Zeitschrift: Jahrbuch der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Annuaire de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 158 (1978)

Artikel: Das Spraydosenproblem und die Gefährdung der stratosphärischen Ozonschicht

Autor: Dütsch, Hans Ulrich

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-90752

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Das Spraydosenproblem und die Gefährdung der stratosphärischen Ozonschicht.

Hans Ulrich Dütsch

Es ist seit mehr als 50 Jahren bekannt (und durch Raketen- und Satellitenmessungen neuerdings auch direkt nachgewiesen), dass der an der Erdoberfläche beobachtete Abbruch des Sonnenspektrums bei etwa 290 nm, d.h. gerade im Bereich der nach kurzen Wellenlängen hin rasch zunehmenden biologischen Aktivität des Lichts, durch den an sich sehr geringen atmosphärischen Ozongehalt bewirkt wird. Die je nach geographischer Breite und Jahreszeit vorhandenen 2–6 mm reinen Ozons bilden den notwendigen Schutzschild für alles terrestrische Leben (Abb. 1). Im folgenden soll gezeigt werden, warum aufgrund der in den letzten 15 Jahren gewonnenen neuen Anschauungen über die Spurenstoffchemie, vor allem in der Stratosphäre, Befürchtungen über eine Schwächung dieser Schutzschicht durch menschliche Aktivitäten wach geworden sind, wobei die Möglichkeit einer Klimamodifikation zusätzlich in Betracht gezogen werden muss.

Die klassische photochemische Theorie des Ozons

Bereits 1930 entwickelte Chapman (1930) eine photochemische Theorie zur Erklärung des Ozonvorkommens und der beobachteten merkwürdigen vertikalen Verteilung des Gases (Maximum in der Stratosphäre zwischen 20 und 30 km Höhe). Chapmans System bestand aus nur 4 Reaktionen:

(1) $O_2 + h\gamma \rightarrow O + O$ Photodissoziation des molekularen Sauerstoffs durch Wellenlängen < 242 nm.

(2) $O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$ Ozonbildung im Dreierstoss (nur bei Beteiligung eines dritten Stosspartners können Energie- und Impulssatz

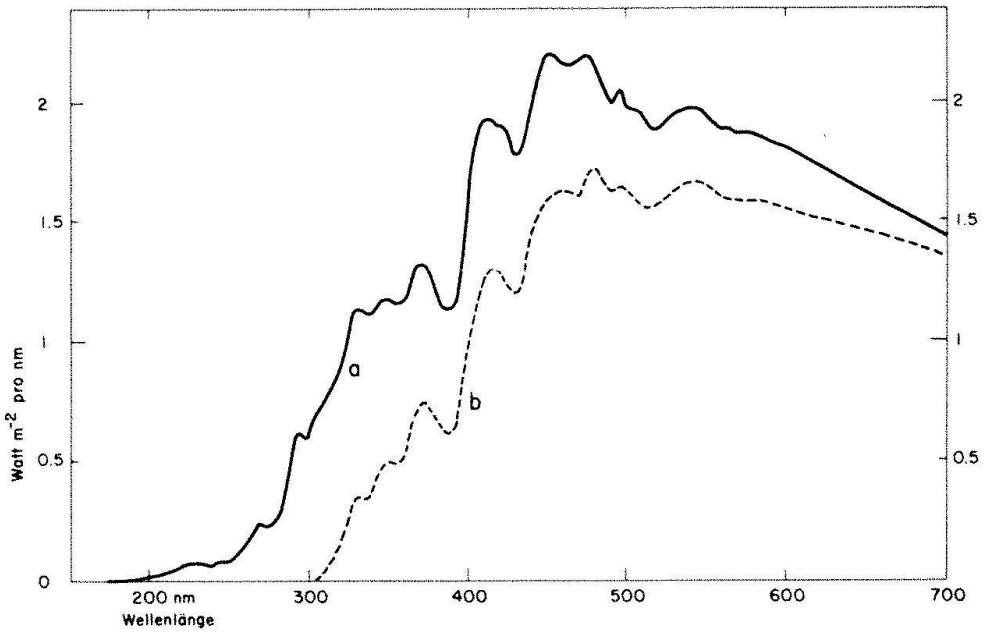


Abb. 1. Spektrale Energieverteilung der Sonnenstrahlung ausserhalb der Atmosphäre (a) und am Boden (b).

gleichzeitig erfüllt werden).

(3) $O_3 + h\gamma \rightarrow O_2 + O$ Ozonphotodissoziation wegen der geringen Stabilität dieses Moleküls durch Wellenlängen bis ins nahe Infrarot (1180 nm).

(4) $O + O_3 \rightarrow 2\,O_2$ Rückführung des ungeraden Sauerstoffs (O und O_3) in das normale Molekül.

Da die Reaktionen (2) und (3) viel rascher ablaufen als (1) und (4), ist im Gleichgewichtszustand die Ozonkonzentration durch die Balance zwischen (1) und (4) bestimmt, was

$$n_3 = n_2^{3/2} \sqrt{4{,}75 \cdot k \frac{f_2}{f_3}}$$

ergibt, mit n_3 = Ozonkonzentration; n_2 = Sauerstoffkonzentration; k = Gleichgewichtskonstante (Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von (2) und (3); f_2 und f_3 = Dissoziationsgeschwindigkeiten von Sauerstoff respektive Ozon. Abb. 2 zeigt, wie die vertikale Ozonverteilung durch die Höhenabhängigkeit dieser Grössen bestimmt wird, wobei vor allem das verschiedene Verhalten der beiden Dissoziationsgeschwindigkeiten von Bedeutung ist, die auf komplexe Art vom Absorptionsvermögen von Ozon und Sauerstoff abhängen. Es ist dabei wesentlich, dass wegen Überlappung der Absorptionsbereiche von O_2 und O_3 in der Gegend von 210 nm (d.h. im Wellenlängenbereich, der für die Bildung der stratosphärischen Ozonschicht verantwortlich ist), f_2 stärker vom überliegenden Ozongehalt abhängt als f_3 (speziell unterhalb von 35 km), was zu einer beträchtlichen Dämpfung aller externen Einwirkungen (also in der unten diskutierten modernen Photochemie auch der anthropogenen Einflüsse) auf den Gesamtozongehalt führt.

