

Auf den Seiten 85, 87, 89 und 91 befindet sich Werbung. Sie ist nicht im Sonderdruck enthalten.

# Bodennahes Ozon – Entstehung, standortabhängige Tagesgänge und Minderungsmaßnahmen

Prof. Dr. rer. nat. Wilhelm Kuttler, Dipl.-Chem. Ewald Zmarsly, Essen

die

Bodennahes Ozon ( $O_3$ ) ist ein atmosphärisches Spurengas, das natürliche und anthropogene Quellen besitzt. Der Anstieg der mittleren Ozonkonzentration in der Troposphäre um den Faktor 2 in den letzten 100 Jahren läßt den Schluß zu, daß Ozon verstärkt durch anthropogene Emissionen gebildet wird. Bei diesen Emissionen der Vorläuferstoffe handelt es sich um Stickstoffoxide ( $NO_x$ ), Kohlenwasserstoffe (RH) und Kohlenmonoxid

(CO), überwiegend durch den Kfz-Verkehr emittiert werden. Die in den letzten beiden Sommern in Deutschland beobachteten hohen Ozonkonzentrationen mit Werten von über  $180 \mu g/m^3$  (90 ppb) in bodennahen Luftschichten führten zu gesellschaftspolitischen Diskussionen über den gesundheitlichen Schutz der Bevölkerung und zu Versuchen, die auf die Minderung der Vorläuferemissionen abzielten.

**O**zon ( $O_3$ ) ist eine Modifikation des Sauerstoffs. Im Gegensatz zum normalen Sauerstoff ( $O_2$ ), der diatomar ist, besteht Ozon ( $O_3$ ) aus drei Atomen. Im 19. Jahrhundert, seit seiner Entdeckung durch C. F. Schönbein im Jahre 1840, nahm man an, daß Ozon ( $O_3$ ) – der Name stammt aus dem Griechischen und bedeutet „das Riechende“ – durch Gewitter entsteht. Neben den halbquantitativen Nachweisen mittels „Schönbeinpapier“ – es handelt sich hierbei um Reagenzpapier auf Kaliumiodid-Stärke-Basis – erfolgten von 1876 bis 1911 quantitative Messungen an der Station Montsouris, in der Nähe von Paris. Diese Messungen basierten auf einer naßchemischen Methode, der Arsenometrie. Durch Nachbau dieses quantitativen Analyseverfahrens und Verwendung der damals gemessenen Werte lassen sich heute Aussagen über die damalige, natürliche Ozonkonzentration in bodennahen Luftschichten treffen.

Die mittlere Ozonkonzentration betrug um die Jahrhundertwende ca.  $20 \mu g/m^3$  (10 ppb) in der Luft (Abb. 1 und 2). Dies entspricht etwa der Hälfte der Konzentration, die man heutzutage an vergleichbaren Orten mißt<sup>1,2</sup>. Es zeigte sich, daß es neben Gewittern zumindest noch eine andere Quelle für bodennahes Ozon geben muß, da höhere Ozonkonzentrationen auch ohne Blitzentladungen auftreten.

Nach Entdeckung der Ozonschicht in der Stratosphäre Anfang des 20. Jahrhun-

derts glaubte man an ein Heruntermischen stratosphärischen Ozons in Richtung Boden<sup>3</sup>. Dies erfolgt durch Tropopausenbrüche. Hier fungiert die Stratosphäre als natürliche Ozonquelle. Bereits Ende der 40er Jahre wurden in Los Angeles sehr hohe Ozonkonzentrationen mit Werten von über  $400 \mu g/m^3$  (200 ppb) in bodennahen Luftschichten registriert<sup>4</sup>. Ferner befanden sich Stickstoffoxide ( $NO_x$ ) und Kohlenwasserstoffe (RH) in höheren Konzentrationen als anthropogene Spurenstoffe in der bodennahen Atmosphäre. Das Gasgemisch wird als Los-Angeles-Smog bezeichnet. Dieser Smogtyp tritt – im Gegensatz zum schon früher bekannten London-Smog – im Sommer, während Strahlungswetterlagen, auf. Er wird auch nach der Art seiner Entstehung Photo-smog oder photochemischer Smog genannt.

