Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich (1989) *134/2*: 85–108

# Das antarktische Ozonloch – eine Folge der Luftverschmutzung

Hans U. Dütsch, ETH Zürich

Ausgehend vom einfachen Chapman-Ansatz wird die moderne photochemische Theorie dargestellt, in welcher der Ozonabbau wesentlich durch katalytische Kreisprozesse mit reaktiven Radikalen erfolgt. Es wird gezeigt, dass die beobachtete Ozonverteilung nur durch eine enge Verknüpfung von sehr komplexen chemischen mit ebenfalls komplizierten Transportprozessen verstanden werden kann.

Das sogenannte Ozonloch, das sich im antarktischen Frühjahr seit Ende der 70er Jahre entwickelt hat, wird durch vom Menschen in die Atmosphäre gebrachtes zusätzliches Chlor bei sehr tiefen Temperaturen verursacht. In einer annähernd den ganzen antarktischen Kontinent überdeckenden Luftmasse, die nach aussen durch die dynamischen Verhältnisse über mehrere Monate fast völlig isoliert ist, wird das Chlor vorwiegend durch heterogene Reaktionen aktiviert und baut nach Rückkehr der Sonne das Ozon in der unteren Stratosphäre rasch ab, und zwar durch kompliziertere katalytische Zyklen als sie die normale Theorie kennt. Dabei besteht eine enge Beziehung (Rückkoppelungen) zwischen Chemie und Zirkulation.

**The Antarctic ozone hole – an anthropogenic feature**

The very complex modern photochemical theorie of atmospheric ozone is described in which odd oxygen destruction is predominantly produced by catalytic cycles with reactive radicals. It is demonstrated that the observed ozone distribution can only be understood on the basis of a tight coupling between similarly complicated chemical and transport processes.

The ozone hole which developed in the Antarctic spring since the late seventies is produced by anthropogenic chlorine which is activated in the extremely cold air at the end of the polar night in the lower stratosphere predominantly by heterogeneous reactions. This process happens in an air mass which covers most of the Antarctic continent and which is due to the prevailing dynamic conditions practically isolated from the surroundings. The active chlorine destroys after the return of the sun the ozone by catalytic cycles which are more complicated than these of the normal photochemistry. There is a tight relationship (feed back mechanisms) between chemistry and circulation.

## 1 Einleitung

Das atmosphärische Ozon ist in den letzten Jahren für den Laien zu einem eigentlichen Paradoxon geworden: Einerseits hört er von der Gefährdung der stratosphärischen Ozonschicht durch den Menschen – der Ozonschicht, die unseren unabdingbaren Schutzschild gegen die tödliche UV-C-Strahlung der Sonne ($\leq$ 280 nm) und den effizienten Filter für die biologisch wirksame UV-B-Strahlung (zwischen 280 und 320 nm) darstellt; andererseits klagt man über die zunehmende Belastung der bodennahen Luftschicht mit Ozon, welche die Gesundheit von Mensch, Tier und Pflanze zu gefährden droht.

In Wirklichkeit sind dies zwei weitgehend getrennte Probleme. Die stratosphärische Ozonschicht übt ihre Schutzfunktion durch Fernwirkung aus, durch Absorption der durchfallenden Sonnenstrahlung. Mit dem bodennahen

Ozon hingegen haben wir unmittelbaren Kontakt; es befindet sich in der Luft, die wir atmen – und es ist giftiger als Chlor. (Ein Ozongehalt von über 100 ppb [Mischungsverhältnis 100 $10^{-9}$] am Arbeitsplatz ist unzulässig; der Grenzwert der Luftreinhalteverordnung liegt bei etwa 60 ppb, wird aber in grossen Teilen der Schweiz im Sommer häufig überschritten.)

Völlig unabhängig sind die beiden Probleme allerdings nicht, indem die beobachtete starke Zunahme des troposphärischen Ozons einen Teil des stratosphärischen Verlusts wettmachen kann (siehe Bild 6), dies ist aber keine wünschenswerte Methode zur Heilung der in der Höhe «erkrankten» Ozonschicht.

## 2 Ozonverteilung als Funktion von Photochemie und Transportprozessen

### 2.1 Die klassische Theorie

Vor bald 60 Jahren hatte S. Chapman (1930) die Existenz einer Ozonschicht in der Stratosphäre mit einer einfachen, aus nur 4 Reaktionen bestehenden photochemischen Theorie erklärt, wobei der primäre Vorgang die Photodissoziation des Sauerstoffmoleküls durch kurzwellige UV-Strahlung der Sonne war:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (1) | $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$ | | $\lambda \leq 242$ nm | $f_2$ |
| | gefolgt von der Ozonbildung im Dreierstoss | | | |
| (2) | $O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$ | | | $k_2$ |
| (3) | $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$ | | $\lambda \leq 1180$ nm | $f_3$ |
| (4) | $O_3 + O \rightarrow 2O_2$ | | | $k_3$ |

Die Photodissoziation des Ozons (Reaktion 3), die wegen seiner geringen Stabilität auch durch längerwelliges Licht möglich ist, führt nicht zur endgültigen Beseitigung von $O_3$, da dieses durch Reaktion (2) sofort zurückgebildet wird. Erst durch die direkte Reaktion (4) der beiden «ungeraden» Sauerstoffteilchen werden diese wieder in $O_2$ zurückgeführt. Der Ozongehalt ist durch ein Gleichgewicht zwischen Bildung (1) und Zerstörung (4) der ungeraden Sauerstoffteilchen bedingt, wobei die Wirksamkeit von (4) wesentlich durch das sich viel schneller einstellende Gleichgewicht zwischen den beiden Umwandlungsreaktionen (2) und (3) bestimmt ist. Die Gleichgewichtskonzentration ergibt sich aus den 4 Reaktionen zu:

$$n_3 = n_2^{3/2} \sqrt{\frac{f_2}{f_3} \cdot k} \qquad \text{mit } k \equiv \frac{k_2}{k_3} \cdot s$$

Dabei sind $n_3$ und $n_2$ die Konzentrationen von Ozon- resp. Sauerstoffmolekülen, $f_2$ und $f_3$ die Dissoziationsgeschwindigkeiten von $O_2$ und $O_3$, $k_2$ und $k_3$ die Reaktionsgeschwindigkeit von (2) und (3) und s das Verhältnis von Luft- zu Sauerstoffmolekülen.

Die Halbwertzeit der Gleichgewichtseinstellung beträgt:

$$\tau = \frac{1}{4} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot n_2}{f_2 \cdot f_3}}$$

Aus der Höhenabhängigkeit der einzelnen Parameter ergibt sich das beobachtete Ozonmaximum bei etwa 25 km, während die Halbwertszeit von ungefähr einer Stunde an der Stratopause (Obergrenze der Stratosphäre bei ca. 50 km) auf über ein Jahr in der unteren Stratosphäre (unterhalb 20–25 km) ansteigt. Da bei Ozonbildung und -abbau nur die Hauptbestandteile der Atmosphäre eine Rolle spielen, schien die Ozonschicht nach der Chapmanschen Theorie der menschlichen Unvernunft entzogen; leider hat sich dies, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, nicht bestätigt.

Als die Theorie in den 40er Jahren quantitativ ausgewertet wurde, zeigte sich eine Diskrepanz zwischen der berechneten und der beobachteten Breitenabhängigkeit des Gesamtozons, und auch die jahreszeitliche Variation war phasenverschoben. Die Theorie verlangte ein Ozonmaximum am Äquator und ein Minimum am Pol sowie ein Sommermaximum und ein Winterminimum. Beobachtet wurden ein ganzjähriges Minimum über den Tropen, ein Maximum im frühen Frühjahr in der Arktis und minimale Werte im Herbst. Spätere Messungen im geophysikalischen Jahr (1957/58) zeigten auch noch eine Asymmetrie zwischen Arktis und Antarktis, indem das Frühjahrsmaximum in letzterer um 2 Monate verspätet auftrat und wesentlich schwächer war als über dem Nordpolargebiet (Bild 1).

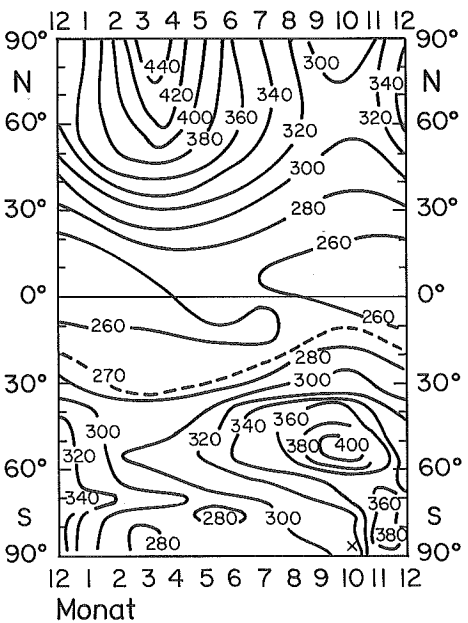


Bild 1 Beobachtete Ozonverteilung (um 1970) als Funktion von geographischer Breite und Jahreszeit. Isolinien in Dobson-Einheiten. ×: Lage des heutigen Ozonlochs.

Fig. 1 Observed ozone distribution (around 1970) as a function of latitude and season. Isolines in Dobson units. ×: position of the present ozone hole.

