

Nanopartikel mit großer Wirkung – Spurensuche auf dem Weg zur stratosphärischen Ozonzerstörung

O. Möhler, H. Oelhaf, IMK

Hintergrund

Die Ozonschicht umspannt in einer Höhe von etwa 15 bis 30 km den gesamten Erdball. Sie schützt die Biosphäre vor schädigenden UV-Strahlen, die Hautkrebs auslösen und das Pflanzenwachstum beeinträchtigen. 1985 entdeckten britische Wissenschaftler [1] das sogenannte „Ozonloch“. Dabei handelt es sich um einen vorübergehenden nahezu vollständigen Abbau der Ozonschicht über der Antarktis in den Monaten August bis Oktober, der sich in manchen Jahren bis nach Australien und Südamerika auswirkt. Über der Arktis kommt es dagegen nur in Wintern mit besonders tiefen Temperaturen zu einem periodischen Ozonabbau, der ähnlichen Mechanismen folgt wie die Entstehung des „Ozonlochs“ über der Antarktis.

Als Verursacher des Ozonlochs wurden ausschließlich vom Menschen erzeugte chemische Verbindungen, sogenannte Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW), enttarnt, deren Herstellung daher 1986 im Montrealer Protokoll international stark eingeschränkt bzw. ganz verboten wurde. Dennoch wird der alljährliche Ozonabbau noch lange nahezu unvermindert weitergehen, weil die sehr stabilen Ozonkiller erst nach Jahrzehnten wieder aus der Atmosphäre verschwinden werden.

„Ozonlöcher“ entstehen nur in Ausnahmesituationen, weil die FCKWs zwar den „Ozonkiller“ Chlor freisetzen, dieses aber seine Ozon zerstörende Wirkung erst in Gegenwart von polaren stratosphärischen Wolken, sogenann-

ter PSCs (von „polar stratospheric clouds“), voll entfalten kann. Voraussetzung für die Bildung von PSCs sind extrem tiefe Temperaturen, die nur über den Polargebieten der Erde und auch dort nur während der Wintermonate vorkommen. Da die Temperaturen über den Polargebieten infolge der globalen Klimaänderung wahrscheinlich absinken, könnte sich die Erholung der Ozonschicht weiter verzögern.

Mechanismen der Ozonzerstörung

Die Voraussetzungen für die Bildung von PSCs und damit für die chemische Ozonzerstörung entstehen im polaren Winter, wenn die stratosphärische Luft in einem nahezu geschlossenen Wirbel um

den Pol zirkuliert. Über der Antarktis kühlt dabei der gesamte Polarwirbel bis unter -90°C ab, so dass sich ausgedehnte PSCs bilden. Die PSC-Partikel dienen als Mikroreaktoren für die chemische Umwandlung harmloser Chlor-Reservoirverbindungen (HCl , ClONO_2) in Chlormoleküle. Diese werden am Ende der Polarnacht vom Sonnenlicht in Chloratome gespalten, die Ozon (O_3) zerstören und dabei Chlormonoxid (ClO) bilden. Da aus ClO über weitere chemische Reaktionsschritte wieder Chloratome entstehen, wird in einem katalytischen Kreisprozess so lange Ozon zerstört, bis der Katalysator ClO durch Reaktion mit NO_2 als Reservoirverbindung ClONO_2 unschädlich gemacht wird. Dieser Erholungsprozess wird verzögert, wenn aus ir-