Im Gegensatz zum London-Smog enthält der Los-Angeles-Smog oxidierend wirkende Bestandteile<sup>5</sup>. Es zeigt sich, daß Stickstoffoxide ( $NO_x$ ), Kohlenwasserstoffe

(RH) und Kohlenmonoxid (CO) als Ozonvorläuferstoffe auftreten und die Ozonbildung photochemisch ( $h\nu$ ) abläuft. Bei den Kohlenwasserstoffen (RH) handelt es sich um flüchtige organische Verbindungen (VOC) (engl.: Volatile Organic Compounds). Sie werden häufig auch als Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMHC; engl.: Non-Methane-Hydrocarbons) bezeichnet.

## Entstehung von bodennahem Ozon

Um Ozon ( $O_3$ ) bilden zu können, bedarf es atomaren Sauerstoffs (O). In der stratosphärischen Ozonschicht, die sich in Höhen zwischen 20 und 40 km befindet, wird er durch Photolyse von molekularem Sauerstoff ( $O_2$ ) gebildet. Die hierfür erforderliche Wellenlänge ( $\lambda$ ) darf maximal 242 nm betragen, befindet sich also im UV-Bereich.

Dieser Wellenlängenbereich wird durch die stratosphärische Ozonschicht weitgehend absorbiert, d. h., es gelangt nur we-

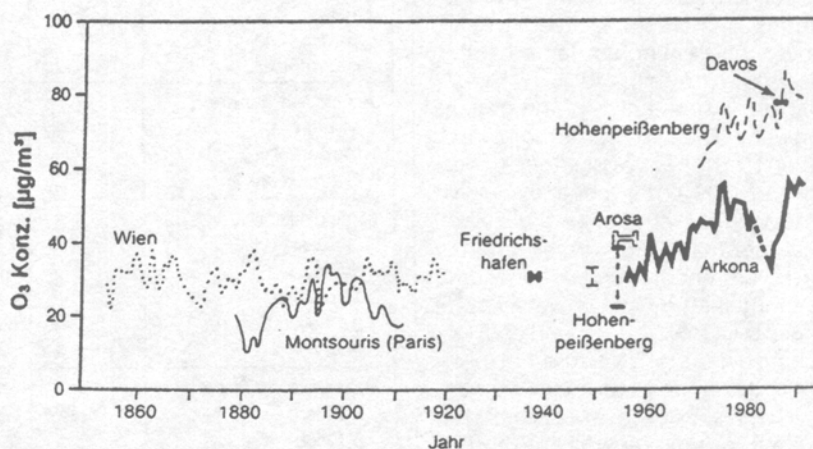


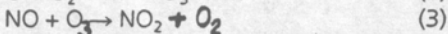
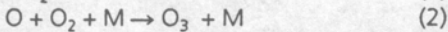
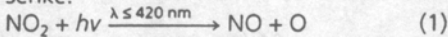
Abb. 1: Historische und gegenwärtige Meßreihen der bodennahen Ozonkonzentration an verschiedenen Orten in Mitteleuropa seit 1850<sup>1</sup>

### Keywords

- Ozon
- Vorläuferstoffe
- Tagesgänge
- Ozontransporte
- Minderungsmaßnahmen

nig von dieser Strahlung in tiefere atmosphärische Schichten.

Aus diesem Grund muß das bodennahe Ozon auf andere Art und Weise gebildet werden. Es fungiert in diesen Luftschichten das Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) als Ozonquelle, indem es durch Photolyse (hν) in atomaren Sauerstoff (O) und Stickstoffmonoxid (NO) dissoziiert (1). Hierfür reicht eine Wellenlänge (λ) von maximal 420 nm – also sichtbares Licht im violetten bis blauen Bereich des Spektrums – aus. Die gebildeten reaktiven Sauerstoffatome (O) reagieren mit molekularem Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und einem dritten inerten Stoßpartner (M), der zur Energieabfuhr benötigt wird, zu Ozon (O<sub>3</sub>) (2). Andererseits ist das in (1) gebildete Stickstoffmonoxid (NO) gemäß (3) – der Rückreaktion von (1) – eine Ozonsenke.