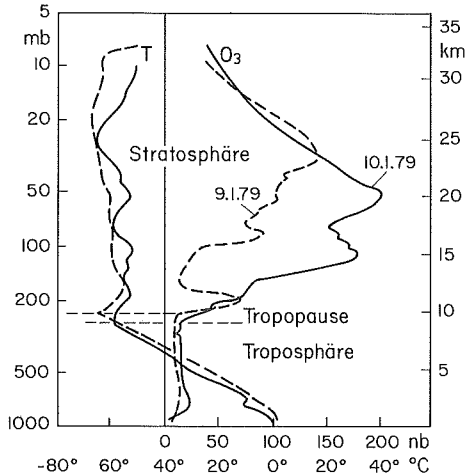


Bild 2 Tag-zu-Tag-Änderung der vertikalen Ozon- und Temperaturverteilung über Payerne.

Fig. 2 Day-to-day variation of the vertical ozone and temperature distribution over Payerne.

Diese Widersprüche konnten durch einen während des Winterhalbjahres polwärts gerichteten Ozonfluss aus den Tropen und zum Teil sogar aus der Sommerhemisphäre erklärt werden, der im aussertropischen Bereich durch die der winterlichen stratosphärischen Westströmung überlagerten sog. planetaren Wellen (sie entsprechen den Hoch- und Tiefdruckgebieten der troposphärischen Wetterkarten) verursacht wird. Er lässt den Ozongehalt unterhalb von etwa 30 km in winterlichen mittleren und hohen Breiten, wo die photochemischen Prozesse langsam ablaufen, weit über den Gleichgewichtswert ansteigen, während er in den Tropen darunter absinkt. Die Ozonverteilung war damit durch die Überlagerung von photochemischen und Transportprozessen bedingt. Die ab etwa 1960 durchgeführten Messungen der vertikalen Ozonverteilung bestätigten diese Annahme: Die Widersprüche zwischen Beobachtung und reiner photochemischer Theorie sind durch die Verhältnisse in der unteren Stratosphäre bedingt, während bereits die mittlere Stratosphäre (um 30 km) ein Ozonmaximum über den Tropen aufweist. Bild 2 zeigt ein Beispiel der grossen Tag-zu-Tag-Schwankungen, die in der unteren Stratosphäre im Zusammenhang mit meteorologischen Vorgängen auftreten können. Eine ausführlichere Darstellung der in diesem Abschnitt beschriebenen Vorgänge findet sich in U. U. Dütsch (1980).

## 2.2 Die moderne photochemische Theorie: Katalytischer Ozonabbau durch Radikale

Die verbesserte Kenntnis der photochemischen Parameter wie auch der vertikalen Ozonverteilung (vor allem auch oberhalb 30 km) wie sie im Laufe der 60er Jahre sukzessive erreicht wurde, zeigte, dass die Kombination von photochemischer und Transporttheorie die beobachtete Ozonverteilung zwar in gro-

ben Zügen, nicht aber im Detail erklären konnte. Vor allem war es nicht möglich, die vertikale Verteilung im oberen, infolge der kleinen Halbwertszeit durch Transportvorgänge relativ wenig beeinflussten Teil der Ozonschicht quantitativ richtig darzustellen.

Ab Mitte der 60er Jahre kam nun eine stufenweise Weiterentwicklung der photochemischen Theorie in Gang, die hier nicht in ihrem historischen Ablauf beschrieben, sondern übersichtsmässig in der heute ereichten Form dargestellt werden soll. In bezug auf die Stratosphäre wurde im wesentlichen nur der Ozonabbau betroffen, dagegen wurden für die Troposphäre und die unterste Stratosphäre auch neue Produktionsmechanismen aufgezeigt, die hier aber nicht weiter diskutiert werden sollen.

Die wichtigste Entdeckung war, dass der Ozonabbau durch katalytische Kreisprozesse mit reaktiven Radikalen (Teilchen mit ungerader Elektronenzahl) beschleunigt wird, wobei drei Gruppen zu unterscheiden sind:

I.
(5) $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$
(6) $NO_2 + O \rightarrow NO_2 + O_2$

$O_3 + O \rightarrow 2O_2$ wie (4)

II.
(7) $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$
(8) $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$

$O_3 + O \rightarrow 2O_2$ wie (4)

III. Die etwas komplexeren Reaktionen mit den $HO_X$-Radikalen (H, OH, $HO_2$) führen neben

(4) $O_3 + O \rightarrow 2O_2$ auch zu den Gesamtreaktionen:
(9) $O_3 + O_3 \rightarrow 3O_2$ (in der unteren Stratosphäre), und
(10) $O + O \rightarrow O_2$ (in der oberen Stratosphäre),

was aber für die Bilanz keinen wesentlichen Unterschied gegenüber (4) bedeutet, da wegen der raschen Umwandlung zwischen O und $O_3$ [Reaktionen (2) und (3)] nur die Gesamtzahl der in $O_2$ rückgeführten ungeraden Sauerstoffteilchen eine Rolle spielt.

$NO_2$ kann statt durch Reaktion (6) auch durch

(11) $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$

in NO zurückverwandelt werden und ebenso ClO durch

(12) $ClO + NO \rightarrow Cl + NO_2$ in Cl

beides ohne Verlust an ungeradem Sauerstoff.

Da die Sauerstoffatomkonzentration und oberhalb 30 km auch die NO-Konzentration mit der Höhe rasch zunehmen, ist die Wirksamkeit der Radikale stark höhenabhängig (vergl. Bild 4).

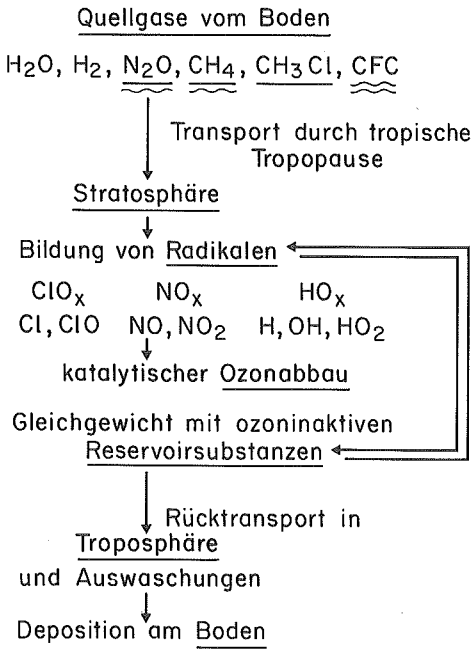


Bild 3 Schema der modernen Ozonphotochemie und ihrer Verknüpfung mit Transportvorgängen.

Fig. 3 Scheme of the modern ozone photochemistry and of its interaction with transport processes.

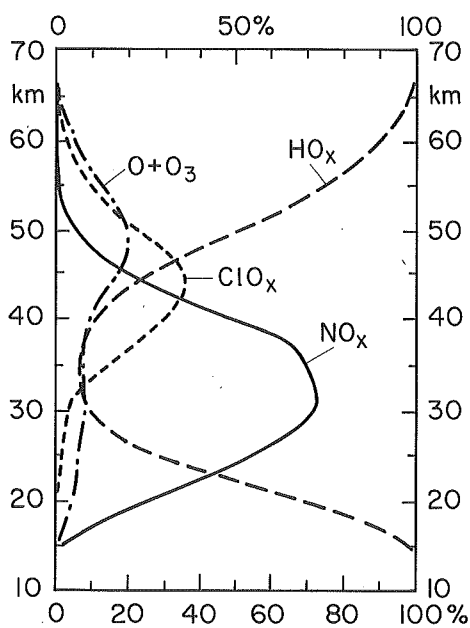


Bild 4 Prozentualer Beitrag der einzelnen Radikalgruppen zum Ozonabbau als Funktion der Höhe im Vergleich mit der direkten Reaktion (4).

Fig. 4 Percentage contribution of the different radical groups to the ozone distruction as a function of height in comparison with the direct reaction (4).

Die ozonabbauende Wirksamkeit der Radikale steigt mit ihrer Konzentration und diese wird vor allem beim $ClO_X$ (Cl, ClO) und, wenn auch in geringerem Masse, beim $NO_X$ (NO, $NO_2$) durch den Menschen beeinflusst. Damit kann im Gegensatz zur Aussage der Chapman-Theorie, die Ozonschicht durch den Menschen beeinträchtigt werden.

## 2.3 Die Bildung der Radikale aus den Quellsubstanzen

Die Radikale entstehen aus an sich sehr stabilen Verbindungen, die Quellsubstanzen genannt werden, durch Reaktionen, die vorzugsweise in der Stratosphäre ablaufen und zwar:

a) durch Reaktion mit elektronisch angeregten Sauerstoffatomen [$O(^1D)O^*$], die bei der Photodissoziation von Ozon durch Wellenlängen $\leq$ 310 nm entstehen. Das geschieht auch in der Troposphäre, doch wird dort der Gehalt an $O^*$ durch die dichteabhängige Stossdesaktivierung mit $N_2$ oder $O_2$ sehr niedrig gehalten.

(14) $O^* + M \rightarrow O + M$

Beispiele solcher Radikalbildung sind

(15) $H_2O + O^* \rightarrow 2OH$
(16) $N_2O + O^* \rightarrow 2NO$

b) durch Reaktion mit OH-Radikalen, denen deshalb in der Luftchemie eine hervorragende Rolle zukommt, z. B.:

(17) $CH_3Cl + OH \rightarrow H_2O + CH_2Cl$

mit darauf folgender Abspaltung von Cl aus dem instabilen Radikal $CH_2Cl$

(18) $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$

sowie

c) durch Photodissoziation durch die gleichen Wellenlängen ($\approx$ 210 nm), die durch $O_2$-Spaltung zur Ozonbildung führen. Da diese Wellenlängen bereits in der Stratosphäre völlig absorbiert werden, ist dieser Vorgang auf diese hohe Schicht beschränkt, z. B.

