

Ozon in der Erdatmosphäre: Geschichte seiner Erforschung, seine Wirkungen

1) Entdeckung und frühe Messungen

In einer Vorlesung vor der "Naturforschenden Gesellschaft Basel" im Jahre 1839 berichtete Christian Friedrich Schönbein, er habe eine neue Substanz entdeckt, die er wegen ihres starken Geruchs "Ozon" nannte. 1865 wurde seine Struktur von Jacques Louis Soret aufgeklärt: Ozon ist ein abgewinkeltes Molekül aus 3 Sauerstoff-Atomen. (Winkel $116,78^\circ$, Mesomeriestabilisierung).

Schönbein erfand ein erstes Meßverfahren für Ozon: Papierstreifen wurden mit Kaliumjodid und Stärke imprägniert. Bei Einwirkung von Ozon wurden diese Streifen blau.

Ozon galt, bis ins 20. Jahrhundert hinein als Zeichen von reiner, gesunder Luft. Deshalb wurde es häufig gemessen. Da Schönbeins Methode durch die Luftfeuchtigkeit und die Windgeschwindigkeit beeinflusst wurden, kann man keine zuverlässigen Ozonkonzentrationen aus diesen Messungen gewinnen. Der Pariser Chemiker Albert Levy verwendete zusätzlich ein Verfahren, bei dem Ozon durch eine wäßrige Lösung von Arsenat (AsO_3^{3-}) und Jod geblasen wurde. Damit maß er täglich von 1876 -1910 auf dem Pariser Observatorium von Montsouris die Ozonkonzentrationen. Man erhielt zuverlässige Werte im Bereich von 5 - 15 nanomol / Mol, d.h. $5 - 15 \cdot 10^{-9}$.

2. Messungen des ungestörten Höhenprofils von Ozon

2.1. UV-Absorption: Messung der Säulendichte

1879 entdeckte der französische Physiker Alfred Cornu, daß Sonnenstrahlung mit Wellenlängen kleiner als 300 nm nicht zur Erde gelangt. Hartley schlug 1881 vor, daß die Absorption von UV-Licht durch Ozon dafür verantwortlich ist. Diese Absorption von UV durch Ozon wurde von Fabry und Buisson verwendet, um die Säulendichte von Ozon zu bestimmen. Die Säulendichte von Ozon ist die Anzahl aller Ozon-Moleküle in einer gedachten Säule mit einer Grundfläche von 1 cm^2 , die vom Erdboden durch die Atmosphäre bis in den Weltraum läuft. Man stellte fest, daß die UV-Absorption hauptsächlich in einer Höhe von 48-53 km stattfand.

Das Spektrum von Ozon

Das Ozon-Molekül absorbiert sehr stark im UV in den Hartley-Banden für Wellenlängen kleiner als 308 nm; bis etwa 400 nm folgen die schwächeren Huggins-Banden. Zwischen 400 und 800 nm folgen die schwachen Chappuis-Banden. Im Infraroten strahlt Ozon um 9 und 10 μm .

1924 entwickelte Gordon Dobson ein preiswertes und robustes Gerät zur Messung des Gesamt-Ozons. Dieses Gerät mißt die UV-Strahlung an 2 - 6 verschiedenen Wellenlängen zwischen 305 und 345 nm. Bei 305 nm gibt es eine starke UV-Absorption, bei 325 nm wenig Absorption. Die Strahlung bei 325 nm läuft durch einen Filter, dessen Abschwächung man einstellen kann. Die Strahlung bei 325 nm wird nun so abgeschwächt, daß sie schließlich genauso stark ist wie die Strahlung bei 305 nm. Aus dieser Absorption kann man leicht die Säulendichte bestimmen. Diese Geräte sind sehr stabil und sehr zuverlässig. 1926 wurden zusätzlich zum Originalgerät in Oxford 7 weitere Geräte gebaut und an verschiedenen Orten in Europa aufgestellt. Im folgenden Jahr wurden sie nach Kalifornien, Ägypten, Südindien, Neuseeland und Spitzbergen geschickt. Es wurden etwa 120 solcher Geräte gebaut, von denen heute noch etwa 50 in Betrieb sind. Das älteste noch aktive Gerät ist das auf Spitzbergen.

