

## Die photochemische Produktion von Ozon in der Troposphäre

Fischer, Horst; Bozem, Heiko; Lelieveld, Jos

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Korrespondierender Autor

Email: [horst.fischer@mpic.de](mailto:horst.fischer@mpic.de)

---

### Zusammenfassung

Ozon spielt in der Chemie der Troposphäre eine wichtige und vielfältige Rolle. Es kann in Abhängigkeit von der Konzentration an Stickoxiden sowohl photochemisch gebildet als auch zerstört werden. Die Netto-Ozontendenz ist dabei die Differenz sehr großer Produktions- und Destruktionsterme. Modernste flugzeuggetragene Spurengasmessungen über Südamerika und Europa erlauben nunmehr eine direkte Bestimmung dieser Ozontendenz.

### Abstract

*Ozone plays an important and multi-faceted role in the chemistry of the troposphere. Depending on the concentration of nitrogen oxides it can be photochemically produced or destroyed. The net ozone tendency is the residue of large production and destruction terms. State-of-the-art airborne measurements of trace gases over South America and Europe allow a direct determination of the gross ozone tendencies.*

### Die Bedeutung von Ozon

Ozon (O<sub>3</sub>) ist eines der wichtigsten photochemisch aktiven Gase in der Erdatmosphäre. Neunzig Prozent des gesamten in der Atmosphäre vorhandenen Ozons ist in der Stratosphäre zu finden. Die wichtigste Auswirkung dieser stratosphärischen Ozonschicht ist die Filterung kurzwelliger ultravioletter Strahlung, die für das Leben auf der Erde gefährlich ist. Die übrigen 10% des Ozons befinden sich in der Troposphäre mit Mischungsverhältnissen in einem Bereich von 15–100 ppbv (parts per billion). Trotz dieser relativ geringen Werte (15–100 Ozonmoleküle auf etwa 1 Milliarde Luftmoleküle) haben sie dort einen entscheidenden Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre. Dies wirkt sich folglich auf das Klima sowie auf

photochemische Oxidationsprozesse und damit auf die Selbstreinigungskraft der Atmosphäre aus. Hohe Konzentrationen in Bodennähe können aber auch zu Atemwegsinfektionen und Augenirritationen führen. Darüber hinaus belasten sie verschiedenste Ökosysteme.

Während durch die Studien von Chapman bereits in den 1930er-Jahren die Herkunft des Ozons in der Stratosphäre weitestgehend verstanden war, wurde der Ursprung des Ozons in der Troposphäre bis zum Beginn der 70er-Jahre kontrovers diskutiert. Es wurde zunächst angenommen, dass das gesamte troposphärische Ozon in der Stratosphäre gebildet wird und über dynamische Austauschprozesse in die Troposphäre gelangt. Dort wurde es als chemisch inert betrachtet, und der Eintrag aus der Stratosphäre sollte durch Ozonzerstörung am Boden ausgeglichen werden. Untersuchungen des photochemischen Smogs in Los Angeles in den 1950er-Jahren zeigten aber, dass Ozon auch in der Troposphäre photochemisch produziert werden kann. Die Bestätigung folgte durch Studien in den 70er-Jahren, die zeigten, dass Ozon in der Troposphäre während der Oxidation von Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ) photochemisch gebildet wird. Die Konzentration der Stickoxide ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ), die bei der Oxidation der organischen Verbindungen als Katalysator wirken, bestimmt dabei, ob es zu einer Produktion oder einer Zerstörung von Ozon kommt. Simulationen mit chemischen Transportmodellen legen nahe, dass der Anteil an stratosphärischem Ozon in der Troposphäre ca. 15–40% beträgt, während der überwiegende Anteil photochemisch gebildet wird. Bei dieser Produktion handelt es sich um eine räumlich und zeitlich sehr inhomogene Quelle, die aus einer kleinen Differenz großer Ozonproduktions- und Destruktionsterme resultiert.