In der klassischen Theorie spielen bei der Bildung und Zerstörung der ungeraden Sauerstoffteilchen nur die permanenten Atmosphärenbestandteile O_2 und N_2 (letzteres als dritter Stosspartner) eine Rolle, d.h. die

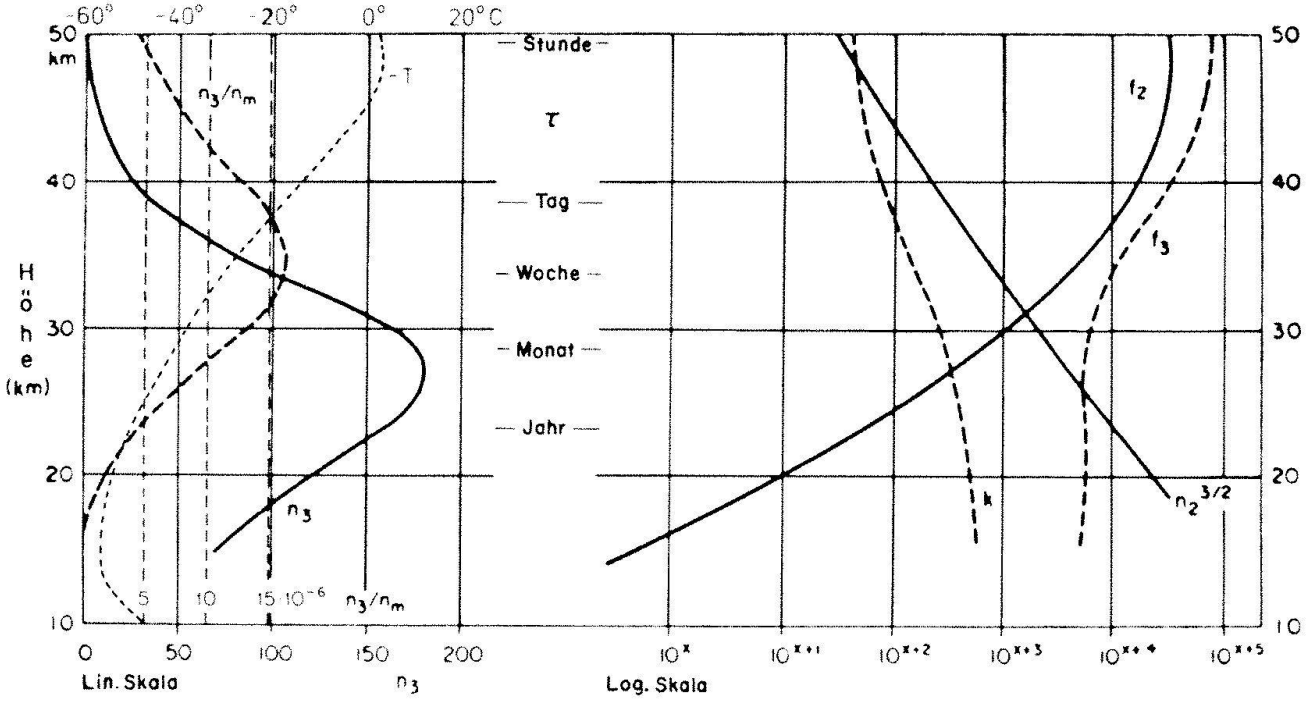


Abb. 2. Vertikale Ozonverteilung (mittlere Breiten, Sommer) aus der klassischen photochemischen Theorie berechnet. n_3: Ozonkonzentration (Partialdruck in nanobar); n_3/n_m: Volumenmischungsverhältnis Ozon/Luft in ppm (10^{-6}); T: Temperatur in °C. Rechts (in logarithmischem Maßstab) die Höhenabhängigkeit der einzelnen Parameter in der Gleichgewichtsgleichung. In der Mitte die Halbwertzeit τ (Zeit, in der eine Störung des Gleichgewichts (z.B. durch Transportprozesse) zur Hälfte ausgeglichen wird). f_2: x = −14, f_3: x = −7, k: x = −21, $n_2^{3/2}$: x = 26.

Ozonschicht scheint damit der möglichen Einwirkung menschlicher Unvernunft entzogen. Änderungen können nur durch Variation der Sonnenstrahlung (f_2 und f_3), der Stratosphärentemperatur (via k) und der atmosphärischen Zirkulation resultieren; letzteres weil unterhalb 30–35 km die für Gleichgewichtseinstellung benötigte Zeit (Halbwertszeit)

$$\tau = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{4{,}75 \cdot n_2 \cdot k}{f_2 \cdot f_3}}$$

so gross wird (Abb. 2), dass vor allem in der unteren Stratosphäre die Ozonverteilung vorherrschend durch den Transport dieses Spurengases bestimmt wird (Dütsch 1977a).
Im Laufe der sechziger Jahre wurde aufgrund verbesserter Messungen der vertikalen Verteilung einerseits und der Reaktionskonstanten k_2 und k_3 andererseits klar, dass zwischen den Resultaten der klassischen Theorie und der Beobachtung Differenzen bestehen, die nicht mehr als Produkte der bestehenden Unsicherheit dieser Kenntnisse oder der Einwirkung von Transportvorgängen wegdiskutiert werden können.

Ozon als zentrale Substanz eines Systems von Spurenstoffen

Die moderne, seit 1965 entstandene Theorie zeigt Ozon als zentrale Substanz eines umfangreichen Systems stratosphärischer Spurengase (Dütsch 1977b), die durch photochemische Prozesse eng miteinander verknüpft sind. Nach Abb. 3 können sie in eine Anzahl von Gruppen aufgeteilt werden.

Nahezu inerte Substanzen

Diese stammen grösstenteils von der Erdoberfläche und sind zu einem guten Teil biologischer Herkunft; sie gelangen durch