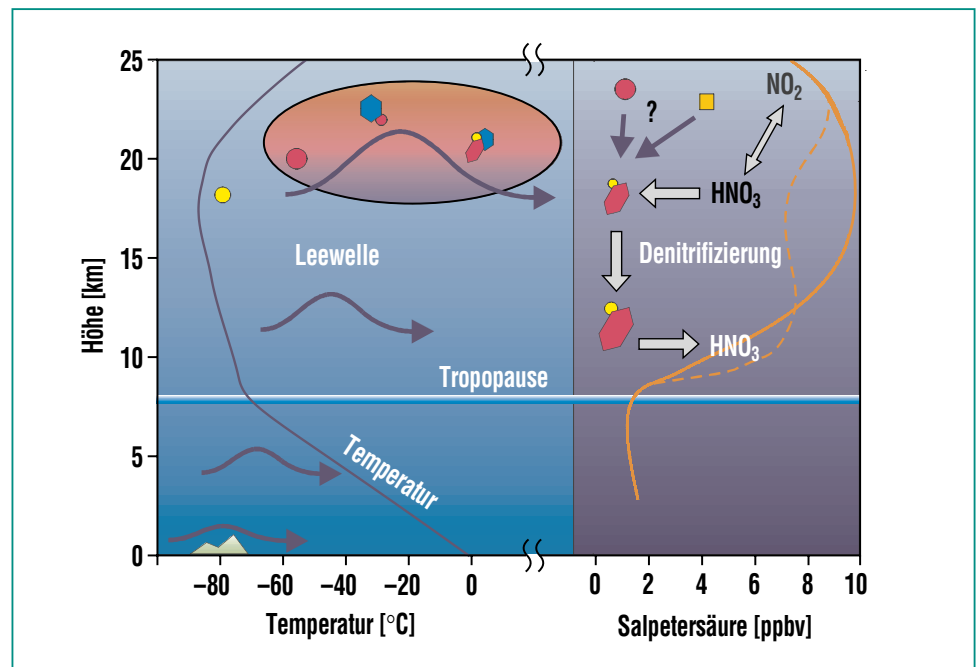


Abb. 1: In der polaren Stratosphäre über der Arktis entstehen PSC-Partikel überwiegend in Leewellen. Von festen Partikeln gebundene Salpetersäure wird durch Sedimentation entfernt, so dass später weniger NO_2 -Moleküle als „Abfangjäger“ für ClO zur Verfügung stehen. Dadurch wird die Lebensdauer von ClO verlängert und die chemische Ozonzerstörung dauert länger.

gend einem Grunde zu wenig NO_2 für die Reaktion mit ClO zur Verfügung steht.

Die gleichen Prozesse finden auch in der arktischen Stratosphäre statt, allerdings ist der Polarwirbel dort deutlich instabiler. Er erwärmt sich häufig durch Einmischen von Luft aus mittleren Breiten, so dass über der Arktis nur selten ausgedehnte Schichten der temperaturempfindlichen PSCs vorkommen. Häufiger bilden sich PSCs in stehenden Wellen, sogenannten Lee-Wellen, die durch Auslenkung starker Bodenwinde an Gebirgshindernissen entstehen (Abb.1). In der Aufstiegsphase einer Leewelle kühlen die Luftmassen stark ab und bilden unterhalb von -80°C durch Aufnahme von Wasserdampf und HNO_3 in das stets vorhandene Schwefelsäure-Aerosol PSCs aus flüssi-

gen Partikeln. Wenn die Temperatur deutlich unter -85°C sinkt, wachsen in den PSC-Tröpfchen Eiskristalle heran, die als irisierende Perlmutterwolken sichtbar sind. In der Absinkphase der Leewelle erwärmt sich die Luft wieder, und die Eispartikel verdampfen. Wenn die Temperatur nicht über -78°C ansteigt, können dabei feste Kristallverbindungen aus Wasser- und Salpetersäuremolekülen im Verhältnis 3:1 (Salpetersäure-Trihydrat = NAT) bzw. 2:1 (Salpetersäure-Dihydrat = NAD) entstehen, die aussedimentieren und dadurch Salpetersäure aus der betreffenden Höschicht entfernen. Dieser Prozess, der Denitrifizierung genannt wird (Abb. 1), verzögert das Ende des katalytischen Ozonabbaus, weil weniger Salpetersäure als photochemische Quelle für NO_2

zur Verfügung steht und somit das ClO seine zerstörerische Wirkung länger ausüben kann. Bis heute ist jedoch nicht ganz klar, unter welchen Bedingungen welche Salpetersäurehydrate entstehen. Derartige Prozesse werden am IMK mit dem Ballonexperiment MIPAS-B und Laborexperimenten an der AIDA-Versuchsanlage (Abb. 2) untersucht.

Das Ballonexperiment MIPAS-B

Das ballongetragene MIPAS-B Instrument (Michelson Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung – Ballonversion) ist ein gekühltes IR-Fourierspektrometer (Abb. 2), das am IMK für die Fernerkundung einer Vielzahl ozon- und klimarelevanter Spurengase entwickelt wurde [2, 3].