Zu Ehren Dobsons wurde die Dobson-Einheit benannt. Sie ist ein anschauliches Maß für die Säulendichte von Ozon. könnte man alles Ozon in der Atmosphäre sammeln in einer Schicht wie

die Teilchendichte in der Luft ($2,48 \cdot 10^{19}$ Teilchen pro cm^2), so hätte die Ozonschicht eine Dicke von nur 3 mm. Diese Säulendichte gibt man an mit 300 Dobson-Einheiten (DU).

2.2 Erste Höhenprofile durch Umkehr-Messungen

1929 fand Götz in Spitzbergen den Umkehreffekt: Mißt man die Säulendichte für verschiedene Sonnenstände, besonders beim Sonnenuntergang, so erhält man unterschiedliche Säulendichten. Dies kommt daher, da die betreffenden Lichtwege unterschiedlich lange durch die einzelnen Atmosphärenschichten gehen. Wenn man die Weglängen in jeder einzelnen Schicht kennt, kann man durch Rechnung dann die Konzentrationen in den einzelnen Schichten ermitteln. Seine Rechnungen ergaben eine Höhe der Ozonschicht von $27,6 \pm 8$ km. Messungen in Arosa ergaben dort eine Höhe der Ozonschicht bei 20 km.

Weitere Messungen vom Boden aus: LIDAR, Mikrowelle (bei $1000 \mu\text{m}$)

2.3. Messungen von Ballons aus

1934 maßen Regener und Regener von Stuttgart aus das UV-Spektrum in der Stratosphäre mit einem Meßgerät von 2,7 kg, das an 2 Wetterballons hing und von diesen bis auf 31 km Höhe getragen wurde. Sie erhielten ein Maximum von 4,5 ppm in 25 km Höhe.

Inzwischen sind Messungen vom Ballon aus üblich. Man verwendet UV-Absorption oder elektrochemische Sonden. Bei den elektrochemischen Sonden wird Außenluft in eine elektrochemische Zelle geleitet. Die beiden Halbzellen enthalten Kalium-Jodid-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen, in die jeweils eine Platin-Elektrode taucht. Das Jodid reagiert mit dem Ozon zu Jod. An der Platinkathode wird das Jod wieder zum Jodid. Dabei fließen pro Ozonmolekül 2 Elektronen von der gesättigten Lösung in der Anodenzelle über den äußeren Stromkreis in die Kathodenzelle. Der Strom, der dabei fließt, ist linear abhängig vom Partialdruck des Ozons. (Über eine Ionenbrücke gehen Kaliumionen von der Kathodenhalbzelle zur Anodenhalbzelle.)

Ballons steigen normalerweise bis etwa 30 - 35 km. Wetterballons werden routinemäßig von Wetterstationen aus gestartet und steigen so lange auf, bis ihre Hülle platzt.

An große wissenschaftliche Ballone können wesentlich schwerere und kompliziertere Nutzlasten gehängt werden. Ein amerikanisches Zentrum für wissenschaftliche Großballone (Columbia Scientific Balloon Facility in Palestine, Texas) startet Ballone, die Nutzlasten bis 3,6 t tragen können und bis 42 km hoch steigen. Ein solcher Ballon kann über 40 Tage lang fliegen. Damit sind langdauernde Messungen in diesem Höhenbereich möglich. Ein solcher Ballon wird mit Helium gefüllt, das in Gipfelhöhe eine Kugel von bis zu 140 m Durchmesser bildet.

CSBF conventional and long duration (LDB) balloons are made of 20 micrometer thick [polyethylene](#) film, and at float have a diameter of up to 140 meters (460 ft) and a volume of up to 1.12 million cubic meters (39.57 million cubic ft). The balloons are filled with helium gas, can carry payloads up to 3600 kilograms (7,936 lb), fly at altitudes of up to 42 kilometers (26 mi), and can remain at float in excess of 40 days.

