

Ulrich Platt



# Ulrich Platt

Ulrich Platt wurde 1949 in Eberbach am Neckar geboren. Er studierte Physik in Heidelberg, wo er 1977 mit einer Dissertation zur mikrometeorologischen Bestimmung der Schwefeldioxid-Abscheidung am Boden promoviert wurde. Ab 1977 untersuchte er an der Kernforschungsanlage (dem heutigen Forschungszentrum) Jülich Spurengase in der Troposphäre. Er entwickelte die Methode der Differentiellen Optischen Absorptions-Spektroskopie (DOAS), die heute von fundamentaler Bedeutung für den Nachweis und die Messung von Schadstoffen und Spurengasen in der Erdatmosphäre ist. Zwischen 1980 und 1982 arbeitete er zeitweise an der University of California, Riverside, wo er sich mit den nach wie vor sehr aktuellen Themen der Nitrat-Radikale in der Atmosphäre und der Smogchemie beschäftigte. Im Jahre 1984 habilitierte er sich an der Universität Köln mit einer Arbeit zur Chemie der Stickoxide in der Luft. 1989 folgte Ulrich Platt einem Ruf an die Universität Heidelberg, wo er als Direktor am Institut für Umwelphysik wirkte, und wo er immer noch wissenschaftlich aktiv ist. Für seine wichtigen Beiträge zur Atmosphären-Physik wurde ihm 2010 der Robert-Wichard-Pohl-Preis der Deutschen Physikalischen Gesellschaft verliehen. Er ist Mitglied der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina und der Academia Europaea.



*Ulrich Platt*

## **Von Höhenstrahlquarks zur Atmosphärenforschung – Ein Weg zur Umweltphysik**

Chemische und physikalische Experimente – innerhalb und außerhalb der Schule - faszinierten mich schon früh. Auch sehr interessant fand ich die Elektronik und die damals aufkommende Halbleitertechnik. Die Reparatur von (Röhren) Radios besserte mein Taschengeld auf. Auf der Seite der Physik gelangen scharfe Fotos von Pistolenkugeln im Flug mit dem damals neu aufkommen- den "Computerblitz" als Kurzzeitlichtquelle. Meine Eltern haben diese Experimente mit Geduld ertragen und hatten offenbar großes Vertrauen, dass ich wusste was ich tat.

Elektronische Datenverarbeitung war in den 1960er Jahren ein neues und (nicht nur) für mich faszinierendes Thema. Außer einem logarithmischen Digitalrechner, der die vier Grundrechenarten beherrschte, konstruierte ich einen autonomen Roboter ("Schildkröte"). Die Elektronik beider Projekte musste ich noch mühsam aus (Germanium) Einzeltransistoren zusammenlöten. Die Schildkröte brachte mir einen Preis bei dem damals noch neuen Wettbewerb "Jugend forscht" ein. Im Herbst 1968 begann ich mein Studium an der Universität Heidelberg, zunächst der Chemie, wechselte dann aber bald zur Physik. In der Anfangszeit meines Studiums verbrachte ich mehrere Semesterferien als Werkstudent bei BBC (heute ABB) und der BASF. Bei beiden Firmen war ich mit Arbeiten der Datenverarbeitung und elektronischen Entwicklungen (z.B. Elektronik für Leuchtstofflampen) beschäftigt. Das Diplom in Physik an der Universität Heidelberg erhielt ich 1974 mit einer experimentellen Arbeit aus der Hochenergiephysik, der "Suche nach Quarks in der Höhenstrahlung". Die Idee dabei war,

den Ionisationsenergieverlust von Höhenstrahlteilchen zu messen. Da dieser (bei hinreichend hochenergetischen Teilchen) proportional zum Quadrat der Ladung ist, sollten sich Teilchen mit  $2/3$  bzw.  $1/3$  Elementarladung gut finden lassen. In der Praxis waren allerdings viele "Dreckeffekte" zu beseitigen, bis das Höhenstrahlteleskop auf dem Dachboden des Physikalischen Instituts am Philosophenweg vernünftig lief. Quarks konnte ich in mehreren Monaten Messzeit allerdings nicht finden. Mittlerweile ist natürlich auch klar warum.

Nach meinem Diplom entschied ich mich für eine Doktorarbeit auf dem Gebiet der Umweltphysik, damals war auch gerade das Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg neu gegründet worden, es war damals das erste seiner Art in Deutschland, wenn nicht weltweit.

Der Begriff "Umweltphysik" wurde damals geprägt und ist bis heute etwa so definiert:

Als Teilgebiet der Physik beschäftigt sich die Umweltphysik mit Fragestellungen im Zusammenhang mit dem Fluss von Energie und Materie in unserer Umwelt, d.h. innerhalb der klassischen Umweltsysteme Wasser, Boden, Luft und Ökosysteme, sowie zwischen diesen Systemen. Das Wort Physik weist auf die spezielle Methode hin, quasi auf den Blickwinkel, unter dem die Probleme betrachtet werden. Ein methodischer Aspekt der Umweltphysik ist die Modellbildung, die dem Systemcharakter der Umwelt Rechnung trägt.

Vereinfacht ausgedrückt: Umweltphysik will die Physik hinter den Phänomenen, die in unserer Umwelt auftreten, verstehen, damit tut sie das, womit die Physik als Wissenschaft einmal angefangen hat. Natürlich sind Phänomene wie Lauf der Sonne, Ebbe und Flut oder die Entstehung von Wind und Wetter heute in (fast) allen Einzelheiten verstanden, die Umweltphysik wendet sich daher neuen Fragen zu.