(19) $CCl_3F + h\nu \rightarrow CCl_2F + Cl$
(20) $ClCl_2F_2 + h\nu \rightarrow CClF_2 + Cl$

worauf die dabei entstehenden Chlorfluorkohlenstoffradikale unter Bildung zusätzlicher Cl-Radikale rasch weiterabgebaut werden.

Die Quellsubstanzen stammen alle vom Boden oder werden unmittelbar darüber in die Atmosphäre gebracht. Viele sind vorwiegend oder rein biogenen Ursprungs ($CH_4$, $N_2O$, $ClH_3Cl$), andere rein anthropogener Herkunft (Chlorfluorkohlenstoffverbindungen, CFC). Die biogene Produktion von $CH_4$ wird durch den Menschen begünstigt (Reisbau, Viehzucht usw.), ebenso dieje-

nige von $N_2O$ (Stickstoffkunstdünger); dieses Quellgas entsteht aber auch bei Verbrennungsvorgängen.

Die Quellsubstanzen gelangen im wesentlichen durch die tropische Tropopause hindurch in die Stratosphäre, wo dann der Abbau, d.h. Umwandlung in Radikale auf dem weiteren Weg in hohe Breiten, der denjenigen des Ozons selbst entspricht, erfolgt; dieser Transport geht in die jeweilige Winterhemisphäre.

## 2.4 Radikale und Reservoirsubstanzen

Während die $HO_X$-Radikale durch die Reaktionen

(21) $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$ sowie
(22) $H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$

wieder in Quellsubstanzen zurückverwandelt und deshalb mit diesen bei relativ kleinen Konzentrationen in einem Gleichgewicht stehen, ist die beschriebene Bildung der $NO_X$- und $ClO_X$-Radikale irreversibel. Die Umwandlung dieser Radikale in andere Substanzen, die zwar reaktiver sind als Quellsubstanzen, das Ozon jedoch nicht abbauen, verhindert aber einen unlimitierten Anstieg. Einige der wichtigsten dieser Vorgänge – meist Reaktionen zwischen Radikalen verschiedener Gruppen – seien im folgenden angeführt:

(23) $NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M$
(24) $NO_2 + ClO + M \rightarrow ClONO_2 + M$
(25) $Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$

Diese Überführung in ozoninaktive Substanzen ist allerdings nicht endgültig; diese können alle wieder in Radikale zurückverwandelt werden; sie werden daher als Reservoirsubstanzen bezeichnet, z.B.

(26) $HNO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + OH$
(26a) $HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O$
(27) $ClONO_2 + h\nu \rightarrow ClO + NO_2$
(28) $HCl + OH \rightarrow Cl + H_2O$

Von der höhenabhängigen Lage des sich einstellenden Gleichgewichts zwischen aktiven Radikalen und inaktiven Reservoirsubstanzen hängt die Intensität des Ozonabbaus durch die einzelnen Radikalgruppen wesentlich ab (vgl. Bild 4).

Da es in der Stratosphäre keine Reaktionen gibt, welche entweder Radikale oder Reservoirsubstanzen irreversibel aus diesem Gleichgewicht wegnehmen, und ausserdem der natürliche Reinigungsvorgang der Troposphäre, der Niederschlagsprozess, in der hohen Schicht fehlt, würde die Radikalkonzentration und damit die Ozonzerstörung doch laufend ansteigen, wenn nicht durch Übertritt von stratosphärischen Luftpaketen in die Troposphäre Reser-

voirsubstanzen und Radikale in diese zurückgeführt würden – zusammen mit Ozon übrigens – wo sie dann ausgewaschen werden.

## 2.5 Photochemische Modelle: Kombination von chemischen Prozessen und Transport aller beteiligten Substanzen

An Stelle der vier Reaktionen zwischen nur vier Substanzen der Chapman-Theorie sind nun über 100 gleichzeitig ablaufende Umsetzungen zwischen einer Vielzahl von Verbindungen getreten. Den schon in der klassischen Theorie wichtigen Transportvorgängen kommt eine noch grössere Bedeutung zu, da nicht nur das Ozon selbst, sondern sowohl Quell- und Reservoirsubstanzen wie auch Radikale verlagert werden. Alle chemischen Prozesse sind in einem zwischen Troposphäre und Stratosphäre sich abspielenden geschlossenen Kreislauf eingebettet (Bild 3).

Die Berechnung der Ozonverteilung und ihrer zukünftigen Entwicklung lässt sich nun nur noch mit sehr komplexen Computermodellen durchführen. Je naturgetreuer dabei die Transportvorgänge simuliert werden sollen, desto aufwendiger werden diese Rechnungen. In eindimensionalen (1-D) Modellen wird der Transport auf vertikale Durchmischung durch Turbulenz beschränkt, indem die Vorgänge horizontal über die ganze Erde gemittelt betrachtet werden, d.h. der Ablauf zur Zeit der Tag- und Nachtgleiche in 30° Breite als repräsentativ betrachtet wird. Man erhält damit weder Jahresgang noch Breitenabhängigkeit der berechneten vertikalen Ozonverteilung. Dieses stark vereinfachte Verfahren ist wichtig für den Vergleich verschiedener Szenarien betreffend die anthropogen beeinflussten Quellgase – vor allem der CPCs ($CFCl_3$ $CF_2Cl_2$ und andere) sowie von $N_2O$ und $CH_4$ – und die durch den kontinuierlichen $CO_2$-Anstieg verursachte Temperaturänderung (im oberen Teil der Stratosphäre im Gegensatz zur Troposphäre eine Abkühlung); ebenso können numerische Experimente über die Bedeutung einzelner wichtiger Reaktionen und Substanzen für das ganze System ausgeführt werden.

Die Berechnungen ergeben die in Bild 4 gezeigte Aufteilung des Ozonabbaus auf die drei Radikalgruppen im Vergleich mit der Wirkung der direkten Zerstörungsreaktion (4) der klassischen Theorie als Funktion der Höhe. Die direkte Reaktion (4) gibt nach diesen Erkenntnissen nur einen Beitrag von 10 bis maximal 20%. In der Mesosphäre (oberhalb 50 km) und unterhalb 20 km dominiert der $HO_X$-Abbau, wobei aber der mesosphärische Beitrag zum Gesamtozon verschwindend klein ist, und unterhalb 20 km die chemischen Prozesse so langsam verlaufen, dass sie gegenüber den Transportvorgängen kaum mehr ins Gewicht fallen. Im eigentlichen Ozonbildungsbereich zwischen 25 und 35 km steht der $NO_X$-Abbau mit einem Anteil bis zu ¾ im Vordergrund; er ist damit der dominierende Prozess im Hinblick auf das Gesamtozon. Während die $NO_X$-Konzentration nach heutigen Kenntnissen nur langsam zunimmt, steigt der $ClO_X$-Gehalt rasch; in der oberen Stratosphäre (um 40 km) ist der $ClO_X$-Abbau bereits der dominante Vorgang.

Die Wirksamkeit der einzelnen Radikalgruppen wird einerseits durch die Lage des Gleichgewichts zwischen Radikalen und Reservoirsubstanzen bestimmt, anderseits ist sie durch die von oben nach unten rasch abnehmende Konzentration der Sauerstoffatome bedingt [für $NO_X$ und $ClO_X$ wegen der Reaktionen (6) und (8)]; während es oberhalb 55–60 km mehr atomaren Sauerstoff als Ozon gibt, ist das Verhältnis in 30 km $1:2{,}5 \cdot 10^4$, in 20 km $1:1{,}5 \cdot 10^6$.

Im zweidimensionalen (2-D) Modell wird die Breitenabhängigkeit und damit auch der jahreszeitliche Gang des Ozons berücksichtigt. Es wird aber längs Breitenkreisen gemittelt; damit kann der meridionale Transport, der nicht einfach durch eine meridionale Zirkulationszelle, sondern ausserhalb der Tropen vor allem auch durch sogenannten Grossaustausch erfolgt, d.h. durch vorwiegend quasihorizontale Strömungen, wie sie mit wandernden Hoch- und Tiefdruckgebieten verbunden sind, nicht im Detail modelliert werden, sondern muss durch einen geeigneten Ansatz «parameterisiert» werden. Der Rechenaufwand ist sehr viel höher als im 1-D-Fall und das Resultat zwar besser mit den Beobachtungen vergleichbar, aber wegen der unvermeidlichen Vereinfachung immer noch mit Mängeln behaftet.

Das dreidimensionale (3-D) Modell, das im dynamischen Teil den in der Klimasimulation verwendeten Modellen der allgemeinen Zirkulation entspricht, wäre die ideale Lösung, lässt sich aber mit der vollen Chemie gekoppelt auch mit den modernsten Computern wegen des unerhörten Rechenaufwandes nicht für die Bestimmung der Entwicklung über viele Jahre hinweg verwenden. Die im folgenden Abschnitt aufgeführten Prognosen sind mit 1-D- oder 2-D-Modellen gerechnet.

## 2.6 Prognosen über den anthropogenen Einfluss

In den frühen 70er Jahren war man über den möglichen Einfluss einer grossen (auch seither nicht realisierten) Überschallflugzeugflotte auf die Ozonschicht besorgt, wegen des mit ihr verbundenen direkten $NO_X$-Ausstosses in die Stratosphäre. Seither ist die zu erwartende Schwächung der Ozonschicht durch $ClO_X$-Radikale in den Vordergrund getreten; dies nachdem M.J. Molina und F.S. Rowland (1974) entdeckt hatten, dass die CFC in der Stratosphäre durch Photodissoziation solche Radikale abgeben.