Abb. 2: Offene Fragen der Ozonzerstörung werden am IMK mit Labor- und Feldexperimenten untersucht. Das linke Foto zeigt den AIDA-Aerosolbehälter (Volumen 84 m^3) bei Einbringen in die Versuchshalle. Das rechte Foto zeigt die Ballongondel des MIPAS-B-Experiments, die in ESRANGE, Nordschweden, für den Start in die polare Stratosphäre vorbereitet wird.

Es diente auch als Prototyp des in- zwischen auf dem ESA-Satelliten Envisat betriebenen MIPAS-Gerätes. MIPAS-B wird vom Boden aus per Funkverbindung überwacht und interaktiv gesteuert. Nach Abschluss der Messungen sinkt die Ballongondel mittels Fallschirmen zu Boden und wird geborgen. MIPAS-B wurde in den letzten 12 Jahren bei vielen europäischen Messkampagnen zur Untersuchung von Ozonabbau- prozessen eingesetzt. Die gleichzeitige Messung von mehr als 20 Spurengasen mit hoher Genauigkeit und vertikaler Auflösung ist eine besonders wertvolle Voraussetzung für den Test von numerischen Chemie-Transport-Modellen wie zum Beispiel das am IMK betriebene KASIMA Modell [4].

Am 11. Januar 2001 fand am Polarkreis ein Messflug unter sehr ungewöhnlichen Bedingungen statt: die Ballontrajektorie führte entlang der Grenze einer ausgedehnten PSC-Schicht (Abb. 3). Dabei konnten zum direkten Vergleich mit nördlicher Blickrichtung Spektren dieser PSCs aufgenommen werden, während Spektren mit Blickrichtung Süd wolkenfreie Referenzspektren lieferten. Die PSC-Schicht hatte eine Höhen- ausdehnung von etwa 19 bis 26 km, wobei die tiefsten von MIPAS-B ermittelten Temperaturen im Kern der Wolke -86°C erreichten. Damit wurden weltweit erstmals hochaufgelöste, breitbandige IR-Spektren innerhalb von PSCs gewonnen, die es erlauben, die Aufteilung von Spurenstoffen zwischen der Gas- und Partikelphase (chemische Partitionierung) sowie den Einfluss der optischen und mikrophysikalischen Eigen-

schaften auf atmosphärische IR-Spektren zu studieren.

Die Auswertung der gemessenen Spurengasprofile hat gezeigt [5], dass innerhalb der PSCs bis zu 70% des HNO_3 aus der Gasphase entfernt und in die Wolkenpartikel aufgenommen waren (Abb. 4). Außerhalb der Wolke war die HNO_3 -Konzentration hoch, was darauf hindeutet, dass noch keine Denitrifizierung stattgefunden hatte. Diese Ergebnisse sind konsistent mit Modellrechnungen der Partitionierung von HNO_3 , sofern man annimmt, dass es sich um

flüssige Partikel gehandelt hat. Die Annahme von NAT-Partikeln würde gegenüber der Messung eine viel zu starke Verarmung von gasförmigem HNO_3 ergeben (Abb. 4).

Flüssige oder feste Wolkenteilchen können im Infrarot-Bereich Licht streuen, absorbieren und emittieren, und zwar abhängig von der Lichtwellenlänge und von dem Partikelgehalt an Sulfat, Nitrat oder Wasser. Die Absorption durch Partikel hat im Gegensatz zur Absorption von Gasen eine eher breitbandige Struktur (siehe