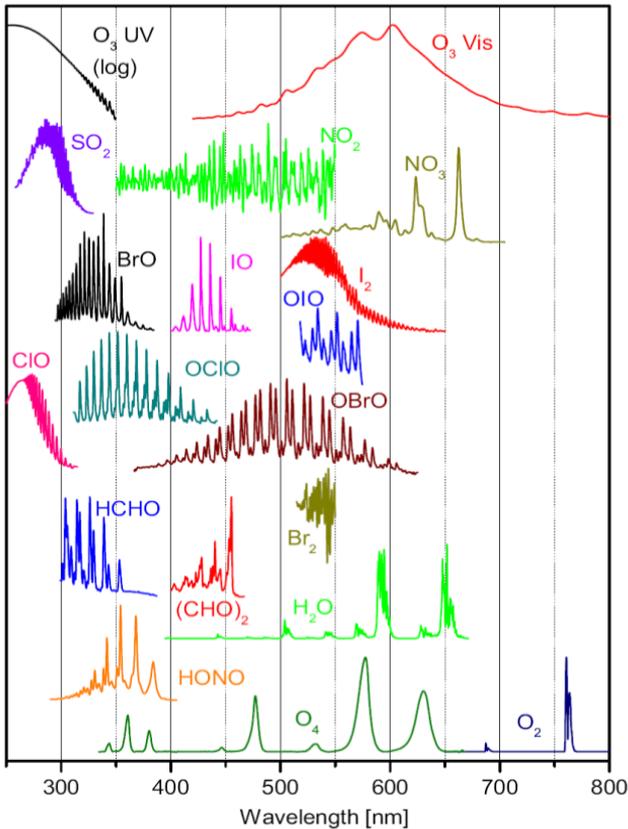
Damals ging ich "zunächst" an das Institut für Atmosphärische Chemie (ICH-3) der Kernforschungsanlage Jülich (heute: Forschungszentrum Jülich, KFA) zu dem damals frisch berufenen

Direktor dieses Institutes, Dieter Ehhalt. Akademischer Betreuer der Arbeit war der Direktor des neuen Heidelberger Institutes, Karl Otto Münnich. Diese beiden akademischen Lehrer haben meinen Blick auf die Wissenschaft – zusammen mit Jim N. Pitts, von dem gleich noch die Rede sein wird - stark geprägt. Insbesondere habe ich von ihnen gelernt, dass auch komplexe Systeme in der Regel so weit vereinfacht werden können, dass man sich ein physikalisches Modell davon machen kann, das noch die wichtigsten Aspekte des Systems wiedergibt. Gerade in der Umweltforschung, in der ja in der Regel komplexe Zusammenhänge herrschen, erwies sich das als wertvoll.

Bei der Arbeit ging es darum herauszufinden durch, welche Prozesse das  $\text{SO}_2$ , das damals auch in Deutschland noch reichlich in die Atmosphäre emittiert wurde, wieder aus der Atmosphäre entfernt wird. Es stellte sich heraus, dass die direkte Ablagerung des Gases am Boden, die "trockenen Deposition", die Hauptsenke für  $\text{SO}_2$  darstellt. Ich begann daher mit der Untersuchung dieses Prozesses. Die Messungen von  $\text{SO}_2$  nahm ich auf Anraten der Fachleute zunächst mit nasschemischen Methoden vor, fand aber bald, dass dies höchst mühsam ist, vor allem da ich bis zu acht mal am Tag den Jülicher Messturm (Höhe 120m) erklettern musste um auf drei Plattformen die Proben zu wechseln. So begann ich auf Anregung von Dieter Perner in Jülich mit der spektroskopischen Messung von Spurengasen. Diese Methode erlaubt die "Fernerkundung" von Eigenschaften der Atmosphäre, hier dem Spurengasgehalt, aus größerer Entfernung. Fernerkundung ist die Alternative zu in-situ Messungen von z.B. Spurengaskonzentrationen durch Einsaugen von Luft und Analyse im Gerät. Beide Methoden sind uns Menschen sehr geläufig: Unsere Nase erlaubt "in-situ" Messungen von Spurengasen, unsere Augen ermöglichen "Fernerkundung", z.B. des Aerosolgehalts der Atmosphäre.

Es stellte sich schnell heraus, dass spektroskopische Labormethoden nicht ohne weiteres für die Atmosphäre geeignet sind, zumindest nicht für schwache Absorber wie  $\text{SO}_2$  und viele andere interessanten Gase; so kamen wir zur Entwicklung der optischen

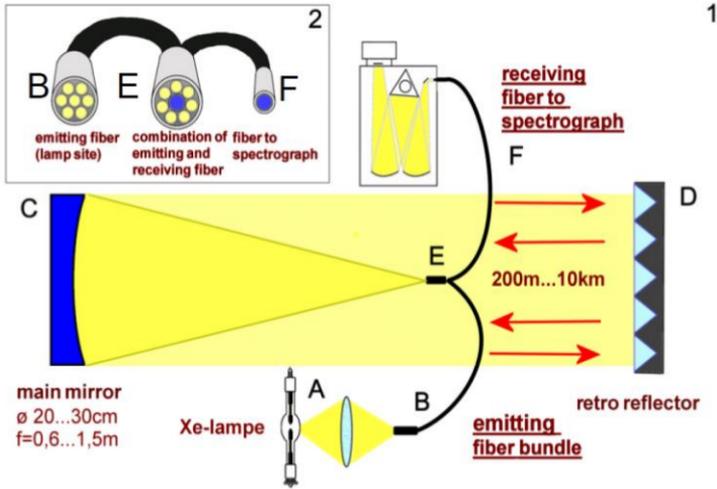
Langpfad-Spektroskopie. Die Idee war nicht die totale Absorption des Gases zu messen, sondern stattdessen die Änderung der Absorption mit der Wellenlänge, im einfachsten Fall die Differenz der Absorption in Bereichen, in denen das Molekül schwach absorbiert, und der Absorption etwa im Zentrum einer Absorptionsbande zu analysieren. Die Methode wurde daher bald unter dem Namen "Differenzielle Optische Absorptions-Spektroskopie", DOAS, weltweit bekannt. Im Detail ist das Auswerteverfahren komplizierter: Es werden Ausschnitte des Absorptionsspektrums (Spektralintervalle von einigen 10 bis einigen 100 nm) aufgenommen. Dann wird durch Aufsummieren der (bekannten) Absorptionen aller in diesem Spektralbereich absorbierenden Gase ein synthetisches Spektrum erstellt und möglichst genau an das gemessene Spektrum angepasst, dabei werden kontinuierliche Absorber in der Regel durch ein Polynom (oder eine andere "glatte" Funktion) beschreiben, zudem müssen bei Messungen mit Sonnenlicht auch die Raman-Streuung in der Atmosphäre und eine Reihe weiterer Effekte berücksichtigt werden (Details des Verfahrens sind bei Platt und Stutz 2008 und auch bei Platt et al. 1997 beschrieben). Es zeigte sich bald dass das DOAS-Verfahren viel leistungsfähiger war, als wir zunächst annahmen. Die Natur war offenbar auf unserer Seite, die Absorptionsspektren vieler für die Atmosphäre wichtiger Gase sind – wie in Abb. 1 zu sehen – sehr unterschiedlich, daher können die Beiträge einzelner Komponenten in überlagerten Spektren auch dann unterschieden werden, wenn mehrere Gase gleichzeitig in der Luft vorkommen. Zudem ist das Verfahren fast völlig immun gegen breitbandige Absorption, etwa durch Aerosole (Feinstaub), oder gegen Alterung der Optik. Gleichzeitig ist das "Residuum" der DOAS-Auswertung, also die Differenz zwischen dem gemessenen und dem modellierten Spektrum, neben dem Fehler der Anpassung ein sehr gutes Maß für die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Spurengasbestimmungen. Insbesondere gibt ein großes Residuum eine Warnung, dass bei der Messung Probleme aufgetreten sein könnten.