Die Prognosen waren in den folgenden 10 Jahren grossen Schwankungen unterworfen (siehe Bild 5a), sowohl wegen der Entdeckung neuer, vorher nicht berücksichtigter Reaktionen bzw. Substanzen, wie auch infolge neuer Werte für wichtige Reaktionsgeschwindigkeiten.

Die in Bild 5a aufgeführten Änderungen des atmosphärischen Ozongehalts gelten für die Annahme eines zeitlich konstant bleibenden CFC-Ausstosses in die Atmosphäre und sind keine Momentwerte, sondern werden erst in etwa 100 Jahren erreicht, da heute wegen der langen Transportzeiten und der langsamen stratosphärischen Umwandlung von CFC in Chlorradikale noch längst kein Gleichgewicht zwischen dem CFC-Ausstoss in die Troposphäre

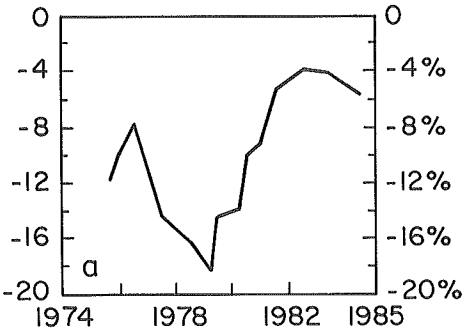


Bild 5a Zeitliche Entwicklung der Prognosen über die zukünftige Schwächung der Ozonschicht (in %) beim Erreichen eines Gleichgewichtszustandes mit konstantem CFC-Ausstoss in die Atmosphäre. Nach WMO (1981).

Fig. 5a Development with time of the forecast on the future reduction of the ozone layer (in %) after a new equilibrium with constant CFC output into the atmosphere is reached (after WMO 1981).

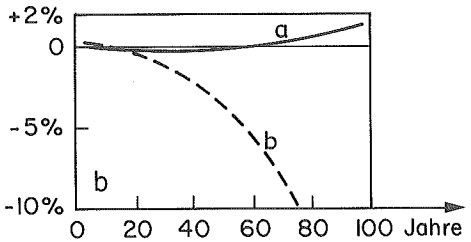


Bild 5b Zeitliche Veränderung des Gesamtozons unter Berücksichtigung des extrapolierten Trends der anderen den Ozonhaushalt beeinflussenden Spurengase ($CH_4$, $N_2O$, $CO_2$): a) bei konstantem CFC-Ausstoss, b) bei einer jährlichen Zunahme um 3%. Nach WMO (1985).

Fig. 5b Development with time of total ozone taking into consideration the extrapolated trends of the other tracegases influencing the ozone budget ($CH_4$, $N_2O$, $CO_2$): a) assuming a constant CFC-output, b) assuming a 3% increase of this output per year (after WMO 1985).

und dem auf die Stratosphäre beschränkten Abbau dieser Substanzen besteht und damit auch noch keine zeitlich konstante Auswirkung auf das Ozon.

In den letzten 5 Jahren haben sich die Vorhersagen bei relativ kleinen Verlustwerten stabilisiert. Wenn die prognostizierten Änderungen aller anderen für den Ozonhaushalt wichtigen Quellgase und vor allem auch die Zunahme des $CO_2$-Gehalts (Einwirkung durch den Temperatureffekt) berücksichtigt werden, ergibt sich sogar eher ein (nicht signifikanter) Anstieg. Man begann daher das CFC-Problem etwas zu verdrängen, obschon für eine nur dreiprozentige jährliche Zunahme im Ausstoss dieser Substanzen (was etwa der Wirklichkeit entsprach) bereits innert 70 Jahren ein Ozonverlust von 10% vorausgesagt wurde (Bild 5b).

Auch im Falle konstanten Gesamtozons wäre doch eine wesentliche Veränderung der vertikalen Verteilung des Gases zu erwarten. Einer Reduktion des $O_3$-Gehalts auf die Hälfte in etwa 40 km Höhe stünde eine Zunahme in unteren Schichten gegenüber (Bild 6), da nun vermehrt Sauerstoff dissoziierende Strahlung – die auch vom Ozon absorbiert wird – in tiefere Schichten vordringen kann (Selbstheilungseffekt). Daneben lässt die zunehmende Verschmutzung der Troposphäre den $O_3$-Gehalt dort durch smogähnliche Prozesse steigen.

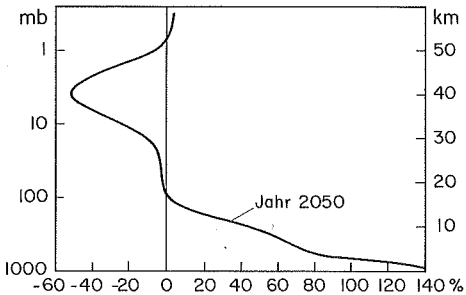


Bild 6 Änderung der Ozonkonzentration als Funktion der Höhe (in %) bis zum Jahr 2050 bei konstantem CFC-Ausstoss und Extrapolation des Trends der übrigen relevanten Spurengase. Nach P.J. Crutzen (1987).

Fig. 6 Change in ozone concentration (in %) as a function of height until 2050 (constant CFC-output and extrapolated trends of the trace gases mentioned under 5b). From P.J. Crutzen (1987).

Wenn eine solche Veränderung der Ozonschicht auch keine Zunahme der UV-B-Strahlung und damit keine der befürchteten biologischen Auswirkungen zur Folge hätte, so wäre sie doch klimawirksam – durch einen Beitrag zur Verstärkung des Treibhauseffekts und durch Veränderungen in der stratosphärischen Zirkulation.

## 3 Das Ozonloch

### 3.1 Die Entdeckung des Ozonlochs

Die Veröffentlichung von J.C. Farman et al. im Jahre 1985 schreckte die etwas beruhigten Gemüter wieder auf. Die ungefähr 30jährige Ozonmessreihe der britischen Forscher in Halley Bay (76° S) zeigte im antarktischen Frühling nach einer vorangehenden, von starken Jahr-zu-Jahr-Schwankungen überlagerten, langsamen Abnahme seit Ende der 70er Jahre einen rapiden, bereits etwa 40% erreichenden Rückgang des mittleren Gesamtozongehalts im Oktober (Bild 7). Diese erschreckende Beobachtung wurde rasch durch weitere Daten bestätigt, so durch die amerikanische Reihe am Südpol (Bild 7) und vor allem durch die Messungen des seit Ende 1978 im Umlauf befindlichen Forschungssatelliten Nimbus 7 (Bild 8). Das Phänomen wurde alsbald – etwas irreführend – als Ozonloch bezeichnet; es handelt sich in Wirklichkeit nicht um ein eigentliches Loch in der Schicht, sondern um eine regionale, allerdings sehr ausgeprägte Schwächung. Die Bezeichnung, die sich sofort eingebürgert hat, soll aber im folgenden weiter benutzt werden.

### 3.2 Photochemie versus Zirkulationsänderung

Was war der Grund für diese plötzliche Entwicklung? Nachdem die britischen Forscher auf die Parallelität zwischen der beobachteten Schwächung der antarktischen Ozonschicht und dem Anstieg des atmosphärischen CFC-Gehalts hingewiesen hatten, was eine anthropogene Ursache des «Lochs» implizierte, entstand eine heftige wissenschaftliche Kontroverse: Chemischer (anthropogen bedingter) Abbau oder Ozonverlust infolge veränderter Zirkulation.

Die Zirkulationshypothese beruhte auf zwei Annahmen: Verminderter Ozontransport aus niedrigen Breiten durch die planetaren Wellen, die in der Stratosphäre der winterlichen Westströmung überlagert sind, sowie aufsteigende Strömung über der Antarktis im Frühjahr – dies auf Grund gewisser Rechnungen zum Strahlungsbudget. Eine solche Strömung würde ozonarme Luft aus der Troposphäre in die untere Stratosphäre führen. Zur Stützung der Zirkulationshypothese wurde auf die beobachtete enge Korrelation zwischen Ozon- und Temperaturabnahme im Bereich des Ozonlochs während der 80er Jahre hingewiesen. Eine Verminderung des polwärts gerichteten Ozontransports durch planetare Wellen ginge nämlich mit der Abnahme des Wärmeflusses in dieser Richtung parallel, und eine aufsteigende Strömung würde durch adiabatische Expansion ebenfalls Abkühlung bewirken.

Gegen einen chemischen Abbau schien auch die Tatsache zu sprechen, dass, wie Messungen der vertikalen Verteilung zeigten (Bild 9), der Ozonverlust nicht, wie man auf Grund bisheriger Modelle hätte erwarten müssen, im oberen Teil der Stratosphäre stattfand, sondern auf die untere Stratosphäre konzentriert war. Hier war aber – nach dem bisherigen Verständnis – der Ozonabbau durch aktives Chlor und durch den Mangel an atomarem Sauerstoff behindert – dessen Konzentration hier um 4–5 Grössenordnungen kleiner ist als in der oberen Stratosphäre; Reaktion (8) wird damit sehr langsam.