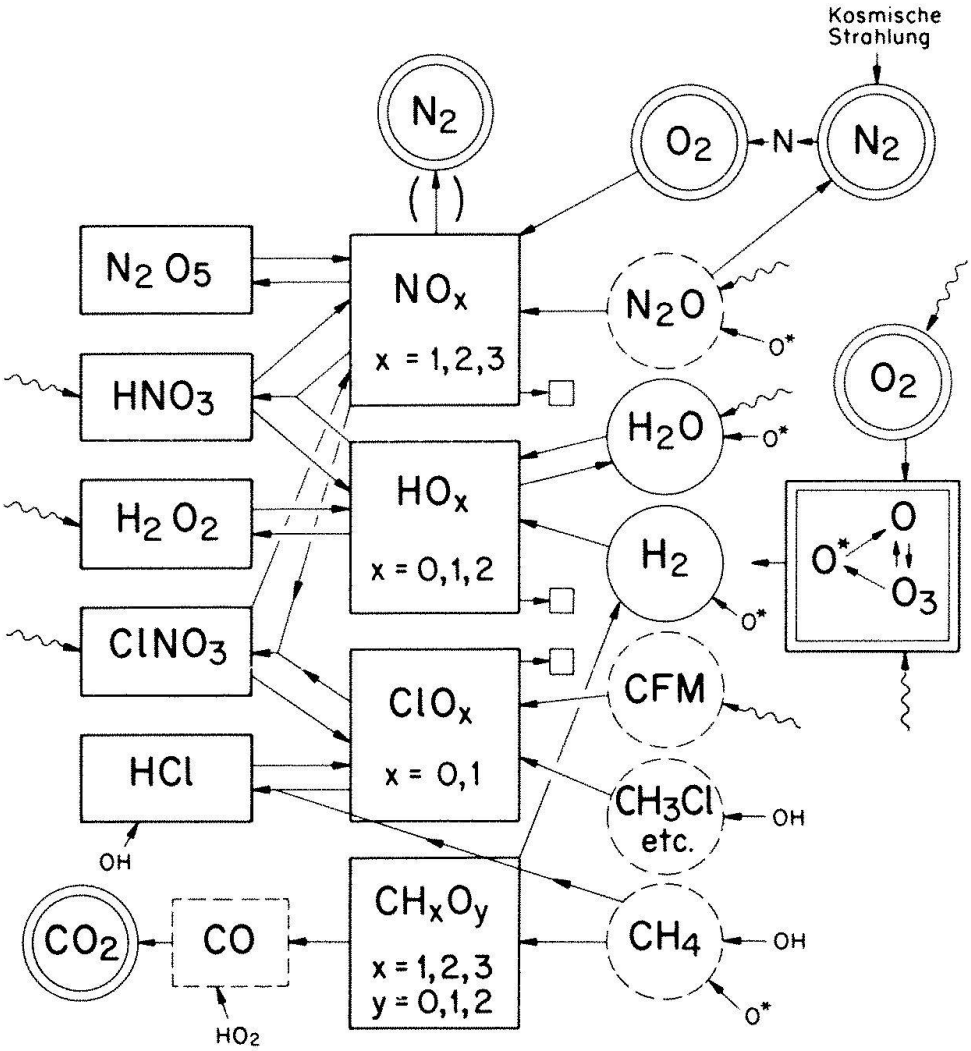


Abb. 3. Gruppen stratosphärischer Spurenstoffe und Umwandlungsprozesse zwischen den Gruppen. a) quasiinerte Substanzen: voller Kreis (regenerierbar) und gestrichelter Kreis (abgebaut); b) hochreaktive Radikale: Quadrat; c) mässig reaktive Moleküle: volles Rechteck; d) ungerade Sauerstoffteilchen: Doppelquadrat; e) permanente Substanzen: Doppelkreis. Voller Pfeil: Umwandlungsrichtung; gewellter Pfeil: Photodissoziation; x→: Einwirkung der Substanz x (z.B. O*, OH, HO_2). →□ Zerstörung von ungeraden Sauerstoffteilchen.

Transportvorgänge (Abb. 4) in die Stratosphäre, wo sie (mit Ausnahme der halogenhaltigen Verbindungen, die noch stärker verdünnt sind), wie das Ozon selbst ein Mischungsverhältnis zur Luft in der Grössenordnung ppm (10^{-6}) aufweisen. Die Entdekkung, dass diese unter normalen Bedingungen stabilen Verbindungen durch angeregte Sauerstoffatome (O^*), wie sie bei der Photodissoziation von Ozon durch Wellenlängen kleiner als 310 nm entstehen, aufgebrochen – oder allenfalls durch Folgeprodukte solcher Reaktionen (vor allem durch das OH-Radikal) angegriffen werden – war der Ausgangspunkt der modernen photochemischen Theorie. Diese Prozesse können sich zwar auch in der Troposphäre abspielen, verlaufen aber in der Stratosphäre viel rascher; einige der inerten Substanzen (vor allem Chlorfluorkohlenwasserstoffe) werden nur durch direkte Photodissoziation zersetzt und zwar durch dieselben (bereits in der Stratosphäre völlig absorbierten) Wellenlängen um 210 nm, welche durch O_2-Aufspaltung zur Ozonbildung führen.
Im folgenden sind die wichtigsten Beispiele für Radikalbildung aus stabilen Verbindungen zusammengestellt:

Reaktion		Enstehende Radiaklgruppe	
(5)	$H_2O + O^* \rightarrow 2\,OH$		
(6)	$H_2O + h\nu \rightarrow OH + H$	Gruppe HO_x: H, OH, HO_2	
(7)	$H_2 + O^* \rightarrow OH + H$		
(8)	$N_2O + O^* \rightarrow 2\,NO$	Gruppe NO_x: NO, NO_2, (NO_3)	
(9)	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O \longrightarrow$	Oxydationskette des Methans →	Endprodukte CO, H_2
(10)	$CCl_3F + h\nu \rightarrow CCl_2F + Cl$	Gefolgt von weiterer Chlorabspaltung:	
(11)	$CCl_2F_2 + h\nu \rightarrow CClF_2 + Cl$	Gruppe ClO_x: Cl, ClO	

Radikale

Die Produkte all dieser Reaktionen sind vom Radikaltypus (ungerade Elektronenzahl) und sind damit im Gegensatz zu ihren quasiinerten Muttersubstanzen äusserst reaktiv. Vor allem führen sie zur katalytischen Ozonzerstörung (allgemeiner zur Vernichtung ungerader Sauerstoffteilchen). Wie weiter unten gezeigt wird, sind es nach heutiger Ansicht vorwiegend diese Vorgänge und nur in geringerem Masse die direkte Reaktion $O + O_3$, welche der Bildung ungerader Sauerstoffteilchen (Reaktion (1)) das Gleichgewicht halten und damit den stratosphärischen Ozongehalt bestimmen.
Trotz der hohen Reaktivität der Radikale sind, ausser für die Gruppe HO_x, deren Glieder durch

(12) $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$

und andere Prozesse rasch wieder in Wasser übergeführt werden (wodurch die Konzentrationen niedrig bleiben), gegenwärtig keine Reaktionen bekannt, welche diese endgültig wieder beseitigen würden (die Photodissoziation von NO ist auf den obersten Teil der Stratosphäre beschränkt). Die kontinuierliche stratosphärische Produktion durch die Reaktionen (8), (10) und (11) wird daher nur durch Transportverluste ausgeglichen. Dieser Abfluss geht im wesentlichen in Richtung Troposphäre, wo vor allem der Niederschlagsprozess (Auswaschen) zur Beseitigung der reaktiven Substanzen führt (Abb. 4). Da dieser Transport relativ langsam ist, können sich beträchtlich höhere Konzentrationen als für die HO_x-Gruppe entwickeln, was die grosse Bedeutung der Radikalgruppen NO_x und ClO_x für den stratosphärischen Ozonhaushalt bedingt.

Schwächer reaktive Verbindungen (Wartestellung der Radikale)

Es ist deshalb von wesentlicher Bedeutung, dass entweder durch Reaktionen innerhalb einer Radikal-Gruppe, z. B.

(13) $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$

(14) $NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5 + M$

oder durch Reaktionen solcher Gruppen untereinander, oder sogar mit quasiinerten Substanzen, z. B.

(15) $NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M$

(16) $Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$ (auch Reaktionen mit anderen H-Verbindungen)

(17) $NO_2 + ClO + M \rightarrow ClNO_3 + M$

abgesättigte Verbindungen entstehen, die zwar immer noch relativ reaktionsfreudig sind, aber zur Ozonzerstörung im wesentlichen nichts mehr beitragen. Zwar findet durch andere Reaktionen wie

(18) $H_2O_2 + h\gamma \rightarrow 2OH$

(19) $HNO_3 + h\gamma \rightarrow OH + NO_2$

(20) $HCl + OH \rightarrow Cl + H_2O$

(21) $ClNO_3 + h\gamma \rightarrow ClO + NO_2$

eine ständige Regeneration der Radikale statt, die somit nicht endgültig beseitigt sind; doch ist je nach Höhe ein beträchtlicher Prozentsatz (z.T. mehr als die Hälfte) der

