

## Kapitel 2

# Troposphärisches Ozon

Ozon ist eines der bedeutendsten Spurengase in der Atmosphäre, es kontrolliert zusammen mit Kohlendioxid und Wasserdampf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre und nimmt eine grundlegende Position für die meisten chemischen Prozesse ein. Dabei wird Ozon nicht wie die meisten anderen Spurengase von der Erdoberfläche in die Atmosphäre emittiert, sondern dort aus Vorläuferstoffen photochemisch gebildet und hat daher eine ganz eigene Verteilung. Ozon entsteht primär durch die Photolyse von molekularem Sauerstoff durch harte UV-Strahlung ( $\lambda < 240 \text{ nm}$ ):



Dieser Prozeß ist in etwa 20 km Höhe gesättigt, d.h. alle solare Strahlung in diesem Spektralbereich wird durch diesen Prozeß schon in der oberen Atmosphäre verbraucht, so daß diese Möglichkeit der Ozonentstehung auf diesen Bereich beschränkt bleibt. Dementsprechend findet man die höchsten Ozonkonzentrationen auch in der Höhe von 20 km bis 30 km, der Ozonschicht in der Stratosphäre.

Ozon besitzt eine sehr starke Absorptionsbande, die von 220 nm bis 320 nm reicht, die Hartley-Bande. Die solare UV-B- (280 nm  $< \lambda < 320 \text{ nm}$ ) und UV-C-Strahlung ( $\lambda < 280 \text{ nm}$ ) wird daher in der Stratosphäre nahezu vollständig absorbiert. Die Biosphäre ist dank der Ozonschicht vor dieser für sie schädlichen (mutagenen) Strahlung weitgehend geschützt.

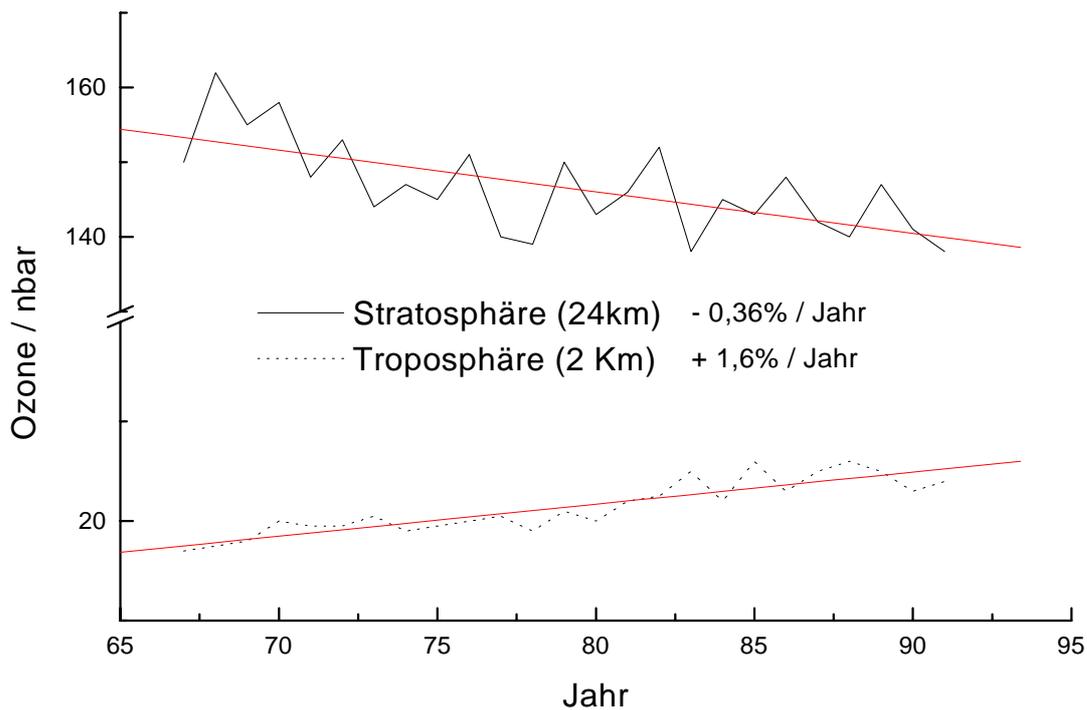


Abbildung 2.1 Ozon-Trends in den mittleren Breiten (Met. Obs. Hohenpeißenberg). Während die schützende Ozonschicht in der Stratosphäre abnimmt, steigt die Konzentration in der Troposphäre an. (Aus [Warnecke, 1991])

Nachdem der genannte Ozonbildungsprozeß mangels Strahlung in der Troposphäre nicht stattfinden kann, bleibt die Frage nach den Quellen troposphärischen Ozons. Die Lebensdauer von Ozon ist eine Funktion der Höhe und beträgt in der unteren Stratosphäre und oberen Troposphäre bis zu einigen Monaten. Lange Zeit ging man daher von der Möglichkeit aus, daß Ozon aus der Stratosphäre durch Diffusion in die Troposphäre gelangt, bevor es durch den Kontakt mit der Erdoberfläche zerstört würde [Junge, 1962]. Neuere Erkenntnisse zeigen jedoch, daß wegen der ausgeprägten Temperaturinversion an der Tropopause die Diffusion von Ozon zwischen Stratosphäre und Troposphäre stark behindert ist [Follows 1992].

Ein effektiverer Prozeß ist der Austausch durch Intrusion stratosphärischer Luftmassen in die Troposphäre im Bereich des Jet-Streams [Holton 1995, Ancellet et al., 1991]. Dies stellt in mittleren Breiten eine Hauptquelle für die obere Troposphäre dar, erklärt aber nicht die Ozonkonzentrationen in Bodennähe, die etwa 20-50 ppb betragen und in Ausnahmefällen deutlich höher liegen können. Offensichtlich gibt es in der Troposphäre einen chemischen Bildungsprozeß für Ozon der ohne Photolyse von  $O_2$  auskommt und deutliche episodische Schwankungen aufweist.