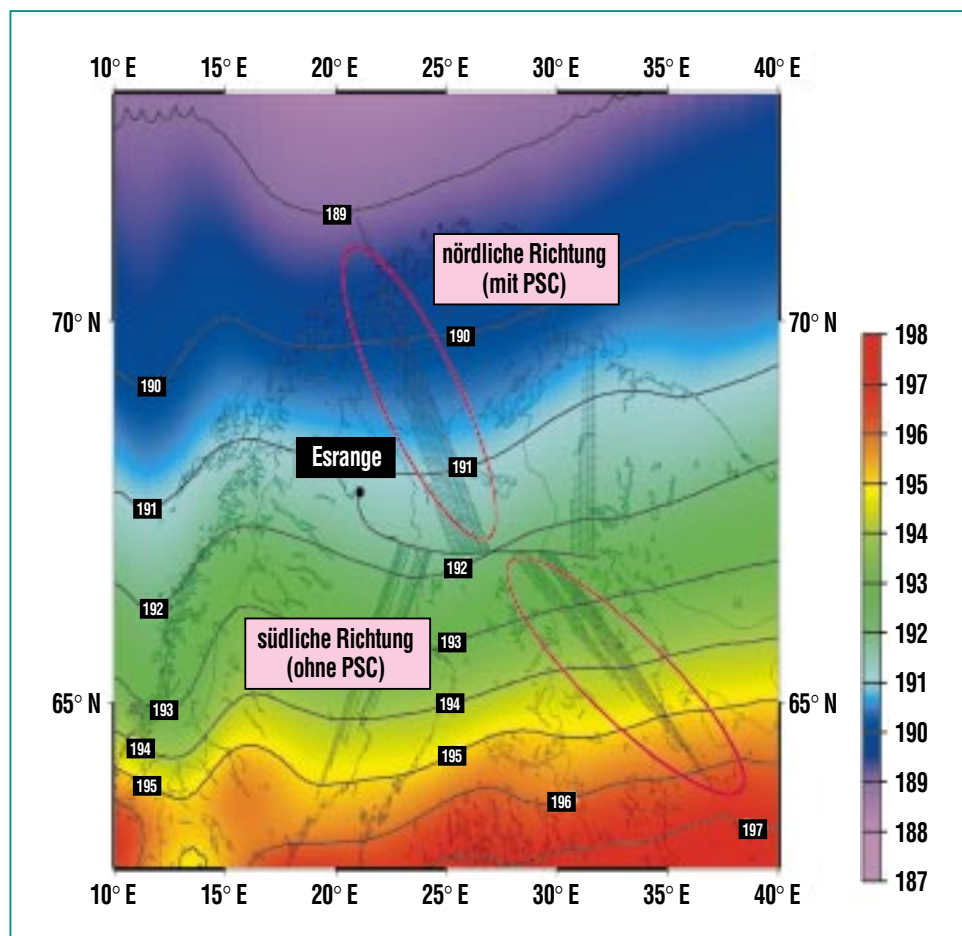


Abb. 3: Bei einem MIPAS-B-Messflug entlang der Grenze einer PSC-Schicht konnten Messungen innerhalb (nördliche Richtung) und außerhalb (südliche Richtung) von PSCs direkt verglichen werden.