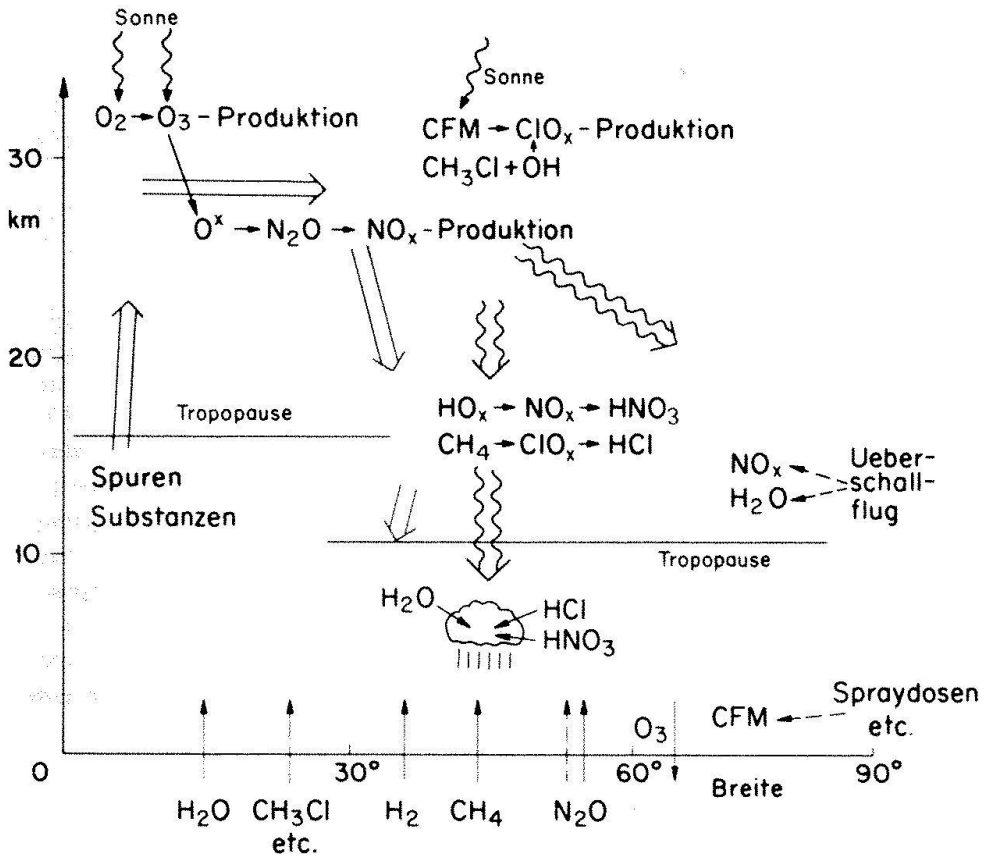


Abb. 4. Quellen, Transport und Senken von Spurenstoffen.
Transport durch meridionale Zirkulation: Doppelpfeile;
Transport durch Austauschprozesse (Grossturbulenz): gewellte Doppelpfeile;
Natürliche Quellen: einfache Pfeile;
Anthropogene Quellen: gestrichelte Pfeile;
Photodissoziation: einfache gewellte Pfeile.
Die eingezeichnete geographische Breite bezieht sich nur auf Transportvorgänge, nicht auf die Lage von Quellen und Senken. Die Spurenstoffe troposphärischer Herkunft werden in erster Linie durch die tropische Tropopause hindurch in die Stratosphäre transportiert; von dort geht der weitere Transport vor allem im Winter, wenn er stark entwickelt ist, polwärts und abwärts; die Hauptozonquelle liegt in der tropischen Stratosphäre.

potentiellen Ozonzerstörer in der unwirksamen molekularen Form (Wartestellung) gebunden. Ferner erfolgt ein nicht unwesentlicher Teil des Radikal-Verlustes durch die atmosphärische Zirkulation in dieser inaktiven Form; HCl und HNO_3 z.B. sind sehr stark wasserlöslich und werden – in die Troposphäre übergeführt – rasch ausgewaschen (Abb. 4).

Die katalytische Ozonzerstörung

Diese verläuft für die verschiedenen Radikalgruppen ähnlich; z.B.

(22) $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

(23) $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$

Summe: $O + O_3 \rightarrow 2\,O_2$

Die Rückführung von NO_2 in NO kann aber auch durch Photodissoziation erfolgen:

(24) $NO_2 + h\gamma \rightarrow NO + O$

wobei ein ungerades Sauerstoffteilchen rückgebildet wird, so dass (22) gefolgt von (24) keinen resultierenden Ozonverlust ergibt. Da mit abnehmender Höhe Reaktion (24) gegenüber (23) zunehmend überwiegt, nimmt die Ozonzerstörung durch NO_x in der unteren Stratosphäre stark ab. Entsprechend wird der ClO_x-Zyklus

(25) $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$

(26) $Cl + O \rightarrow Cl + O_2$

Summe: $O_3 + O \rightarrow 2\,O_2$

durch die Zusatzreaktionsfolge

(27) $ClO + NO \rightarrow Cl + NO_2$

(24) $NO_2 + h\gamma \rightarrow NO + O$

die ebenfalls ungeraden Sauerstoff produziert, in seiner Wirksamkeit eingeschränkt (auch er in der unteren Stratosphäre weit stärker als höher oben).
Ferner werden in der katalytischen Zerstörung durch die HO_x-Gruppe (die hier nicht näher diskutiert werden soll, da sie nach heutiger Auffassung im stratosphärischen Ozonbudget gegenüber NO_x und ClO_x etwas zurücktritt) Reaktionen mit atomarem Sauerstoff in der mittleren und unteren Stratosphäre durch solche mit Ozon abgelöst, die wesentlich langsamer verlaufen.
Zusammenfassend bedeutet dies, dass auch in der modernen Theorie die photochemische Ozonzerstörung (gleich wie die Bildung) in der unteren Stratosphäre recht langsam vor sich geht, und damit dort die Ozonverteilung in hohem Masse durch Transportvorgänge bestimmt wird.

Die relative Bedeutung der einzelnen Radikalgruppen – untereinander und im Vergleich zur direkten Reaktion $O + O_3$ – ist stark höhenabhängig. Während oberhalb 50 km (Mesosphäre) der Gehalt an ungeradem Sauerstoff (O und O_3) in erster Linie durch die HO_x-Chemie bestimmt wird, die auch in der untersten Stratosphäre wieder hervortritt (wo aber wegen ihrer Langsamkeit die Bedeutung der photochemischen Vorgänge gering ist), dominiert NO_x zwischen 25 und 45 km, heute noch gefolgt von ClO_x, wobei letzteres bei weiterer massiver Abgabe von CFM an die Atmosphäre schliesslich dominieren könnte. Der atmosphärische Gesamtozongehalt wird also in hohem Masse durch den stratosphärischen Gehalt von NO_x und ClO_x bestimmt. Die durch Reaktion (9) eingeleitete Oxydationskette des Methans bewirkt keine katalytische Zerstörung ungerader Sauerstoffteilchen, dagegen kann ihr weiterer Ablauf in der untersten Stratosphäre und in der Troposphäre, d.h. in einer Höhe, wo keine O_2-Dissoziation mehr stattfindet, durch Wechselwirkung mit NO_x und HO_x zur Ozonbildung führen. Diese Prozesse, die wahrscheinlich quantitativ nicht ins Gewicht fallen, sind jenen ähnlich, die in sog. Smog-Situationen (ungesättigte Kohlenwasserstoffe + NO_x + HO_x) in Bodennähe starke lokale Ozonbildung bewirken.
Wegen der starken Wechselwirkung zwischen den einzelnen Radikalgruppen, wie sie z.B. durch die Reaktionen (15)–(17), (20), (27) und vor allem durch

