


Zeitschrift für
Angewandte
Umweltforschung

Sonderdruck

Herausgegeben von
Wilfried Erbguth, Wolfgang Haber,
Paul Klemmer, Reinhard Schultz,
Hans Willi Thoenes

 Analytica Verlag

Sommersmog: Ursachen, Gefährdungspotential, Handlungsbedarf

Das Auftreten hoher Ozonkonzentrationen während der Sommersmogperioden wird umweltpolitisch derzeit äußerst kontrovers diskutiert. Welche Gefährdungspotentiale für Pflanzen und Menschen sind bekannt? Lassen sich überzeugende Grenzwerte bestimmen? Welcher umwelt- und verkehrspolitische Handlungsbedarf ist gegeben?

Teilnehmer der Diskussion

Prof. Dr. rer. nat. Wilhelm Kuttler und
Dipl.-Chem. Ewald Zmarsly, Institut für
Ökologie an der Universität-GH Essen;

Rat von Sachverständigen für Umwelt-
fragen (SRU), Wiesbaden.

Wilhelm Kuttler und Ewald Zmarsly

Sommersmog: Zur Problematik aus naturwissenschaftlicher Sicht

Seit einiger Zeit werden in zunehmenden Maße mögliche Gefahren für die menschliche Gesundheit diskutiert, die in Verbindung mit dem Auftreten hoher Ozonkonzentrationen während sogenannter Sommersmogepisoden gesehen werden.

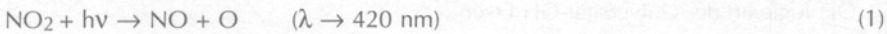
Der nachfolgende Beitrag befaßt sich mit dem naturwissenschaftlichen Aspekt dieses Problems. Am Beispiel des Ozons (O_3), jener Leitkomponente des Sommersmogs, die schon in den vierziger Jahren dieses Jahrhunderts namensgebend für den im Großraum Los Angeles auftretenden Luftverunreinigungstypus war, wird auf die Entstehungsbedingungen dieser Smogart näher eingegangen. Die Bereitstellung der Vorläufersubstanzen, die im wesentlichen dem Kfz-Verkehr entstammen, das zeitliche und räumliche Zusammenwirken der chemischen und photochemischen Reaktionen sowie die besonderen meteorologischen Bedingungen (stagnierende, einstrahlungsreiche Hochdruckwetterlage mit meist tiefliegender Temperaturinversion) können zu einer troposphärischen anthropogenen Ozonanreicherung führen. Die dabei zu beobachtenden Konzentrationsverteilungsmuster zeigen auch eine räumliche Abhängigkeit: Ballungs- und Reinluftgebiete sind durch typische Tagesgänge der Ozonimmissionen charakterisiert. Die Kfz-Dichte und die Verkehrsleistung spielen hierbei eine ausschlaggebende Rolle.

Photochemische Ozonbildung

Bodennahes Ozon ist ein Spurengas, das natürlichen und anthropogenen Ursprungs sein kann. Als natürliche Quelle¹ und Anreicherungsgebiet tritt die Stratosphäre (ca. 30 km Höhe) auf, aus der über Tropopausenbrüche Ozon gelegentlich in bodennahe Luftschichten gelangen kann. Allerdings ist sein Anteil am troposphärischen Ozon gering, so daß hierauf nicht weiter eingegangen werden soll.

1 Eine Quelle ist der Ort, an dem eine Substanz entsteht oder es handelt sich dabei um den Stoff, der eine Substanz chemisch bildet.

Die in den vergangenen Jahren, insbesondere in den Sommermonaten nachgewiesenen Ozonwerte von mehr als $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (siehe unten) dürften deshalb auf anthropogene Ursachen zurückzuführen sein. Intensive Solarstrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda < 420 \text{ nm}$ bewirkt eine Dissoziation der in den Vorläufersubstanzen enthaltenen Ozonquelle Stickstoffdioxid (NO_2), woraus der zur Ozonbildung notwendige atomare Sauerstoff (O) entsteht (1). Die Ozonbildung verhält sich proportional zur Intensität der Strahlung, d.h. je stärker die Strahlung ist, um so größer ist auch die Ozonproduktion. In einer nachfolgenden Reaktion wird aus atomarem (O) und molekularem (O_2) Sauerstoff Ozon (O_3) gebildet (2). Hierbei wird ein inerte Stoßpartner (M) zur Energieabfuhr benötigt (2). Das entstandene Ozon (O_3) reagiert mit seiner Senke² Stickstoffmonoxid (NO) wieder zu molekularem Sauerstoff (O_2) und der Ozonquelle Stickstoffdioxid (NO_2) (3). Die Gleichungen (1) bis (3) stellen somit ein photochemisches Gleichgewicht zwischen Ozon (O_3), atomarem (O) und molekularem (O_2) Sauerstoff dar.