**Abb. 1.** Referenzspektren einiger Gase, die für die Atmosphärenforschung von Bedeutung sind. Beispiele: Ozon ( $O_3$ ), Schwefeldioxid ( $SO_2$ ), Stickstoffdioxid ( $NO_2$ ), Salpetrige Säure ( $HONO$ ) und Brommonoxid ( $BrO$ ).

Generell kann das DOAS Verfahren „aktiv“ oder „passiv“ betrieben werden. Bei der aktiven Variante werden künstliche Lichtquellen, anfangs Glühlampen oder Bogenlampen, heute LEDs oder Laserangeregte Lichtbogen (Laser Driven Light Source, LDLS) verwendet. Die Strahlung wird durch ein kleines Teleskop kollimiert

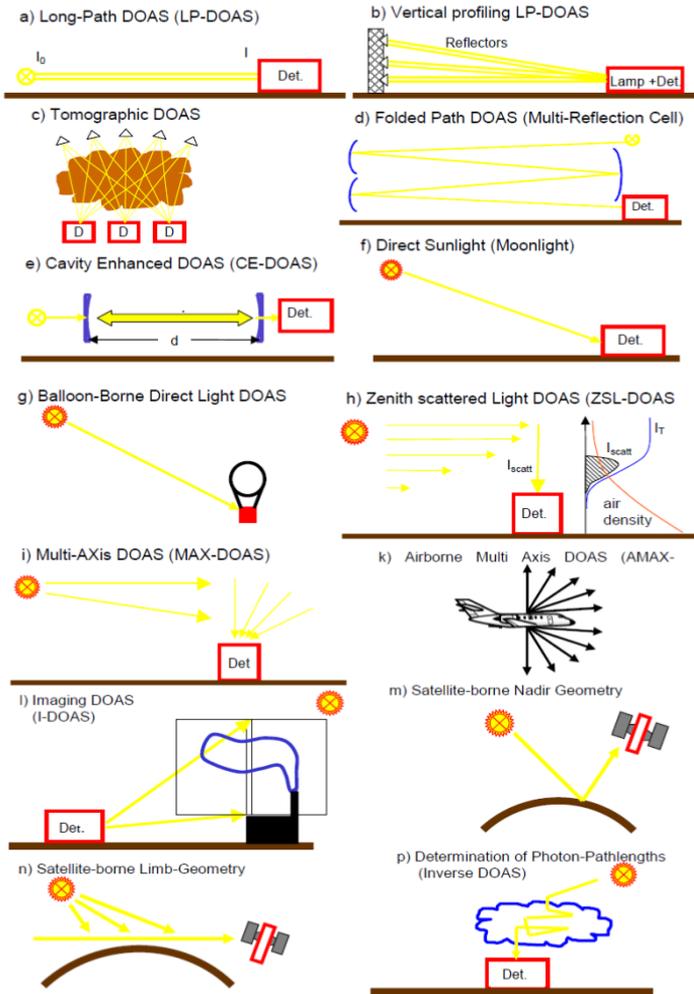
(also in einer Scheinwerfer-Optik gebündelt) und über die Meßstrecke zum Empfänger geschickt.



**Abb. 2.** Schematische Darstellung eines modernen aktiven DOAS Systems. Die Messstrecke wird zweimal durchlaufen, und alle komplexen und elektrische Leistung benötigenden Teile sind an einem Ende der Messstrecke von typischerweise einigen 100m bis einigen km Länge zusammengefasst (nach A. Merten et al. 2009).

Anfangs verwendeten wir fast immer diese Anordnung, heutige Systeme haben dagegen Retro-Reflektoren (z.B. Katzenaugen) um das Licht zur Quelle zurückzuwerfen, wo es dann typischerweise vom gleichen Teleskop aufgefangen und dem Detektor (Spektrograph) zugeführt wird. Ein modernes aktives DOAS System ist Abb. 2 schematisch dargestellt. Aktive DOAS Instrumente bestimmen demnach den Mittelwert der Spurengaskonzentrationen über die Messstrecke.

## Von Höhenstrahlquarks zur Atmosphärenforschung



**Abb. 3.** Die vielen Varianten der aktiven, a) – e), und passiven, f) – p), DOAS – Anwendungen.

Im Gegensatz dazu verwenden passive DOAS Instrumente natürliche Lichtquellen, in aller Regel die Sonne. Das eröffnet eine ganze Reihe interessanter Anwendungen (siehe Abb. 3), z.B. können bei Messung von in der Atmosphäre gestreutem Sonnenlicht die Emission von Gasen aus Punktquellen (Schornsteine, Vulkane, etc.) oder auch Vertikalprofile von Spurenstoffkonzentrationen bestimmt werden (MAX-DOAS).

Eine weitere wichtige Anwendung der passiven DOAS ist auch die Messung von Spurenstoffen von Flugzeugen oder Satelliten aus, davon wird später noch die Rede sein.

Doch nun zurück zum Jülicher Messturm: Mit der neuen DOAS waren die Messungen dann recht einfach, ich installierte Spiegel auf drei Plattformen (30, 80 und 120 m Höhe) des Turms und richtete dann den Lichtstrahl der Reihe nach auf die Spiegel, etwa wie in Abb. 3b dargestellt. Die spektrale Analyse des reflektierten Lichtes ergab die SO<sub>2</sub> Konzentrations-Mittelwerte über die drei Höhenintervalle, die sich leicht in mittlere Konzentrationen in den drei Höhen umrechnen ließen. Damit waren dann quasi-kontinuierliche Messungen möglich, deren Auswertung u.a. ergab, dass ein Großteil des emittierten SO<sub>2</sub> tatsächlich nicht in der Atmosphäre abgebaut wird sondern direkt (innerhalb etwa eines Tages) mit dem Erdboden reagiert. Mit diesen und anderen Ergebnissen promovierte ich im Jahre 1977 (Platt 1977).