(28) $HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$

gefolgt von (24) entsteht, ist das Ozonzerstörungspotential der einzelnen Radikalgruppen nicht einfach additiv, und die Wirkung einer z.B. anthropogen bedingten Zunahme einer Radikalgruppe kann stark davon abhängen, in welchem Masse die anderen vertreten sind. Abb. 5 zeigt schematisch diese gegenseitige Beeinflussung der Radikalgruppen.
Deshalb hatte die Einführung einer durch Laboratoriumsmessungen gewonnenen neuen, gegenüber vorher stark erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit für (28) in die Modellrechnung nicht nur eine kräftige Änderung der Ansichten über die Wirksamkeit von

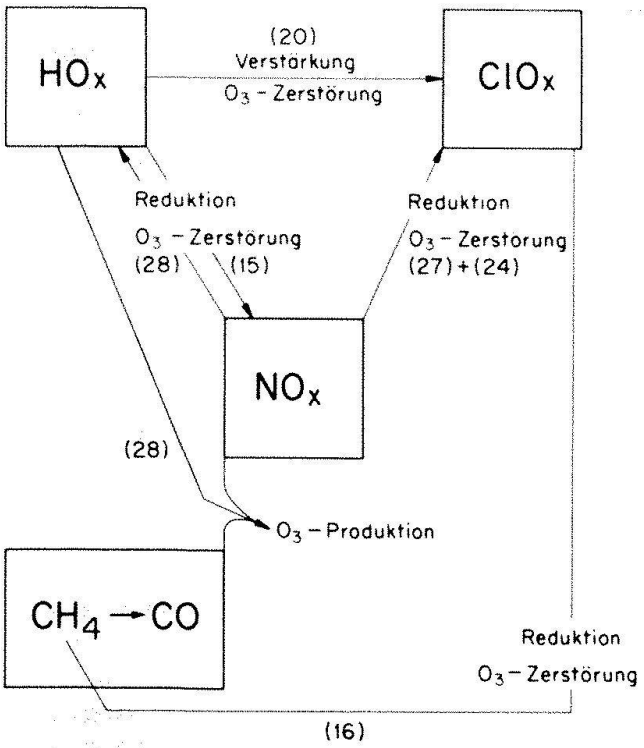


Abb. 5. Beeinflussung der Ozonzerstörung (-bildung) durch Wechselwirkung zwischen den Radikalgruppen (in Klammern die wichtigsten dazu beitragenden Reaktionen).

Überschallflugzeugen auf die Ozonschicht zur Folge, sondern brachte die mit der Einführung der ursprünglich nicht beachteten Reaktion (17) in die Modellrechnung herabgesetzte Zahl betr. die Wirksamkeit der CFM-Verbindung auf die Ozonschicht wieder mindestens auf das ursprünglich errechnete Niveau zurück.

Das Spraydosenproblem

Mit der Erkenntnis, dass die Ozonzerstörung im photochemisch aktiven Teil der Schicht zum grössten Teil zu Lasten von Spurenstoffen geht, war nun auch die Möglichkeit der menschlichen Beeinflussung dieser lebenswichtigen Schutzschicht gegeben, sei es durch direktes Einbringen der wirksamen Radikale in die Stratosphäre oder durch künstliche Erhöhung des Gehaltes an (quasiinerten) Muttersubstanzen in irgendeinem Teil der Atmosphäre.

Die in der ersten Hälfte der 70er Jahre befürchtete und eingehend studierte Möglichkeit einer Schädigung der Ozonschicht durch den direkt in die Stratosphäre erfolgenden NO_x-Ausstoss von Überschallflugzeugen (National Academy of Sciences 1975) erscheint gegenwärtig in Anbetracht des neuen Wertes der Reaktionskonstanten k_{28} für Flughöhen unterhalb 20–25 km irrelevant. Ob die seit einigen Jahren diskutierte Schwächung der Ozonschicht dank stark gesteigerter Stickstoffkunstdüngung (via dadurch bewirkten erhöhten N_2O-Ausstoss in die Atmosphäre) ein wesentliches Ausmass annehmen könnte, lässt sich gegenwärtig nicht abschätzen, da der natürliche N_2O-Kreislauf nicht genügend gut bekannt ist (Pierotti und Rasmussen 1977).

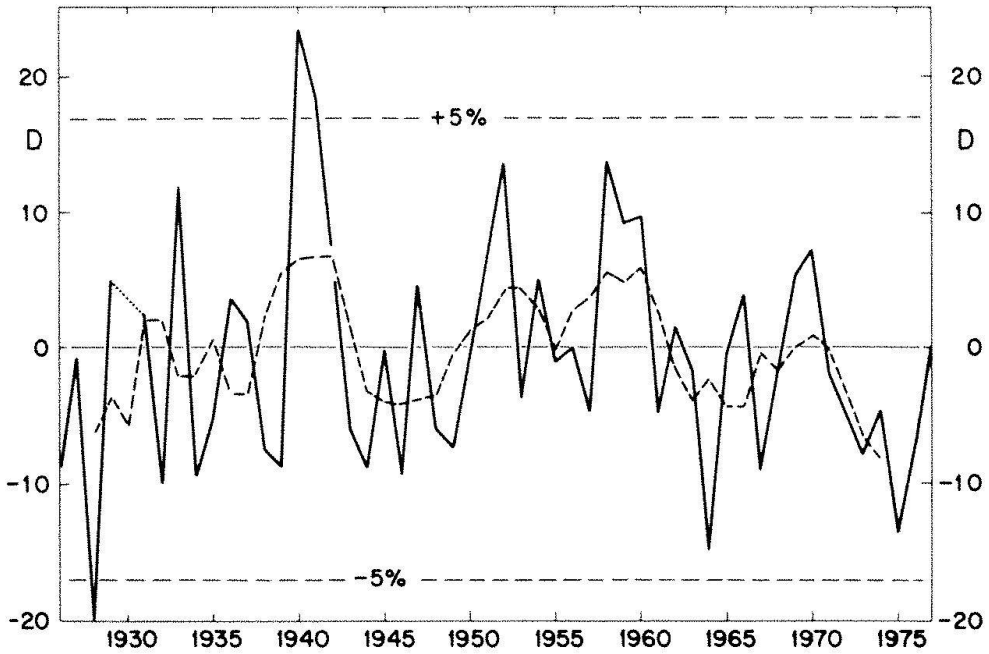
Die Kontroverse um die mögliche Beeinträchtigung der Ozonschicht konzentriert sich heute auf die befürchtete Wirkung der meist mit den Markennamen «Freon» 11 und 12 bezeichneten Chlorfluorkohlenwasserstoffe ($CFCl_3$ und CF_2Cl_2, im folgenden mit der englischen Abkürzung CFM bezeichnet), die in den vergangenen Jahren in rasch zunehmendem Masse in die bodennahe Atmosphäre gebracht wurden (zu etwa 55% als Spraydosentriebmittel, zu fast 30% durch Verluste aus Kühlaggregaten sowie durch eine Reihe weiterer Anwendungen). Durch die allgemeine Zirkulation in die Stratosphäre transportiert, führen sie zur Bildung der ClO_x-Gruppe (Reaktionen (11) und (12)). Heute stammt zwar wahrscheinlich noch etwa die Hälfte des stratosphärischen ClO_x-Gehaltes aus CH_3Cl (Methylchlorid), das grösstenteils natürlichen Ursprungs sein dürfte (Produktion durch Kleinlebewesen im Meer, aber auch durch vom Menschen entfachte Steppenbrände, vor allem im tropischen Afrika), sowie in geringerem Masse aus anderen Chlorkohlenwasserstoffen. Der anthropogen produzierte Anteil wird aber bald überwiegen, auch wenn die CFM-Produktion auf dem heutigen Stand (ca. $5 \cdot 10^5$ t/Jahr) stabil bleibt, weil der atmosphärische Gehalt an CFM's und erst recht die stratosphärische ClO_x-Konzentration noch keineswegs im Gleichgewicht mit der gegenwärtigen anthropogenen Produktion stehen. Sogar bei deren völliger Einstellung würde die Ozonwirksamkeit des ClO_x infolge der relativen Langsamkeit der Transportvorgänge (sowohl CFM-Transport in die Stratosphäre wie ClO_x-Rücktransport in die Troposphäre) noch während einiger Jahre ansteigen und auch nachher nur sehr langsam wieder abklingen (Crutzen et al. 1978; Hudson 1977).