Bei der Beobachtung des Ozons der Troposphäre fallen in den letzten Jahrzehnten zwei Phänomene besonders auf. Zum Einen ist in der Hintergrundkonzentration - d.h. den Ozonwerten in der freien Troposphäre, abseits von Schadstoffquellen - ein deutlicher Anstieg in der gesamten Nordhemisphäre zu verzeichnen (Abbildung 2.1). Dieser geht auf eine Veränderung der Spurengaskonzentrationen, namentlich einem Anstieg der Stickoxidkonzentrationen durch anthropogene Quellen, zurück. Zum Zweiten wird regelmäßig in

stark schadstoffbelasteten Regionen an sonnenreichen Sommertagen ein starker Anstieg der Ozonwerte beobachtet, der sog. Sommer- oder Photosmog. Die Ursachen dieser Veränderung werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels erläutert.

Neben der herausragenden Bedeutung des Ozons für den UV-Strahlungshaushalt der Atmosphäre spielt der dreiatomige Sauerstoff auch eine zentrale Rolle in der troposphärischen Chemie. Ursache dafür ist die im Jahre 1971 von Hiram Levy entdeckte Photolyse von  $O_3$  durch UV-Strahlung mit  $\lambda < 320$  nm:



Der Punkt  $\bullet$  weist darauf hin, daß es sich um ein Radikal handelt. Obwohl in der Troposphäre nur wenig Strahlung ausreichender Energie vorhanden ist und daher das Hydroxylradikal OH nur in sehr geringen Konzentrationen vorkommt ( $< 1$  ppt), werden die meisten chemischen Prozesse in der Troposphäre von OH angetrieben. Das Radikal greift nahezu alle komplexen Verbindungen an, die es antrifft, insbesondere die meisten organischen Substanzen. Der Oxidationsprozeß überführt diese Verbindungen letztlich zu löslichen Säuren, die in Wolken- bzw. Niederschlagstropfen kondensieren und so aus der Atmosphäre entfernt werden. Man kann daher von einem Selbstreinigungsvermögen der Atmosphäre sprechen, das dafür sorgt, daß die meisten Substanzen, die von der Biosphäre oder vom Menschen emittiert werden, eine kurze Lebensperiode in der Atmosphäre aufweisen.

Nehmen die Emissionen aber überhand, so schaukelt sich dieser Vorgang auf, da die entsprechenden Reaktionszyklen als Endprodukt Ozon erzeugen und somit das Oxidationsvermögen der Atmosphäre noch weiter erhöht wird.

## 2.1 Photochemie in der Troposphäre

Die Bildung von Ozon in der Troposphäre ist das Resultat aus zwei Reaktionsschritten. Der erste ist die Oxidation von NO zu  $NO_2$  und der zweite eine Konvertierung von  $NO_2$  zu Ozon. Stickstoffdioxid besitzt Absorptionsbanden im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Bei Wellenlängen unterhalb von 420 nm kommt es zur Photodissoziation, der die Ozonbildung folgt:



M ist ein Stoßpartner, ein  $O_2$  oder  $N_2$ -Molekül, das die freiwerdende Reaktionsenergie aufnimmt. Die Photodissoziation von  $NO_2$  ist der einzig relevante Prozeß für die Bildung von Ozon in der Troposphäre, der bisher gefunden wurde. Die Photolysefrequenz  $J_{NO_2}$  hängt von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung und ihrer Intensität ab. Bei 420 nm ist die Quantenausbeute mit 0,023 noch sehr gering, erreicht aber bei kleineren Wellenlängen bis zu 0,92. Einmal gebildet, reagiert  $O_3$  mit NO wieder zu  $NO_2$ :



Diese drei schnellen Reaktionen ergeben einen photostationären Zustand, dessen Kinetik durch die Leighton-Beziehung beschrieben wird:

$$[\text{O}_3] = \frac{J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]}{I [\text{NO}]} \quad (2-5)$$

$I$  ist die temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Ozonabbaus mit:  $I(T) = 42,2 \cdot 10^{-12} e^{(-1430/T)} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Balauch 1982]. Die Ozonkonzentration ist bei idealen Bedingungen (d. h. ausschließlich Ozonbildung durch  $\text{NO}_2$  und Ozonabbau durch  $\text{NO}$ ) nur vom Verhältnis  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}$  und vom Stand der Sonne abhängig. Sie wird also durch diejenigen chemischen Prozesse kontrolliert, die dieses Verhältnis beeinflussen.

Zu einer effektiven Ozonzunahme führen daher nur Reaktionen, die  $\text{NO}$  in  $\text{NO}_2$  überführen, ohne dabei Ozon zu verbrauchen. Um die erhöhten Ozonwerte während des Sommersmogs zu erklären, bedarf es also  $\text{NO}_2$ -produzierender Reaktionsmechanismen. Und hier kommt das Hydroxylradikal in Spiel. Der grundsätzliche chemische Ablauf ist der Folgende:  $\text{OH}$  reagiert mit einer Substanz, z.B. Kohlenmonoxid, und bildet ein Peroxyradikal ( $\text{HO}_2 \bullet$ ), dieses oxidiert nun anstelle des Ozons  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$ :

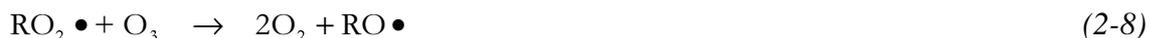


In ganz ähnlicher Weise können eine ganze Reihe organischer Verbindungen, darunter Methan, durch  $\text{OH}$  oxidiert werden und Peroxyradikale bilden, die anschließend mit  $\text{NO}$  reagieren.