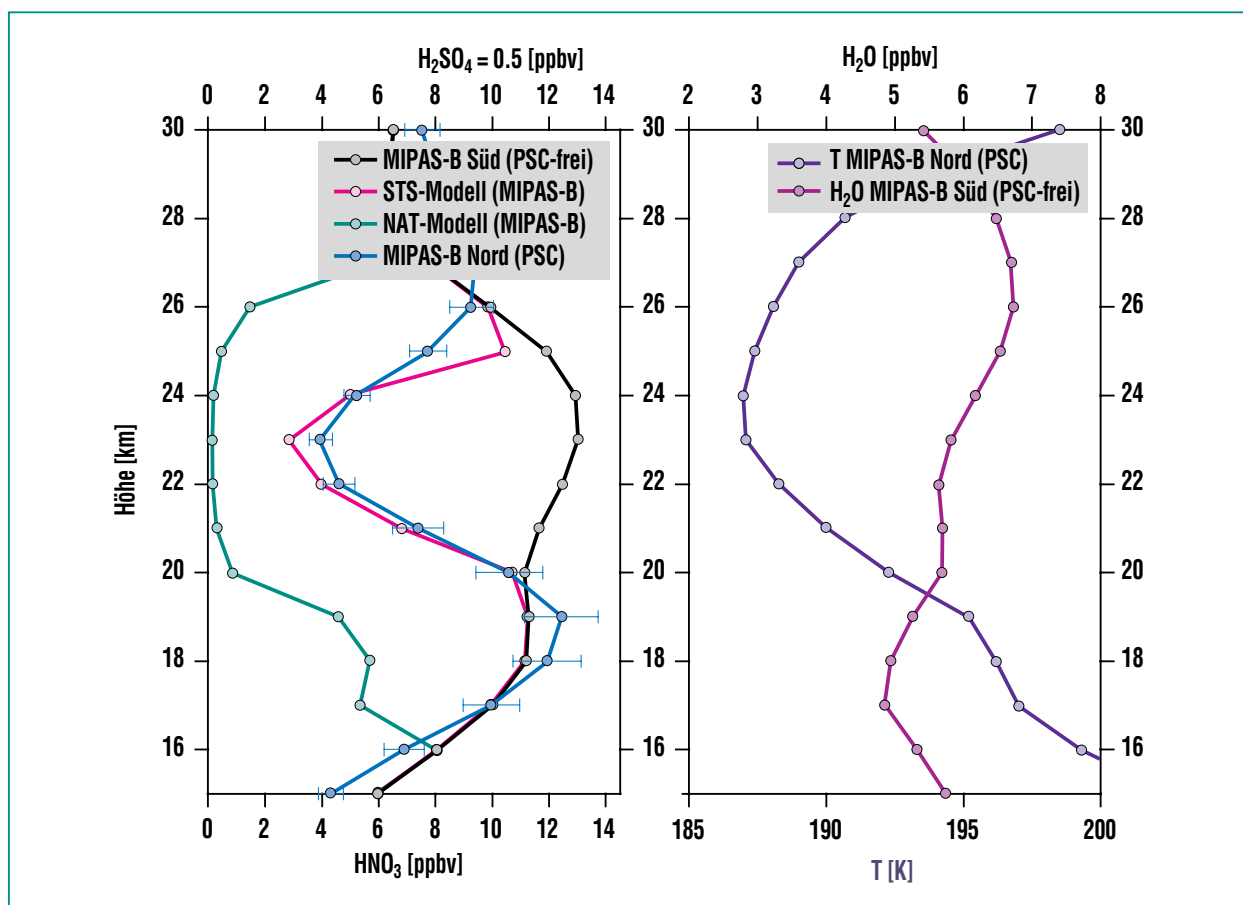


Abb. 4: Von MIPAS-B gemessene Höhenverteilung von Temperatur und HNO_3 innerhalb sowie HNO_3 und H_2O außerhalb der PSCs im Vergleich zu Gleichgewichtsrechnungen unter der Annahme von festen (NAT-Modell) bzw. flüssigen (STS-Modell) Partikeln. Zwischen etwa 20 und 26 km war ein großer Teil der Salpetersäure in Teilchen aufgenommen worden. Die Verarmung von gasförmigem HNO_3 ist konsistent mit der Annahme von flüssigen Partikeln.

Abb. 5), zeigt sich also überwiegend in Form einer Verschiebung der Basislinie der Spektren. Für die Auswertung der PSC-Signaturen in den Spektren wurde das am IMK entwickelte Strahlungsprogramm KOPRA um ein Mie-Streuprogramm erweitert [6]. Die gemessenen Atmosphärenspektren lassen auf flüssige Partikel schließen, die überwiegend aus Sulfat, Nitrat und Wasser bestehen und einen Radius größer als etwa $1 \mu\text{m}$ haben, was wiederum die Ergebnisse aus den HNO_3 -

Messungen und den Modellrechnungen stützt (Abb. 4). Aus den Spektren wurde auch das Volumen der PSC-Partikel pro Einheitsluftvolumen ermittelt, das eine wichtige Bestimmungsgröße für die Rate der Chloraktivierung und damit die Stärke des Ozonabbaus ist. Unter bestimmten Bedingungen kann aus den MIPAS-B-Messungen auch die für die Denitrifizierung entscheidende Größe von PSC-Partikeln ermittelt werden.