## **Ozonbildung und Ozonzerstörung in der Troposphäre: Eine Bilanz**

Heute wissen wir, dass Ozon in der Troposphäre ständig photochemisch gebildet und zerstört wird. Eine zentrale Rolle in diesem ständigen Kreislauf spielen die Stickoxide ( $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ ), die vor allem bei Verbrennungsprozessen freigesetzt werden. Das  $\text{NO}$  reagiert sehr schnell mit  $\text{O}_3$  und bildet dabei  $\text{NO}_2$ , das aber selbst nicht stabil ist und durch blaues Sonnenlicht in  $\text{NO}$  und ein Sauerstoffatom ( $\text{O}$ ) zerlegt wird. Dieses  $\text{O}$ -Atom reagiert nahezu augenblicklich mit einem Sauerstoffmolekül ( $\text{O}_2$ ) und bildet das  $\text{O}_3$  wieder zurück. Derart entsteht innerhalb von Minuten ein photochemisches Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$ , bei dem Ozon weder produziert noch zerstört wird: ein Nullzyklus. Damit neues Ozon gebildet werden kann, muss die Oxidation von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  durch andere Luftbestandteile erfolgen, sogenannte Peroxyradikale. Die wichtigsten Peroxyradikale sind Hydroperoxy- ( $\text{HO}_2$ ) und Methylhydroperoxyradikale ( $\text{CH}_3\text{O}_2$ ), die bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen wie Methan und Kohlenmonoxid gebildet werden. Sie sind überaus reaktiv und reagieren sehr schnell mit vorhandenem  $\text{NO}$  unter Bildung von  $\text{NO}_2$ . Aus der nachfolgenden Photolyse des  $\text{NO}_2$  resultiert dann neues Ozon. Man beachte, dass bei diesem Reaktionszyklus kein  $\text{NO}$  verbraucht wird. Ein einzelnes  $\text{NO}$ -Radikal kann daher bis zu 30  $\text{O}_3$ -Moleküle bilden, bevor es aus dem Reaktionszyklus entfernt

wird. Die Stickoxide wirken also als Katalysator, der Kohlenwasserstoffe und CO in Ozon überführt.

Dass die Ozonkonzentration aufgrund dieser Prozesse, die mit großen Geschwindigkeiten ablaufen, nicht ins Unermessliche ansteigt, liegt an einer Reihe photochemischer Prozesse, die Ozon auch wieder sehr effizient abbauen. Zum einen ist auch Ozon nicht stabil gegen Sonnenlicht im blauen und ultravioletten Spektralbereich. Die bei der Photolyse entstehenden Sauerstoffatome haben aber im Vergleich zur NO<sub>2</sub>-Photolyse im Allgemeinen eine größere Energie, und etwa 97 von 100 O-Atomen reagieren direkt wieder mit O<sub>2</sub> zurück zum Ozon. Die restlichen 3% reagieren mit atmosphärischem Wasserdampf und bilden OH-Radikale, die wichtigste Oxidationsquelle der Atmosphäre. Neben der Photolyse von Ozon führt auch dessen Reaktion mit Radikalen wie OH und HO<sub>2</sub> zu Ozonverlusten.

Die Netto-Ozontendenz ist die Differenz eines sehr großen Produktionsterms und eines nahezu gleich großen Destruktionsterms. Ob an einem bestimmten Ort in der Atmosphäre Ozonproduktion oder Ozondestruktion vorliegt, hängt wesentlich von den vorhandenen Stickoxidkonzentrationen ab. Im Allgemeinen berechnet man globale Ozontendenzen in der Troposphäre mit globalen Chemie-Transportmodellen. Um die Ergebnisse dieser Modelle überprüfen zu können, wäre es aber wünschenswert, die Netto-Ozonbildung in einer Luftmasse aus Messungen direkt ableiten zu können. Das ist prinzipiell möglich, wenn die Konzentrationen der beteiligten Spurengase und Radikale (O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, OH, HO<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) sowie die Photolyseraten für NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> direkt gemessen werden und ein Budget der Produktions- und Destruktionsreaktionen aufgestellt wird.

