



# Photonen spalten FCKW – aber nur langsam

Über die Photochemie  
der Atmosphäre  
und die Lebenszeiten von Spurengasen

*von Andreas Engel*

Die Freisetzung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) in die Atmosphäre ist seit Inkrafttreten des Montreal-Protokolls zum Schutz der Ozonschicht im Jahr 1987 reguliert. Aber die ozonzerstörenden Gase sind äußerst langlebig. Sie können erst in der Stratosphäre, also in Höhen oberhalb von etwa zehn Kilometern, durch kurzwelliges, energiereiches Sonnenlicht gespalten werden. Messungen der FCKW und ihrer Ersatzstoffe am Institut für Atmosphäre und Umwelt erlauben es, die Lebenszeiten dieser Substanzen zu bestimmen und damit auch ihr Potenzial, die Ozonschicht zu schädigen und zur Klimaerwärmung beizutragen. Sie stellen einen wichtigen Beitrag zur Klimaforschung dar.

**W**echselwirkungen des Sonnenlichts mit den Gasen der Erdatmosphäre spielen eine große Rolle für das Leben auf der Erde. Den größten Beitrag dazu leistet die kurzwellige UV-Strahlung mit Wellenlängen von weniger als 400 Nanometern. So wird molekularer Sauerstoff ( $O_2$ ) nur von energiereichen Lichtteilchen (Photonen) mit Wellenlängen von kleiner als 240 Nanometern gespalten. Diese Aufspaltung, auch Photolyse genannt, trägt zur Entstehung der schützenden Ozonschicht in der Stratosphäre bei. Nachdem das Sauerstoffmolekül gespalten ist, verbindet sich jedes der beiden Sauerstoffatome mit einem  $O_2$ -Molekül zum Ozon ( $O_3$ ). Ihre maximale Konzentration weist die hierdurch entstehende Ozonschicht in Höhen zwischen etwa 20 und 30 Kilometern auf. Die Ozonschicht absorbiert schon Strahlung mit Wellenlängen kleiner als 290 Nanometer sehr effektiv. Dadurch schützt sie die Troposphäre, in der wir leben, vor der kurzwelligeren UV-B-Strahlung der Sonne. Wenn die Strahlung wegen eines Lochs oder einer Ausdünnung der Ozonschicht vermehrt in die Troposphäre gelangt, kann dies zu gesundheitlichen Problemen bei Menschen, aber auch zur Schädigung von Pflanzen und Tieren führen.

### Das OH-Radikal: Waschmittel der Atmosphäre

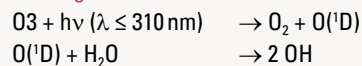
Die Energie der Photonen, die durch den Filter der Ozonschicht in die erdnahe Troposphäre gelangt, reicht nicht aus, um die meisten Moleküle in der Troposphäre photolytisch zu spalten. Zwei wichtige Ausnahmen hiervon sind das Ozonmolekül, welches auch in der Troposphäre vorkommt und dort photolytisch gespalten werden kann, und das Stickstoffdioxid ( $NO_2$ ). Damit kommt diesen beiden Molekülen eine Schlüsselrolle in der Chemie der Troposphäre zu.

Die photolytische Spaltung von Ozon und die nachfolgende Reaktion der gebildeten angeregten Sauerstoffatome ( $O(^1D)$ ) mit Wasser ist die Hauptquelle für das OH-Radikal (Graedel, 1994). Dieses sehr reaktionsfreudige Radikal reagiert mit einer Vielzahl von Substanzen, die aus natürlichen und anthropogenen Quellen in die Atmosphäre gelangen. Hierdurch können Substanzen wie Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid (CO), die nicht direkt photolytisch spaltbar sind, in der Troposphäre abgebaut werden. Bei diesen Reaktionen wird das OH-Radikal zurückgebildet [siehe Kasten »Ozonchemie der Troposphäre«]. OH-Radikale fungieren also lediglich als Katalysator und können in Form einer Kettenreaktion weiterreagieren, bis die Kette über Senkenreaktionen für das OH-Radikal unterbrochen wird. Über Reaktionsmechanismen, die sehr ähnlich denen für das CO-Molekül sind, werden die meisten Substanzen, die in die Atmosphäre emittiert werden,

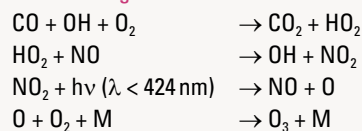
## OZONCHEMIE DER TROPOSPHÄRE

Die wesentlichen Reaktionen für den Abbau vieler Substanzen, die in die Atmosphäre emittiert werden, sind sehr ähnlich den hier für das CO-Molekül als Mustersubstanz gezeigten. In den Reaktionsgleichungen wird das Licht als Lichtquant (Photon) einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  beschrieben. Es ist üblich, die Energie der Photonen als  $h\nu$  zu schreiben, wobei  $h$  für das Planck'sche Wirkungsquantum und  $\nu$  für die Frequenz steht. M steht hier für einen beliebigen Stoßpartner, der bei der Reaktion nicht chemisch verändert wird.