Unter Berücksichtigung der Reaktionen (1) bis (3) kommt es zur Ausbildung eines photochemischen Gleichgewichts (4).

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

Die Ozonkonzentration [O<sub>3</sub>] ist proportional zu K und zum Konzentrationsverhältnis von Stickstoffdioxid [NO<sub>2</sub>] zu Stickstoffmonoxid [NO] (4). In die Größe K, die von der Höhe der solaren Strahlungsintensität abhängig ist, geht das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (1) zu (3) ein.

Für eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes in Richtung Ozon – also eine verstärkte Ozonbildung – bedarf es weiterer chemischer Reaktionen. Dabei handelt es sich um Oxidationen von Kohlenwasserstoffen (RH) (9) und/oder Kohlenmonoxid (CO) (12). Kohlenwasserstoffe (RH), Kohlenmonoxid (CO) sowie Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>) werden vorwiegend von Kraftfahrzeugen emittiert. Weitere Emissionsquellen für Kohlenwasserstoffe sind die petrochemische Industrie und Lösungsmittel. Außerdem emittieren Pflanzen – besonders bei hohen Temperaturen – Kohlenwasserstoffe.

In Tabelle 1 sind einige anthropogene und biogene Quellen mit exemplarisch aufgeführten Kohlenwasserstoffen wiedergegeben. Als anthropogene Quellen sind Otto- und Dieselmotoren sowie Flugzeuge aufgezählt. Ottomotoren emittieren durch Verbrennung und Ausdünstung kurz- bis mittelkettige Kohlenwasserstoffe sowie Benzol, Toluol und Xylole (BTX). Aufgrund der Kraftstoffzusammensetzung und des andersgearteten Verbrennungsprozesses stellen Dieselmotoren eine Quelle für langkettige Alkane dar. Daneben werden auch Ethan und Propan ausgestoßen. Die Emission von Flugzeugen beschränkt sich auf Alkane von Octan bis Eicosan.

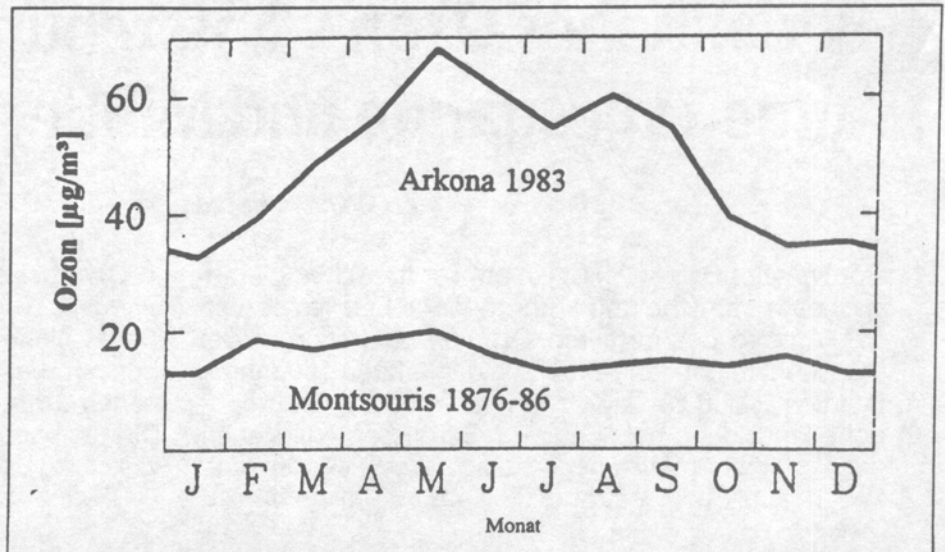


Abb. 2: Annualer Ozonkonzentrationsverlauf an den Meßstationen Montsouris (1876–1886, nur Südwest-Sektor) und Arkona (1983)<sup>2</sup>