Die hier geschilderten, erstmals 1974 durch Rowland und Molina (Rowland und Molina 1975) geäusserten Befürchtungen sind durch die intensive Forschung der letzten Jahre im wesentlichen nicht widerlegt worden. Messungen haben einen stratosphärischen Gehalt an CFM sowie des Folgeproduktes HCl ergeben, der mit den theoretischen Vorhersagen vernünftig übereinstimmt. Neueste direkte Messungen der Konzentration des aktiven Radikals ClO ergaben bei sehr grosser Schwankungsbreite sogar unerklärlich hohe Werte, die zwar die Bedenken keinesfalls beseitigen, aber doch einige Zweifel an der Zuverlässigkeit der Modellrechnungen aufkommen lassen. Es muss aber angefügt werden, dass diese sehr schwierigen Messungen bisher nur mit einer einzigen Methode ausgeführt wurden. Eine exakte quantitative Übereinstimmung kann sowohl wegen der noch vorhandenen Messungenauigkeit (sehr kleine Konzentration!) wie auch infolge der notwendigen Vereinfachungen in der Modellrechnung (vor allem beim Transport) heute ohnehin nicht erwartet werden. Eine schematische Darstellung des Spurenstofftransports ist in Abb. 4 gegeben.

Eine sehr sorgfältige Untersuchung, die der National Research Council der Academy of Sciences der Vereinigten Staaten unter Mitarbeit einer grossen Anzahl von Spezialisten durchgeführt hat, führte zum Ergebnis, dass bei einer auf dem Niveau 1977 konstant gehaltenen Produktion der CFM's nach dem Erreichen eines Gleichgewichtszustandes (erst nach über 200 Jahren) eine Reduktion der Ozonschicht um 15% mit Unsicherheitsgrenzen zwischen 4 und 30% eintritt. Unter dem Eindruck dieser Ergebnisse haben amerikanische Regierungsstellen ein Verbot von sogenannten «non-essential uses», d.h. von CFM-Spraydosen für Körperpflege und Haushaltanwendungen erlassen.

Die betroffene Industrie hat sich gegen Massnahmen vor allem mit der Feststellung gewehrt, dass die Beweise nicht genügend schlüssig seien, um die sie schwer treffenden Einschränkungen anzuordnen. Sie führt ins Feld, dass die Möglichkeit einer troposphärischen Senke für CFM's bestehe, was die Auswirkung auf die Ozonschicht vermindern und vor allem die Erholung nach einem später doch verfügten Produktionsstop beschleunigen würde. Eine einigermassen ins Gewicht fallende Senke konnte allerdings bisher nicht namhaft gemacht werden, und die Genauigkeit der verfügbaren CFM-Konzentrationsmessungen reicht noch nicht ganz aus, um aus Bilanzüberlegungen (bisheriger Ausstoss – atmosphärischer Gehalt) indirekte Schlüsse zu ziehen. Ferner wird angeführt, dass die Entdeckung noch unbekannter Reaktionen (in den oben erwähnten Unsicherheitsgrenzen nicht berücksichtigt) die gegen-

Abb. 6. Variabilität der Jahresmittelwerte in der 50jährigen Ozonmessreihe in Arosa (Schweiz). Gestrichelt: 5jährig-übergreifende Mittel.



wärtigen chemischen Modelle der Stratosphäre wesentlich modifizieren könnte, wobei als Beispiel die Reaktion (17) dient (Bildung von $ClNO_3$), deren Entdeckung seinerzeit die vorhergesagte Ozonzerstörung um gut 40% vermindert hatte. Wie erwähnt ist durch die Verwendung der neuen Reaktionskonstanten für (28) die von den Modellen prognostizierte Ozonreduktion wieder mindestens auf den ursprünglichen Wert gestiegen.

Warum wollte man mit einem einzelne Wirtschaftszweige recht hart treffenden Verbot nicht zuwarten bis die prognostizierte Ozonverminderung durch die Beobachtung wirklich nachgewiesen ist – was heute noch nicht der Fall ist – oder bis durch Vergleich von Spurengasmessungen und Modellresultaten diese als hieb- und stichfest angesehen werden können? Es gibt dafür eine Reihe von Gründen. Einmal ist die natürliche Schwankungsbreite des atmosphärischen Ozongehalts infolge der Transportvorgänge, kurzfristig im Zusammenhang mit dem Wetterablauf, langfristig als Folge von noch nicht voll verstandenen Variationen der globalen Zirkulation, so gross (vergl. Abb. 6, 7, 8), dass die Ozonmessung den gesicherten Nachweis eines CFM-Einflusses auf den weltweiten Ozongehalt erst zulässt, wenn dessen Verminderung ein Ausmass erreicht hat, das nicht mehr tolerierbar erscheint.

Im 40 km Niveau, wo nach den Modellrechnungen die Ozonverminderung durch die CFM-Einwirkung am grössten sein sollte (schon heute gegen 10%) scheint andererseits die natürliche Variabilität ebenfalls besonders hoch zu sein (Abb. 9), wobei möglicherweise – der Zusammenhang ist noch keineswegs gesichert – hier der Sonnenfleckenzyklus einen Einfluss hat. Ferner ist die Messgenauigkeit in diesem Niveau herabgesetzt; ein Teil der in Abb. 9 gezeigten Variabilität könnte durch Änderungen des stratosphärischen Aerosolgehalts z. B. in Zusammenhang mit Vulkanexplosionen vorgetäuscht werden, indem die Zenithimmelslichtmessungen, aus denen die Ozonkonzentration in diesem Niveau bisher bestimmt wurde, verfälscht werden.

