etwas überraschende Tatbestand läßt sich dadurch erklären, daß augenblicklich noch immer fünf- bis sechsmal so viel FCKW-Gas in die Atmosphäre abgegeben wird, als in der Stratosphäre durch UV-Strahlung abgebaut wird. Man muß deshalb erwarten, daß die Schädigung der Ozonschicht noch zunehmen wird.

Die Chemie der Stratosphäre ist äußerst komplex. Deshalb ist die Ozonzerstörung durch die wachsenden Konzentrationen der Katalysatoren NO_x (~ 0.3 Prozent pro Jahr) und vor allem ClO_x (~ 4 Prozent pro Jahr) nicht nur eine einfache Addition individueller Effekte. Es finden zwischen diesen „Ozonfressern“ vielmehr wichtige Rückkopplungsreaktionen statt, die das Ozon teilweise vor Zerstörung schützen, insbesondere durch die Bildung der Gase Chlornitrat (ClONO_2) und Salzsäure (HCl). Sowohl Chlornitrat als auch Salzsäure reagieren nicht mit Ozon, so daß deren Bildung zum Ozonschutz führt. Es stellt sich außerdem heraus, daß auch Methangas durch Mitwirkung bei der Bildung von Salzsäure eine positive Auswirkung auf die stratosphärische Ozonkonzentration haben kann. Die atmosphärischen Konzentrationen des Methangases (CH_4) nehmen mit etwa 1 Prozent pro Jahr weltweit zu.

Insgesamt zeigt sich, daß die beschriebene Wechselwirkung mit den NO_x -Radikalen dazu beiträgt, den katalytischen Abbau des Ozons durch die stark zunehmenden Konzentrationen von ClO_x -Radikalen zu bremsen, obwohl die NO_x -Radikale selber zum Ozonabbau beitragen und in der natürlichen Atmosphäre sogar die Ozonbilanz bestimmen.

Bedeutung der polaren stratosphärischen Wolken

Seit Ende der siebziger Jahre hat man durch Satellitenbeobachtungen entdeckt, daß in polaren Gebieten in der normalerweise trockenen und wolkenfreien Stratosphäre im Winter und frühen Frühjahr dünne Wolken von großer Ausdehnung gebildet werden. Es ist mittlerweile bekannt, daß diese bei der Bildung des Ozonlochs eine große Rolle spielen.

Das Auftreten des antarktischen Ozonlochs wird nun folgendermaßen erklärt: Während der langen Polarnacht werden zunächst NO und NO_2 durch Oxidationsreaktionen mit Ozon in Distickstoffpentoxid (N_2O_5) umgewandelt. Die N_2O_5 -Moleküle werden dann bei den vorherrschenden tiefen Temperaturen auf Nitrat- oder Eiskristallwolken, den sogenannten *polar stratospheric clouds* (PSCs) oder auf deutsch: polaren stratosphärischen Wolken ausgefroren. Dabei wird Salpetersäure (HNO_3) gebildet, die ein wichtiger Bestand-