Nach der Promotion wechselte ich endgültig nach Jülich, wo ich mich der Untersuchung weiterer atmosphärischer Spurengase, (OH-Radikale, Formaldehyd), mit der DOAS-Methode widmete.

Ausgangspunkt war damals die Frage, welche chemischen Reaktionen sich in verschmutzter Luft eigentlich abspielen und wie die in die Atmosphäre emittierten Gase umgewandelt und letztlich wieder abgebaut werden. Damals war schon klar, dass es zwei verschiedene Arten von Luftverschmutzung gibt, den "Londoner Smog", der schon im 19. Jahrhundert bekannt war und in den 1950er Jahren in London Tausende von Todesopfern forderte. Damals entstand auch der Name aus "Smoke" + "Fog". Es stellte sich heraus, dass dieser Smog überwiegend aus Schwefelsäure-Aerosol

bestand; der Schwefel kam durch Holz- und Kohleheizung als  $\text{SO}_2$  in die Atmosphäre. Dagegen war der seit den 1960er Jahren bekannte "Los Angeles Smog" komplexer zusammengesetzt, die wirksamen Bestandteile waren Kohlenmonoxid, Stickoxide, Ozon und organisches Aerosol, zudem spielte Photochemie eine Rolle. Die ersten beiden Spezies entstammten zusammen mit Kohlenwasserstoffen überwiegend aus Kraftfahrzeug-Abgasen. Ozon und organisches Aerosol bildete sich dann durch photochemische Prozesse in der Atmosphäre.

Leider war das Vorkommen beider Smog-Varianten nicht auf London bzw. Los Angeles beschränkt, im Gegenteil, fast alle westlichen Großstädte (so auch Mannheim und Heidelberg) litten in verschiedenen Graden unter dem Problem. Im Gegensatz zum "London Smog" bereitete der "Los Angeles Smog" den Forschern doch einige Verständnisprobleme. So war bis in die 1970er Jahre die Lehrmeinung, dass das Ozon in der Troposphäre (also den untersten ca. 10 km der Atmosphäre) seinen Ursprung nur in der Stratosphäre haben kann. Denn nur bis in diese Höhe dringt genügend kurzwellige UV-Strahlung vor, die ein  $\text{O}_2$ -Molekül spalten kann. Die entstehenden Sauerstoffatome rekombinieren dann mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_3$ . Im Übrigen interessierte man sich damals wenig dafür, was mit den in die Atmosphäre emittierten Spurenstoffen geschah. So ging zu dieser Zeit durch die Presse, dass mittlerweile schon am Südpol Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) in der Atmosphäre nachzuweisen war. Es war klar, dass Verbrennungsmotoren  $\text{CO}$  abgeben (damals einige 10 g pro km), und eine einfache Rechnung (die aber offenbar vorher niemand angestellt hatte) zeigte, dass die insgesamt durch Automobile emittierte Menge auf die ganze Atmosphäre verteilt bereits nach wenigen Jahren zu lebensgefährlichen Konzentrationswerten führen würde. Darüber hatte sich vorher niemand Gedanken gemacht, aber offenbar hatten wir Glück und es gab einen Mechanismus, der  $\text{CO}$  wieder aus der Atmosphäre entfernte. Es war aber vor 1970 noch recht unklar wie dieser Prozess verlaufen könnte.

Natürlich ist CO brennbar, d.h. bei hoher Temperatur reagiert es mit  $O_2$  zu  $CO_2$ . Allerdings wurde schnell gezeigt, dass die Reaktion bei Zimmertemperatur unmessbar langsam ist und für den Abbau von CO keine Rolle spielt; das gleiche ergab sich für die Reaktion mit  $O_3$  und mögliche direkte photochemische Oxidation. Ähnliche Erklärungsprobleme bestanden bezüglich des Abbaus von Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden. Dazu kam noch ein Problem: Im "Los Angeles Smog" bildeten sich große Mengen von Ozon, die nicht aus der Stratosphäre stammen konnten, wie war das zu erklären?

Die Lösung wurde schließlich von Hiram Levy III und Paul Crutzen (der später u.a. dafür den Nobelpreis erhielt) gefunden. Die Theorie der beiden war dass sich durch UV-Photolyse von Ozon angeregte Sauerstoff Atome ( $O(^1D)$ ) bilden können, die mit atmosphärischem Wasserdampf zu OH "Radikalen" reagieren. Freie Radikale sind Molekülbruchstücke, die ein ungepaartes Elektron aufweisen (in den Worten der klassischen Chemie eine nicht-abgesättigte Bindung) und damit sehr reaktiv sind. Es ist schon mehr als ein Jahrhundert bekannt, dass fast alle komplexen Reaktionen (z.B. die Knallgas Explosion oder die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen) durch Kettenreaktionen freier Radikale bewirkt werden. Auch das OH-Radikal war schon seit den 1930er Jahren bekannt, aber nicht seine Rolle in der Atmosphäre.

Die neue Theorie erklärte fast alles in der Atmosphärenchemie:

- Die Oxidantienbildung in der Troposphäre.  $O_3$  etwa entsteht durch die Reaktion  $HO_2+NO \rightarrow NO_2+OH$ , gefolgt von der  $NO_2$  Photolyse zu NO und O, wobei das Sauerstoff Atom (in einer druckabhängigen Reaktion) entsprechend  $O+O_2 \rightarrow O_3$  zur Ozonbildung führt. OH-Radikale werden ihrerseits durch zahlreiche Reaktionen in  $HO_2$  Radikale überführt. Selbstreaktion von  $HO_2$  führt auch zur  $H_2O_2$ -Bildung.
- Den Abbau von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen. In der Folge angestellte Messungen zeigten, dass die verschiedenen Kohlenwasserstoffe in Abgasfahnen von Städten

gerade entsprechend ihrer OH-Reaktivität (die im Labor bestimmt wurde) abgebaut wurden.