Die gebildete Ozonkonzentration $[\text{O}_3]$ verhält sich proportional zum Konzentrationsverhältnis aus Stickstoffdioxid $[\text{NO}_2]$ und Stickstoffmonoxid $[\text{NO}]$. K ist eine Funktion der Strahlungsintensität, auf die hier nicht näher eingegangen wird (4).

$$[\text{O}_3] \approx K \cdot \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} \quad (4)$$

Die Gleichungen (1) bis (3) zeigen, daß sich hierdurch keine merkliche Anreicherung des bodennahen Ozons ergibt, da es sich um ein Gleichgewicht handelt, in dem Ozon gebildet und wieder abgebaut wird. Man sieht, daß Ozon im Gegensatz zu den meisten anderen atmosphärischen primären Spurenstoffen nicht emittiert wird - deshalb existiert für Ozon auch kein Grenzwert (!) -, sondern ein sekundärer Spurenstoff ist, der aus Vorläufergasen entsteht, die bereits in der Luft enthalten sind. Die vorgenannten Vorläufergase werden noch durch Kohlenwasserstoffe ($\text{HC} = \text{engl. hydrocarbon}$) - insbesondere die flüchtigen Kohlenwasserstoffe ($\text{VOC} = \text{engl. volatile organic compounds}$) - sowie Kohlenstoffmonoxid (CO) komplettiert. Sie bewirken eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts in Richtung Ozonproduktion unter katalytischer Wirkung von Stickstoffoxiden, Hydroxyl- und Peroxylradikalen³.

Das Kohlenstoffmonoxid (CO) verfügt im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen allerdings nur über ein geringes Ozonbildungspotential.

Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffmonoxid werden unter Einwirkung von solarer Einstrahlung oxidiert. Hierbei entstehen Ozon und Carbonylverbindungen. Beide werden unter dem Sammelbegriff Photooxidantien zusammenfaßt. Sie sind Bestandteile des Sommersmogs. Die wichtigste Carbonylverbindung ist das Peroxiacetylnitrat (PAN).

Das Zusammenwirken von solarer Einstrahlung, chemischen Reaktionen und Transportprozessen führt zu charakteristischen Tagesgängen der Ozonkonzentration, die sich zu drei Typen zusammenfassen lassen (vgl. Abb. 1a, b, c):

- Ozontagesgänge in Ballungsräumen,
- Ozontagesgänge in Reinluftgebieten,
- Ozontagesgänge mit zwei ausgeprägten Maxima.

2 Eine Senke ist der Ort, an der eine Substanz deponiert wird oder es handelt sich dabei um den Stoff, der eine Substanz chemisch abbaut.

