

Kapitel 2

Faktoren der Ozonbelastung

Die an einem Ort aktuell gemessene Ozonkonzentration ist das Resultat verschiedener chemischer und physikalischer, in jedem Fall dynamischer, Prozesse die einerseits zu einem Ozonaufbau, andererseits auch zur Zerstörung von Ozon führen. Obwohl diese Prozesse in der Natur parallel ablaufen und sich gegenseitig beeinflussen, wurde in der vorliegenden Arbeit eine Untergliederung in vier Teilprozesse vorgenommen. Diese sind:

- Ozonbildung (Abschnitt 2.1)
- horizontaler Ozontransport (Abschnitt 2.2)
- vertikale Ozondurchmischung (Abschnitt 2.3) und
- Ozonabbau (Abschnitt 2.4).

Die folgenden Ausführungen sind im Wesentlichen eine Zusammenfassung zweier Publikationen. [BUWAL 1996, Poppe und Zimmermann 2000]

2.1 Ozonbildung

Zum Aufbau von Ozon ist eine Reihe von chemischen Reaktionen notwendig. Die Ozonbildung ist eine Addition von freiem atomarem Sauerstoff an molekularen Sauerstoff. In der planetaren Grenzschicht ist Stickstoffdioxid (NO_2) die Hauptquelle für leicht abspaltbare Sauerstoffatome.



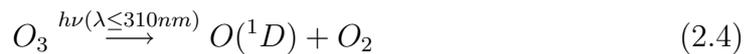
Die Photolyse in Gleichung 2.1 tritt bei Einstrahlung von Licht der Wellenlängen $\lambda \leq 410$ nm auf. Der so gebildete atomare Sauerstoff O reagiert sofort, mit dem in ausreichender Menge vorhandenen molekularen Sauerstoff, zu Ozon.



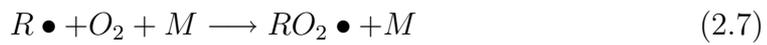
Ozon ist somit ein sekundärer Luftschadstoff. Das gebildete Ozon wird durch das emittierte und in der Atmosphäre vorhandene Stickstoffmonoxid (NO) wieder zu molekularem Sauerstoff abgebaut.



Die Reaktionen 2.1, 2.2 und 2.3 stellen in der Summe den Gleichgewichtszyklus für Ozon dar. Nach einer Einstellzeit sind die Konzentrationen konstant. Damit eine zusätzliche Ozonbildung einsetzt, muss dieser Nullzyklus gestört werden. Es werden Radikale benötigt, um ständig NO in NO_2 zu überführen. Dieses kann über folgende Reaktionskette ablaufen [Graedel und Crutzen 1993]:



Hierbei stellt R die chemische Notation für jedes organische Fragment dar, dass nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält (.z.B. C_2H_5 und C_3H_7).



Hierbei kennzeichnet M Luftmoleküle, üblicherweise Molekularer Stickstoff oder Sauerstoff.



Mit einem Ozonmolekül werden entsprechend den Gleichungen 2.4 bis 2.8 zwei NO -Moleküle in NO_2 überführt.

Somit stellen Stickoxidverbindungen (NO und NO_2 , zusammen NO_x) und flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen (VOC) die wichtigsten Vorläuferstoffe dar, die unter der Voraussetzung zur Ozonbildung beitragen, dass ausreichende Strahlung eines bestimmten Wellenlängenbereiches vorhanden ist. Dieser zunächst relativ einfach erscheinende Vorgang, *je mehr NO_x und VOC , desto mehr Ozon*, wird erheblich durch die Tatsache kompliziert, dass Ozonbildung und -abbau durch das Verhältnis der beiden Vorläuferstoffe zueinander bestimmt werden: die Ozonbildung ist entweder NO_x - oder VOC -limitiert. Ist in einer Region (zum Beispiel in einem Ballungsraum) ein Überangebot an NO_x (NO) vorhanden, überwiegt der Ozonabbau. Werden jedoch in dieser Region größere Mengen VOC zum Beispiel durch petrochemische Anlagen emittiert, ist die Ozonbildung der überwiegende Effekt. Die Ozonkonzentration in diesem Gebiet ist somit VOC -limitiert. Ist dagegen in einem Gebiet (zum Beispiel in einem ländlichen Gebiet) kaum NO_x (NO_2) vorhanden, finden Ozonbildungsprozesse nur in geringen Umfang statt, auch wenn die VOC -Konzentration in diesem Gebiet durch biogene

2.1 Ozonbildung

Emissionen (Isoprene, Terpene) recht hoch sein kann. Die Ozonbildung in diesem Gebiet ist dann NO_x -limitiert.