2.4. Messungen von Raketen aus

Um in größere Höhen zu gelangen, benötigt man Raketen. Raketen steigen schnell auf und fallen im Bogen wieder zurück zur Erde. Deshalb erreicht man mit Raketen nur Meßzeiten von einigen Minuten. Man erhält deshalb immer nur eine Momentaufnahme. Andererseits gelangt man nur mit

Raketen in den Bereich von 40 - 150 km.

Für die Großraketen, die während des 2. Weltkriegs in Deutschland entwickelt wurden, konstruierte Erich Regener eine erste wissenschaftliche Raketennutzlast, die aber im Krieg nie zum Einsatz kam. Nach dem Krieg experimentierten die Vereinigten Staaten mit den deutschen A4 (=V2)-Raketen.

Dabei wurden auch Ozon-Profile gemessen.

Für die Atmosphärenforschung wurden große Raketen gebaut, z. B. die Skylark mit einer Nutzlast von 390 kg. In derartig große Raketen kann man viele verschiedene, auch aufwendigere Geräte einbauen.

Wenn man sehr viele Momentaufnahmen machen will, benötigt man kleine und einfache Nutzlasten. Hier verwendet man elektrochemische Sonden, eine Methode, bei der Ozon einen Stoff zum Leuchten bringt, und die Messung der UV Absorption durch ein UV-Filter-Photometer. Ein Beispiel für eine solche Kleinnutzlast ist die ROCOZ-Sonde,

An improved rocket ozonesonde (ROCOZ-A). II - Preparation of stratospheric ozone profiles

[Barnes, Robert A.](#); [Holland, Alfred C.](#); [Lee, H. S.](#)

Journal of Geophysical Research (ISSN 0148-0227), vol. 91, Dec. 20, 1986, p. 14521-14531.

The ROCOZ-A radiometer measures ozone by long pathlength photometry in the stratosphere and lower mesosphere. After a rocket launch to an apogee of 70 km, the instrument measures the solar ultraviolet irradiance over its four filter wavelengths as it descends on a parachute. The fundamental values from ROCOZ-A are ozone overburden versus radar altitude from 53 to 20 km. The slope of these values gives ozone number density. At one standard deviation the repeatability of the ozone overburden measurements averages 2.4 percent. For ozone number density the repeatability averages 3.2 percent with a significant increase at altitudes below the ozone number density maximum. The accuracy limits for overburden and number density are estimated at 5-7 percent. With auxiliary measurements of pressure and temperature, ozone results are also produced in terms of ozone mixing ratio, albeit with a slight broadening of the estimated accuracy limits. The vertical response of ROCOZ-A ozone measurements (full width at half maximum) is 4 km. The assembly of ROCOZ-A profiles can be used to compare with measurements from each of the current NASA and NOAA satellite ozone instruments. In addition, the repeatability of ROCOZ-A allows the use of this instrument as a transfer standard between satellite instruments with different fundamental ozone measurements.

Durch Raketenmessungen konnte man feststellen, daß die Temperatur der Erdatmosphäre bei 10 km ein Minimum, bei 50 km ein Maximum und bei 90 km ein Minimum hat.

2.5. Messungen vom Satelliten aus

TOMS mißt die direkte Sonneneinstrahlung und die von der Atmosphäre rückgestreute UV-Strahlung in 6 verschiedenen Wellenlängen.

SAGE I und II messen die Absorption von Sonnenstrahlung durch die Atmosphäre bei Sonnenaufgang bei einer Reihe von Wellenlängen; Ozon wird bestimmt durch seine Absorption bei 600 nm.

SBUV: Ein Doppelmonochromator, der nach unten schaut und bei 12 verschiedenen Wellenlängen zwischen 255,5 und 339,8 nm mißt. Daraus kann man den Ozongehalt in 4 verschiedenen Schichten zwischen 28 und 48 km bestimmen.

LIMS: Messung der IR-Emission im Limbscan (15 - 64 km)

ILAS: Solare Okkultation mit 3 Monochromatoren im IR

2.6. Das Höhenprofil von Ozon

Die wichtigsten Gase in der Atmosphäre bis etwa 100 km sind Stickstoff (N_2 , 78 %), Sauerstoff (O_2 , 21 %), Argon (Ar, 1 %) und Kohlendioxid (CO_2 , etwa 1/3 %). Unterhalb von 14 km spielt Wasserdampf eine große Rolle, darüber hat er einen Anteil von etwa 5 Millionstel (ppm). Ozon hat am Boden 20 - 30 ppb und steigt an bis auf knapp 10 ppm in etwa 30 km Höhe. Danach sinkt es wieder bis auf 0,1 ppm in 80 km Höhe.