3 Auf eine Darstellung der Reaktionsgleichungen wird hier verzichtet.

Abbildung 1a: Ozontagesgang in Ballungsräumen

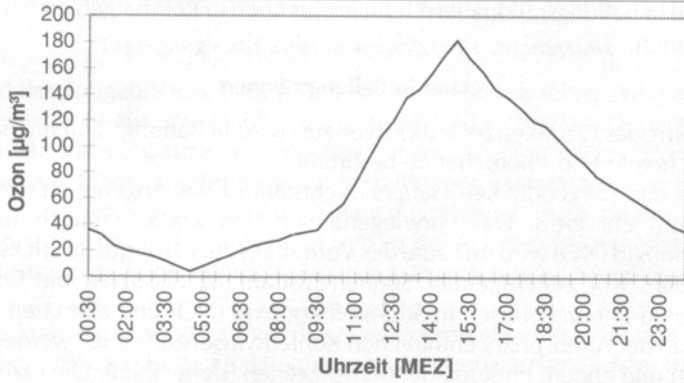


Abbildung 1b: Ozontagesgang in Reinluftgebieten

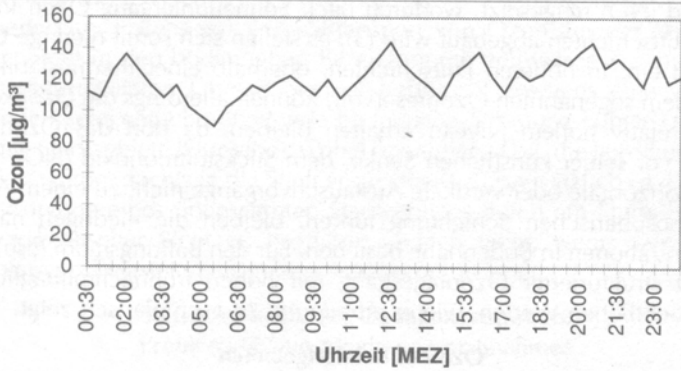
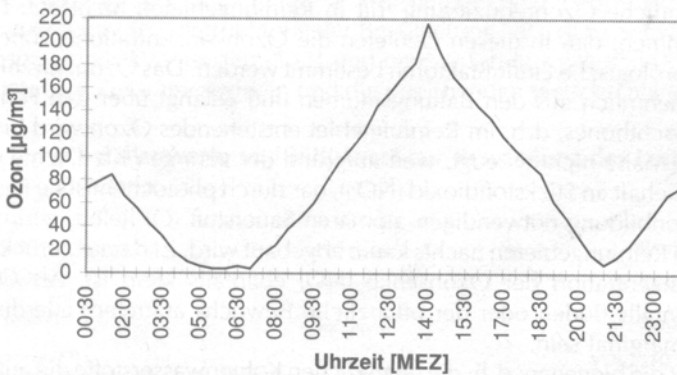


Abbildung 1c: Ozontagesgang mit zwei ausgeprägten Maxima



Quelle: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen: Immissionsdatenbank. o.O., o.J.

Die beiden erstgenannten Gruppen sind aufgrund ihres Auftretens räumlich eindeutig zuzuordnen, während die in der dritten Gruppe subsumierten O₃-Tagesverläufe sowohl in ballungsrandnahen Gebieten als auch in Reinluftgebieten beobachtet werden können.

Ozon in Ballungsräumen

Der Tagesgang des Ozonkonzentrationsverlaufs wird in Ballungsräumen maßgeblich durch die Chemie und Photochemie bestimmt.

Während der morgendlichen Hauptverkehrszeit ist das Angebot an Ozonvorläufersubstanzen sehr groß. Das vorwiegend von den Kraftfahrzeugen stammende Stickstoffmonoxid (NO) wird im Laufe des Vormittags zur Ozonquelle Stickstoffdioxid (NO₂) oxidiert. Mit zunehmender Sonneneinstrahlung dissoziiert die Ozonquelle Stickstoffdioxid photochemisch in Stickstoffmonoxid (NO) und atomaren Sauerstoff (O) (1). Die in der Atmosphäre enthaltenen Kohlenwasserstoffe (HC) werden oxidiert, wobei Ozon und andere Photooxidantien entstehen (siehe oben). Die Ozonkonzentration erreicht - wegen der Dauer der chemischen Reaktionen - am Nachmittag ihr Maximum.

Während der spätnachmittäglichen Verkehrsspitzen wird wieder verstärkt Stickstoffmonoxid (NO) freigesetzt, wodurch nach Sonnenuntergang Ozon in den bodennahen Luftschichten abgebaut wird (3); es stellen sich somit niedrige Ozonkonzentrationen ein. In höheren Luftschichten, oberhalb einer thermostabilen Sperschicht, in dem sogenannten Ozonreservoir, können allerdings die Ozonkonzentrationen auf relativ hohem Niveau erhalten bleiben, da dort das Ozon nämlich weitgehend vor seiner künstlichen Senke, dem Stickstoffmonoxid (NO), geschützt ist. Sofern horizontale oder vertikale Austauschvorgänge nicht zu einem Abbau der stabilen atmosphärischen Schichtung führen, bleiben die niedrigen nächtlichen Ozonkonzentrationen in Bodennähe bestehen. Für den Ballungsraum resultiert hieraus ein gut strukturierter Ozontagesgang mit hohen frühnachmittäglichen und niedrigen nächtlichen Werten, wie es *Abbildung 1a* exemplarisch zeigt.