Insgesamt werden also durch diesen Zyklus zusammen mit Gleichung (2-3) Kohlenwasserstoffverbindungen in Anwesenheit von  $\text{NO}_x$  unter Bildung von  $\text{O}_3$  abgebaut.

In Konkurrenz zur dritten Gleichung in (2-6) oder (2-7) kann das Peroxyradikal selbst wieder mit  $\text{O}_3$  reagieren und dieses wieder abbauen:



so daß in  $\text{NO}$ -armer Umgebung die Ozonbildung bald zum Erliegen kommt. Das photochemische Gleichgewicht von Ozon hängt damit auch explizit von der  $\text{NO}$ -Konzentration ab. Die Reaktion (2-8) verläuft etwa 4000 mal effektiver mit  $\text{NO}$ , so daß auch bei verhältnismäßig niedrigen  $\text{NO}$ -Konzentrationen effektiv noch Ozon gebildet werden kann [Sonnemann, 1992].

In der Troposphäre werden Peroxyradikale (hier meist  $\text{HO}_2$ ) durch die Oxidation von Methan und Kohlenmonoxid durch OH gebildet. Die Ozonproduktion ist hier  $\text{NO}_x$ -limitiert, da mit typischen NO-Konzentrationen von wenigen 10 ppt der Zyklus durch die Reaktion 2-8 schnell gestoppt wird. Das Ozonbildungspotential, das im wesentlichen durch die CO und  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen gegeben ist, ist in der freien Troposphäre wegen der im Allgemeinen niedrigen  $\text{NO}_x$ -Konzentration nur zu etwa 10% ausgeschöpft [Crutzen, 1994]. Die Ozonbildung ist in diesem Bereich also  $\text{NO}_x$ -limitiert. Die Ursache für den überregionalen Anstieg des Hintergrundozons, wie er in Abbildung 2.1 dargestellt ist, ist daher ein Anstieg der Stickoxidkonzentration in der Troposphäre.

## 2.2 Photosmog

Die Hauptquellen für die Stickoxidemissionen sind in der Bundesrepublik der Autoverkehr (70 %) sowie die größeren Feuerungsanlagen (18 %). Die Kohlenwasserstoffe stammen hauptsächlich aus dem Verkehrsbereich (50 %) und der Lösemittelverwendung (40 %), daneben spielen auch biogene Quellen eine wichtige Rolle.

In urbanen Gebieten mit hoher Emissionsdichte an Stickoxiden ergibt sich, nach der oben dargestellten Chemie ein recht komplexes Bild: Da das Konzentrationsverhältnis von  $\text{NO}_2$  zu NO in der Nähe von Stickoxidquellen sehr niedrig ist, weil diese primär fast ausschließlich NO emittieren, wird Ozon zunächst wegen der Reaktion mit NO (2-4) abgebaut. In Stadtbereichen mit hohen NO-Emissionen aus dem Straßenverkehr ist die Ozonkonzentration daher auch während der Sommersmogepisoden verhältnismäßig gering.

Insgesamt jedoch führt die  $\text{NO}_x$  Erhöhung aber zu einem Aufbau von Ozon, so daß in einigem zeitlichen und räumlichen Abstand von den Quellen die Ozonwerte bei ausreichender Sonneneinstrahlung ansteigen. Neben CO und  $\text{CH}_4$  stehen für den Zyklus (2-6) als zusätzlicher "Brennstoff" noch eine ganze Reihe flüchtiger organischer Verbindungen ("volatile organic compounds", VOC) - z.B. Toluol oder Benzol - zur Verfügung, die meist ebenfalls vom Verkehr emittiert werden. Die Folge sind stark erhöhte Ozonwerte, die in einer klassischen Smogphase 200 ppb oder darüber erreichen können.

Bei den anhaltend hohen  $\text{NO}_x$ -Werten werden unter starker Sonneneinstrahlung alle oxidierbaren Verbindungen nach (2-6) umgesetzt, so daß der Zyklus schließlich wegen mangelnder Kohlenstoffverbindungen zum Erliegen kommt und sich die Ozonwerte auf hohem Niveau stabilisieren. In Abbildung 2.3 sieht man beispielhaft den Rückgang von Toluol während des Ozonanstiegs. Die Photochemie ist dann offensichtlich nicht mehr  $\text{NO}$ -limitiert sondern VOC-limitiert. Eine weitere Erhöhung der Stickoxide führt in einer solchen Situation zu keiner weiteren Erhöhung der Ozonkonzentration, sondern (wegen 2-4) im Gegenteil zu einer Erniedrigung. Dagegen führt eine Erhöhung der VOC-Konzentration zu einer weiteren Verschärfung der Smogsituation.

Dieses Szenario ist insbesondere dann relevant, wenn eine Luftmasse in einer verkehrsreichen Region stark mit  $\text{NO}_x$  aufgeladen wird und anschließend eine waldreiche Region passiert. Grund dafür sind die biogenen VOCs, wie Isopren und verschiedene Terpene, die in erheblichen Konzentrationen insbesondere von Koniferengewächsen emittiert werden. Der in (2-6) dargestellte Oxidationszyklus erhält dadurch neuen Brennstoff und die Ozonkonzentration steigt weiter an.