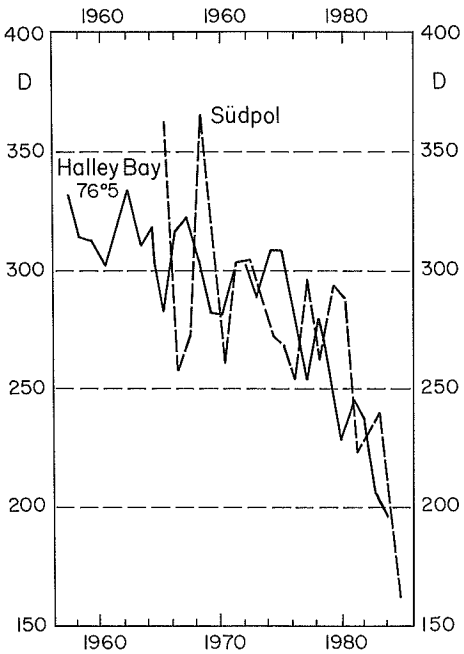


Bild 7 Beobachtete zeitliche Entwicklung des Oktobermittels des Gesamtozons in Dobson-Einheiten an zwei antarktischen Stationen. Nach Farman et al. (1985) und Komhyr et al. (1986).

Fig. 7 Observed development with time of the October mean value of total ozone in Dobson units for two Antarctic stations. From Farman et al. (1985) and Komhyr et al. (1986).

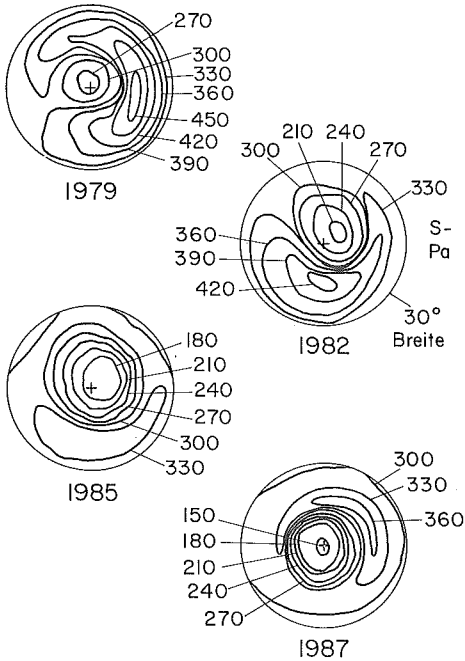


Bild 8 Entwicklung des Ozonlochs nach Messungen des Forschungssatelliten Nimbus 7. Isolinien des Gesamtozons in Dobson-Einheiten. +: Südpol, Umkreis: 30° S. Nach Stolanski et al. (1986) mit zusätzlicher Information.

Fig. 8 Development of the ozone hole from the measurements of the research satellite Nimbus 7. Isolines of total ozone in Dobson units. +: South pole, circumcircle at 30° S. From Stolanski et al. (1986) with additional information.

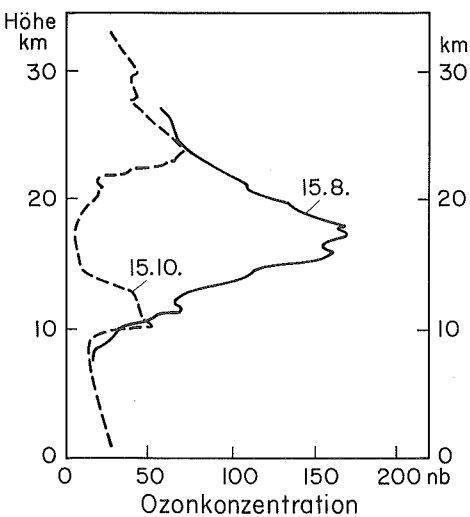


Bild 9 Bildung des Ozonlochs nach Rückkehr der Sonne am Ende der Polarnacht aus Messungen der vertikalen Ozonverteilung über Halley Bay, 76° S, im Frühjahr 1987.

Fig. 9 Formation of the ozone hole after the return of the sun at the end of the polar night above Halley Bay, 76° S, in spring 1987.

Ausserdem liegt in diesem Höhenbereich das Gleichgewicht zwischen aktivem Chlor und Reservoirgasen nach bisherigen Modellen ganz auf der Seite der letzteren.

Es gab aber auch gewichtige Gegenargumente. Die beobachtete vertikale Verteilung im antarktischen Frühjahr (Bild 9) – das ausgeprägte Minimum zwischen 16 und 20 km war nämlich durch ein sekundäres Maximum von der ozonarmen Troposphäre getrennt – liess sich nur schwer mit aufsteigender Strömung vereinbaren. Noch eindeutiger war der Befund aus Messungen der Konzentration von Quellgasen. Da diese aus der Troposphäre stammen, müsste aufsteigende Luftbewegung zu hohen Werten führen; in Wirklichkeit werden aber in der antarktischen unteren Stratosphäre gegenüber der Umgebung stark herabgesetzte Konzentrationen von $N_2O$, $CH_4$ und $H_2O$ gemessen. Gegen verminderten Transport aus niedrigen Breiten als Ursache für das Ozonloch sprach der Ablauf seiner Bildung. Der Ozonverlust setzt, wie Bild 9 klar zeigt, erst am Ende der Polarnacht, nach Rückkehr der Sonne, ein; verminderter Transport müsste sich schon während der Polarnacht auswirken, und die Art der Ozonlochbildung zwischen August und Oktober impliziert eine aktive Ozonzerstörung.

Das Argument, die hohe Korrelation zwischen Ozon- und Temperaturrückgang während der Jahre der Ozonlochentwicklung sei eine eindeutige Stützung der Transporthypothese, lässt sich leicht entkräften. Da Ozon einen positiven Beitrag zur Strahlungsbilanz liefert, muss ein Ozonverlust Abkühlung zur Folge haben. Es musste nun aber noch gezeigt werden, durch was für neuartige chemische Prozesse es im antarktischen Frühjahr zum beobachteten Ozonabbau kommen konnte.

### 3.3 Spezielle atmosphärische Verhältnisse als Grundlage für eine neuartige Chemie

Die Ozonlochbildung kann nicht durch das in den Abschnitten 2.2–2.4 geschilderte photochemische Konzept erklärt werden. Das bedeutet, dass offenbar ein spezieller, für die antarktische untere Stratosphäre im Winter und Frühjahr charakteristischer Zustand der Atmosphäre die Voraussetzung für eine neuartige Chemie bildet. Dieser Bereich ist am Ende der Polarnacht ausserordentlich kalt, und zwar infolge des gegenüber der Nordhemisphäre beträchtlich verminderten meridionalen Wärmetransports, verursacht durch die unterschiedliche Wasser-Land-Verteilung, die sich bis in diese Höhe auswirkt. Die Mitteltemperaturen liegen bei −80 °C oder tiefer. Das hat zwei wichtige Auswirkungen: Aus meteorologischer Sicht führt dies auf Grund der Barometerformel – in der kalten Luft nimmt der Druck mit der Höhe rascher ab als in der Umgebung – zur Bildung eines nach oben an Intensität gewinnenden, ausserordentlich kräftigen Zirkumpolarwirbels. Moderne dynamische Theorien zeigen, dass ein solches Gebilde, wenn es einmal entstanden ist, praktisch undurchlässig wird (M. McIntyre, 1988), d.h. dass Luft weder

ein- noch austreten kann, abgesehen von Erosionsvorgängen auf der Aussenseite des Wirbels. Der Zirkumpolarwirbel stellt damit gewissermassen eine geschlossene Retorte dar, in der nun die neuartige Chemie ohne direkte Wechselwirkung mit der Aussenwelt abläuft.

Die physikalisch-chemischen Prozesse, die hier in Gang kommen, sind ebenfalls durch die extrem tiefe Temperatur bedingt. Es bilden sich in der sonst wolkenfreien Stratosphäre Wolken (PSC = polar stratospheric clouds), die aus feinen Eiskristallen bestehen, d.h. eine Art stratosphärische Cirruswolken darstellen (D.J. Hofmann et al., 1988; L.R. Poole et al., 1988; L.R. Poole und M.P. McCormick, 1988). An der grossen Oberfläche dieser feinen Eiskristalle spielen sich nun *heterogene* chemische Reaktionen (zwischen festem und gasförmigem Zustand) ab – bis dahin wurden die Vorgänge in der Stratosphäre als reine Gasphasenchemie betrachtet.

Während der Polarnacht wird gasförmiges $N_2O_5$, das durch die Reaktionen

(29) $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$ und
(30) $NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5 + M$ gebildet wurde,

heterogen mit dem festen Wasser an der Oberfläche der Eiskristalle in Salpetersäure übergeführt (M.A. Tolbert et al., 1988a):

(31) $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$,

ein Prozess, der sich in der homogenen Gasphase nur sehr langsam abspielen würde. Die entstandene Salpetersäure kristallisiert bei den herrschenden tiefen Temperaturen aus, wohl meist in Mischkristallen ($HNO_3\ 3H_2O$) mit Wasser. Die Wolken werden dadurch verdichtet und die heterogene Reaktion beschleunigt. Die Stickoxyde inklusive Salpetersäure scheiden damit aus der Gasphase aus, was eine wesentliche Voraussetzung für die im folgenden beschriebene Entwicklung des Ozonlochs ist. Möglicherweise tragen auch hydratisierte Ionen zur Umwandlung von $N_2O_5$ in Salpetersäure bei (P.J. Crutzen und F. Arnold, 1986).