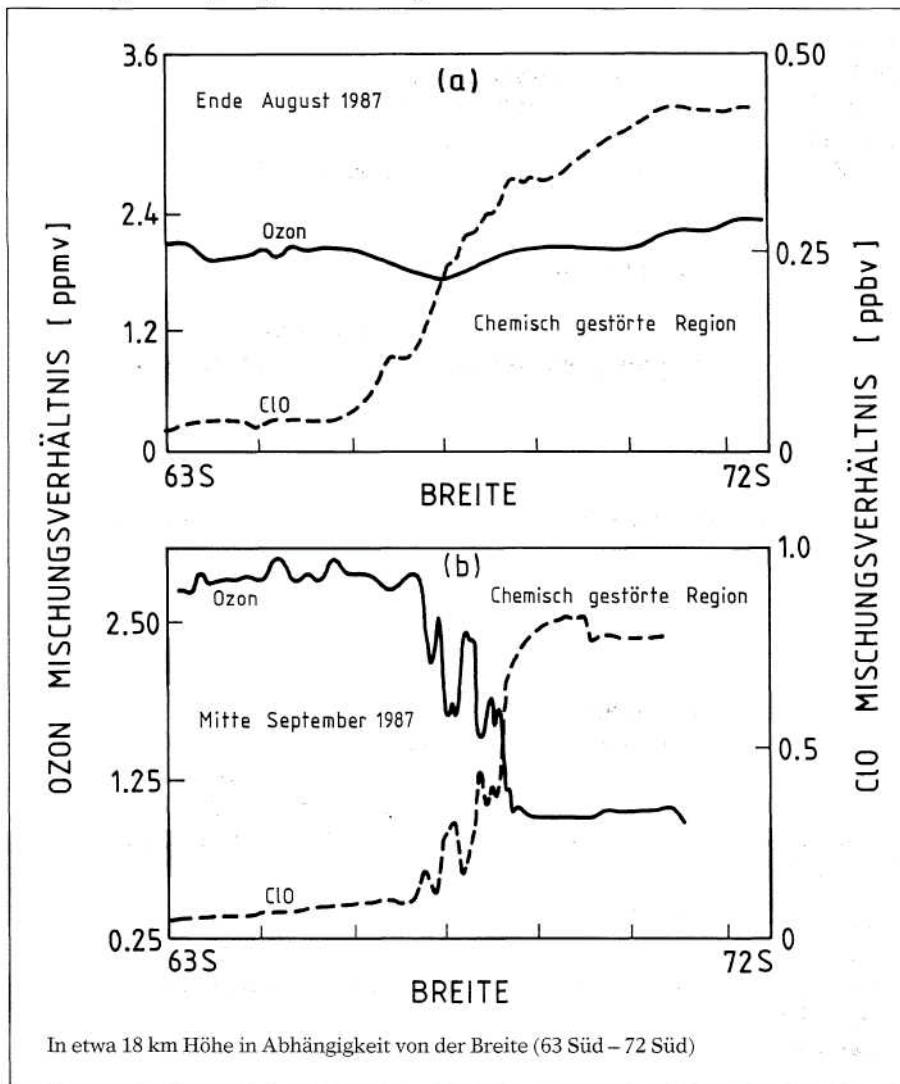
teil der PSC-Teilchen ist. Außerdem wurde neuerdings entdeckt, daß bei sehr tiefen Temperaturen auch Salzsäuremoleküle in den Eisparkeln ausgefroren werden können. Diese reagieren im Eis mit Chlornitrat, wonach unter Beteiligung der Sonnenstrahlung im arktischen Frühjahr hohe Konzentrationen an ClO_x -Radikalen gebildet werden.

Die Kombination der oben erwähnten Prozesse führt während des antarktischen Frühjahrs zu einer außergewöhnlich starken Anreicherung von ClO -Radikalen, die das Ozon in der unteren Stratosphäre besonders zwischen etwa 12 bis 22 Kilometern durch eine sehr wirksame katalytische Reaktionskette höchst effektiv abbauen. Die Effizienz der betreffenden Ozonabbaukette hängt quadratisch von der Konzentration von ClO ab und steigt um 8 Prozent pro Jahr. Optische Messungen vom Boden aus, die über der amerikanischen Station McMurdo gemacht wurden, haben in der Tat gezeigt, daß ungewöhnlich hohe Konzentrationen von ClO und vom Folgeprodukt OClO vorkommen. Auch Messungen von James Anderson und seinen Mitarbeitern von der Harvard-Universität in den Vereinigten Staaten im vergangenen September in der antarktischen Stratosphäre haben dort sehr hohe Konzentrationen des ClO -Radikals genau im Ozonloch nachgewiesen, wie sie die beschriebenen photochemischen Prozesse erwarten lassen. Diese Messungen sind in Abbildung 3 zusammengefaßt. Sie zeigen am Schluß des polaren Winters gegen Ende August schon das Vorkommen von ungewöhnlich hohen ClO -Radikal-Konzentrationen, aber noch keine starke Ozonabnahme. Das Ozonloch ist aber nach einigen Wochen zunehmender Sonnenstrahlung sehr deutlich zum Vorschein getreten. Der Abbau des Ozons erfordert also außer dem Vorkommen relativ großer Konzentrationen von ClO auch die Sonnenstrahlung. Das Auftreten sehr kalter Temperaturen begünstigt die Aktivierung der Chlorchemie, da sie die Bildung der stratosphärischen Eisteilchen fördern. Die ClO -Radikal-Konzentrationen sind mehrere hundert Mal höher als es ohne Eisteilchen möglich gewesen wäre. Das bedeutet aber auch, daß meteorologische Prozesse einen Einfluß auf die Ozonlochbildung haben, da sie teilweise die Temperaturen bestimmen. Dies erklärt den beobachteten Rhythmus von zwei Jahren bei der Ozonabnahme.