Tabelle 1: Kohlenwasserstoffe mit ihren anthropogenen und biogenen Quellen (modifiziert nach Graedel<sup>7</sup> und König et al.<sup>8</sup>)

Kohlenwasserstoffe	Otto-motoren	Diesel-motoren	Flugzeuge	Gräser	Nadel-bäume	Laub-bäume
<b>Alkane</b>						
Methan	X					
Ethan	X	X		X		
Propan	X	X		X	X	
n-Butan	X			X	X	
n-Pentan	X					
i-Pentan	X					
Hexan	X					
Heptan	X					
Octan	X		X			
Nonan	X		X			
C <sub>10</sub> bis C <sub>20</sub>		X	X			
<b>Alkene</b>						
Ethen	X					
Propen	X					
Isopren				X	X	X
<b>Alkine</b>						
Ethin	X					
<b>Aromate</b>						
Benzol	X					
Toluol	X					
o, m, p-Xylol	X					
p-Cymol					X	X
<b>Acyclische Terpene</b>						
Myrcen					X	X
Citronellol				X		
Genranellol				X		
<b>Monocyclische Terpene</b>						
Limonen				X	X	X
α-Terpinen					X	X
Terpinolen					X	
β-Phellandren					X	
Isopulogol				X		
<b>Polycyclische Terpene</b>						
α-Pinen				X	X	X
β-Pinen				X	X	
β-Caren					X	
Camphen					X	
Campher					X	
1,8-Cineol					X	



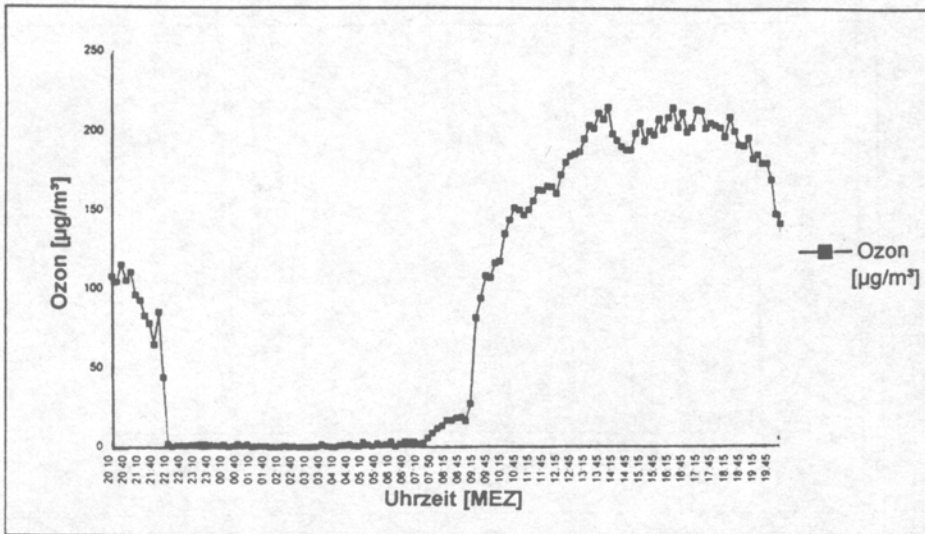
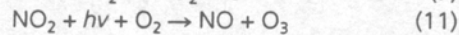
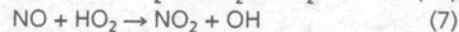
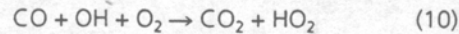
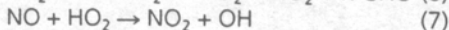
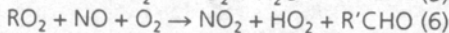
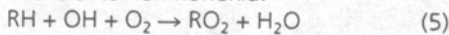


Abb. 3: Ozontagesgang in einem Ballungsgebiet (Hagen, 23. 06. 1994; eigene Messung)