Heterogene Reaktionen spielen sich auch zwischen der Reservoirsubstanz $ClONO_2$ (gasförmig) und Wasser sowie der zweiten Chlorreservoirverbindung HCl, die beide im Kristallgitter enthalten sind, ab (M.A. Tolbert et al., 1988b):

(32) $ClONO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HOCl$ und
(33) $ClONO_2 + HCl \rightarrow HNO_3 + Cl_2$

Die beiden dabei gebildeten (gasförmigen) Chlorverbindungen werden nach Rückkehr der Sonne rasch in aktive Chlorradikale umgewandelt,

(34) $HOCl + h\nu \rightarrow Cl + OH$ und
(35) $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl$

Aktives Chlor kann aus HCl auch mit – nach Reaktion (15) gebildeten – OH-Radikale, durch Reaktion (28) entstehen, da die OH-Radikale wegen des Fehlens der Stickoxide nicht vorrangig durch katalytische Kreisprozesse mit $NO_2$ und $HNO_3$ verbraucht wurden.

Entscheidend wirkt sich das Fehlen des Stickoxids im Ausbleiben der Desaktivierungsreaktion (24) aus; nach Rückkehr der Sonne werden damit in kurzer Zeit sehr hohe Konzentrationen an aktivem Chlor erreicht, was den Ozonabbau ohne Beteiligung des atomaren Sauerstoffs ermöglicht.

Nach heutigen Kenntnissen gehen etwa 75–80% des Ozonabbaus auf den folgenden katalytischen Zyklus zurück (J.G. Anderson et al., 1988, M.J. Molina et al., 1988):

| | | | |
|---|---|---|---|
| (36) | $ClO + ClO + M$ | $\rightarrow$ | $ClOOCl + M$ |
| (37) | $ClOOCl + h\nu$ | $\rightarrow$ | $Cl + OOCl$ |
| (38) | $OOCl + M$ | $\rightarrow$ | $Cl + O_2 + M$ |
| (39) | $2(Cl + O_3)$ | $\rightarrow$ | $2O_2 + 2ClO$ |
| Total (40) | $2O_3$ | $\rightarrow$ | $3O_2$ |

Der Ozonabbau kann auch durch katalytische Zyklen, an denen zwei Radikalgruppen beteiligt sind, erfolgen, z.B.:

| | | | |
|---|---|---|---|
| (41) | $ClO + BrO$ | $\rightarrow$ | $Br + OClO$ |
| (42) | $OClO + h\nu$ | $\rightarrow$ | $Cl + O_2$ |
| (43) | $Cl + O_3$ | $\rightarrow$ | $ClO + O_2$ |
| (44) | $Br + O_3$ | $\rightarrow$ | $BrO + O_2$ |
| Total (40) | $2O_3$ | $\rightarrow$ | $3O_2$ |

$BrO_X$ stammt vorwiegend aus sogenannten Halonen, d.h. CFC-Verbindungen, in denen ein Cl- durch ein Br-Atom ersetzt ist, wie etwa $CBrClF_2$ oder $CBrCl_2F$; diese ebenfalls anthropogenen Verbindungen werden vor allem als Feuerlöschmittel verwendet. Zunächst wurde von einigen Autoren (M.B. McElroy et al., 1986) dieser Abbauzyklus als der wichtigste betrachtet. – Messungen (Sanders et al., 1988) haben inzwischen gezeigt, dass im «Ozonlochbereich» die BrO-Konzentration gegenwärtig noch 100mal niedriger ist als diejenige von ClO und damit der Beitrag dieses Zyklus nicht mehr als 10–15% beträgt. – Auch ein gemeinsamer katalytischer Zyklus von $ClO_X$ und $HO_X$-Radikalen kann zum Abbau beitragen (P.J. Crutzen und F. Arnold, 1988).

Die Existenz der in diesem Abschnitt diskutierten heterogenen Reaktionen, welche die Grundlage für die Entwicklung hoher Konzentrationen aktiven Chlors (1,5 ppb ClO) bilden, ist neuerdings in Laboratoriumsversuchen bestätigt worden (M.T. Leu, 1988, Molina, 1988, M.A. Tolbert et al., 1988a). Ebenso konnte im Labor gezeigt werden, dass der dominierende Abbauzyklus 36–39 bei den gemessenen ClO-Konzentrationen eine Ozonzerstörungsge-

schwindigkeit ergibt, welche der in der Natur beobachteten entspricht (J. G. Anderson et al., 1988).

### 3.4 Bestätigung der Theorie durch Messungen in der Antarktis

Damit war nun eine konsistente Theorie der Ozonlochbildung entwickelt worden – es blieb noch die Absicherung durch Beobachtungen im Feld; diese ist inzwischen durch die amerikanischen Ozonexpeditionen im antarktischen Frühjahr 1986 und 1987 erfolgt.

Die Existenz einer abgeschlossenen «Retorte» konnte verifiziert werden. Gleichzeitige Messungen der vertikalen Verteilung in gleicher Breite innerhalb und ausserhalb des Zirkumpolarwirbels – dies ist wegen dessen vielfach exzentrischen Lage zum Pol möglich – zeigten eine eindeutige «Ozonloch»- und eine normale Verteilung (Bild 10). Flugzeugpenetrationen in 18–20 km Höhe ergaben innerhalb des Zirkumpolarwirbels eine 100mal höhere Konzentration an aktivem Chlor (ClO) als unmittelbar ausserhalb, und sogar 500mal mehr als in gleicher Höhe in mittleren Breiten (Anderson et al., 1988). OClO, das als Zwischenprodukt in gewissen katalytischen Ozonabbauzyklen auftritt (Reaktion 41), wurde ebenfalls in stark erhöhten Konzentrationen gefunden (S. Solomon et al., 1987). Zwischen ClO- und Ozonkonzentration wurde innerhalb des Wirbels – in Zusammenhang mit schichtweise auftretenden PSC – eine hohe Antikorrelation gemessen, was die Bedeutung von ClO für den Ozonabbau zeigt. Der in der vertikalen Säule vorhandene Stickstoffdioxidgehalt war ungewöhnlich niedrig – was das Verschwinden dieser Substanzen in der unteren Stratosphäre anzeigt; tatsächlich lag der NO-Wert in

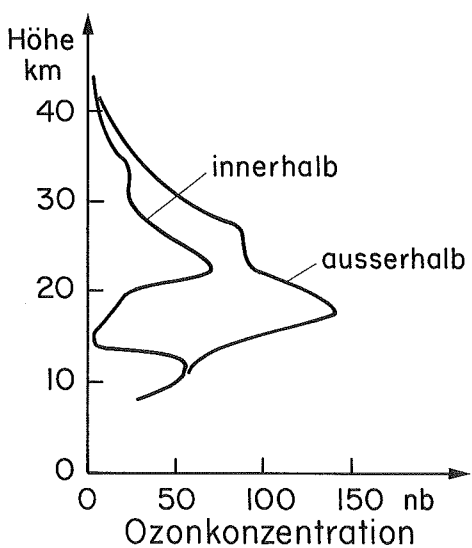


Bild 10 Gleichzeitige vertikale Ozonverteilung in 72° S innerhalb und ausserhalb des antarktischen Zirkumpolarwirbels (i. e. «Retorte») nach Messungen des Satelliten SAGE II.

Fig. 10 Simultaneous vertical ozone distribution at 72° S inside and outside the Antarctic circumpolar vortex (i. e. the containment) from measurement of the satellite SAGE II.

18 km Höhe unter der instrumentellen Messgrenze (Fahey et al., 1988); schliesslich wurden die auch erwarteten salpetersäurehaltigen Kristalle gefunden.

### 3.5 Zusammenwirken von Chemie und Zirkulation

Wenn auch im Detail – in bezug auf die einzelnen katalytischen Abbauzyklen und einzelne heterogene Reaktionen – Veränderungen noch möglich sind, kann an der grundlegenden Feststellung, dass der zur Bildung des Ozonlochs führende Vorgang der photochemische Ozonabbau durch aktiviertes anthropogenes Chlor sei, nicht mehr gezweifelt werden. Dennoch war die ursprüngliche Fragestellung: Chemie *oder* Zirkulation falsch; es muss vielmehr Chemie *und* Zirkulation heissen.

Die spezifischen südhemisphärischen Zirkulationsverhältnisse mit ihrem gegenüber der Nordhemisphäre verminderten meridionalen Wärmetransport bewirken die extreme Kälte am Ende der Polarnacht und damit die Bildung des äusserst kräftigen Zirkumpolarwirbels, welche die Voraussetzung für die Aktivierung des anthropogenen Chlors und damit des Ozonabbaus sind. Auch die Jahr-zu-Jahr-Variabilität, speziell die quasizweijährige Schwankung der stratosphärischen Zirkulation – ausgelöst durch die 26monatige Schwingung des tropischen stratosphärischen Windsystems –, hat einen deutlichen Einfluss auf die Intensität des Ozonlochs (Bild 11). Auf ein erstes Maximum 1985 der Lochbildung folgte 1986 eine Abschwächung und auf den Rekordwert von 1987 eine noch kräftigere Erholung 1988. Das Ausmass dieser Schwankungen kann nur auf Grund der Rückkoppelungseffekte zwischen Chemie und Zirkulation verstanden werden: Eine zirkulationsbedingte tiefere Temperatur bewirkt mehr PSC, damit eine Verstärkung der heterogenen Prozesse und vermehrten Ozonabbau; dieser wiederum führt via Strahlungsbilanz zur weiteren Abkühlung usw. Durch diese Rückkoppelungseffekte ist auch die Lebensdauer des Zirkumpolarwirbels um 1–1½ Monate vergrössert worden – 1987 erfolgte sein Zusammenbruch erst gegen Ende November. Extrem ausgedrückt kann man sagen, dass die antarktische Ozonschicht auf Grund des erhöhten Chlorgehalts fast instabil geworden ist.