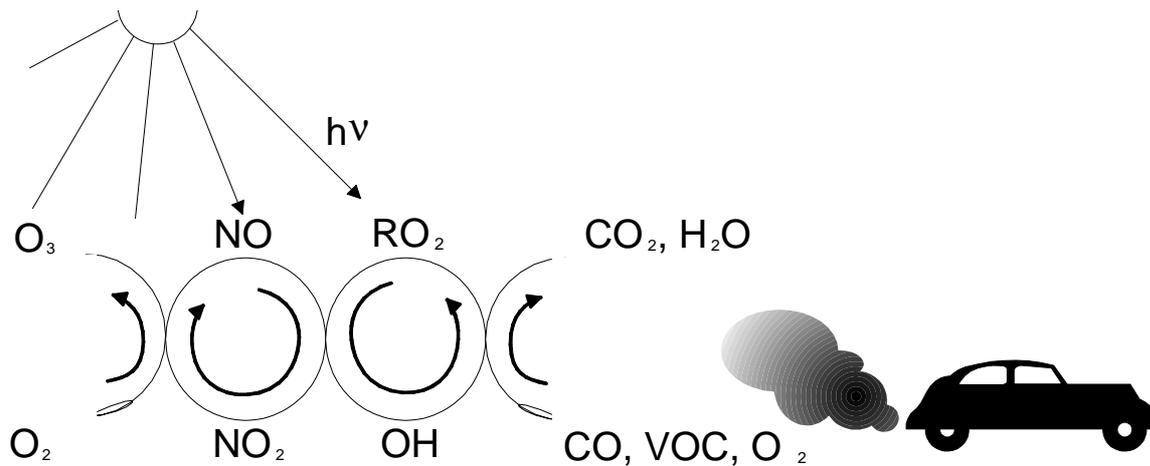


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung der Photochemie, die zu Ozonbildung führt.

Dies ist der Grund dafür, warum die höchsten Ozonkonzentrationen während Sommermogepisoden nicht in den Quellgebieten selbst, sondern in den sie umgebenden Waldregionen in der Abluftfahne gemessen werden. In Berlin ist die Belastung in den grünen Randbezirken am stärksten (Abbildung 2.4). Deutschlandweit findet man die höchsten Ozonwerte im Schwarzwald. Das VOC-limitierte Regime liefert also die Erklärung für die merkwürdig erscheinende Situation, daß die höchste Belastung in den Naherholungsgebieten auftritt während die Emissionen des Verkehrs - die eigentliche Ursache des Ozonsmogs - auf einmal die Ozonwerte sinken lassen. Eine Reduzierung des Verkehrs führt dann paradoxerweise zu einem Ozonanstieg.

Diese Ausführungen deuten bereits an, daß eine quantitative Beschreibung des Photosmogs schwierig ist, zum einen, da eine lineare Beziehung zwischen  $NO_x$ -Emission und Ozonbildung nicht gegeben ist. Darüber hinaus spielt die Dynamik, d.h. die Herkunft und Ausbreitung der belasteten Luftmassen, eine wichtige Rolle. Dazu kommt, daß die Rolle der verschiedenen VOCs oft noch ungenügend genau geklärt sind. Da diese Substanzen wegen der geringen Konzentration der mehr als 100 Einzelkomponenten schwer meßbar sind, liegen keine Emissionskataster vor. Routinemäßig werden von den Umweltbehörden von den Vorläufersubstanzen lediglich  $NO_x$  und  $CO$  gemessen. Das Ozonbildungspotential der einzelnen bio- oder anthropogenen VOCs ist in einigen Fällen auch noch nicht genau bekannt.

Eine Modellierung von Photosmogepisoden setzt also eine Einbeziehung der meteorologischen Bedingungen sowie ein genaue Kenntnis der Emissionen der Vorläufersubstanzen voraus. Dies in einer Modellstudie bestmöglich zu gewährleisten, war Ziel der BERLIOZ-Meßkampagne (nächster Abschnitt).

Aufgrund der Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der Sonneneinstrahlung (2-6), zeigt diese einen ausgeprägten Tagesgang (Abbildung 2.3). Mit Tagesanbruch beginnt die Photolyse von  $NO_2$ , die Ozonwerte steigen an und erreichen etwa um 15:00 ein Maximum. Gleichzeitig geht die Konzentration der Vorläufersubstanzen (hier Toluol) zurück. Mit nachlassender Sonneneinstrahlung wird Ozon insbesondere durch die Reaktion mit  $NO$  wieder abgebaut. In Abbildung 2.3 ist dies zu sehen: Gegen 19:00 Uhr erreicht offenbar stark belastete Luft die Meßstation. Dies zeigt sich in einem Verlust von Ozon bei