### Bildung von OH-Radikalen



### Ozonbildung beim Abbau CO



oxidiert. Hierbei entstehen entweder stabile Endprodukte wie  $CO_2$  oder wasserlösliche Substanzen, die dann aus der Atmosphäre ausgewaschen werden können. Die Energie für die Oxidation wird in jedem Fall über das Lichtquant von der Sonne geliefert.

Die Reaktion mit dem OH-Radikal ist der wichtigste Abbauprozess für viele klimaschädigende Gase, insbesondere das Methan, aber auch für viele teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe. Änderungen in der Photochemie der Troposphäre und damit in der mittleren Konzentration des OH-Radikals beeinflussen also die Lebenszeit von Methan und anderen Treibhausgasen und haben damit auch eine Auswirkung auf den Treibhauseffekt. Man kann das OH-Radikal als eine Art Waschmittel der Atmosphäre bezeichnen, weil es am

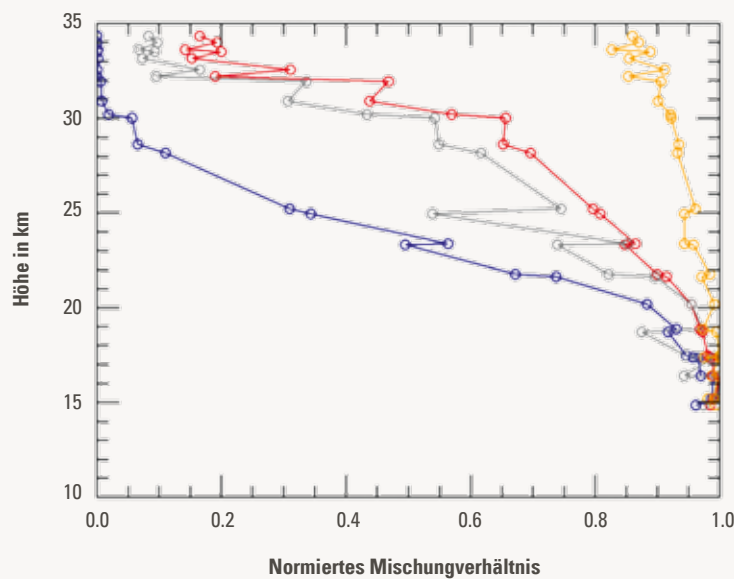
**1** Start eines wasserstoffgefüllten Stratosphärenballons mit dem Luftprobensammler der Universität Frankfurt in Gap, Frankreich, im Sommer 1997. Der Ballon mit einem Volumen von 100.000 Kubikmetern kann mehrere 100 Kilogramm schwere Messgeräte auf Höhen von über 30 Kilometer tragen. In der dünnen oberen Atmosphäre erreicht der Ballon seine volle Ausdehnung mit fast 60 Metern Durchmesser.

## AUF DEN PUNKT GEBRACHT

- Photochemische Prozesse in der Atmosphäre schützen unsere Planeten vor energiereicher Strahlung und führen zum Abbau vieler Treibhausgase.
- FCKW sind äußerst langlebig, weil sie erst oberhalb der Ozonschicht, in der Stratosphäre, von energiereichem Sonnenlicht gespalten werden.
- Die photochemischen Lebenszeiten können aus Messungen mit Ballons und hochfliegenden Forschungsflugzeugen in der Stratosphäre bestimmt werden.

**2** Wie schnell werden verschiedene Spurengase in der Stratosphäre photolysiert? Vertikalprofile verschiedener langlebiger FCKW aus Messungen des Instituts für Atmosphäre und Umwelt in der tropischen Stratosphäre können hierüber Auskunft geben. Die Proben wurden mit ballongetragenen Luftprobensammlern während Messkampagnen 2005 und 2008 von Teresina in Brasilien gesammelt und in Frankfurt mithilfe von Gaschromatografie und gekoppelter Massenspektrometrie vermessen. Die Mischungsverhältnisse sind auf den Troposphärenwert normiert, um nur die relative Abnahme zu zeigen. Das FCKW  $\text{CFCl}_3$  (F11; in blau) ist mit einer Lebenszeit von 52 Jahren das kurzlebigste Gas; F113 ( $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ , in grau) hat eine Lebenszeit von 93 Jahren; F12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , in rot) eine Lebenszeit von 102 Jahren. Das FCKW F115 ( $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ , gelb) ist mit 540 Jahren atmosphärischer Lebenszeit das langlebigste der hier dargestellten Spurengase und nimmt daher mit der Höhe am langsamsten ab.