Polarer Winter im Forschungszentrum

1997 wurde am Forschungszentrum Karlsruhe die Versuchsanlage AIDA zur Untersuchung von Aerosolprozessen in Betrieb genommen. Der 84 m^3 fassende Versuchsbehälter (Abb. 2) befindet sich in einer Isolierbox, in der er gleichmäßig auf bis zu -90°C abgekühlt werden kann. Für die chemische und physikalische Charakterisierung von Aerosolen stehen verschiedene Analysetechni-

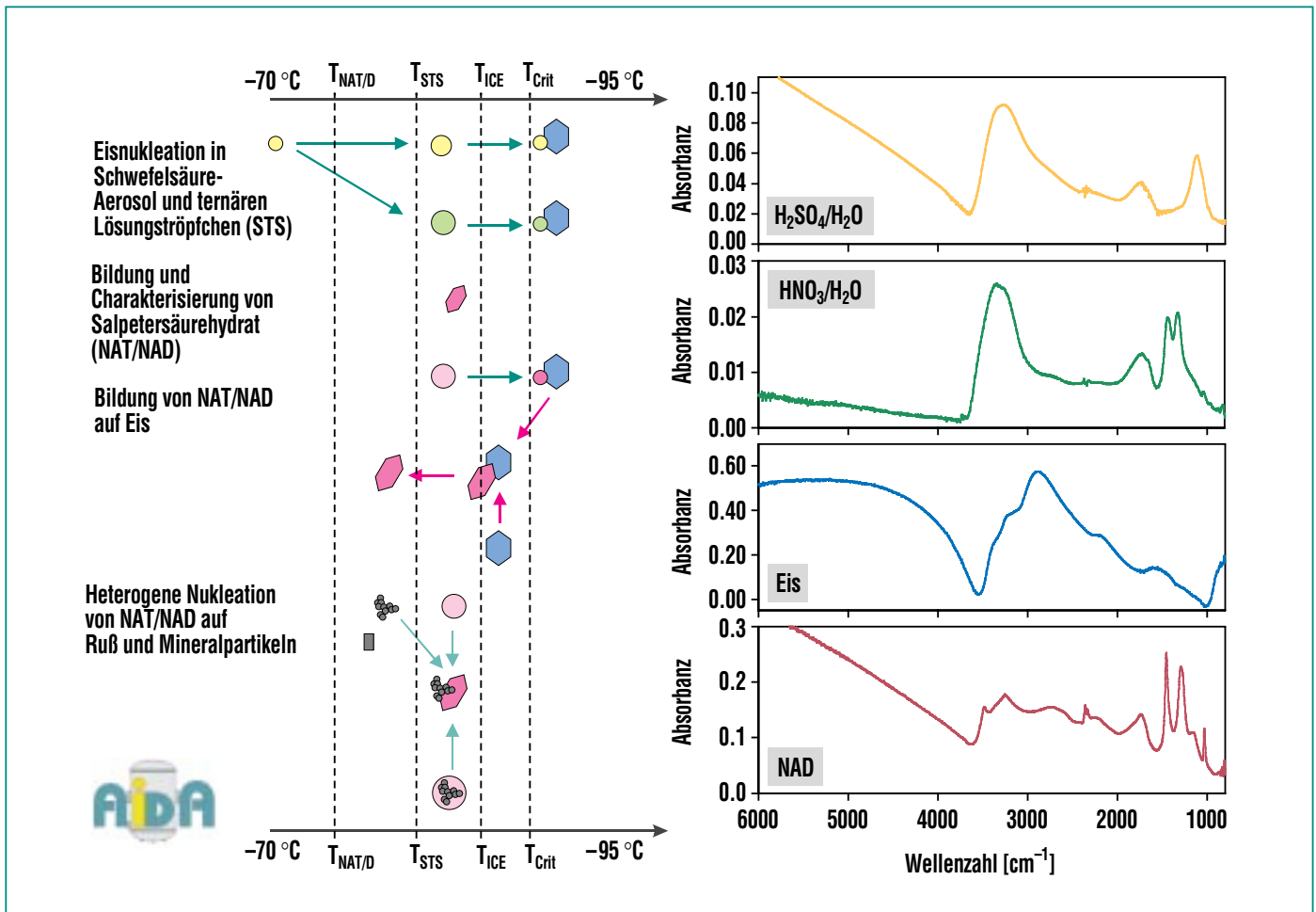


Abb. 5: In AIDA werden Bildungsmechanismen polarer stratosphärischer Wolken (PSCs) untersucht (linkes Schema). Verschieden zusammengesetzte PSC-Partikel können an Hand ihrer FTIR-Spektren identifiziert werden (rechter Teil der Abbildung).

ken zur Verfügung, die hier nicht im Einzelnen beschrieben werden können (siehe [7], Tab. 1). Z.B. werden in AIDA, ähnlich wie mit dem MIPAS-B-Instrument, Infrarotspektren gemessen, die Aufschluss über die chemische Zusammensetzung, Phase, Konzentration und Größe der Aerosolpartikel geben.