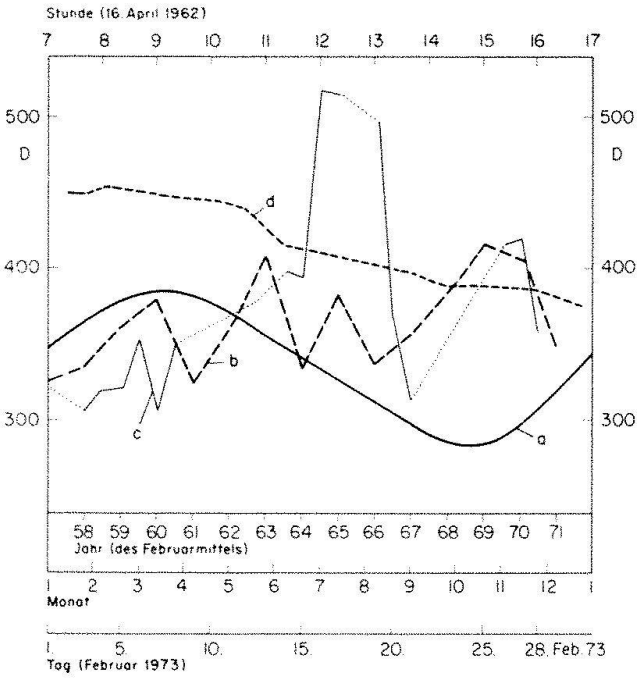


Abb. 7. Variabilität des lokalen Gesamtozonwertes (Arosa)
a) Mittlerer Jahresgang, b) Schwankung des Mittelwertes eines Monats (Februar) von Jahr zu Jahr, c) Tag zu Tag Schwankung im Februar 1973, d) Extreme Änderung innerhalb eines Tages (15. April 1962).

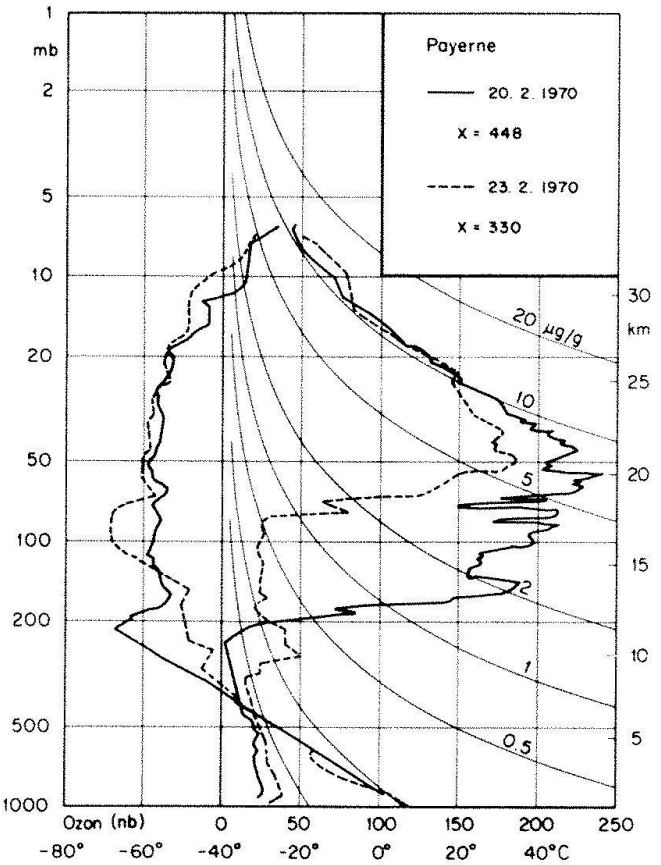


Abb. 8. Die in Abb. 5 und 6 gezeigte Variabilität des Ozons hat ihren Sitz vor allem in der unteren Stratosphäre, wie der Vergleich von zwei nur 3 Tage auseinanderliegenden Sondierungen zeigt.

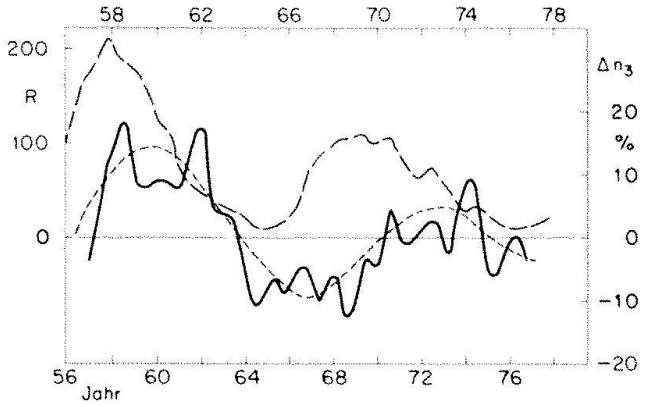


Abb. 9. Die Schwankung des Ozongehaltes in der oberen Stratosphäre nach der Umkehrmethode (Messungen am UV-Zenithimmelslicht über Arosa): Abweichung vom langjährigen Mittel in Prozent. ——— Ozonkonzentration, Jahresgang eliminiert, leicht geglättet. ----- Ozonkonzentration, stark geglättet. ---- Sonnenfleckenrelativzahl R.

Geplantes internationales Forschungsprogramm

Wie die Ausführungen im vorhergehenden Abschnitt zeigen, kann heute nicht bezweifelt werden, dass die mögliche anthropogene Beeinträchtigung der Ozonschicht ein wichtiges Umweltproblem darstellt, dem unbedingt Beachtung zu schenken ist. Hingegen sind die Grösse und die Folgen der Einwirkung noch recht ungenau bekannt. Deshalb ist ein grosszügiges internationales Forschungsprogramm angelaufen, dessen Organisation sich auf die Meteorologische Weltorganisation (WMO) und auf das Umweltprogramm der Vereinigten Nationen (UNEP) stützt, dessen praktische Durchführung aber in erster Linie Sache der einzelnen Mitgliedstaaten sein soll. Die erste Stufe, während 3–4 Jahren, besteht in einem konzentrierten Messprogramm sowohl zur Festlegung der Ozonverteilung und ihrer jahreszeitlichen Schwankung, die noch keineswegs mit genügender Genauigkeit bekannt sind, wie auch der Verteilung der übrigen Spurengase, Radikale und andere, wobei wegen der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Gruppen möglichst viele Substanzen simultan gemessen werden sollen, um die Richtigkeit der chemischen Modelle zu prüfen. Der ersten Anstrengung, mit der man eine eigentliche «Klimatologie» der fraglichen Substanzen erhalten möchte, soll ein über längere Zeiträume sich erstreckendes Überwachungsprogramm folgen, das sich auf eine kleinere Anzahl von Schlüsselsubstanzen beschränken kann. Satellitenmessungen werden dabei neben konventionellen Methoden eine rasch zunehmende Bedeutung erlangen. Auch der erste Spacelabeinsatz soll einen wesentlichen Beitrag liefern.