### 3.6 Hemisphärische Auswirkungen

Nach den Beobachtungen (vgl. Bild 10) kann angenommen werden, dass der photochemische Ozonabbau nach Rückkehr der Sonne auf den Bereich des antarktischen Zirkumpolarwirbels beschränkt ist. Dennoch kann nicht erwartet werden, dass er keine Auswirkung ausserhalb dieses Bereiches habe. Während der Ozonlochbildung werden etwa 4% des gesamten hemisphärischen Ozongehalts zerstört, was sich wegen der Bedeutung der Transportvorgänge auf das hemisphärische Budget auswirken muss. Beim Zusammenbruch des Polarwirbels beim Übergang zur sommerlichen Zirkulation vermischt sich

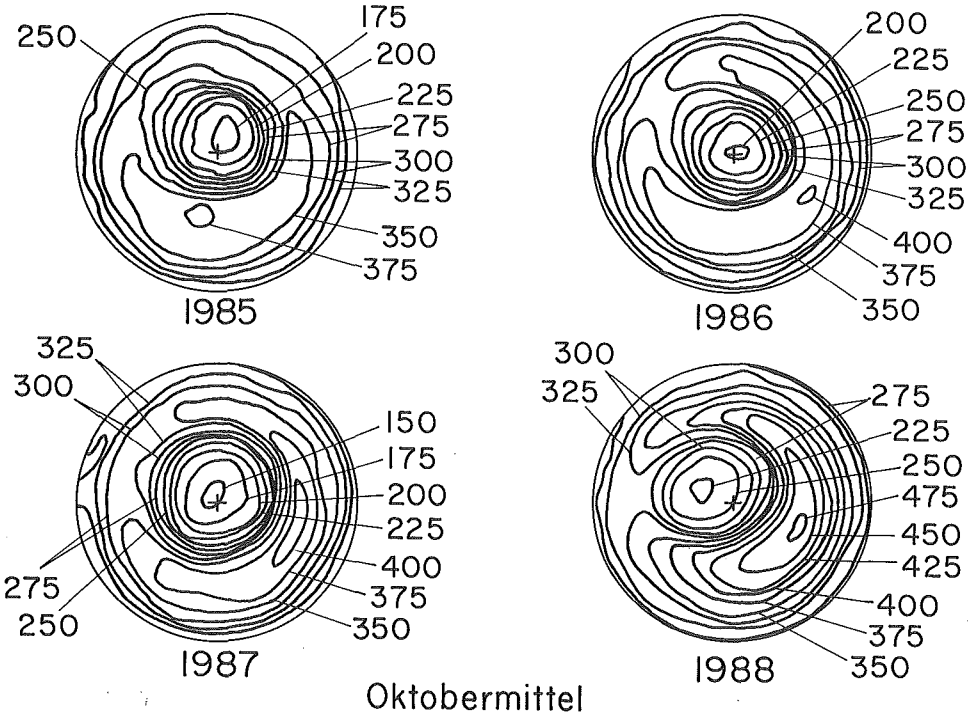


Bild 11 Schwankung der Ozonlochintensität im zweijährigen Rhythmus. +: Südpol, Umkreis: 20° S. Nach R.S. Stolanski, persönliche Mitteilung.

Fig. 11 Variation of the intensity of the ozone hole with the biennial cycle. +: Southpole, circumcircle at 20° S. R.S. Stolanski, personal communication.

seine an Ozon verarmte Luft mit derjenigen der Umgebung, was dort zu Ozonabnahme führen muss. Wegen der Erosionsvorgänge am Rande des Wirbels findet eine – allerdings geringere – Auswirkung nach aussen schon während der Ozonlochbildung statt.

Durch die Messergebnisse des Satelliten Nimbus 7 werden diese Verhältnisse klar bestätigt. Von 1978 bis 1987 (Ozone Trend Panel, 1988) hat der mittlere Ozongehalt im subpolaren Gebiet (53–65° S) im Jahresmittel um über 10% und noch in mittleren Breiten (39–53° S) um 5% abgenommen.

## 3.7 Die Verhältnisse in der Arktis

Infolge der intensiveren meridionalen Austauschvorgänge durch planetare Wellen fliesst in der Nordhemisphäre ein kräftigerer Wärmestrom polwärts, so dass die untere Stratosphäre am Ende der Polarnacht im Mittel gut 10 Grad wärmer ist als über der Antarktis, womit die Voraussetzungen für

PSC-Bildung und damit heterogene chemische Prozesse zunächst nicht gegeben sind. Immerhin werden auch im arktischen Bereich kleinräumig und vorübergehend –80 °C erreicht, und PSC-Bildung wird deshalb, wenn auch seltener, regional beobachtet. Durch die aktive nordhemisphärische Zirkulation werden solche «kleineren Retorten» immer relativ rasch wieder aufgebrochen. Es ist möglich, aber keineswegs gesichert, dass es hier zu einem Ozonabbau kommt, der einen – negativen – Beitrag zum nordhemisphärischen Ozonbudget liefert. Messungen von OClO in Thule, Grönland (76,5° N) (G. H. Mount et al., 1988) zeigten einen gegenüber normalen Verhältnissen erhöhten OClO-Wert – was auch übernormales aktives Chlor bedeutet –, der aber doch etwa 8mal niedriger war als in der Antarktis. Die für den Winter 1988/89 geplante internationale arktische Ozonexpedition sollte – vor allem auch durch Spurengasmessungen – vermehrte Einsichten in dieses Problem bringen.

## 4 Folgen und Massnahmen

### 4.1 Globale Ozonverminderung

Der Schock, der durch die Entdeckung des Ozonlochs und seine Erklärung als Folge des steigenden CFC-Gehalts der Atmosphäre ausgelöst wurde, hat erneut die Dringlichkeit einer vollen Abklärung der vorher etwas verdrängten CFC-Problematik sowie von Massnahmen ins Gedächtnis gerufen. Die sorgfältige Untersuchung und Korrektur (für die Folgen einer Instrumentendrift) der Gesamtozondaten des Forschungssatelliten Nimbus 7, der seit Ende Oktober 1978 ununterbrochen die Ozonschicht überwacht, hat in 9 Jahren auch ausserhalb des eindeutig von der Ozonlochbildung beeinflussten Gebietes südlich von 40° S einen negativen Trend von gut 2% festgestellt (Ozone Trend Panel, 1988), der kaum auf eine Veränderung der Zirkulation (verminderter polwärts gerichteter Ozontransport) zurückgeführt werden kann, da die Abnahme im tropischen Quellgebiet in der Nordhemisphäre grösser ist als in höheren Breiten. Die betrachtete Abnahme ist grösser als der von den Modellen mit «normaler» Photochemie global vorhergesagte Verlust (vgl. Bild 5b), wenn auch wohl noch im Streubereich der Prognosen. Es stellt sich die Frage, ob noch nicht berücksichtigte, zum Ozonabbau beitragende Vorgänge vorhanden sind – ob z. B. gewisse heterogene Reaktionen, wie sie zur Bildung des Ozonlochs führen, auch bei höheren Temperaturen eine Rolle spielen könnten. Der Ozoneinbruch im grössten Teil der Nordhemisphäre nach der Eruption des El Chichon (April 1982) – könnte ein Fingerzeig in dieser Richtung sein – lag doch der stärkste Ozonrückgang genau im Niveau des Aerosolmaximums (H. U. Dütsch, 1984). Neueste Laboratoriumsmessungen (M. A. Tolbert et al., 1988b) haben nun tatsächlich den Ablauf der heterogenen Reaktionen (32 und 33) an der Oberfläche von mit etwa ⅓ Wasser verdünnten Schwefelsäuretröpfchen gezeigt, wie sie die globale Aerosolschicht in etwa 20 km

Höhe bilden und wie sie auch einen Hauptanteil des erwähnten vulkanischen Aerosols darstellten. Es muss also befürchtet werden, dass das Problem, auch abgesehen von der Ozonlochbildung, schwerwiegender ist als zeitweise angenommen wurde.

## 4.2 Folgen einer Veränderung der Ozonschicht

Eine Abnahme des Gesamtozonschildes der Erde hat eine Erhöhung der biologisch wirksamen UV-B-Strahlung, und zwar um etwa 2% pro Prozent Ozonverlust, zur Folge. Auf Grund eingehender Untersuchungen befürchtet man beim Menschen eine Erhöhung der Hautkrebsrate (um etwa 4% pro Prozent Ozonabnahme), ferner Ertragseinbussen bei gewissen empfindlichen Kulturpflanzen und eine Störung der für die Welternährung zunehmend wichtigen Nahrungsmittelkette im Meer (National Academy, Washington 1984). Zur Absorption der tödlichen UV-C-Strahlung genügt allerdings auch noch eine sehr wesentlich geschwächte Ozonschicht.