- Die Bildung von Formaldehyd und weiteren Aldehyden
- Den Abbau von Stickoxiden durch  $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$  (druckabhängig).

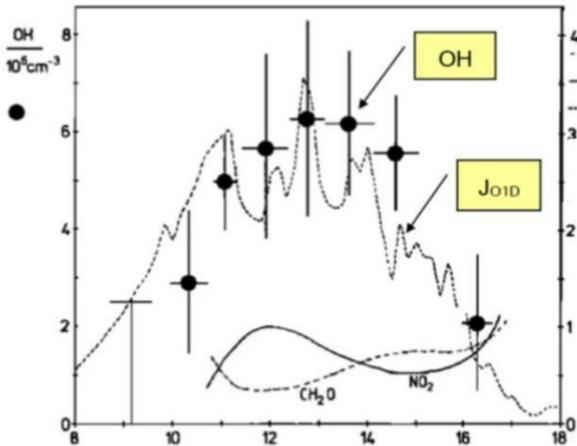
Soweit war nun alles wunderbar, zumal Labormessungen und Beobachtungen zunehmend bewiesen, dass das Bild auch quantitativ stimmt.

Zum Beispiel sagen die Modellrechnungen die Ozonbildung als Funktion von Stickoxid- und Kohlenwasserstoffkonzentration so voraus wie sie in aufwendigen Messreihen vorher bestimmt wurde. Auch bestimmte Eigenheiten der OH-getriebenen Selbstreinigung der Atmosphäre wurden richtig modelliert. So etwa, dass mit zunehmender Luftbelastung durch Schadstoffe (z.B. durch Stickoxide) die OH-Konzentration zunächst erheblich ansteigt, die Atmosphäre also auf zunehmende Verschmutzung mit beschleunigtem Abbau der Schadstoffe reagiert. Ab einer bestimmten Grenzbelastung nimmt die OH-Konzentration aber mit steigender Belastung wieder ab, das erklärt, dass der Smog relativ "plötzlich" einsetzt wenn die Emissionen einen bestimmten Grenzwert überschreiten.

Nur eine Kleinigkeit fehlte bei diesen Betrachtungen, niemand hatte je OH-Radikale (oder  $\text{HO}_2$  Radikale) in der Atmosphäre nachgewiesen. Natürlich war das auch keine einfache Aufgabe, denn das vorhergesagte (Volumen) Mischungsverhältnis von OH-Radikalen betrug nur  $10^{-13}$  (entspricht einigen  $10^6$  Molekülen/ $\text{cm}^3$ , zum Vergleich:  $\text{O}_3$  kommt in Bodennähe in Mischungsverhältnissen von  $10^{-8}$  bis  $10^{-7}$  vor).

Diese Lücke im Weltbild der Atmosphärenchemiker eröffnete einen Wettstreit um den Nachweis von OH-Radikalen an dem sich zahlreiche internationale Arbeitsgruppen mit verschiedenen Nachweismethoden beteiligten. Der damalige Leiter des Institutes in Jülich, Dieter Ehhalt, war an dem Thema sehr interessiert und unterstützte uns ganz außerordentlich. Wir versuchten es natürlich mit DOAS. Das hätten wir vermutlich nicht getan, wenn wir gleich

um die Schwierigkeiten gewusst hätten; so war (ausnahmsweise) ein Laser (Ar-Ionen Laser gepumpter frequenzverdoppelter Farbstofflaser) als Lichtquelle notwendig, und neue Verfahren zum Nachweis sehr geringer optischer Dichten mussten erfunden werden.



**Abb. 4.** Aktiv-DOAS Messungen von OH Radikalen am Schauinsland im Schwarzwald (schwarze Punkte, linke Skala). Tagesgang der OH-Konzentration und der Photolysefrequenz von Ozon (zur Bildung von  $O(^1D)$ ) am 25. Juni 1984 (rechte Skala). (U. Platt et al. 1988).

Letztendlich konnten wir aber gegen Ende der 1970er Jahre den Nachweis der Existenz von OH-Radikalen in der Atmosphäre führen. Ein Beispiel des OH Tagesganges in Reinluft ist in Abb. 4 dargestellt, man erkennt deutlich die Parallelität von UV-Strahlung und OH-Konzentration. Heute gilt der OH-Nachweis durch DOAS als "Gold Standard", obwohl andere Methoden (vor allem Laser-Induzierte Fluoreszenz) sich in der Folge als technisch einfacher erwiesen.

Die folgenden Jahre (1979 bis 1981) verbrachte ich überwiegend als Gastwissenschaftler am "Statewide Air Pollution Research Center (SAPRC)" an der University of California/Riverside (UCR). Riverside, etwa 100 km östlich von Los Angeles gelegen, war damals einer der globalen Brennpunkte des "Los Angeles" Smogs, dessen Untersuchung dem damalige Direktor des SAPRC, James N. Pitts, sehr am Herzen lag. Dort fand ich in der Tat neue Anwendungen des DOAS Prinzips, erstmals gelang der Nachweis von Nitrat-Radikalen ( $\text{NO}_3$ ) in der Troposphäre. Dieses freie Radikal war zwar im Labor bereits untersucht worden und seine starke Oxidationsfähigkeit war bekannt.  $\text{NO}_3$  ist zwar ein um Größenordnungen schwächeres Oxidationsmittel als OH (gemessen an der Reaktionsgeschwindigkeit etwa mit Kohlenwasserstoffen), aber sein Mischungsverhältnis (bis etwa  $10^{-10}$ ) in verschmutzter Luft kann auch um Größenordnungen höher werden als das von OH. Ein interessantes Detail ist auch, dass OH als direkt photochemisch erzeugte Spezies seine maximale Konzentration um die Mittagszeit annimmt (vergl. Abb. 4), während  $\text{NO}_3$  sehr rasch photochemisch zerstört wird und daher bei Nacht höhere Konzentrationen erreicht als am Tage. In gewisser Weise repräsentieren die beiden Radikale also die Tag- bzw. Nachtseite der Atmosphärenchemie.