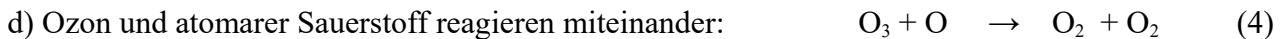
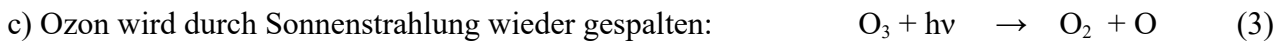
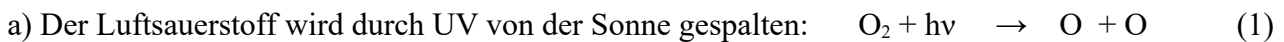
3. Die Bedeutung der Ozonschicht für das Leben auf der Erde

Im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 300 nm ist die UV-Strahlung besonders gefährlich für die DNS, das Molekül, in dem unsere Erbinformation gespeichert ist. UV kann Zellen zerstören oder schwer schädigen und Krebs hervorrufen. Ohne Schutz durch die Ozonschicht wäre Leben auf dem Lande nicht möglich, sondern nur im Wasser. Ozon kann nur entstehen, wenn es genügend Sauerstoff in der Atmosphäre gibt. Man nimmt heute an, daß von Algen mit Hilfe des Chlorophylls der Sauerstoff freigesetzt wurde.

4. Die Chemie des Ozons in der Stratosphäre

4.1. Reine Sauerstoff-Chemie

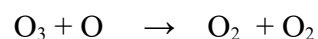
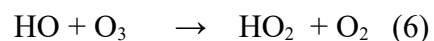
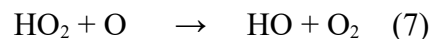
Chapman schlug 1930 folgende Reaktionen vor:



Mit diesen Reaktionen konnte man 30 Jahre lang die Häufigkeit des Ozons gut verstehen.

4.2. Wasserstoff-Verbindungen und Ozon

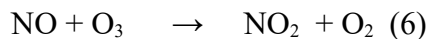
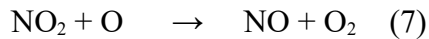
1957 und 1962 fand man neue Ratenkonstanten für diese Reaktionen. Es zeigte sich, daß der Abbau von Ozon durch die Reaktion (4) nicht ausreicht. Deshalb mußte man andere Reaktionen mit einbeziehen. Bates und Nicolet hatten bereits 1950 vorgeschlagen, die Verbindungen des Wasserstoffs OH und HO₂ mit einzubeziehen,



Die Verbindungen H und OH werden bei diesen Reaktionsketten nicht verbraucht und beschleunigen die Reaktion, sie wirken also als Katalysatoren.

4.3. Stickoxide und Ozon

Zu Beginn der Siebziger Jahre gab es Pläne, eine große Flotte von Überschallflugzeugen in der Stratosphäre fliegen zu lassen. Diese würden dort viel Wasserdampf freisetzen, der dann zu H und OH zerlegt wird. Man fürchtete dadurch einen erhöhten Ozonabbau. Außerdem war zu erwarten, daß sie viel Stickoxide im Abgas in die Stratosphäre blasen würden. Paul Crutzen stellte 1969 fest, daß Einbeziehung der Reaktionen mit H und OH die Ozon-Konzentrationen in 30 - 35 km Höhe nicht gut beschrieben. 1970 schlug er vor, daß hier die Stickoxide NO und NO₂ zusätzlich als Katalysatoren wirken:



Wir wissen heute, daß zwischen 25 km und 42 km die Stickoxide den wichtigsten Beitrag zur Ozonzerstörung liefern.

4.4. Halogene und Ozon

1974 schlugen Stolarski und Cicerone vor, daß auch die Chlorverbindungen Cl und ClO als Katalysatoren zum Ozonabbau beitragen könnten. Man fürchtete zunächst, daß Salzsäuredämpfe im Abgas des SpaceShuttles viel Chlor in die Stratosphäre bringen könnte.