Daneben sind auch klimatische Wirkungen zu erwarten. Die bereits im Gang befindliche Veränderung der vertikalen Ozonverteilung (vgl. Bild 6) liefert einen Beitrag zur Steigerung des Treibhauseffektes, des anderen grossen, globalen Umweltproblems des kommenden Jahrhunderts – der steigende CFC-Gehalt der Atmosphäre hat übrigens an sich eine entsprechende Wirkung. Es muss auch die Frage geklärt werden, ob die Behinderung der Phytoplanktonassimilation im Meer durch steigende UV-B-Belastung zu einer Verschiebung des $CO_2$-Gleichgewichts zwischen Meer und Atmosphäre und damit zu einer Beschleunigung des atmosphärischen $CO_2$-Anstieges führen könnte, was die Treibhausproblematik weiter verschärfen würde. Wegen der Koppelung der Stratosphärentemperatur mit der Ozonkonzentration wird durch Veränderungen in der Ozonschicht auch die stratosphärische Zirkulation beeinflusst – die Verstärkung des antarktischen Zirkumpolarwirbels in den letzten Jahren ist ein drastisches Beispiel dafür. Wie weit dies auf die Troposphäre zurückwirken würde, ist noch wenig geklärt.

## 4.3 Massnahmen

Der Ozonlochschock hat im Protokoll von Montreal (1987) zu einer internationalen Vereinbarung über eine Halbierung der CFC-Produktion in den nächsten 10 Jahren geführt, nachdem vorher nur einzelne Länder, darunter allerdings der grösste Verbraucher, die USA, sektorielle Vorschriften erlassen hatten – nämlich ein Verbot der Verwendung in Spraydosen. Der Verbrauch war dadurch zwar vorübergehend gesunken, hatte aber in den letzten Jahren wieder zugenommen, da die übrigen Anwendungen (Kühlaggregate, Blasen von Schaumstoffen und schlieslich auch als Lösungs- und Reinigungsmittel) überproportional angestiegen waren.

Neben dem weltweiten CFC-Spraydosenverbot ist nun vorgesehen, dass die vollchlorierten CFC in Kühlaggregaten durch wasserstoffhaltige Verbindungen (z.B. $CHClF_2$, $F_{22}$ und ähnliche) ersetzt werden. Da diese mit OH-Radikalen reagieren, beginnt der Abbau in der Troposphäre (das hier entstehende HCl wird ausgewaschen), und nur ein relativ kleiner Anteil gelangt in die Stratosphäre, wo er ozonwirksam wird. Das Ozonzerstörungspotential von $F_{22}$ wird auf nur 5% desjenigen der vollchlorierten Substanzen veranschlagt (diese Zahl ist zwar noch umstritten). Parallel dazu wird Entsorgung eingesetzt: Bei Revisionen von Grossanlagen soll die Kühlsubstanz zurückgewonnen werden usw. Bei der Herstellung von Schaumstoffen soll auf andere Gase umgestellt werden, oder es soll ungeschäumter Kunststoff mit wabenförmig verteilten evakuierten Zellen als Isolationsmaterial eingesetzt werden.

Da auch bei einem momentanen Abbruch des CFC-Ausstosses in die Atmosphäre die Ozonwirksamkeit noch etwa 10 Jahre steigen würde – weil noch längst kein Gleichgewicht zwischen troposphärischem und stratosphärischem Gehalt besteht –, müssen die vorgesehenen Massnahmen als bedenklich langsam und auf längere Sicht ungenügend betrachtet werden. Man kann aber hoffen, dass, nachdem sich die Industrie nun in Ersatztechnologie engagiert hat, die Bestrebungen zum Schutz der Ozonschicht eine Eigendynamik erhalten, so dass eine baldige Verschärfung des Protokolls von Montreal keine grösseren Schwierigkeiten mehr bereiten sollte.

Als erstes bindendes internationales Abkommen gegen die Folgen der globalen Luftverschmutzung ist das Protokoll von Montreal auf alle Fälle bedeutungsvoll: Vielleicht darf man nun doch hoffen, dass auch Massnahmen gegen das andere schwerwiegende globale Problem – Zunahme des Treibhauseffekts – noch rechtzeitig in Angriff genommen werden, obschon ihre Durchführung ungleich schwieriger ist.

## 5 Literatur

Anderson G.J., Brune W.H., Proffit M.J., Starr W., Starr K.R. and Chan K.R. (1988): In situ observation of ClO in the Antarctic: Evidence for chlorine catalyzed destruction of ozone. NASA, Polar Ozone Workshop, Abstracts 143–146.

Chapman S. (1930): A theory of upper atmospheric ozone. Mem. Roy. Met. Soc. 3, 103–125.

Crutzen P.J. and Arnold F. (1986): Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic Stratosphere – a major cause for the spring time ozone hole. Nature *324,* 651–655.

Crutzen P.J. (1987): Ozonloch und Spurengase – Menschliche Einflüsse auf Klima und Chemie der Atmosphäre. Max-Plank-Gesellschaft, Jahrbuch 1987, 27–40.

Dütsch H.U. (1980): Ozon in der Atmosphäre – Gefährdet die Stratosphärenverschmutzung die Ozonschicht. Neujahrsblatt der Naturforschenden Gesellschaft Zürich.

Dütsch H.U. (1984): Total ozone trend in the light of ozone soundings, the impact of El Chichon. Atmospheric Ozone, Proceedings of the Ozone Symposium Halkidike, Greece, 3–7 Sept. 1984, Reidl Publ. Co. 263–268.

Fahey D.W., Murphy D.M., Eubank C.S., Ferry G.V., Chan K.R. and Ko M.K.-W. (1988): Measurements of NO and total reactive odd nitrogen, NOy; in the Antarctic stratosphere. NASA, Polar Ozone Workshop, Abstracts 147–148.

Farman J.C., Gardiner B.G. and Shanklin J.D. (1988): Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal $ClO_X/NO_X$ interaction. Nature *315,* 207–210.

Hofman D.J., Rosen J.M. and Harder J.W. (1988): Aerosol measurements in the winter/spring Antarctic stratosphere 2. Impact on polar stratospheric cloud theories. J. Geophys. Res. *93,* 677–686.

Komhyr W.D., Grass R.D. and Leonard R.K. (1986): Total ozone decrease at South Pole, Antarctica 1964–1985. Geophys. Res. Lett. *13/*12, 1248–1251.

Leu M.-T. (1988): Laboratory studies of sticking coefficients and heterogeneous reactions important in the Antarctic stratosphere. Geophys. Res. Lett. *15/*1, 17–20.

McElroy M.B., Salawitch R.J., Wofsy S.C. and Logan J.A. (1986): Reduction of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine. Nature *321,* 759–762.

McIntyre M. (1988): Polar vortex dynamics. NASA, Polar Ozone Workshop, Abstracts 221–223.

Molina M.J. (1988): The rates and mechanisms of several reactions believed to be important for ozone depleation in the Antarctic stratosphere. Proceedings of Quadrennial Ozone Symposium, Göttingen 8–13 Aug. 1988. To appear.

Molina M.J. and Rowland F.S. (1974): Stratospheric sink for chlorofluoromethans: Chlorine atom catalyzed destruction of ozone. Nature *249,* 810–814.

Molina M.J., Tso R.-L. and Wang F.C.-W. (1988): Chemistry of chlorinated spheries in the antarctic stratosphere. NASA, Polar Ozone Workshop, Abstracts 251–252.

Mount G.H., Sanders W., Iukoubek R.O., Schmeltekopf A.L. and Susan Solomon (1988): Visible and near-ultraviolet-spectroscopy at Thule Air Force Base 76.5° N from January 28 to February 15, 1988. NASA, Polar Ozone Workshop, Abstracts 191–192.

National Academy, Washington (1984): Causes and effects of changes in the ozone layer. Stratospheric Ozone, Up date 1983, 254 pp.

Ozone Trend Panel (1988): Executive Summary.

Poole L.R. and McCormick M.P. (1988): Polar stratospheric clouds and the Antarctic ozone hole. J. Geophys. Res., in press.

Poole L.R., McCormick M.P., Brown E.V., Fakey D.W., Kelly K.K., Flory G.V., Puschel R. and Jones R.L. (1988): Extinction and back scatter measurements of Antarctic PSC's 1987. Implication for particle and vapour removal. NASA, Polar Ozone Workshop, Abstracts 77–79.

Sanders R.W., Solomon S., Carroll M.A. and Schmeltekopf A.M. (1988): Ground based measurements of $O_3$, $No_2$, OClO and BrO during the 1987 Antarctic ozone depletion event. NASA, Polar Ozone Workshop, Abstracts 115.

Solomon S., Mount G.H., Sanders R.W. and Schmeltekopf A.L. (1987): Visible spectroscopy at McMurdo station, Antarctica 2, Observations of OClO. J. Geophys. Res. *92,* D 7, 8329–8338.

Stolarski R.S., Krueger A.J., Schoeberl M.R., McPeters R.O., Newman P.A. and Alpert J.C. (1986): Nimbus 7 satellite measurements of the spring time Antarctic ozone decrease. Nature *322,* 808–811.

Tolbert M.A., Rossi M.J. and Golden B.M. (1988a): Heterogeneous chemistry related to Antarctic depletion. Reaction of $ClONO_2$ and $N_2O_5$ on ice surfaces. NASA, Polar Ozone Workshop, Abstracts 95–97.

Tolbert M.A., Rossi M.J. and Golden D.M. (1988b): Heterogenous interactions of Chlorine hydrate, hydrogene chloride and nitric acid sulfuric acid surfaces at stratospheric temperatures. Geophys. Res. Lett. *15/*8, 847–850.

World Meteorological Organization (1981): The stratosphere 1981, theory and measurements. WMO Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 11.

World Meteorological Organization (1985): Atmospheric Ozone 1985. WMO Ozone Research and Monitoring Project, Report No.16.

Prof. Dr. Hans U. Dütsch, Kantstrasse 14, 8044 Zürich