Alles spricht dafür, daß das Ozonloch, das während der letzten 10 Jahre im antarktischen Frühjahr aufgetreten ist, in erster Linie auf die stark gestiegenen Konzentrationen von FCKW-Gasen (CFC_{13} , CF_2Cl_2 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$) zurückzuführen ist. Wegen der langen Verweilzeit der FCKW-Gase in der Atmosphäre muß man leider erwarten, daß das Ozonloch sich erst in etwa 100 Jahren wieder schließen dürfte. Glücklicherweise gibt es noch keine Hinweise dafür, daß sich eine derart drastische Ozonabnahme auch im Nordpolargebiet entwickelt. Dies ist damit zu erklären, daß hier die Temperaturen viel seltener so tief sinken, daß PSCs gebildet werden können. Vorsicht ist allerdings geboten. Eine umfassende und kritische Analyse des Ozontrends auf der Nordhalbkugel zeigte auch für die Breitengürtel 30° bis 39°N , 40° bis 52°N und 53° bis 64°N Abnahmen des Gesamtzons. Zwischen 1969 und 1986 sanken in diesen

Breiten die Jahresmittelwerte um 1,7, 3 beziehungsweise 4,4 Prozent. Die stärksten Abnahmen in diesem Zeitraum traten in den Wintermonaten auf und betragen 2,3 beziehungsweise 4,7 und 6,2 Prozent. Diese Abnahmen, vor allem die im Winter, sind größer, als es die Modellrechnungen vorhersagen; möglicherweise finden also auch über unseren Gebieten zusätzliche chemische Reaktionen statt, die den Abbau des Ozons weiter beschleunigen. Eine starke Einschränkung der weltweiten FCKW-Emissionen, die deutlich über die im Montreal-Protokoll international vereinbarte Rate von 50 Prozent zum Ende des Jahrhunderts hinausgeht, scheint deshalb dringend geboten. Um

Abbildung 3: Flugzeugbeobachtungen von Ozon und ClO



den Status quo zu halten, müßte die Produktion um 85 Prozent verringert werden. Eine langsame Verbesserung der Situation über die nächsten 100 Jahre würde sofort noch strengere Maßnahmen erfordern, die praktisch auf ein vollständiges FCKW-Produktionsverbot hinausliefen. Die industrialisierte Welt hat hier ein groteskes globales Umweltproblem erzeugt, vor dem Wissenschaftler schon seit fast 15 Jahren gewarnt haben. Erst jetzt sind von der Politik die ersten, noch zögernden Konsequenzen gezogen worden.

Die Bedeutung des troposphärischen Ozons

Obwohl eine Überdosis an UV-Strahlung schädlich für das Leben ist, ist sie andererseits von außerordentlich positiver Bedeutung für den Abbau der meisten Gase, die von der Natur oder durch menschliche Aktivitäten abgegeben werden. Dabei spielt auch die verhältnismäßig geringe Menge des Ozons in der Troposphäre, das heißt in Höhen unterhalb von etwa 10 bis 15 Kilometern, die nur einen Anteil von etwa 10 Prozent am Gesamt-Ozon ausmacht, eine wesentliche Rolle. Dieselbe UV-Strahlung mit Wellenlängen kürzer als etwa 310 nm, die lebende Zellen schädigt, zerlegt nämlich auch Ozon in ein Sauerstoffmolekül und ein elektronisch angeregtes Sauerstoffatom. Dieses kann mit atmosphärischem Wasserdampf reagieren und erzeugt dabei Hydroxyl (OH)-Radikale. Diese sind sehr reaktionsfreudig und reagieren unter anderem mit fast allen Wasserstoffhaltigen Molekülen, mit Kohlenmonoxid, mit den Stickoxiden, mit Schwefeldioxid und mit Gasen, die chemische Doppelbindungen besitzen. Die Lebensdauer der meisten Gase wird daher in der Atmosphäre durch ihre Reaktionsfreudigkeit mit OH bestimmt. Man kann deshalb OH ohne weiteres als das Waschmittel der Atmosphäre bezeichnen. Das geschätzte weltweite Mittel der OH-Konzentration liegt bei einem Volumenmischungsverhältnis von nur 2×10^{-14} (zwei auf 100 Billionen Luftmoleküle) in der unteren Atmosphäre. Dies ergibt sich aus Modellrechnungen und besonders aus Budgetberechnungen für Methylchloroform (CH_3CCl_3). Dieses Gas, dessen Konzentrationen in der Atmosphäre gut bekannt sind, wird weltweit durch industrielle Prozesse in bekannten Mengen freigesetzt. Der Unterschied zwischen dem gesamten Ausstoß in die Atmosphäre in der Vergangenheit und den jetzt dort beobachteten Gesamtmengen ergibt somit den Methylchloroform-Verlust und damit ein Maß für die weltweit gemittelten OH-Konzentrationen. Es ist erstaunlich, daß die Oxidationsvorgänge in der Atmosphäre in erster Linie von einem Gas mit einer so außerordentlich geringen Konzentration abhängen, obwohl Sauerstoff mit einer Konzentration von etwa 21 Prozent vorliegt.