Als Quellen biogener Kohlenwasserstoffe sind Gräser, Nadel- und Laubbäume angeführt. Gräser emittieren kurzkettige Alkane, von Ethan bis n-Butan, Isopren sowie einige acyclische, mono- und polycyclische Terpene. Nadelbäume stellen eine Quelle zahlreicher Terpene dar. Neben drei monocyclischen werden sechs polycyclische Terpene emittiert. Bei Nadel- und Laubbäumen wird außerdem die Emission von Isopren und dem terpenähnlichen Aromaten p-Cymol beobachtet. Das Spektrum an emittierten Terpenen ist bei Laubbäumen kleiner als bei Nadelbäumen.

Kley und Volz-Thomas<sup>6</sup> bezeichnen die verstärkte Ozonbildung, die durch die Nettoreaktionsgleichungen (9) und (12) wiedergegeben wird, als „Ozonmaschine“. Betrachtet man die beiden Reaktionen, dann fällt auf, daß in ihnen die Stickstoffoxide (NO) und NO<sub>2</sub>, ebenso wie die Hydroxyl- (OH) und Peroxylradikale (HO<sub>2</sub>) und (RO<sub>2</sub>) nicht auftreten. Die Stoffe werden im Laufe der Reaktionen (5) bis (8), (10) bis (11) chemisch gebildet und wieder abgebaut, fungieren also als Katalysatoren.

Die Bildung bodennahen Ozons (O<sub>3</sub>) stellt eine radikalisch-photochemische Oxidation von Kohlenwasserstoffen (RH) (9) und/oder Kohlenmonoxid (CO) (12) dar. Kohlenwasserstoffe weisen im Vergleich zu Kohlenmonoxid eine höhere Ozonbildungsrate auf. Dies hat zwei Gründe: Einerseits können bei der Oxidation eines Kohlenwasserstoffmoleküls zwei Moleküle Ozon entstehen (9), während ein Molekül Kohlenmonoxid lediglich ein Ozonmolekül liefert (12). Andererseits sind Kohlenwasserstoffe in der Regel reaktiver als Kohlenmonoxid.



Neben Ozon (O<sub>3</sub>) entstehen noch weitere Substanzen, z. B. Aldehyde (R'CHO). Man bezeichnet diese Stoffe gemäß ihrer Bildung und Eigenschaften als Photooxidantien. Ein weiteres wichtiges Photooxidanz ist das Peroxyacetylnitrat (CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), das oft mit „PAN“ abgekürzt wird. Da Photooxidantien nicht direkt emittiert, sondern erst chemisch gebildet werden, bezeichnet man sie als sekundäre Luftschadstoffe.

### Ozonkonzentrationsverläufe

Das Zusammenwirken zwischen der Bereitstellung an Vorläuferstoffen, deren Konzentrationsverhältnis, der Intensität solarer Einstrahlung und der Höhe der Lufttemperatur führen zu annualen und diurnalen Ozonkonzentrationsverläufen. Der Jahresgang der Ozonkonzentration weist im Sommer ein Maximum auf, während im Winter die minimalen Ozonkonzentrationen zu verzeichnen sind. Dieser Jahresgang ist in dichtbesiedelten Gebieten stark ausgeprägt. In Reinluftgebieten, häufig in Mittelgebirgen, ist der annuelle Ozonkonzentrationsverlauf dagegen schwach strukturiert. Hier wird manchmal im Frühjahr ein Maximum der Ozonkonzentration beobachtet. Der Grund ist der Transport stratosphärischen Ozons durch Tropopausenbrüche in bodennahe Luftschichten. Das Ozon ist hier natürlichen Ursprungs.

Wie bereits erwähnt, weist die Ozonkonzentration auch einen diurnalen Verlauf auf. Die Tagesgänge sind hier ebenfalls standortabhängig. Neben den Konzentrationsverläufen in Ballungs- und in

Reinluftgebieten tritt noch ein weiterer – hier als „anomaler“ Tagesgang der Ozonkonzentration bezeichnet – auf.