Aus den erwähnten Gründen wollte man für die ersten einschränkenden Schritte in Bezug auf CFM-Pollution die Resultate dieser Programme nicht abwarten. Mit einem Verbot der sogenannten «non-essential uses» ist aber das Problem noch keineswegs aus der Welt geschafft, da die Abgabe an die Atmosphäre dadurch schätzungsweise nur um ein Drittel vermindert wird. Man hat aber immerhin Zeit gewonnen, um einerseits die nötigen technischen Vorarbeiten für einen eventuellen Ersatz von F11 und F12 in lebenswichtigen Gebieten (z.B. Kühlmaschinen) zu leisten und um andererseits schwerwiegendere Entscheide auf die Ergebnisse des weltweiten Messprogramms und der damit verknüpften Anstrengungen in den Laboratorien und im Bereich der Modellrechnungen abzustützen. Dabei müssen parallel zum Messprogramm die theoretischen Untersuchungen (Modellierung der Atmosphäre in Bezug auf die chemischen Prozesse wie auf die Transportvorgänge) intensiviert und, wenn nötig, koordiniert werden. Vor allem aber muss auch ein multidisziplinäres Forschungsprogramm zur Abklärung der Folgen eines anthropogenen Eingriffs in die Ozonschicht in Gang gebracht werden.

Mögliche Folgen einer Veränderung der Ozonschicht

Über solche Auswirkungen sind gesicherte Kenntnisse noch kaum vorhanden und zwar sowohl in biologischer wie in klimatologischer Hinsicht. Aufgrund statistischer Untersuchungen wurde eine Zunahme der Hautkrebshäufigkeit mit abnehmender Dicke der Ozonschicht aufgezeigt, über andere, unter Umständen viel wichtigere Auswirkungen auf komplexe ökologische Systeme oder in Bezug auf weitere schädliche – oder möglicherweise auch günstige – Einflüsse eines erhöhten UV-Pegels auf Mensch-, Tier- und Pflanzenwuchs weiss man noch äusserst we-

nig, doch ist die Forschung ebenfalls intensiv angelaufen.

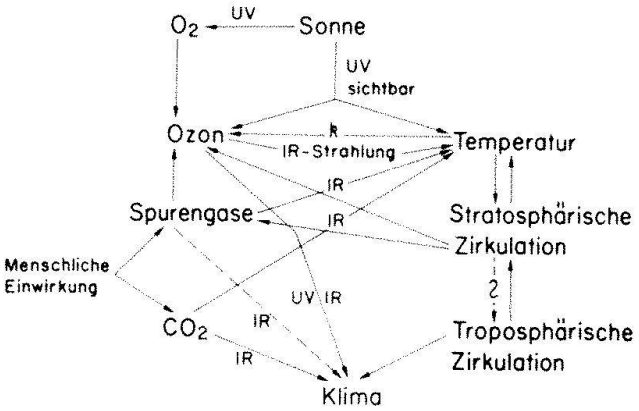


Abb. 10. Schema des Rückkoppelungssystems Ozon- und Spurengasverteilung – infrarotes Strahlungssystem – Stratosphärentemperatur – stratosphärische Zirkulation – troposphärische Zirkulation, unter Einwirkung der Sonnenstrahlung; Auswirkung auf die weltweite Klimaverteilung.

Dasselbe gilt in Bezug auf mögliche klimatische Folgen. Die UV-Absorption des Ozons stellt die eigentliche Heizung der Stratosphäre dar, die einen Wiederanstieg der Temperatur bis zu einem Maximum in 50 km Höhe hervorruft (Abb. 2). Eine anthropogene Veränderung der Ozonverteilung muss zu einer Modifikation der stratosphärischen Temperaturverhältnisse und damit der grossräumigen Zirkulation in diesem Niveau führen. Wegen mannigfaltiger Rückkoppelungen in diesem System (Abb. 10) ist aber eine quantitative Abklärung äusserst schwierig; erst recht weiss man noch sehr wenig über eine Rückwirkung von Veränderungen in der Stratosphäre mit ihrer geringen Masse auf die Zirkulation in der Troposphäre, die das Klima und seine Verteilung beeinflussen könnte, wobei auch die allfällige Modifikation des Strahlungshaushaltes am Boden berücksichtigt werden müsste, wie sie sich aus Änderungen des Ozongehaltes oder aus direkter Wirkung z. B. der im Infrarot absorbierenden CFM's ergeben würde. Bevor das Gegenteil bewiesen ist, muss man damit rechnen, dass man es hier mit einem Problem zu tun hat, das der möglichen Klimabeeinflussung durch CO_2-Vermehrung (Verbrauch der fossilen Brennstoffe), durch Erhöhung der Lufttrübung oder bei weiterhin ansteigender Energieerzeugung durch anthropogene Wärmebelastung der Atmosphäre gleichberechtigt zur Seite steht, wobei die beiden miteinander gekoppelt sind, da die als Folge einer CO_2-Erhöhung erwartete Abkühlung der Stratosphäre der Ozonzerstörung entgegenwirken könnte. Bei der aus Abb. 10 ersichtlichen ungewöhnlichen Komplexität des Problems ist es jedoch völlig verfehlt, sich mit dieser Möglichkeit zu trösten.

Infolge neuer Werte der Reaktionskonstanten einiger Reaktionen mit OH-Radikalen liegen gegenwärtig (1981) die Modellvorhersagen für die Schwächung der Ozonschicht nach Erreichen eines Gleichgewichts mit ab heute konstanter CFM-Emission in die Atmosphäre wieder niedriger, mit einem wahrscheinlichsten Wert zwischen 5 und 10%; dafür wird wieder mit einer Schwächung der Ozonschicht durch Flugzeuge gerechnet, sofern diese oberhalb von 15 km fliegen.

Literatur

Chapman, S. 1930: A Theory of Atmospheric Ozone, Mem. Roy. Meteorol. Sci. 3, 103–125.

Crutzen, P.J., Isakson, I.S.A. and Afee, J.R.Mc. 1978: The Impact of the Chlorocarbon Industry on the Ozone Layer. JGR. 83, 345–363.

Dütsch, H.U. 1977a: Computation of the world wide ozone flux divergence between 10 and 30 km by combining a photochemical model with the observed ozone distribution. Proceedings of the Joint Symposium on Atmospheric Ozone of IOC and ICACGP in Dresden, Vol. I, 21–36.

Dütsch, H.U. 1977b: Ozonschicht und stratosphärisches Spurengassystem. Chimia 32 (1978) 149–163.

Hudson, R.D., ed.: Chlorofluoromethanes and the Stratosphere (1977). NASA Reference Publication 1010; 266.

National Academy of Sciences 1975: Environmental impact of stratospheric flight. Biological and climatic effects of aircraft emissions in the stratosphere.

Pierotti, D. and Rasmussen, R.A. 1977: The Atmospheric Distribution of Nitrous Oxide. JGR. 82, 5823–5832.

Rowland, F.S. and Molina, M.J. 1975: Chlorofluoromethanes in the environment. Rev. Geophys. and Space Phys., 13, 1–35.

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. H.U. Dütsch
Laboratorium für Atmosphärenphysik
ETH-Hönggerberg
CH-8093 Zürich