Ozon in Reinluftgebieten

Reinluftgebiete weisen - im Gegensatz zu Ballungsräumen - Ozonkonzentrationsverteilungen im Tagesgang auf, die sich durch relativ hohe Werte während des gesamten Tages auszeichnen (vgl. *Abb. 1b*).

Eine nächtliche Ozonreduzierung tritt in Reinluftgebieten nicht auf. Das hängt damit zusammen, daß in diesen Gebieten die Ozonkonzentrationen überwiegend durch meteorologische Einflußfaktoren bestimmt werden. Das Ozon, das hier auftritt, stammt vornehmlich aus den Ballungsräumen und gelangt über den Ferntransport hierher. Autochthones, d.h. im Reinluftgebiet entstehendes Ozon wird hier in nennenswertem Maße nicht erzeugt, weil aufgrund der geringen Kfz-Dichte der atmosphärische Gehalt an Stickstoffdioxid (NO₂), das durch photochemische Dissoziation den zur Ozonbildung notwendigen atomaren Sauerstoff (O) liefert, gering ist. Daß Ozon in den Reinluftgebieten nachts kaum abgebaut wird, ist darauf zurückzuführen, daß die Konzentration der Ozonsenke (NO) ebenfalls klein ist. Als Ozonsenke können allenfalls Böden oder der pflanzliche Bewuchs auftreten; allerdings dürfte ihr Beitrag marginal sein.

Inwieweit die biogenen, d.h. die pflanzlichen Kohlenwasserstoffe die autochthone Ozonkonzentration beeinflussen, ist noch nicht hinreichend geklärt. Jedenfalls sind Reinluftgebiete bei geringer Industrie- und Kfz-Dichte während strahlungsreicher,

warmer Witterung durch Ozonkonzentrationen charakterisiert, die sowohl tags als auch nachts auf relativ hohem Niveau liegen und keinen ausgeprägten Tagesgang aufweisen wie man es etwa von den Ballungsräumen her kennt.

Tagesgänge mit zwei ausgeprägten Ozonmaxima

Stadt- und Reinluftgebiete zeichnen sich während Hochdruckwetterlagen i. a. durch Ozontagesverläufe aus, die in *Abbildung 1a* und *1b* exemplarisch dargestellt sind. Neben diesen für die genannten Gebiete charakteristischen Tagesgängen, läßt sich gelegentlich ein Ozonverteilungsmuster in stadtnahen Umlandgebieten beobachten, das sich durch zwei Maxima im Tagesablauf auszeichnet. Diese beiden Gipfelwerte treten frühnachmittags (Hauptmaxima) und in der zweiten Nachthälfte (Nebenmaxima) auf und sind durch deutlich niedrige Konzentrationen voneinander getrennt (vgl. *Abb. 1c*).

Für das Auftreten eines derartigen Tagesganges mit einem sekundären nächtlichen Peak lassen sich chemische Reaktionen zur Entstehung ausschließen, da die für die Ozonbildung notwendige Bereitstellung des photochemisch gebildeten atomaren Sauerstoffs aufgrund fehlender solarer Einstrahlung des Nachts nicht erfolgt.

Für das Zustandekommen dieser Ozonverteilung dürften deshalb meteorologische Gründe verantwortlich sein. Zur Erklärung dieses Phänomens bieten sich zwei Möglichkeiten an: Erstens ein Vertikaltransport von Ozon aus der oberliegenden Reservoirschicht in den bodennahen Bereich durch zeitweises Zusammenbrechen der Temperaturinversion („breakdown of stability“); zweitens eine während der Nachtstunden gelegentlich auftretende bodennahe Strömung kühler Umlandluft in überwärmte Stadtgebiete (Flurwind), wobei ozonreiche Luft, die tagsüber ins Umland transportiert wurde, nachts in die Stadt zurückfließt. Grundsätzlich ist die nächtliche Kaltluftversorgung eines überwärmten Stadtgebietes durch ein Flurwindssystem aus humanbioklimatischer Sicht zu begrüßen, jedoch nicht, wenn damit bereits an Spurenstoffen vorbelastete Luft in den Stadtkörper gelangt.