Eine weitere "lichtscheue" Verbindung, deren erstmaliger Nachweis uns gelang, ist die Salpetrige Säure (HONO bzw.  $\text{HNO}_2$ ), die sich durch bis heute im Detail nicht restlos aufgeklärte Prozesse an Oberflächen (von Gebäuden oder Feinstaubpartikeln) aus Stickoxiden bildet. Da bei derartigen Reaktionen zwei Phasen (in diesem Fall die Gasphase und die feste Phase) beteiligt sind werden sie auch "heterogene" Reaktionen genannt. Was beobachtet wird ist jedenfalls, dass die HONO-Menge in der Atmosphäre im Laufe der Nacht kontinuierlich zunimmt und dann nach Sonnenaufgang innerhalb etwa einer Stunde auf sehr niedrige Werte abfällt. Dieser Abfall ist durch Photolyse leicht zu erklären, interessanterweise geschieht dies nach der Formel  $\text{NONO} + \text{Licht} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$ . Damit wird am Morgen ein Puls von OH freigesetzt, der dann wiederum

zu Ozonbildung und weiterer OH-Produktion führt. Ein Prozess, der auch als "Morgenwäsche" der Atmosphäre bekannt wurde. Darüber hinaus ergaben die Untersuchungen beider Spezies ( $\text{NO}_3$  und HONO) erste Hinweise auf wichtige, nicht-photochemische Prozesse in Smogsituationen.

Wieder zurück in Jülich habilitierte ich mich 1984 in Geophysik am Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Köln über oxidierte Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre (Platt 1984). Dieses Arbeitsgebiet bildete in den folgenden Jahren den Schwerpunkt meiner Forschungen, in der Tat arbeitet meine Arbeitsgruppe bis heute auch an diesem zentralen Thema der Luftchemie.

Nach meiner Berufung 1989 an die Universität Heidelberg auf einen Lehrstuhl für Experimentalphysik und als Direktor am Institut für Umweltphysik stand allerdings zunächst ein ganz anderes Thema im Vordergrund. Im Jahr 1985 schlug eine Veröffentlichung dreier britischer Forscher (Farman et al. 1985) wie eine Bombe ein. Die Drei beschrieben den jährlich im antarktischen Frühling wiederkehrenden fast vollständigen Verlust der stratosphärischen Ozonschicht. Dieses Phänomen, das in der Öffentlichkeit rasch als antarktisches "Ozonloch" bekannt wurde, kam für die Wissenschaft völlig überraschend und war der Startschuss für eine Reihe groß angelegter Forschungsvorhaben. Die Theoretiker überboten sich zunächst mit den erstaunlichsten Theorien zur Erklärung der Ursachen des Ozonverlustes. Erfreulicherweise konnte durch den experimentellen Großeinsatz in den folgenden Jahren relativ rasch Licht in das Dunkel gebracht werden und Anfang der 1990er Jahre war klar, dass halogen-katalysierte Reaktionen zum Ozonabbau führten, wobei Chlor- und Bromverbindungen die Hauptrolle spielen. Als Quellen der Halogenverbindungen wurden vollhalogenierten Methane und Ethane (FCKW bzw. CFM) identifiziert, die als Treibgas in Sprühdosen und als Arbeitsmittel in Kältemaschinen und Klimaanlage in gewaltigen Mengen produziert und auch in die Atmosphäre entlassen wurden.

Hierzu ist zu sagen, dass seit den 1970er Jahren eine an Intensität zunehmende Diskussion über die Schädigung der stratosphärischen Ozonschicht durch Kältemittel (FCKW) geführt wurde. Es ging um die vorhergesagte Ausdünnung der Ozonschicht, die den ganzen Globus umspannt und alle auf dem Land lebenden Pflanzen und Tiere vor der kurzwelligen UV-Strahlung (zwischen 200 und 300 nm) schützt. Die Hochrechnungen der Chemiemodelle gingen von damals wenigen Prozent Abnahme der O<sub>3</sub>-Schichtdicke aus, was rein rechnerisch aber zu tausenden von zusätzlichen Hautkrebs Erkrankungen pro Jahr führte. Wie auch in anderen Fällen (saurer Regen, Benzinblei, Smog, Klimaerwärmung) riefen die zur Abhilfe vorgeschlagenen Maßnahmen, in diesem Falle ein Ersatz der FCKW durch andere Stoffe, Interessenten auf den Plan, die die Folgen der FCKW-Emissionen herunterzuspielen suchten (so wie wir das heute bei Treibhausgasen oder Stickoxidemission beobachten). Der Streit wurde zum Teil in großer Schärfe geführt, eine Beschreibung findet sich u.a. in dem Buch "Ozone War" von Lydia Dotto und Harold Schiff (Dotto und Schiff 1978). In dieser Situation waren natürlich wissenschaftlich belastbare Daten und Erkenntnisse gefragt. Die konnten erfreulicherweise relativ rasch vorgelegt werden, und bis Anfang der 1990er Jahre war der Sachverhalt (wie wir heute wissen) in allen wesentlichen Zügen klar. Die FCKW werden in der Stratosphäre photochemisch abgebaut und setzen die Halogene frei; die bilden zunächst gegenüber O<sub>3</sub> inerte Halogenwasserstoffe (also HF, HCl, HBr). Reaktionen an der Oberfläche von polaren stratosphärischen Wolkenpartikeln wandeln diese dann in reaktive Halogene (Cl<sub>2</sub>, Cl-Atome bzw. Br<sub>2</sub>, Br) um, die dann den Ozonabbau katalysieren. Der Nachweis von reaktiven Cl- bzw. Br-Verbindungen in der polaren Stratosphäre konnte wiederum u.a. durch passive DOAS-Messungen geführt werden (siehe z.B. Abb. 3i).