Hier raus kann abgeleitet werden, dass die Ozonkonzentration in Großstädten und Ballungsräumen VOC -limitiert und in ländlichen Regionen NO_x -limitiert sein sollte. In der Bundesrepublik Deutschland trifft diese vereinfachte Differenzierung großräumig nicht zu. Aufgrund der Lage der ländlichen Regionen im Lee zahlreicher Großstädte und Ballungsräume und der relativ hohen Kfz-Dichte auch in ländlichen Regionen, ist die Ozonkonzentration in Deutschland überwiegend VOC -limitiert. Dies lässt sich unter anderem auch daran erkennen, dass mit dem Rückgang der Kfz-Emissionen an Wochenenden eine Erhöhung der Ozonkonzentration einhergeht. Dieser *Wochenendeffekt* ist nicht nur in den Großstädten und Ballungsräumen zu beobachten, sondern, auf der Basis der Messergebnisse, auch in den ländlichen Regionen Deutschlands bis hin zu höheren Bergen.

Eine weitere Quelle des Ozons ist der Zustrom aus der freien Troposphäre. Zum Beispiel veranschaulichen Messungen an der Station Jungfraujoch (3580 m ü. NN) in der Schweiz (siehe Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft Bern (BUWAL) [BUWAL 1996]) die in der oberen Troposphäre vorherrschenden Ozonverhältnisse. Der Jahresmittelwert liegt dort bei $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ¹. Der Austausch zwischen freier Troposphäre und Grenzschicht wird durch die Intensität der atmosphärischen Vertikalbewegungen bestimmt. Ein Grund für die in der Troposphäre vorliegenden höheren Ozonkonzentrationen sind unter anderem Zuströme aus der Stratosphäre. Diese ist durch die dort auftretenden Photolysereaktionen von UV-Licht mit molekularem Sauerstoff ein Ort der Ozonproduktion. Besonders starke Vermischungen der stratosphärischen und troposphärischen Luftmassen treten bei Tropopausenfaltungen auf.

Die an einem Ort gemessenen Ozonkonzentrationen sind nicht allein durch die lokalen Ozonbildungsprozesse erklärbar. Diese verursachen nur die Spitzenwerte der Ozonbelastung. Laut [BUWAL 1996] kann an einem hochsommerlichen Schönwettertag die zwischen 8 und 18 Uhr produzierte Ozonmenge zu folgenden Konzentrationszunahmen führen:

20-40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im ländlichen schweizerischen Mittelland

30-60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Lee der großen schweizerischen Städte

50-150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Lee von Millionenstädten (z.B. Berlin)

Photolyse

Viele der oben beschriebenen Prozesse werden unter dem Begriff Photolyse zusammengefasst. Unter dem Begriff Photolyse werden chemische Umsetzungen

¹Die Angabe in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ist temperatur- und druckabhängig. Das Volumen ist dafür auf eine Temperatur von 293 K und einen Druck von 1013 hPa zu normieren [EU 2002].

verstanden, die durch das Zusammenspiel von solarer Strahlung mit atmosphärischen Gasen und Aerosolpartikeln ablaufen. Entsprechend Gleichung 2.9 zerfällt dabei ein Molekül (A) durch die einwirkende Strahlung in mehrere Teile (B, C).



Zur Modellierung der photochemischen Abläufe und Prozesse ist die genaue Kenntnis der Reaktionsprozesse und -geschwindigkeiten von großer Bedeutung. Eine Möglichkeit dieses über den Aspekt der Photolysefrequenzen modellieren gibt das Modell STAR (System for Transfer of Atmospheric Radiation) von Ruggaber [Ruggaber 1994].

2.2 Horizontaler Ozontransport

Während der Ozonbildungsprozesse wird die Luftmasse transportiert. Somit ist der Ort der Vorläuferstoffemission nicht mehr mit dem Ort der maximalen Ozonbildung identisch. In der Publikation [BUWAL 1996] wird eine typische Distanz von 10 bis 50 km zwischen Emissionsort und dem Ort der maximalen Ozonkonzentration angegeben. Entscheidender Faktor ist hier neben der Windgeschwindigkeit die Konzentration der Vorläuferstoffe. Je höher die Konzentration der Vorläuferstoffe am Ort der Quelle, desto weiter entfernt von der Quelle erfolgt die maximale Ozonbildung. Grund dafür ist die notwendige Verdünnung, bis zu einem optimalen Konzentrationsbereich der Vorläufersubstanzen für die optimale Ozonbildung. Bedingt durch eine mittlere Lebensdauer des Ozons von einigen Tagen, sind großräumige Transporte (500 - 1000 km)² möglich [Vogel u. a. 2000]. Neben dem Transport von Ozon treten auch Transporte von Ozonvorläuferstoffen auf, die nicht vernachlässigt werden dürfen.