Molina und Rowland wandten dann ihre Aufmerksamkeit den Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen (FCKW) zu. Sie waren 1930 entdeckt worden und wurden als Freone oder Frigene verkauft. Sie galten lange Zeit als sehr umweltfreundliche Substanzen: Ungiftig, unbrennbar, chemisch sehr stabil. Deshalb konnten sie viele gefährlichere oder stinkende Produkte als Treibgase in Sprühdosen und in Schaumstoffen und als Kältemittel in Kühlschränken und Klimaanlage verwendet werden. Die Brom-haltigen Halone waren sogar hervorragende Verbindungen zum Löschen von Flammen. Alles schien in bester Ordnung zu sein, bis man feststellte, daß sie eine große Gefahr für die Umwelt darstellen. Gerade weil sie chemisch so stabil sind, können sie in die Stratosphäre gelangen, während alle übrigen Chlorverbindungen hier bereits durch das sehr seltene, aber äußerst aktive OH zerstört werden. In der Stratosphäre wird dann durch das UV von der Sonne atomares Cl oder Br freigesetzt. Crutzen sagte dann durch Modellrechnungen einen starken Ozon-Abbau in der Stratosphäre voraus.

Diese und ähnliche Vorhersagen führten dann dazu, dass sich Politiker engagierten und schließlich erreichten, daß durch eine internationale Vereinbarung, das Protokoll von Montreal, die Produktion von FCKWS weltweit beendet wurde.

5. Modellrechnungen

Das Massenwirkungsgesetz erlaubt es, für eine chemische Reaktion auszurechnen, wieviele Reaktionen pro Sekunde ablaufen, wenn man die Konzentrationen der beteiligten Stoffe kennt. Damit weiß man, wieviel diese Reaktion zum Verlust der beteiligten Substanzen und zum Gewinn der dabei entstehenden Substanzen beiträgt. Wenn man die Konzentrationen aller beteiligten Stoffe zu einem bestimmten Zeitpunkt und alle beteiligten Prozesse kennt, kann man daraus berechnen, wie sich die Konzentrationen der Bestandteile im Laufe der Zeit ändern. Daraus kann man die Entwicklung der Atmosphäre für einen Tag oder einen Monat oder einen längeren Zeitraum vorhersagen.

Man berücksichtigt dabei die Wirkung der Sonnenstrahlung und Substanzen, die vom Boden aus in die Atmosphäre aufsteigen. Da z. B. in unterschiedlichen Höhen und unterschiedlichen Breiten Verschiedenes geschieht, berechnet man das Geschehen nicht nur an einem Punkt, sondern an sehr vielen verschiedenen gleichzeitig. Dabei muß man zusätzlich berücksichtigen, daß Stoffe durch Winde und Diffusion in benachbarte Bereiche ausbreiten. DABei ergeben sich sehr umfangreiche Rechnungen: 18 Breitenkreise und 32 Höhenschichten ergeben 576 "Gitterpunkte". Man benötigt für solche Modelle sehr große und schnelle Rechenanlagen.

Derartige Rechnungen vergleicht man mit den Messungen und kann so feststellen, ob man alle beteiligten Stoffe und Reaktionen kennt.

6. Ozon in der Troposphäre

Im untersten Stockwerk der Atmosphäre, der Troposphäre, die bei uns vom Boden bis etwa 10 km Höhe reicht, in den Tropen bis 14 km, spielen zusätzliche Effekte eine Rolle. Man stellte fest, daß die Konzentrationen von Ozon in den letzten 100 Jahren sehr stark zugenommen haben. Hier wird bei hoher Sonneneinstrahlung Ozon gebildet: Stickoxid NO, das bei Verbrennungen mit hohen Temperaturen entsteht, wie sie z. B. im Benzinmotor vorkommen, und reaktive Kohlenwasserstoffe bilden NO₂. Aus diesem Gas wird durch Strahlung von der Sonne atomarer Sauerstoff freigesetzt, der dann mit dem Luftsauerstoff zusammen Ozon bildet.