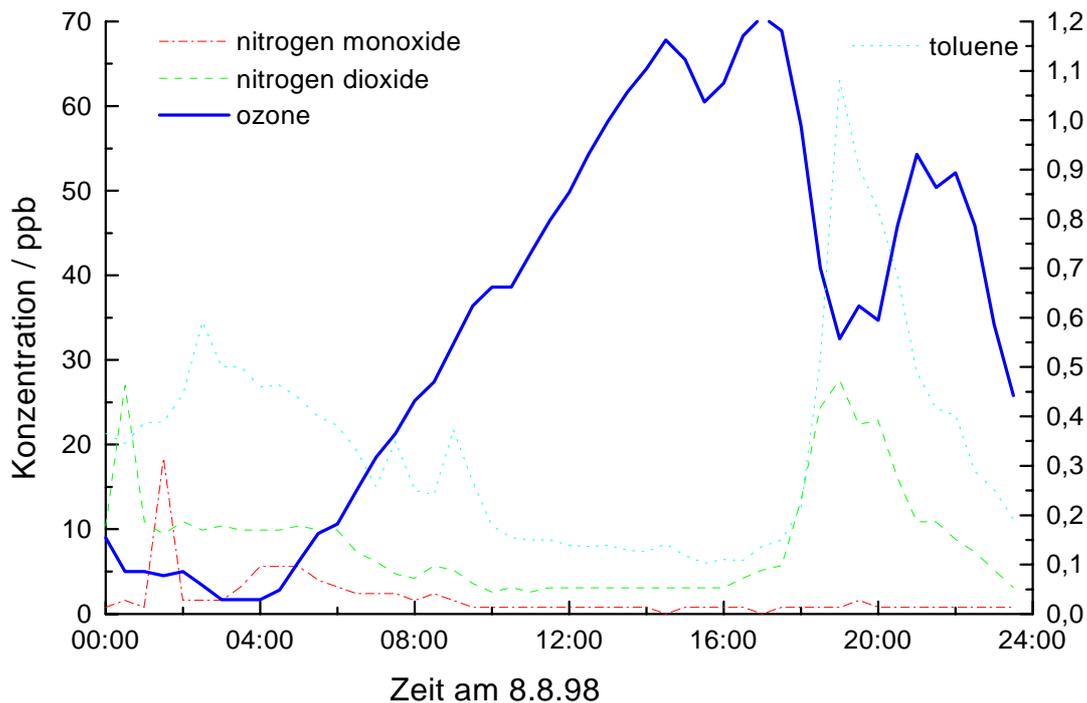


Abbildung 2.3 Tagesgänge von Ozon, NO, NO<sub>2</sub> und Toluol. BERLIOZ-Daten vom 8.8.98 des BLUME-Meßnetzes (Frohnau). Bei einem dynamisch bedingten Einbruch verschmutzter Luft in den Abendstunden läßt sich erkennen, wie die NO<sub>2</sub>-Konzentration auf Kosten des Ozons ansteigt.

gleichzeitiger Bildung von NO<sub>2</sub>. (2-4) Welche Prozesse hier noch eine Rolle spielen könnten, ist zu untersuchen.

Fern der Emissionsquellen ist dieser nächtliche Ozonabbau wesentlich schwächer ausgeprägt, so daß in den stadtfernen Gegenden die Ozonkonzentration auch nachts vergleichsweise hoch bleibt - ein weiterer Grund für die hohe Ozonbelastung in diesen Regionen. Ebenso wird in größeren Höhen das Ozon nachts kaum abgebaut. Während tagsüber die Grenzschicht gut durchmischt ist, bildet sich nachts eine Bodeninversion, die ein Aufsteigen der Emissionen in Bodennähe nicht zuläßt. Das Ozon in größerer Höhe bleibt deswegen auch nachts weitgehend erhalten. Man spricht von der Ausbildung einer Speicherschicht. Über längere Smogperioden kann sich Ozon so aufakumulieren und immer höhere Werte erreichen.

Bodenmessungen geben das Ozonbudget der Grenzschicht daher nur sehr ungenau wieder. Die Bestimmung der Konzentration in der Speicherschicht mit In-Situ-Methoden ist sehr aufwendig und kann nur mit flugzeug- oder ballongetragenen Systemen erfolgen. Eine hervorragende Alternative bietet hier die Lidartechnik. Mit diesem aktiven Fernerkundungsverfahren kann die Ozonkonzentration in der gesamten Grenzschicht ständig mit hoher zeitlicher und örtlicher Auflösung gemessen werden. Ein wichtiger Teil der vorliegenden Arbeit ist deshalb die Erstellung von Vertikalprofilen der Ozonkonzentration mit Lidarmessungen. Im Rahmen der BERLIOZ-Meßkampagne wurden diese Daten für Modell- und Prognoserechnungen zur Verfügung gestellt.

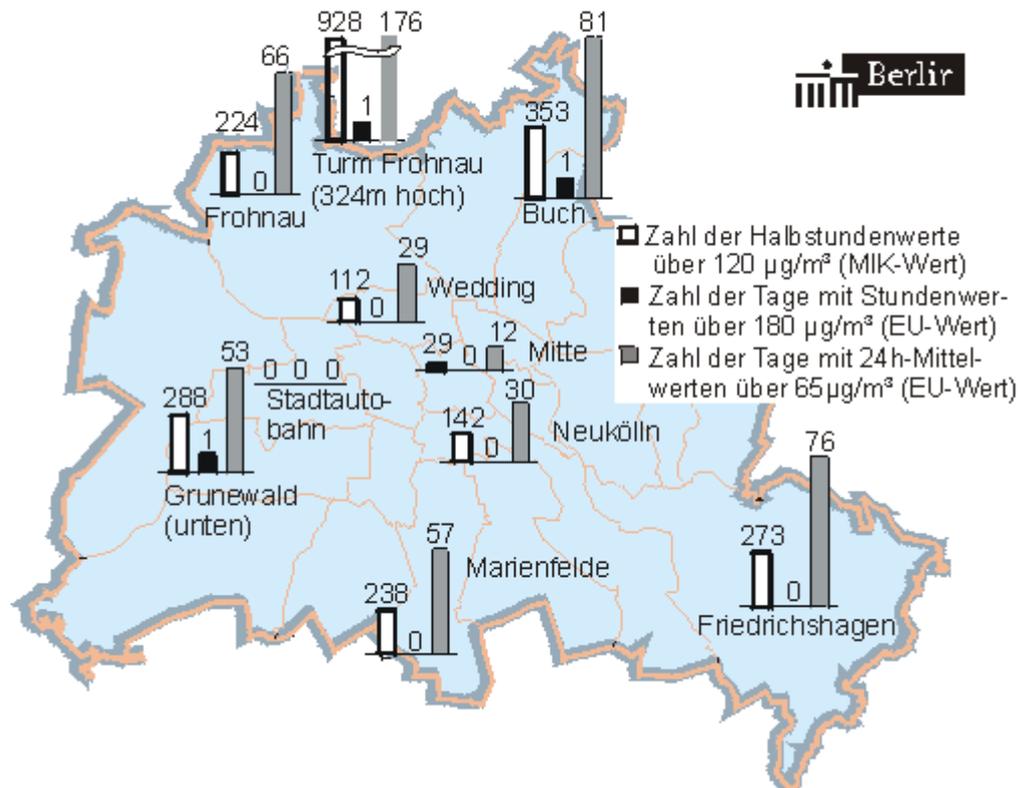


Abbildung 2.4 Überschreitung der Ozon-Schwellenwerte in Berlin 1998 (Quelle: Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz. <http://www.met.fu-berlin.de/senum/>)

### 2.3 BERLIOZ

Im Rahmen des Förderschwerpunktes Troposphärenforschung (TFS) des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) wurde im Sommer 1998 das Feldmeßexperiment BERLIOZ zur Untersuchung der Ozon- und Oxidantienbildung in der Abluftfahne von Berlin durchgeführt. Ziel des BMBF-Förderschwerpunktes ist, mit Hilfe solcher Experimente, sowie Laborversuchen und Simulationsmodellen, das Verständnis der, an der Ozonbildung beteiligten Prozesse zu vertiefen und die Möglichkeiten der Diagnose und Prognose von Sommersmog zu verbessern.