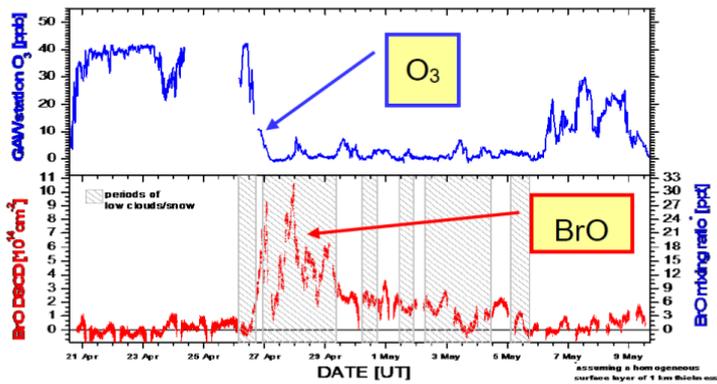
Das "Ozonloch" Phänomen war nicht von der Wissenschaft vorausgesagt worden (obwohl der Prozess des stratosphärischen O<sub>3</sub>-Abbaus durch FCKW prinzipiell durchaus bekannt war). Offenbar allgemein übersehen worden war die Möglichkeit von

Reaktionen an der Oberfläche von stratosphärischen Wolken-  
teilchen – also wieder heterogene Reaktionen. Dieses Beispiel lehrt  
uns einmal mehr, dass die Vorgänge im Erdsystem sehr komplex  
sein können und dass das System durchaus große Überraschungen  
für uns bereithalten kann. Allerdings war das Ozonloch, bei dem  
im antarktischen Frühling mehr als 2/3 der Ozonsäule ver-  
schwanden, ein so dramatisches Phänomen, dass fast allen  
Akteuren der Ernst der Lage klar wurde. Die Folge war, dass  
aufgrund mehrerer internationaler Abkommen (Montreal Proto-  
koll und Folgevereinbarungen) die FCKW mittlerweile praktisch  
vollständig durch andere – weniger ozonschädliche – Stoffe ersetzt  
wurden. Die FCKW sind allerdings sehr langlebig und man  
erwartet, dass sich das Ozonloch erst in der zweiten Hälfte des 21.  
Jahrhunderts wieder schließen wird.

Für uns war die Ozonlochforschung nicht nur eine aufregende  
Zeit mit Flugzeugmessungen in der Arktis, sondern auch eine  
Anregung, die damals völlig unbekannte Halogenchemie der  
Troposphäre (also der untersten Atmosphärenschicht, die bis  
ca. 12 km reicht) näher unter die Lupe zu nehmen. Um die Jahr-  
tausendwende kam dieses ebenfalls bis heute aktive Forschungs-  
gebiet in Heidelberg dazu.

Es wurde nach und nach klar, dass die Freisetzung reaktiver  
Halogenverbindungen zwar nicht global erfolgt, aber in großen  
und vor allem höchst unterschiedlichen Bereichen der Tropo-  
sphäre eine wichtige Rolle spielt:

- In der polaren unteren Troposphäre
- In Küstengebieten
- Über Salzseen
- In Vulkanfahnen



**Abb. 5.** Eine Episode mit hohen Konzentrationen von reaktivem Brom (BrO) in der Hocharktis (Alert, Kanada), nach G. Hönninger und U. Platt (2002).

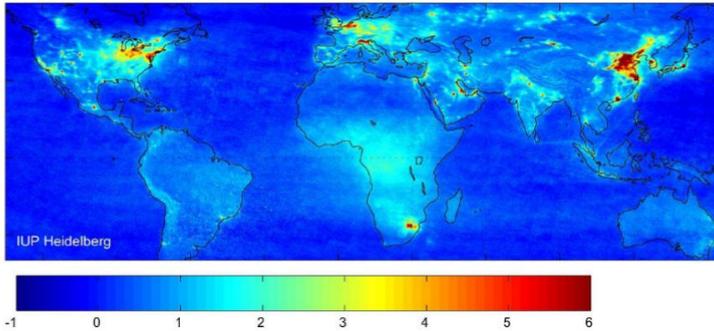
Interessant war die Frage nach Gemeinsamkeiten dieser ganz verschiedenen Bereiche der Atmosphäre. Offenbar waren es die Verfügbarkeit von Halogeniden in Form von (See)Salz bzw. Halogenwasserstoffen (in Vulkanfahnen) und eine saure Umgebung. In Küstengebieten spielen offenbar auch biologische Prozesse eine Rolle. Genauere Untersuchungen im Rahmen zahlreicher Messexpeditionen zeigten, dass in den meisten Bereichen ein einziger Prozess für den Löwenanteil der Halogenfreisetzung verantwortlich ist. Dabei bildet sich aus flüchtigen Bromverbindungen Hypobromige Säure (HOBr), die in der Lage ist, Bromid (aus Salz bzw. HBr) zu  $\text{Br}_2$  zu oxidieren. (Hypobromid oder Hypochlorid (z.B. NaOCl) ist bekannt als aktiver Bestandteil von Schnuller- und Gebissreinigern und dient auch zur Desinfektion von Schwimmbadwasser.) Sonnenlicht spaltet molekulares Brom ( $\text{Br}_2$ ) in zwei Atome, die sich gleich darauf wieder in zwei HOBr Moleküle umwandeln. Solange dieser Prozess läuft wächst die Br-Konzentration in der Gasphase exponentiell (natürlich auf Kosten des Bromid-Reservoirs). Die Ähnlichkeit zu chemischen Explosionen, bei denen die Konzentration freier Radikale ebenfalls

exponentiell anwächst, führte zur Bezeichnung "Bromexplosion" für diesen Vorgang. Ein Beispiel aus der Arktis ist in Abb. 5 zu sehen. Ähnliche Vorgänge spielen sich auch am Toten Meer ab, im gesamten Becken verschwindet im Sommer ab der Mittagszeit das Ozon vollständig.

In den 1990er Jahren kam die Satellitenfernerkundung der Atmosphärenzusammensetzung hinzu (siehe Abb. 3m, n). Nachdem das DOAS Verfahren sich als so erfolgreich erwiesen hatte, konnten wir die European Space Agency (ESA) überzeugen, dass passive DOAS Messungen sich hervorragend für die Erkundung der unteren Atmosphäre vom Weltraum aus eignen müssten. Dass dies gelang ist vor allem der Hartnäckigkeit meines Kollegen John Burrows (damals in Mainz, heute in Bremen) und der engagierten Fürsprache von Paul Crutzen, der das Gewicht seines Nobelpreises in die Waagschale warf, zu verdanken. Dem ersten höchst erfolgreichen Instrument Global Ozone Monitoring Experiment (GOME), das 1995 an Bord des Earth Research Satellite-2 (ERS-2) gestartet wurde, folgten bis heute ein halbes Dutzend ähnlicher Instrumente. Sie liefern kontinuierlich Weltkarten der Luftverschmutzung (Stickoxide, Aldehyde, Kohlenmonoxid, etc.), der Kohlendioxid und Methanverteilung sowie viele andere Daten über atmosphärische Spurenstoffe (ein Beispiel der NO<sub>2</sub> Verteilung ist in Abb. 6 zu sehen). Insbesondere durch die Verfügbarkeit der globalen Spurenstoffverteilungen wurde eine Revolution in der Modellierung der Atmosphärenchemie eingeleitet, die viel zu unserem heute viel besseren Verständnis der Atmosphärenchemie beiträgt.