Vertikalprofile verschiedener langlebiger FCKW



ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der meisten Abbaureaktionsketten beteiligt ist. Andererseits entsteht bei diesem Abbau in Gegenwart von Stickoxiden auch neues Ozon. In der Troposphäre ist es als Zellgift schädlich für Mensch und Umwelt.

den Photonen benötigt, die typischerweise unterhalb von 230 Nanometern liegen. Bei der Photolyse werden dann Chloratome freigesetzt, die das Ozon angreifen können.

Berechnungen zeigen, dass zum Beispiel FCKW tatsächlich erst in der Stratosphäre photolysiert werden, wobei die Abbaugeschwindigkeiten verschiedener FCKW sich signifikant unterscheiden. FCKW, die langsamer photolytisch gespalten werden, verbleiben dabei länger in der Atmosphäre und haben eine längere Lebenszeit. Die photochemischen Lebenszeiten können aus Messungen der verschiedenen Substanzen in der Stratosphäre bestimmt werden (Laube et al., 2013). Solche Messungen werden am Institut für Atmosphäre und Umwelt der Goethe-Universität durchgeführt [siehe Kasten »Spurengasmessungen in der Stratosphäre«, Seite 13]. Die Lebenszeit ist ein essenzieller Parameter, um die Umweltrelevanz der verschiedenen FCKW zu beurteilen, insbesondere wie schnell sie wieder aus der Atmosphäre entfernt werden. Substanzen, die leichter photolysiert werden, haben eine kürzere Lebenszeit und nehmen dadurch mit der Höhe schneller ab als langlebigere (Abb. 1).

Im Rahmen von SPARC (Stratosphere-Troposphere Processes and their Role in Climate), einem der vier Kernprojekte des World Climate Research Programme (WCRP), haben wir die Lebenszeiten der wichtigsten Nicht- $\text{CO}_2$ -Treibhausgase und ozonzerstörender Gase neu evaluiert (Engel A. and Atlas E.L. et al., 2013) und neue Referenzwerte für atmosphärische Lebenszeiten bestimmt (Ko et al., 2013). Diese Referenzwerte werden für die Berechnung von

**Photolytischer Abbau in der Stratosphäre und atmosphärische Lebenszeit**

Was passiert nun, wenn Substanzen in die Atmosphäre emittiert werden, die weder wasserlöslich sind noch mit dem OH-Radikal reagieren oder anderweitig in der Troposphäre abgebaut werden können? Solche Substanzen sind sehr langlebig und können in die darüberliegende Stratosphäre aufsteigen, in der sich die schützende Ozonschicht befindet. Dort sind die für einen direkten photolytischen Abbau vieler Substanzen nötigen höheren Photonenenergien, sprich kurzwelligere Photonen, vorhanden. Für die FCKW beispielsweise, die ursächlich für den anthropogenen Ozonabbau in der Stratosphäre verantwortlich sind, wer-



**Der Autor**

**Prof. Dr. Andreas Engel**, Jahrgang 1965, studierte Chemie an der RWTH Aachen und promovierte 1993 mit einer Arbeit am Forschungszentrum Jülich an der RWTH Aachen. 1995 wechselte er an die Goethe-Universität, wo er 2007 habilitierte und seit 2010 Außerplanmäßiger Professor ist. Seine Forschung basiert größtenteils auf der Messung von atmosphärischen Spurengasen. Er untersucht chemische und dynamische Prozesse in der Stratosphäre und im Tropospaunenbereich sowie in den letzten Jahren auch in der Troposphäre.

[an.engel@iau.uni-frankfurt.de](mailto:an.engel@iau.uni-frankfurt.de)

[www.uni-frankfurt.de/43267299/AG-Experimentelle-Atmosphärenforschung](http://www.uni-frankfurt.de/43267299/AG-Experimentelle-Atmosphärenforschung)



## SPURENGASMESSUNGEN IN DER STRATOSPHERE

Spurengasmessungen in der Stratosphäre werden am Institut für Atmosphäre und Umwelt (IAU) der Goethe-Universität mithilfe von Gaschromatographie, gekoppelt mit Massenspektrometrie, durchgeführt. Diese Messungen erlauben es, den photochemischen Abbau von wichtigen Treibhausgasen und ozonzerstörenden Substanzen zu quantifizieren.