BERLIOZ ist bisher die weltweit größte Feldmeßkampagne zum Thema Sommersog. Neben 15 deutschen Universitäten und Forschungseinrichtungen sind das Umweltbundesamt, die Landesämter Berlin, Brandenburg und Sachsen-Anhalt, der Deutsche Wetterdienst sowie Arbeitsgruppen aus Frankreich, Italien, Polen und Spanien beteiligt.

Berlin bildet eine starke singuläre Emissionsquelle für Schadstoffe in der Region Berlin-Brandenburg. Die Schadstoffausbreitung mit dem Wind kann hier ohne größere Störungen durch andere Quellen oder durch Geländehindernisse beobachtet werden. Die Abluftfahne von Berlin wurde in dem Experiment bis etwa 100 km Entfernung ins Umland verfolgt. Dazu wurden entlang der bei Sommersmogepisoden typischen Anströmrichtung aus Südost

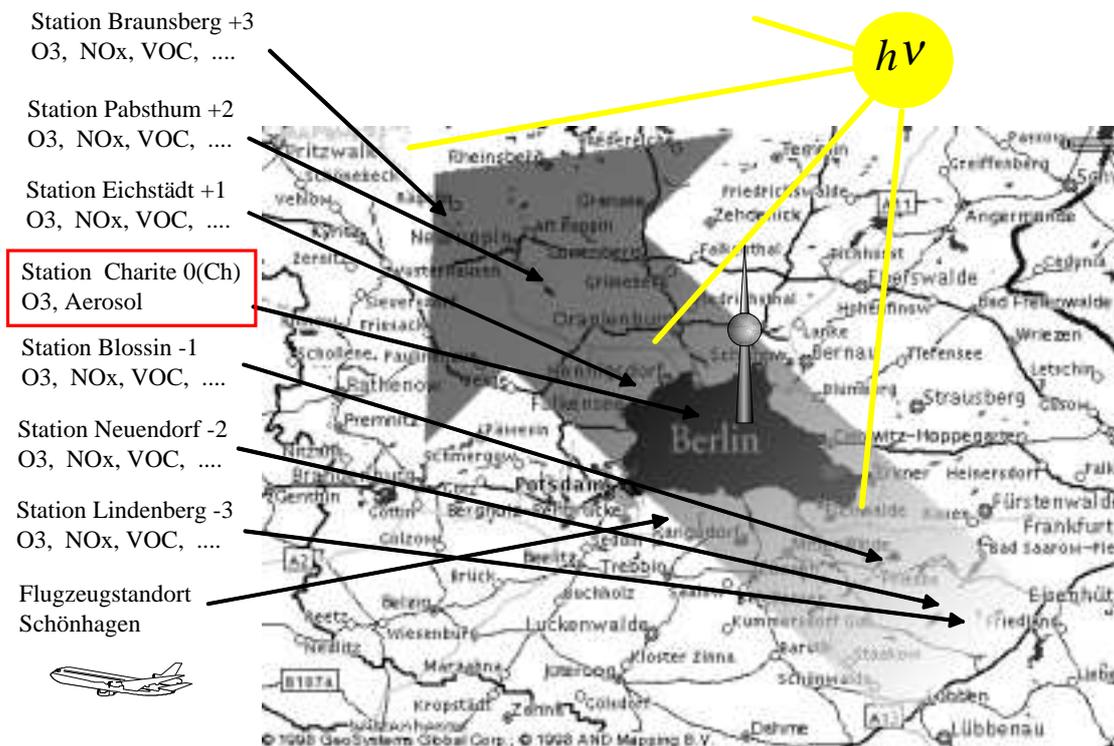


Abbildung 2.5 Das Feldexperiment BERLIOZ. Entlang der bei Sommersmogepisoden typischen Anströmrichtung von Südwest wurden Messungen von Ozonvorläufern und der Oxidantien sowohl im Luv, als auch im Lee durchgeführt.

eine Serie von Bodenmeßstationen eingerichtet, die mit Hilfe modernster Meßtechnik die Luftmassen analysierten (Abbildung 2.5). Diese wurden durch flugzeuggetragene Messungen ergänzt. Neben Kohlenmonoxid und Stickoxid mußten dabei eine Vielzahl leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe berücksichtigt werden. Zusätzlich wurden an bestimmten Stationen auch hochreaktive Zwischenprodukte wie  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Peroxyradikale nachgewiesen. Neben den Flugzeugen konnten mit Fesselballons und Fernerkundungstechniken wie Lidar Höhenprofile von Ozon,  $\text{NO}_x$ , sowie meteorologischer Parameter wie Druck, Temperatur und relativer Feuchte erstellt werden. Schließlich wurde mit Hilfe von Radiometern die solare UV-Strahlung gemessen.

Alle gemessenen Daten wurden in einer zentralen Datenbank zusammengeführt, um sie so für Evaluierungszwecke von gekoppelten Chemie-Atmosphärenmodellen (CTMs) bereitzustellen. Besondere Aufmerksamkeit wurde dabei der Qualitätssicherung gewidmet. Dazu wurden alle beteiligten Meßgeräte einer Vergleichsmessung mit kalibrierten Standardmeßsystemen unterzogen. Nur die Daten von Meßgeräten, die eine ausreichende Übereinstimmung aufweisen, werden in die zentrale Datenbank aufgenommen. Dies gilt ebenfalls für die hier vorgestellten Lidarmessungen von Ozon. (Die Aerosol-Messungen waren nicht Teil des BERLIOZ-Programms.) Zu diesem Zweck kreiste mehrmals ein Meßflugzeug mit einem Ozonmeßgerät über der Meßstation Charité. Die Ergebnisse dieser Qualitätssicherung werden neben den weiteren Meßdaten in Kapitel 6 vorgestellt.