Abb. 5 gibt einen Überblick über die PSC-Prozesse, die bislang in AIDA untersucht wurden. Gestrichelte Linien markieren die Maximaltemperaturen, bis zu denen

bestimmte Partikelphasen bei stratosphärischen Bedingungen noch thermodynamisch stabil sind. Für die Bildung von Eis bzw. NAD/NAT durch einen Phasenübergang flüssig/fest oder gasförmig/fest sind allerdings noch deutlich tiefere Temperaturen erforderlich. In einer ersten Experimentserie wurde die Entstehung von Eiskristallen in flüssigen Partikeln aus Schwefelsäure (gelb) bzw. Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischungen (grün) untersucht [7, 8]. Danach folgten Experimen-

te zur Charakterisierung von NAD-Partikeln. Die Bildung des thermodynamisch stabileren NAT ist offenbar stark gehemmt, denn es konnte in AIDA bislang nicht erzeugt werden. Es gibt aber experimentelle Hinweise, dass sich NAD oder NAT auf festen Aerosolpartikeln bildet. Feste Partikel von einigen Nanometern Durchmesser entstehen z.B., wenn kleine Meteore in einer Höhe von etwa 100 km verglühen.

Neben den Bildungsmechanismen zeigt Abb. 5 Infrarotspektren

der zugehörigen PSC-Partikel. Der kontinuierliche Anstieg der Absorbanz oberhalb von etwa 3500 cm^{-1} ist Folge der zunehmenden Lichtstreuung, die u.a. von der Partikelgröße abhängt. Bei kleineren Wellenzahlen dominieren Absorptionsbanden, die für die Zusammensetzung der Partikel charakteristisch sind und deren Identifizierung ermöglichen.

Mit dem Ballonexperiment MIPAS-B und Experimenten in AIDA trägt das IMK zur Aufklärung von Prozessen bei, die zur stratosphärischen Ozonzerstörung führen. Die in nationale und internationale Forschungsprogramme eingebetteten Arbeiten sollen im Rahmen des HGF-Programmthemas „Atmosphäre und Umwelt“ fortgesetzt werden, wobei die

Wechselwirkung mit globalen Klimaänderungen im Vordergrund stehen wird.

Literatur

- [1] J. C. Farman, B. G. Gardiner, J. D. Shanklin, *Nature* 315, 207, 1985.
- [2] H. Fischer, H. Oelhaf, *Appl. Opt.*, 35, 16, 2787-2796, 1996.
- [3] Friedl-Vallon et al., *eingereicht an Appl. Opt.*, 2003.
- [4] W. Kouker, T. Reddman, R. Ruhnke, *Nachrichten Heft 4/2002*
- [5] G. Wetzel, H. Oelhaf, M. Chipperfield, J. Evans, F. Lefèvre, R. Ruhnke, M. Höpfner, F. Friedl-Vallon, A. Kleinert, A. Lengel, G. Maucher, H. Nordmeyer, H. Fischer, *6th Europ. Symp. Strat. Ozone, Göteborg, 2-6 Sept., 2002.*
- [6] M. Höpfner, H. Oelhaf, G. Wetzel, F. Friedl-Vallon, A. Kleinert, A. Lengel, G. Maucher, H. Nordmeyer, N. Glatthor, G. Stiller, T.v. Clarmann, H. Fischer, C. Kröger, T. Deshler, *Geophys. Res. Lett.*, 29(8), 1278, doi: 10.1029/2001GL014443, 2002.
- [7] O. Möhler, K.-D. Beheng, *dieses Heft.*
- [8] O. Möhler, O. Stetzer, S. Schaefers, C. Linke, M. Schnaiter, R. Tiede, H. Saathoff, M. Krämer, A. Mangold, P. Budz, P. Zink, J. Schreiner, K. Mauersberger, W. Haag, B. Kärcher, U. Schurath, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 211-223, 2003.