Aus Höhen bis 35 Kilometer können Proben mit einem ballongetragenen Luftprobensammler gesammelt und im Labor vermessen werden. Dazu werden am Institut für Atmosphäre und Umwelt Messtechniken entwickelt, die es erlauben, eine Vielzahl von ozonschädigenden und klimarelevanten Spurengasen in den Luftproben zu messen. Hierbei kommt es auf die Nachweisgrenzen (für einige Substanzen bis zu 1 Teilchen auf  $10^{14}$  Teilchen Luft) und auf

hohe Genauigkeiten (bis zu 0,2 Prozent für einige Substanzen) an.

Bis 15 Kilometer Höhe können die Messgeräte direkt mit Forschungsflugzeugen wie dem neuen deutschen Forschungsflugzeug HALO (High Altitude Long Range Aircraft) in die untere Stratosphäre gebracht werden. Hierzu wurde in der Arbeitsgruppe ein vollautomatisiertes Gaschromatografie-/Massenspektrometrie-System entwickelt, welches für den Betrieb auf dem Flugzeug besonders auf schnelle Messungen optimiert wurde.

Ballons und hochfliegende Flugzeuge ermöglichen die Messung von Spurengasen in der Stratosphäre, dem Bereich, in dem der photochemische Abbau vieler halogenerter Substanzen durch kurzweilige Solarstrahlung stattfindet.

Treibhausgaspotenzialen und Ozonzerstörungspotenzialen verwendet. Sie stellen wichtige Kenngrößen verschiedener Substanzen im Rahmen internationaler Regulierungen von Treibhausgasen und ozonzerstörenden Substanzen dar (IPCC, 2013; WMO, 2014).

Bevor das Ozonloch in der Stratosphäre erstmals beobachtet wurde, wusste man wenig über die Abbauprozesse und Lebenszeiten atmosphärischer Spurengase. Insbesondere sind die lange Lebenszeit der FCKW und der Abbau in der Stratosphäre erst spät als globales Problem erkannt worden. Durch die For-

schung der letzten Jahrzehnte ist es gelungen, die Abbauprozesse und Mechanismen besser zu quantifizieren. Dieses bessere Verständnis hat letztendlich einen klaren Zusammenhang zwischen der Emission von FCKW in die Atmosphäre und Ozonverlusten in der Stratosphäre gezeigt, was zu der heute sehr strengen Regulierung der FCKW im Rahmen des Montreal-Protokolls geführt hat. Um quantitativ überprüfen zu können, ob das Montreal-Protokoll eingehalten wird, ist die nun verbesserte Kenntnis der atmosphärischen Lebenszeiten essenziell. ●

### Literatur

1 Engel A. and Atlas E.L., et al., Inferred Lifetimes from Observed Trace-Gas Distributions, in SPARC Report N°6 (2013) Lifetimes of Stratospheric Ozone-Depleting Substances, Their Replacements, and Related Species, edited by M. K. W. Ko, P. A. Newman, S. Reimann, and S. E. Strahan, 2013.

2 Graedel, T. E., Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt, Spektrum Lehrbuch, edited by: Crutzen, P. J., and Brühl, C., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1994.

3 IPCC: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp., 2013.

4 Ko, M. K. W., Newman, P., Reimann, S., Strahan, S. E., Atlas, E. L., Burkholder, J. B., Chipperfield, M., Engel, A., Liang, Q., Mellouki, W., Plumb, R. A., Stolarski, R. S., and Volk, C. M., Recommended Values for Steady-State Atmospheric Lifetimes and their Uncertainties, in SPARC Report N°6 (2013) Lifetimes of Stratospheric Ozone-Depleting Substances, Their Replacements, and Related Species, edited by M. K. W. Ko, P. A. Newman, S. Reimann, and S. E. Strahan, 2013.

5 Laube, J. C., Keil, A., Bönnisch, H., Engel, A., Röckmann, T., Volk, C. M., and Sturges, W. T., Observation-based assessment of stratospheric fractional release, lifetimes, and ozone depletion potentials of ten important source gases, Atmos. Chem. Phys., 13, 2779-2791, 10.5194/acp-13-2779-2013, 2013.

6 WMO: World Meteorological Organization (WMO), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 55, 416 pp., Geneva, Switzerland, 2014, 2014.





»Everything about these pictures was a surprise. It was literally hitting me like lightning, showing me that moments of significance cannot be planned or foreseen. They can only be received.«

Rolf Maeder, Blitze im Grand Canyon  
[www.rolfmaederphotography.com](http://www.rolfmaederphotography.com)