## Bestimmung der Ozontendenzen mithilfe von Flugzeugmessungen



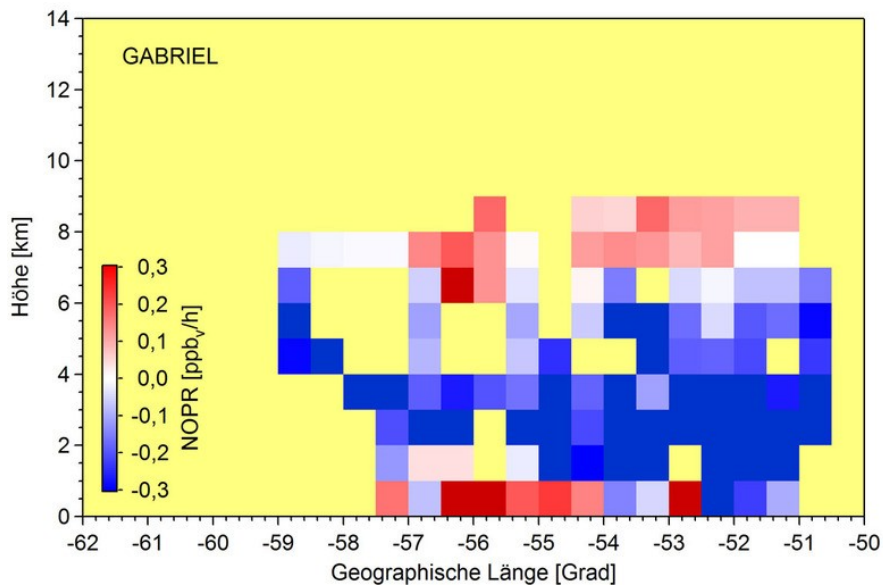
**Abb. 1:** Das Forschungsflugzeug Lear-Jet.

© Max-Planck-Institut für Chemie

In den vergangenen 10 Jahren wurden in der Abteilung Chemie der Atmosphäre des MPI für Chemie eine Reihe von Messgeräten entwickelt, mit deren Hilfe die für die Ozonchemie relevanten Spurengase ( $O_3$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ , Kohlenwasserstoffe, usw.), Radikale ( $OH$  und  $HO_2$ ) sowie Photolyseraten sehr genau gemessen werden können. Diese Instrumente wurden im Rahmen einer Serie von Flugzeugmessungen in Südamerika und Europa zum Studium der troposphärischen Ozonproduktion eingesetzt. Der Einsatz von Flugzeugen stellt besondere Anforderungen an die Instrumente. So müssen die Instrumente wegen des geringen Platzangebotes besonders kompakt und robust sein, eine hohe zeitliche Auflösung im Sekundenbereich haben und sehr empfindlich sein, um die sehr kleinen Konzentrationen der Spurengase und Radikale genau messen zu können. Ein Beispiel soll dies verdeutlichen: Die atmosphärische Konzentration des  $OH$ -Radikals beträgt nur etwa  $10^6$  Teilchen/ $cm^3$ , entsprechend einem Mischungsverhältnis von etwa 4  $OH$ -Radikalen pro  $10^{13}$  Luftmolekülen. Wird ein Stück Würfelzucker im Bodensee aufgelöst, resultiert daraus ein ähnliches Mischungsverhältnis.

Die Instrumente wurden auf einem Forschungsflugzeug vom Typ Lear-Jet 35A (**Abb. 1**) während einer Reihe von Messkampagnen in Surinam (GABRIEL) und über Europa (HOOVER) eingesetzt. Dabei wurden Messdaten in der gesamten Troposphäre, vom Erdboden bis in etwa 12 km Höhe, gewonnen.