Unter Verwendung dieser Information ließ sich die Lebensdauer einiger wichtiger Gase in der Atmosphäre abschätzen (Tabelle 1). Sie liegt im Bereich von Jahren bis hinunter zu wenigen Stunden. Dies bedeutet, daß ein Gas wie Methan (CH_4), das eine Lebensdauer von etwa 10 Jahren hat, weltweit ziemlich gleichmäßig verteilt ist, während Isopren (C_5H_8), das von bestimmten Laubbäumen in großen Mengen abgegeben wird, nur in der Nähe von Waldge-

Tabelle 1: Gase in der Atmosphäre

Quellgase, die mit OH reagieren	Lebensdauer
CH ₄	10 Jahre
CO	4 Monate
NO ₂	Tage
C ₅ H ₈	Stunden
CH ₃ Cl	1 Jahr
CH ₃ CCl ₃	5–10 Jahre
Cl ₂ C=CCl ₂	0,5 Jahr
Cl ₂ C=HCl	2 Wochen
CHF ₂ Cl	20 Jahre
Quellgase, die nicht mit OH reagieren	
CFCl ₃	60–70 Jahre
CF ₂ Cl ₂	120 Jahre
CCl ₄	50 Jahre
N ₂ O	150 Jahre

Charakteristische Lebensdauern für einige natürliche und vom Menschen beeinflusste Quellgase in der Atmosphäre.

bieten gefunden werden kann. Der Abbau von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen, wie Isopren, führt über längere Reaktionsketten, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann, zu Erzeugung von Kohlenmonoxid (CO). Kohlenmonoxid wird seinerseits durch Reaktion mit OH innerhalb weniger Monate zu Kohlendioxid (CO₂) oxidiert. Die Lebensdauer von CO in der Atmosphäre ist also verhältnismäßig kurz, und die Konzentrationen dieses Gases können damit ziemlich stark schwanken. Auf der Nordhalbkugel findet man beträchtlich mehr CO als auf der Südhalbkugel, weil die Produktion hier höher ist. Solche Gase, die nicht mit OH reagieren, haben eine außerordentlich große Lebensdauer, wie die FCKW-Gase, die eine mittlere atmosphärische Lebensdauer in der Größenordnung von 50 bis 100 Jahren haben, und deren Einfluß auf die stratosphärische Ozonschicht schon erwähnt wurde.

Ozon und OH sind somit von grundlegender Bedeutung für die Chemie der Atmosphäre. Durch verschiedene Tätigkeiten bewirkt der Mensch Änderungen in der Chemie der Troposphäre, das heißt in Höhen unterhalb von 10 bis 15 Kilometern. Diese Änderungen wirken sich aus auf Ozon, OH, die Stickoxide NO und NO₂, Methan und Kohlenmonoxid. Diese Gase stehen über chemische Prozesse miteinander in enger Beziehung. Ozon kann zum Beispiel während der Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid erzeugt oder vernichtet werden, je nachdem, wieviel Stickoxide vorhanden sind. Ob Ozon in der Troposphäre gebildet oder zerstört wird, hängt vom Verhältnis der Konzentration von NO zu O₃ ab. Dieses Verhältnis entspricht nahe der Erdoberfläche einem Volumen-Mischungsverhältnis von NO von ungefähr 10⁻¹¹ (10 auf einer Billion Luftmoleküle). Weil die Stickoxide eine Lebensdauer von nur etwa einem Tag haben und hauptsächlich durch Aktivitäten des Menschen in

Tabelle 2: Vom Menschen verursachte und natürliche Quellen von Stickoxiden (NO_x)