2.3 Vertikale Ozondurchmischung

Der vertikale Transport von Ozon ist ein wichtiger Prozess, der vor allem für den typischen Tagesgang der Ozonbelastung verantwortlich ist. Wichtig ist dabei die Ausbildung einer Mischungszone (*mixing layer*). Diese entsteht innerhalb der Grenzschicht, welche eine Folge der bodennahen Flüsse, hervorgerufen durch die solare Aufheizung und die Reibungsturbulenz, ist. Innerhalb der Mischungszone sind die Ozonkonzentrationen am späten Nachmittag in etwa gleich. Nachdem mit Abnahme der Einstrahlung die Ozonproduktion zum Erliegen kommt, setzt in den bodennahen Schichten der Ozonabbau ein. Da die bodennahen Schichten

²Da die Ozondeposition über Wasserflächen vernachlässigbar ist gering ist und Ozon im Winter schlechter abgebaut wird, sind besonders über Wasser und im Winter noch größere Transportwege möglich.

2.4 Ozonabbau

sich infolge der negativen Strahlungsbilanz³ abkühlen, entsteht in der Nacht eine Bodeninversion. Somit sind die Reste der Mischungszone vom Tag von der Bodenschicht entkoppelt. Der Abbau von Ozon findet aber in der Hauptsache in der bodennahen Schicht statt. Der Rest der Mischungszone, der sich oberhalb der Bodenschicht befindet, wird nach [Paffrath und Reters 1986] Reservoirsschicht genannt. In ihr bleiben die Vortagskonzentrationen des Ozons erhalten [Baumbach u. a. 2002]. Im Gegensatz dazu, wird das Ozon in der Bodenschicht oft vollständig abgebaut.

Wird am folgenden Morgen durch Konvektion und/oder Turbulenz die Bodeninversion aufgelöst und die Reservoirschicht mit der Bodenschicht vermischt, steigen die Ozonkonzentrationen am Boden rasch. Dieser Anstieg ist somit eine Folge der Vortagskonzentrationen. Erst später wird die Ozonneubildung die entscheidende Komponente für die zu beobachtende Ozonzunahme. Die Ozonkonzentration der Reservoirschicht ist damit die Sockelkonzentration, auf deren Basis eine Vorhersage für die nachmittägliche maximale Ozonkonzentration durchgeführt werden könnte, sofern diese bekannt wäre. Dieser hier idealisiert beschriebene Prozess gilt aber nur bei ruhigen Strahlungswetter.

2.4 Ozonabbau

Neben dem Abbau von Ozon infolge der in der Gleichung 2.3 beschriebenen Reaktionen wird Ozon fast ausschließlich durch trockene Deposition aus der Atmosphäre entnommen. Trockene Deposition bedeutet hier den Abbau von Ozon durch chemische Reaktionen mit Materialien an der Erdoberfläche. Hierzu zählen auch Pflanzen. Grund dafür ist die stark oxidierende Wirkung von Ozon. Somit ist die Deposition abhängig von Art und Ausmaß der Reaktionsfläche. Die Ozondeposition über Wasserflächen ist vernachlässigbar gering.

Trotz der im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Luftmasse geringen Reaktionsfläche ist die Deposition als ein effizienter Prozess für die Ozonreduzierung anzusehen. So gibt die BUWAL-Publikation eine Reduktion um 10 - 20 % pro Tag an. Die Depositionsprozesse sind direkt proportional zur Ozonkonzentration. Sie sind damit einer der limitierenden Faktoren für maximale Ozonkonzentrationen.

In der Nähe von Stickstoffmonoxidquellen treten geringere Ozonwerte auf als in der Umgebung. Grund dafür ist eine andere Gleichgewichtskonzentration der Stoffe in den Reaktionen der Gleichungen 2.1, 2.2 und 2.3.

³Im Tagesgang der Strahlungsbilanz tritt in Abhängigkeit von der kurzwelligen Einstrahlung ein Wechsel von zum Boden und in Richtung Atmosphäre gerichteter Nettoflüsse auf. In den Nachtstunden überwiegt die langwellige Ausstrahlung in Richtung Atmosphäre.

2.5 Fazit

Nach der Betrachtung der vorangehenden Abschnitte ist eine Schlussfolgerung zwingend. Die meteorologischen Bedingungen können nur einen Teil der Variabilität der Ozonkonzentrationen erklären.

Weiterhin kann eine einfache Vorhersage, nur basierend auf linearer Regression, nicht alle Prozesse die zur lokalen Ozonänderung führen, abbilden. Besser ist dies durch eine vorrausgehende Klassifikation zu erreichen. Auch ist die Betrachtung der Prozesse an einem Ort allein nicht ausreichend. Die aktuelle Ozonkonzentration ist die Summe der Entwicklungen der Vortage und von vielen Prozessen abhängig, die in Raum und Zeit eingebettet sind. Somit sind großräumige und mehrtägige Betrachtungen für die Beschreibung der Ozonkonzentration an einem Ort notwendig. Dies zeigt die Grenzen einer statistischen Ozonprognose. Bei den einzelnen später vorgestellten Methoden wurde versucht, eine optimale Kombination aus meteorologischen Parametern und vorangegangenen Ozonverhältnissen zu finden und durch die Kombination mehrerer Methoden, auch die Grenzen der einzelnen zu überwinden.