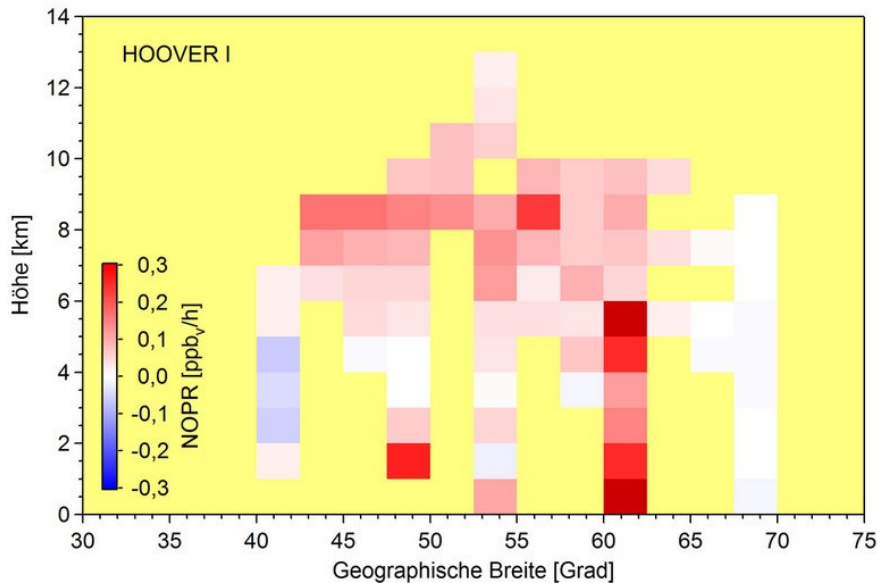
## Ozontendenzen in den Tropen und mittleren Breiten



**Abb. 2:** Ozontendenzen in den Tropen über Südamerika.

© Max-Planck-Institut für Chemie

Die **Abbildungen 2 und 3** zeigen Ergebnisse für die Ozontendenzen (NOPR: Netto-Ozon-Produktionsrate) für die Tropen (GABRIEL, Abb. 2) und die mittleren Breiten (HOOVER, Abb. 3). Rote Farbtöne symbolisieren positive (Produktion), blaue negative (Zerstörung) Ozontendenzen. Sie sind dargestellt als Funktion der geographischen Länge (GABRIEL) bzw. geographischen Breite (HOOVER) auf der x-Achse und der Höhe in km auf der y-Achse. Beide Messkampagnen wurden jeweils im Herbst durchgeführt, sodass ein direkter Vergleich photochemischer Prozesse in den Tropen und den mittleren Breiten zur selben Jahreszeit möglich ist.



**Abb. 3:** Ozontendenzen in den mittleren Breiten über Europa.

© Max-Planck-Institut für Chemie

Die beiden Abbildungen weisen deutliche Unterschiede auf. Während in den mittleren Breiten (Abb. 3) die Ozonproduktion (rot) in der gesamten Troposphäre überwiegt, findet man Ozonproduktion in den Tropen (Abb. 2) nur in Bodennähe über Land zwischen  $-52,5^\circ$  und  $-57,5^\circ$  Länge und in Höhen oberhalb von 6 km. In Bodennähe über dem Meer ( $-51^\circ$  bis  $-52,5^\circ$ ) und in Höhen zwischen 1 und 6 km dominiert dagegen die Ozonzerstörung (blau). Diese Unterschiede in den Ozontendenzen sind hauptsächlich auf Unterschiede in der Konzentration der Stickoxide zurückzuführen. Diese stammen primär aus Verbrennungsprozessen, wie z. B. dem Autoverkehr und Kraftwerksanlagen für die Energiegewinnung. Daher überrascht es nicht, dass die Konzentration von Stickoxiden in den mittleren Breiten über Europa recht hoch ist und demzufolge Ozonproduktion dominiert. Eine Ausnahme bilden lediglich boreale Gebiete nördlich von etwa  $65^\circ$  N. Eine geringe Stickoxidkonzentration und der niedrige Sonnenstand bedingen hier eine schwache Aktivität der Photochemie, die sich in verschwindenden Ozontendenzen (weiß) widerspiegelt.

In den Tropen (Abb. 2) findet man hauptsächlich Ozonzerstörung (blau) aufgrund geringerer Stickoxidkonzentrationen infolge einer deutlich geringeren Anzahl von Quellen. Lediglich in Bodennähe über Land (lokale Feuer und Stickoxidemissionen aus Böden) und in großer Höhe (Stickoxidproduktion in Gewittern) ist die Stickoxidkonzentration ausreichend hoch um Ozon zu produzieren (rot). Diese Ergebnisse passen im Allgemeinen recht gut zu den Simulationen globaler Chemie-Transport-Modelle und bestätigen damit nachdrücklich unser heutiges Verständnis der Ozonchemie in der Troposphäre.