Quellen	Tg N/Jahr (1 Tg = 10 ¹² g = eine Million Tonnen)
Industrie	15–25
Flugzeuge	0,15–0,3
Stratosphärischer Einfluß	0,5–1,5
Verbrennung von Biomasse	3–10
Blitzentladungen	2–20
Böden	5–15

mittleren Breiten auf der Nordhalbkugel erzeugt werden (Tabelle 2), sollte in den mittleren und höheren Breiten der Nordhalbkugel eine erhöhte Erzeugung des Hintergrund-Ozons auftreten. Ozonzunahmen von etwa 1 Prozent pro Jahr sind in der Tat an mehreren sogenannten Reinluftstationen auf der nördlichen Halbkugel beobachtet worden. In den Gebieten der Nordhalbkugel mit der größten Luftverschmutzung, wie in Europa und den USA, kann die Ozonerzeugung zeitweise besonders stark ansteigen, wenn sommerliche Hochdrucklagen auftreten. Dies führt zu „photochemischem Smog“, weil dort dann über die Oxidation reaktionsfreudiger Kohlenwasserstoffe eine schnelle Bildung von Ozon stattfinden kann. Wegen ihrer kurzen Lebensdauern in der Atmosphäre können diese reaktionsfreudigen Kohlenwasserstoffe in entfernteren Gebieten keine Ozon-Erzeugung verursachen. Im überwiegenden Teil der Troposphäre stellt daher die Oxidation von Kohlenmonoxid und von Methan den größten Anteil an der Erzeugung von Ozon, falls der dafür notwendige Katalysator NO in genügendem Maße vorhanden ist, andernfalls wird Ozon zerstört. Leider weiß man noch viel zu wenig von der Verteilung der Stickoxide, um eine gesicherte globale Ozon-Bilanz für die Troposphäre aufstellen zu können.

Die Bedeutung der Methanzunahme

Die beobachtete stetige Zunahme des Methan-Gehalts in der Atmosphäre von etwa 1 Prozent pro Jahr während der letzten Jahrzehnte dürfte in den Reinluftgebieten der Troposphäre weitere Änderungen in der Photochemie der Atmosphäre auslösen. Weil die Reaktionsketten ziemlich umfangreich und komplex sind, können hier nur ihre Auswirkungen auf die Bilanz von Ozon und OH angegeben werden: In Reinluftgebieten bewirkt die Oxidation eines Methan-Moleküls über Kohlenmonoxyd zu Kohlendioxid im Mittel insgesamt einen Verlust von OH- und von Ozon-Molekülen, während in belasteteren Gebieten für jedes oxidierte Methan-Molekül OH- und Ozon-Moleküle gebildet werden. Das Schwergewicht der Fähigkeit der Atmosphäre zur Oxidation verschiebt sich also aufgrund der Zunahme des Methans in der Atmosphäre allmählich von der unbelasteten „Hintergrund“-Atmosphäre, besonders in den Tropen und über den Meeren, zu den mehr mit NO_x belasteten Gebieten der mittleren Breiten auf der Nordhalbkugel. Dies könnte die

Trends der bodennahen Ozon-Konzentrationen erklären, die in Pt. Barrow, Alaska (+ 0,78 Prozent pro Jahr zwischen 1973 und 1985), auf der Vulkanstation Mauna Loa in Hawaii (+ 1,2 Prozent pro Jahr zwischen 1974 und 1985) und auf Samoa im Südpazifik (- 0,7 Prozent pro Jahr zwischen 1976 und 1985) gemessen wurden. Da Ozon auf Pflanzen giftige Auswirkungen hat, können die gemessenen Ozonzunahmen auf der Nordhalbkugel negative Auswirkungen auf Gesundheit und Produktivität der Waldökosysteme haben.

Für die beobachtete weltweite Zunahme des Methan-Gehalts in der Atmosphäre sind ohne Zweifel sich ausweitende menschliche Aktivitäten verantwortlich. Methan entsteht bei der Zersetzung von organischem Material unter Luftabschluß. Es wird also von natürlichen Sumpf- und Überschwemmungsgebieten, von Reisfeldern, von Wiederkäuern (vor allem von Rindern und Schafen) und von Mülldeponien in die Atmosphäre abgegeben; außerdem werden beträchtliche Mengen des Gases von Kohlengruben, durch austretendes Erdgas und bei der Verbrennung von Pflanzenmaterial in den Tropen und Subtropen freigesetzt. Insgesamt dürften die vom Menschen beeinflussten Methan-Quellen bedeutender sein als die natürlichen, so daß die Methan-Zunahme in der Atmosphäre nicht so überraschend ist.