## 2.4 Die Folgen des Anstiegs troposphärischen Ozons

### 2.4.1 Toxizität von Ozon

Aufgrund seiner schlechten Wasserlöslichkeit kann Ozon tief in die Lungen eindringen. Das Ausmaß der Schädlichkeit für den Menschen hängt von der Dauer der Exposition und vom Grad der körperlichen Belastung ab. Letztere führt zu einem erhöhten Atemminutenvolumen und damit zu einer größeren Schadstoffdosis. Etwa 10% der Bevölkerung reagieren empfindlich auf Ozon. Bei drei Prozent dieser Personen führen Konzentrationen um  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nach mehrstündiger Exposition und gleichzeitiger körperlicher Belastung zur Verminderung der Lungenfunktion um 10 - 20 % [Umwelt, 1992]. Nach Angaben der Umweltorganisation Greenpeace müssen Kinder bereits ab  $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Lungenfunktionseinbußen hinnehmen und ab  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  steigt die Asthma- und Allergieanfälligkeit des Menschen.

Ozon wirkt aber nicht nur auf die menschliche Gesundheit, sondern auch auf Pflanzen und Ökosysteme. In strahlungsreichen Sommern ist daher mit Ernteeinbußen zu rechnen. Darüber hinaus wird Ozon eine Mitverantwortung für die vor allem in Europa und Nordamerika auftretenden Waldschäden zugesprochen.

Grundlage der Bewertung der in Deutschland gemessenen Ozonkonzentrationen sind die EG-Richtlinien 92/72/EWG vom 21.09.92, die durch die 22. BImSchV (Bundes-Immissionsschutzverordnung) vom 27.05.94 in deutsches Recht umgesetzt wurde, sowie das 'Ozon-Gesetz' vom 15.07.95 (Änderung und Erweiterung des BImSchV's). In diesen Vorschriften sind folgende Schwellenwerte festgesetzt:

- Schwellenwert für den Gesundheitsschutz:  $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als Mittelwert über acht Stunden
- Schwellenwert zum Schutz der Vegetation:  $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als Mittelwert über 24 Stunden
- Schwellenwert für die Unterrichtung der Bevölkerung:  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als Mittelwert über eine Stunde
- Schwellenwert für die Auslösung von Smogalarm:  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als Mittelwert über eine Stunde
- Schwellenwert zur Auslösung des Warnsystems:  $340 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als Mittelwert über eine Stunde

Einzelne Überschreitungen der Ozonkonzentration von  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  führen aber nicht zwangsläufig zu Smogalarm und damit zu Fahrverboten. Hierzu müssen weitere Kriterien erfüllt sein. So muß beispielsweise  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Ozon an mindestens drei Meßstationen, die mehr als 50 km und weniger als 250 km voneinander entfernt sind, gemessen werden. Diese Voraussetzungen werden nur in den seltensten Fällen erreicht. 1995 wurde deshalb trotz stark erhöhter Werte nicht ein einziges Mal Ozonalarm ausgelöst [UBA, 1995].

Ein grundsätzliches Problem dieser Art von Immissionsschutz ist im Falle des Ozonsmogs die Tatsache, daß die entsprechenden Vorkehrungen oftmals nicht greifen, da sie zu spät einsetzen. Wie weiter oben dargelegt wurde, kann in dem Fall, daß das VOC-limitierte Regime bereits erreicht wurde, eine Verminderung der Verkehrsemissionen die Situation sogar noch verschlimmern. Wichtig wäre es daher, präventive Maßnahmen zu ergreifen. Das setzt jedoch voraus, daß zuverlässige Prognoseverfahren zur Verfügung stehen. Dazu benötigt man ein dichtes Netz an Meßstationen, das wegen der Ozon-Speicherschichtung

auch Vertikalsondierungen beinhaltet, sowie evaluierte Prognosemodelle. Mit dem BERLIOZ-Projekt sollen hierfür die wissenschaftlichen Grundlagen bereitgestellt werden.

#### 2.4.2 Troposphärisches Ozon und Strahlung

Das Ozon in der Stratosphäre schützt uns vor der gefährlichen UV-B Strahlung der Sonne. Nachdem die Ozonschicht wegen des Eintrags halogener Verbindungen angegriffen ist, könnte man sich durch den Anstieg troposphärischen Ozons einen möglichen Ersatz der Schutzwirkung erhoffen.

Diese Frage ist schwerer zu beantworten, als man zunächst meinen möchte. Da ein großer Teil der UV-B-Strahlung (ca.50%), die den Erdboden erreicht, in der Atmosphäre gestreut wird, also nicht direkt eingestrahlt wird, ergeben sich verschiedene optische Weglängen in den einzelnen Atmosphärenschichten. Die Wirkung des Ozons hängt also davon ab, in welcher Höhe es sich befindet. Man muß daher konkrete Strahlungstransfermodelle rechnen, um die jeweilige UV-B Belastung am Boden abschätzen zu können. Wegen der Vielzahl der atmosphärischen Einflußfaktoren - tropo- und stratosphärisches Aerosol und Ozon, Wolken, etc. - müssen diese Modelle an Messungen evaluiert werden [Wang und Lenoble, 1994]. Aber auch die Messung solarer UV-B-Strahlung hat sich als ziemlich schwierig erwiesen. Bei Vergleichsmessungen verschiedener UV-Spektralradiometer haben sich noch 1990 enorme Unterschiede von 100% und darüber ergeben, insbesondere im Bereich unter 320 nm [Seckmeyer et al. 1994]

Hauptproblem bei diesen Messungen ist der schnelle Abfall der Strahlungsintensität mit abnehmender Wellenlänge. Im Bereich von 320 nm bis 280 nm nimmt die Intensität wegen der starken Absorption durch das stratosphärische Ozon um über 6 Größenordnungen ab. Geeignete, langzeitstabile Meßtechnik wurde erst in den letzten Jahren entwickelt. In den vorhandenen Meßreihen der UV-B-Strahlung aus den letzten Jahrzehnten konnte im Rahmen der, aus den genannten Gründen unbefriedigenden Präzision, kein eindeutiger Trend in der Nordhemisphäre nachgewiesen werden.