Schwellenwerte der Ozonkonzentration: Problematik von Minderungsmaßnahmen

Für Ozon existiert - im Gegensatz zu anderen Spurenstoffen - kein Grenzwert. Allerdings wurden zur Klassifizierung und Bewertung von Ozonsmogereignissen Schwellenwerte aufgestellt. So unterscheidet man den „Schwellenwert für den Gesundheitsschutz“ (länger andauernde Luftverunreinigung) (vgl. *Tab. 1*) [1], den „Schwellenwert für die Unterrichtung der Bevölkerung“ [2], den „Schwellenwert für die Auslösung eines Warnsystems“ [3] und den „0,5-h-MIK-Wert“ [4].

Das komplexe Zusammenwirken und die bestehenden vielschichtigen Abhängig-

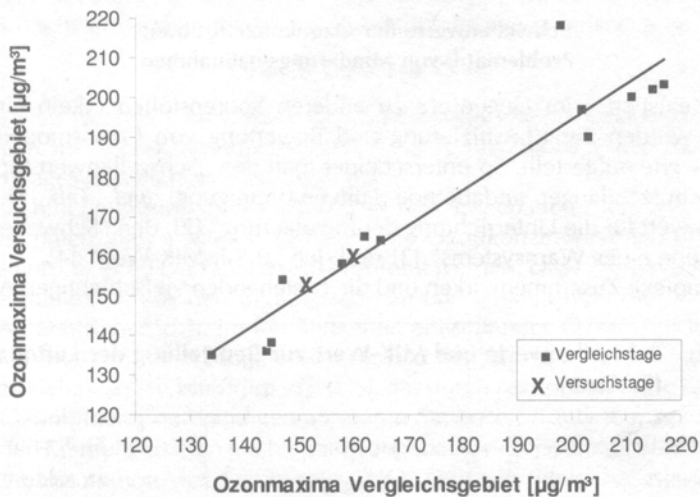
Tabelle 1: Schwellenwerte und MIK-Wert zur Beurteilung der Luftqualität für Ozon

Achtstundenwert [1]	110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	22. BImSchV
Einstundenwert [2]	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	22. BImSchV
Einstundenwert [3]	360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	22. BImSchV
Halbstundenwert [4]	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	VDI-2310, Bl. 15
Quelle: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): TEMES-Monatsbericht Dezember 1994.		

keiten zwischen dem Emissionsverhalten, den chemischen und photochemischen Reaktionen der organischen und anorganischen Spurenstoffe sowie den meteorologischen Einflußfaktoren, die in ihrer Gesamtheit letztendlich zu hohen bodennahen Ozonkonzentrationen führen können, erschweren die Empfehlung von Maßnahmen zur Minderung hoher Ozonanreicherungen. Dies belegen auch die Ergebnisse des in der Zeit vom 23. bis 26. Juni 1994 durchgeführten „Ozonversuches Neckarsulm/Heilbronn“⁴. Die während dieser Zeit auf einer Fläche von ca. 50 km² erlassenen Fahrverbote und Geschwindigkeitsbeschränkungen sollten Aufschluß darüber geben, ob eine Reduzierung der Vorläufersubstanzen zu einem meßbaren Ozonrückgang führt. Für Stickstoffdioxid (NO₂) konnten zwar Konzentrationsabnahmen nachgewiesen werden, die 30v.H. erreichten; eine Auswirkung auf die Ozonkonzentrationen hatte dieses jedoch offensichtlich nicht (vgl. Abb. 2). Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß das Untersuchungsgebiet von der Fläche her offensichtlich zu klein ausgewählt war, als daß eine spürbare Reduzierung der Ozonkonzentration hätte erfolgen können.

Von politischer Seite werden in Deutschland seit einiger Zeit Vorschläge zur Einführung von Grenzwerten und damit verbundenen verkehrslenkenden Maßnahmen diskutiert. Dabei können zwei Modelle unterschieden werden: Erstens ein Tempolimit bei Erreichen von 180 µ/m³ sowie ein Fahrverbot bei 240 µ/m³. Zweitens Fahrverbote ab einer Ozonkonzentration von mindestens 270 µ/m³, die allerdings an drei Meßstationen innerhalb eines Kreises mit einem Radius von 25 km erreicht sein muß. Von den Fahrverboten sollen ausschließlich Kraftfahrzeuge betroffen sein,

Abbildung 2: Regression und Punktverteilung der Beziehung zwischen den Maxima an den Vergleichsstationen im Untersuchungsgebiet Neckarsulm/Heilbronn für Vergleichs- und Versuchstage⁴



Quelle: Umweltministerium Baden-Württemberg (Hrsg.): Ozonversuch Neckarsulm/ Heilbronn Band II. Stuttgart 1995.