Einflüsse auf das Klima der Erde

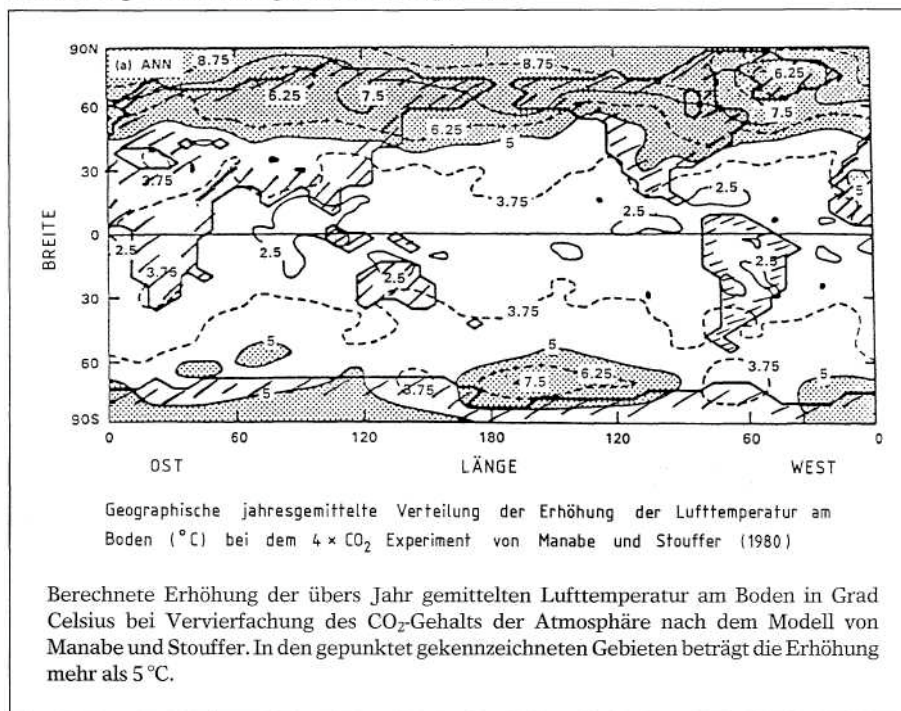
Die beobachtete Zunahme der Häufigkeiten atmosphärischer Spurengase beeinflusst nicht nur die Chemie, sondern auch beträchtlich das Klima und die Temperaturen in der Atmosphäre. Gase wie CO_2 , CH_4 , N_2O , O_3 , CFC1_3 und $\text{CF}_2\text{C1}_2$ spielen eine wesentliche Rolle bei der Wärmebilanz der Atmosphäre: Sie sind durchlässig für Sonnenstrahlung, absorbieren aber einen beträchtlichen Anteil der Wärmestrahlung, die von der Erdoberfläche abgestrahlt wird, und strahlen einen Teil dieser Leistung wieder dorthin zurück. Dadurch erhöhen sich die Temperaturen der Erdoberfläche. Schätzt man mit Hilfe von Klimamodellen die gesamte global gemittelte zeitliche Zunahme der Aufheizwirkung der oben aufgeführten Gase ab, so erhält man eine Erhöhung der globalen mittleren Temperatur von der vorindustriellen Zeit bis heute um etwa $+ 0,7^\circ \text{C}$. Dieser Wert ist verträglich mit den Temperaturen, die sich für die Vergangenheit erschließen lassen, obwohl natürliche Klimaschwankungen sicher auch von Bedeutung sind und schwer von den vom Menschen verursachten zu unterscheiden sind. Während des nächsten Jahrhunderts erwartet man eine weitere Erwärmung um mehrere Grad Celsius, wenn man den Rechnungen die heutigen Trends der Emissions- und Zuwachsraten der oben erwähnten Gase zugrunde legt. Solche, klimahistorisch gesehen, sehr rasche Änderungen der mittleren globalen Temperaturen können schon in den kommenden Jahrzehnten einschneidende Wirkungen auf Klima und Niederschläge und somit auf Ökologie und Landwirtschaft auf der Erde haben. Nur die Hälfte dieser Erwärmung wird von CO_2 verursacht; man wird also weltweit nicht nur die Emission von CO_2 reduzieren müssen, zum Beispiel durch Energiesparen oder durch die Entwicklung alternativer Energieformen (hoffentlich Sonnen-