Wir fanden auch heraus, dass sich das vorherrschende religiöse System einer Region vom Weltall aus feststellen lässt, indem wir den mittleren Wochengang der Luftverschmutzung beobachteten. Am jeweiligen Ruhetag (Sonntag, Freitag oder Samstag für christlich, muslimisch bzw. jüdisch geprägte Gesellschaften) ist die Emission und damit die Luftbelastung deutlich geringer.

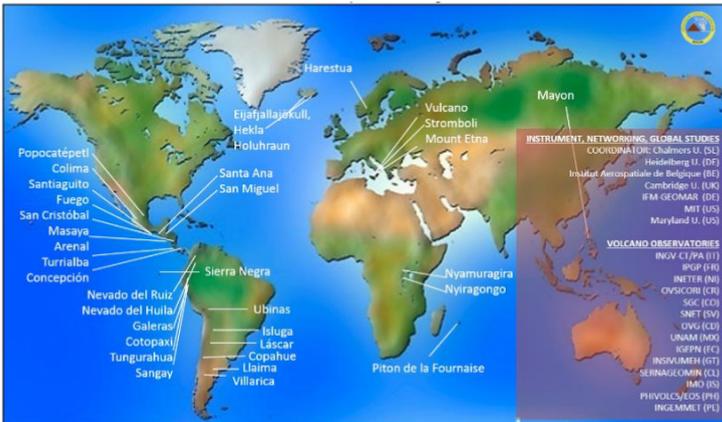
Auch die Freisetzung von Halogenen in Polargebieten lässt sich sehr gut von Satelliten aus verfolgen (siehe u.a. Burrows et al. 2011).



**Abb. 6.** Weltkarte der mittleren troposphärischen  $\text{NO}_2$  Säulendichte (in  $10^{15}$  Molekülen/ $\text{cm}^2$ ), Januar 2003 – Juni 2004, (S. Beirle, U. Platt, T. Wagner, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg).

Was die Halogenfreisetzung angeht so entwickelte sich eine explorative Expedition auf die Monserat Insel zum Soufrier Hills Vulkan zu einem weiteren Forschungsgebiet unserer Gruppe.

Zunächst war die Idee nur, mittels – natürlich – DOAS die Bromemission von Vulkanen zu bestimmen, was auch gelang (vergl. Bobrowski et al. 2003). Danach zeigte sich dass diese Messungen eine ideale Methode sind (quasi) kontinuierlich die Gasemission von Vulkanen (und auch anderen Punktquellen wie Schornsteinen) mit guter Genauigkeit zu messen. Diese Anwendung ermöglichte eine Reihe von Untersuchungen zum vulkanischen Entgasungsverhalten und führte schließlich in Zusammenarbeit mit meinem Göteborger Kollegen Bo Galle und vielen Vulkanobservatorien weltweit zum Aufbau des "Network for the Observation of Volcanic and Atmospheric Change (NOVAC)", das mittlerweile mehr als hundert automatisch arbeitende Spektrometer an 36 Vulkanen umfasst (siehe Karte in Abb. 7).



**Abb. 7.** Das "Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change" (NOVAC Netzwerk) umfasst mittlerweile mehr als 100 Spektrometer an 36 Vulkanen in 21 Ländern (ergänzte Karte nach B. Galle et al. 2010).

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass ich es immer als ein großes Privileg ansah mit intelligenten und kreativen jungen Menschen zusammenarbeiten zu dürfen. Dabei war es uns auch vergönnt, das eine oder andere Mosaiksteinchen zur Aufklärung der Prozesse in unserer komplexen Umwelt beizutragen.

## Literatur

- Bobrowski N., Hönninger G., Galle B., and Platt U. (2003), Detection of Bromine Monoxide in a Volcanic Plume, *Nature* 423, 273-276.
- Burrows J. P., Platt U., and Borrell P., Eds. (2011), *The Remote Sensing of Tropospheric Composition from Space*, 158 Figures and 23 Tables, Springer, Heidelberg, ISBN 978-3-642-14790-6, DOI 10.1007/978-3-64214791-3.
- Dotto L. and Schiff H. (1978), *The Ozone War*, Doubleday, 342 Seiten.

- Farman J. C., Gardiner B. G., and Shanklin J. D. (1985), Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal  $\text{ClO}_x/\text{NO}_x$  interaction, *Nature* 315, 207-210.
- Galle B., Johansson M., Rivera C., Zhang Y., Kihlman M., Kern C., Lehmann T., Platt U., Arellano S., and Hidalgo S. (2010), Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change (NOVAC) – A global network for volcanic gas monitoring: Network layout and instrument description, *J. Geophys. Res.* 115, D05304.
- Hönninger G. and Platt U. (2002), The Role of BrO and its Vertical Distribution during Surface Ozone Depletion at Alert, *Atmos. Environ.* 36, 2481-2489.
- Merten A., Tschirter J., and Platt U. (2011), New Design of DOAS-Long-path Telescopes based on fiber optics, *Applied Optics* 50, (5), 738-754.
- Platt U. (1977), Mikrometeorologische Bestimmung der  $\text{SO}_2$ -Abscheidung am Boden, Doktorarbeit, Universität Heidelberg.
- Platt U. (1984), Neue Erkenntnisse zur Chemie der Stickoxide in der Atmosphäre, Habilitationsschrift, Universität Köln.
- Platt U., Rateike M., Junkermann W., Rudolph J., and Ehhalt D. H. (1988), New tropospheric OH measurements, *J. Geophys. Res.* 93, 5159-5166.
- Platt U., Marquard L., Wagner T., and Perner D. (1997), Corrections for zenith scattered light DOAS, *Geophys. Res. Lett.* 24, 1759-1762.
- Platt U. and Stutz J. (2008), Differential Optical Absorption spectroscopy, Principles and Applications, XV, Springer, Heidelberg, 597 pp, 272 illus., 29 in color. (Physics of Earth and Space Environments), ISBN 978-3-540-21193-8.

Vortrag gehalten an der Fakultät für Physik und Astronomie der Universität Heidelberg am 16. November 2017.