⁴ Siehe Umweltministerium Baden-Württemberg (Hrsg.): Ozonversuch Neckarsulm/ Heilbronn Band II. Stuttgart 1995.

die keinen Abgaskatalysator besitzen. Die Größe der Fläche, für die die Minderungsmaßnahmen durchgeführt werden sollen, dürfte dabei von ausschlaggebender Bedeutung sein. Für die erhoffte Reduzierung der Ozonimmissionskonzentration während des Verkehrsversuchs Neckarsulm/ Heilbronn war - wie *Abbildung 2* belegt - die Versuchsfläche offensichtlich zu klein.

Darüber hinaus stellt sich die Frage, ob es überhaupt sinnvoll ist, die gemessenen Ozonwerte als Entscheidungskriterium für verschiedene Luftverbesserungsmaßnahmen heranzuziehen. Denn wenn Maßnahmen gegen hohe Ozonkonzentrationen wirksam werden sollen, dann doch nicht erst, wenn bereits hohe Ozonkonzentrationen vorherrschen. Es sollte überlegt werden, ob nicht andere Indikatoren für diesen Smogtyp herangezogen werden können, die sozusagen im Vorgriff auf das wahrscheinliche Entstehen hoher Ozonkonzentrationen bereits einen Hinweis darauf geben, daß sich eine Grenzwertüberschreitung am folgenden Tag mit hoher Wahrscheinlichkeit einstellen wird. Da hohe Ozonkonzentrationen in enger Korrelation mit der Strahlung, der Lufttemperatur und der Windgeschwindigkeit stehen, sollte geprüft werden, ob nicht die Wettervorhersage für den nächsten Tag ein sinnvolleres Mittel ist, um großräumige, am besten europaweite Empfehlungen, Warnungen oder Verbote auszusprechen.

Die wirkungsvollste Maßnahme zur Vermeidung hoher Ozonkonzentrationen liegt jedoch in der Verringerung der Emission der Vorläufersubstanzen, wozu eine vollständige Ausrüstung möglichst aller ottomotorbetriebener Kraftfahrzeuge mit Dreibegekatalysator notwendig wäre.

Zusammenfassung

Bodennahes anthropogenes Ozon ist ein atmosphärisches Spurengas, das in hohen Dosen einen Luftschadstoff für die belebte Umwelt darstellt. Ozon ist die Leitkomponente des Sommersmogs, der photochemisch während stagnierender stabiler Hochdruckwetterlagen bei hoher solarer Einstrahlung aus Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid unter katalytischer Wirkung von Stickstoffoxiden, Hydroxyl- und Peroxylradikalen entsteht. Hauptquelle dieser Ozonvorläufersubstanzen ist der Kfz-Verkehr. Neben der chemisch und photochemisch abhängigen Bildung trägt auch der atmosphärische Transport zur Ozonverteilung bei. Die Tatsache, daß in Reinluftgebieten z.T. wesentlich höhere mittlere Ozonkonzentrationen gefunden werden als in den Industriegebieten, ist auf den Transport großer Oxidantien- bzw. Ozonpakete zurückzuführen. Standortabhängig führt dies zu unterschiedlich ausgeprägten Tagesgängen der bodennahen Ozonanreicherung.

Maßnahmen zur Reduzierung hoher Ozonkonzentrationen sind nicht einfach zu treffen, da zahlreiche Faktoren berücksichtigt werden müssen. Grundsätzlich sind Emissionsminderungen zu empfehlen, die allerdings wegen des Ferntransports von Ozon in der freien Troposphäre (mehrere 100 km) nicht auf lokale bzw. regionale Einschränkungen des Kfz-Verkehrs abheben sollten. Die Ergebnisse des „Ozonversuchs Neckarsulm/ Heilbronn“ haben das gezeigt. Wichtiger als Verkehrsverbote und Geschwindigkeitsbeschränkungen auf kleinem Raum sollte eine flächendeckende möglichst rasche Einführung des Dreibegekatalysators sein.