energie!), sondern auch den Ausstoß anderer Gase, in erster Linie der FCKW-Gase, wenn man die Aufheizung der Atmosphäre mildern will. Andernfalls müßte man vielleicht schon gegen Ende des nächsten Jahrhunderts mit einer solchen Aufheizung rechnen, wie sie durch eine vierfache Erhöhung des CO_2 -Gehaltes in der Atmosphäre verursacht werden würde (zu den möglichen Folgen siehe Abbildung 4).

Schlußbemerkungen

Leider kann hier nicht weiter auf diese wichtigen, interessanten, aber komplizierten Probleme eingegangen werden; es zeigt sich aber, welchen großen Einfluß die durch Menschen verursachte Freisetzung von Gasen auf globale Prozesse der Umwelt haben kann. Das dramatischste Beispiel für Fernwirkungen in der Atmosphäre ist das antarktische Ozonloch, das primär, dies steht jetzt fest, durch menschliche Aktivitäten, die fast buchstäblich am anderen Ende der Erde geschehen, verursacht wird. Außerdem sieht man an den Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen mit ihren langen Lebensdauern in der Atmosphäre, daß die Wirkungen heutiger menschlicher Aktivitäten die Atmosphäre Jahrzehnte- oder sogar jahrhundertlang beeinflussen können. Es hat alle Forscher völlig überrascht, wie außerordentlich empfindlich die Atmosphäre auf erhöhte Chlor-Konzentrationen reagiert. Eine derartige Über-

Abbildung 4: Erhöhung der Lufttemperatur



raschung ist möglicherweise kein Einzelfall. Um Ähnliches möglichst noch rechtzeitig zu entdecken oder vorhersagen zu können, sind erhöhte Anstrengungen bei der Forschung von größter Bedeutung. Noch wichtiger: Um Schlimmeres zu verhindern darf die Umwelt, besonders die Atmosphäre, nicht weiter als gemeinsame Mülltonne für den Abfall menschlicher Aktivitäten benutzt werden. Dies fordert ein erhebliches Umdenken, wobei die Industrieländer die größten Verpflichtungen haben. Als die wichtigsten zukünftigen Aktionspunkte sollte man sich auf folgende Maßnahmen konzentrieren, die sich gegen den Ausstoß der FCKW-Gase, von CO₂ und Methan wenden:

- Ein baldiges globales Verbot der Herstellung der vollhalogenierten FCKW-Gase, insbesondere CFC₁₃, CF₂Cl₂ und C₂F₃Cl₃.
- Das Abfackeln des Methans, das sich in Müllhalden bildet. Dieses Verfahren kann sogar zur Energieerzeugung genutzt werden. Bei älteren Müllhalden, wo Abfackeln nicht möglich ist, sollte man dafür Sorge tragen, daß das Methan in einer oxidierenden Schicht an der Oberfläche der Müllhalde zu CO₂ oxidiert wird.
- Eine Verringerung der Rinderbestände auf der Welt, da diese eine wichtige Quelle für das atmosphärische Methan sind.
- Es sollte so weit wie möglich verhindert werden, daß bei der Öl- und Erdgasförderung sowie in den Erdgasverteilungsnetzen Methan in die Atmosphäre entweicht. Neueste Untersuchungen weisen darauf hin, daß 20 bis 30 Prozent des atmosphärischen Methans aus diesen Quellen stammt.
- Es sollte untersucht werden, inwieweit Reisanbaumethoden entwickelt werden können, die zu geringeren Abgaben von Methan in die Atmosphäre führen.
- Um die Abgabe von CO₂ an die Atmosphäre zu verringern, muß dringend eine sparsamere Energienutzung auf allen Sektoren der Gesellschaft, einschließlich dem Straßenverkehr, angestrebt werden.
- Die Entwicklung alternativer Energiequellen, die nicht auf Verbrennung von fossilen Brennstoffen beruhen, sollte vorrangig gefördert werden. Die größte Hoffnung für die Zukunft ist die Entwicklung der Sonnenergienutzung.
- Der Ausstoß der NO_x-Gase, die in der Troposphäre zur Ozonbildung führen, sollte durch technische Maßnahmen stark reduziert werden.