In der Südhemisphäre ist dagegen eine deutliche Zunahme der UV-B-Belastung am Boden eindeutig belegt. Vergleichsmessung zwischen Nord- und Südhemisphäre lassen nun darauf schließen, daß in der Tat im Norden ein negativer Trend des stratosphärischen Ozons durch troposphärisches Ozon - möglicherweise unterstützt durch eine Zunahme der Aerosole - in etwa ausgeglichen wird [Seckmeyer und McKenzie, 1992]. Die etwas stärkere Abnahme der Ozonschicht im Süden erklärt nämlich nicht die deutlichen Unterschiede in der UV-B-Strahlung zwischen Nord und Südhemisphäre. Dagegen weisen troposphärisches Aerosol und Ozon eine deutliche Nord-Süd-Asymmetrie auf.

Diese Verlagerung der Absorption von der Strato- in die Troposphäre hat natürlich auch einen Einfluß auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre. Dazu kommt, daß Ozon auch Absorptionsbanden im Infrarotbereich bei 9,6  $\mu\text{m}$  hat, also direkt bei der  $\text{CO}_2$ - Bande, in einem Fensterbereich von Wasserdampf. Ozon ist damit auch als Treibhausgas anzusehen mit der Konsequenz, daß eine Zunahme troposphärischen Ozons den Treibhauseffekt verstärkt und somit einen weiteren Beitrag zur globalen Erwärmung liefert (Abbildung 2.6). In der Nordhemisphäre hat die Ozonkonzentration von dem präindustriellen Wert von 20 ppb auf bis zu 50 ppb zugenommen [Kley, 1994]. Modellrechnungen ergeben daraus einen Strahlungsantrieb von 0,29  $\text{W}/\text{m}^2$  im globalen Mittel - verglichen mit den 1,5  $\text{W}/\text{m}^2$ , die

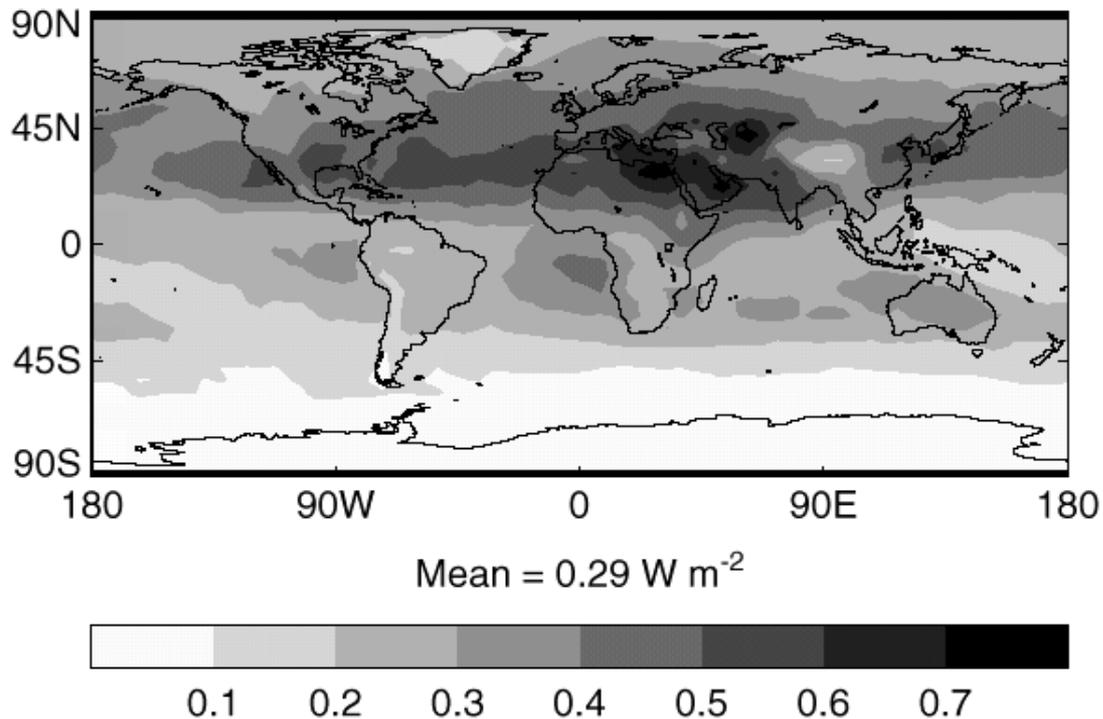


Abbildung 2.6 Strahlungsantrieb des troposphärischen Ozons nach einer Modellrechnung von Stevenson et al. [1998]. Wegen der deutlich höheren  $\text{NO}_x$ -Emissionen in der Nordhemisphäre - und damit höheren Ozonwerten - bleibt der Effekt im wesentlichen auf den Norden beschränkt.

von dem Anstieg des Kohlendioxids derzeit verursacht werden, kein unerheblicher Effekt [Stevenson, 1998]. Der Anstieg des troposphärischen Ozons, der letztlich auf anthropogenen Stickoxidemissionen zurückgeht, führt demnach zu einer globalen Erwärmung von etwa 0,2 K.