### Ozontagesgang in Ballungsgebieten

In Ballungsgebieten besitzt der Tagesgang der Ozonkonzentration einen gut strukturierten Verlauf mit einem stark ausgeprägten Maximum in den frühen Nachmittagsstunden und einem Minimum vor Sonnenaufgang (Abb. 3). Gründe hierfür sind vorwiegend die Konzentrationen und das Konzentrationsverhältnis der anthropogenen Vorläuferstoffe, die Intensität der Solarstrahlung sowie die Höhe der Lufttemperatur<sup>9</sup>.

In der morgendlichen Hauptverkehrszeit werden durch Kfz große Mengen an Vorläuferstoffen – Kohlenwasserstoffe (RH), Kohlenmonoxid (CO) sowie Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>) – emittiert. Bei den Stickstoffoxiden macht das Stickstoffmonoxid (NO) den Hauptanteil aus. Es wird im Laufe des Vormittags zu Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) – dem Lieferanten für atomaren Sauerstoff (O), also der Ozonquelle – oxidiert. Gleichzeitig kommt es infolge Zunahme solarer Einstrahlung zu einer Erhöhung der Lufttemperatur. Dies führt zu einem Abbau der stabilen Luftschicht vom Boden her.

Konvektive Durchmischung bewirkt einen Ozontransport aus der höhergelegenen Reservoirschicht in bodennahe Luftschichten. Dieser meteorologische Prozeß ist der Hauptgrund für einen Anstieg der bodennahen Ozonkonzentration bis in die späten Vormittagsstunden. Das anschließende Ansteigen der Ozonkonzentration bis zum Maximum hat photochemische und chemische Gründe. Es kommt zur Photolyse des – bereits in hohen Konzentrationen vorliegenden – Stickstoffdioxids zu atomarem Sauerstoff und Stickstoffmonoxid (1). Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid werden radikalisch oxidiert und liefern gemäß (9) und (12) Ozon.

Neben den anthropogenen sind auch die biogenen – d. h. vegetationsbedingten – Kohlenwasserstoffe, die z. B. in innerstädtischen Grünflächen emittiert werden und über ein hohes Ozonbildungspotential verfügen, zu berücksichtigen<sup>10</sup>. Dies führt zu einem gut ausgeprägten Ozonkonzentrationsmaximum in den Nachmittagsstunden, obwohl die Strahlungsintensität am Mittag ihr Maximum besitzt. Der Grund ist die Dauer der chemischen Reaktionen, deren wichtigste (5) bis (8) und (10) bis (11) aufgeführt sind.

Mit Beginn der zweiten Hauptverkehrszeit steigt das Angebot der anthropogenen Ozonsenke (NO). Die Konzentration an NO übersteigt den Gehalt an NO<sub>2</sub> in der Luft. Es tritt ein Rückgang der solaren Strahlungsintensität und damit verbunden der Lufttemperatur ein. Die Folge ist eine

Abnahme der Ozonkonzentration. Sie erreicht in den Stunden vor Sonnenaufgang ihr Minimum.

### Ozontagesgang in Reinluftgebieten

Das Ozon in Reinluftgebieten stammt überwiegend aus Ballungsräumen und gelangt durch Ferntransport hierher. Die mittlere diurnale Ozonkonzentration ist häufig höher als in den Ballungsgebieten. Der Grund ist die geringe Konzentration der Ozonsenke Stickstoffmonoxid (NO). Der NO-Gehalt weist quasi keinen Tagesgang auf. Daraus resultiert ein wenig strukturierter diurnaler Verlauf der Ozonkonzentration<sup>9</sup> (Abb. 4). Als einzig wichtige Ozonsenke treten in Reinluftgebieten der Boden und andere Oberflächen, wie z. B. Blattwerk, auf. Hierbei kommt es zur trockenen Deposition von Ozon<sup>11</sup>.

Durch radikalisch-photochemische Oxidation biogener Kohlenwasserstoffe kann eine NO-Oxidation und dadurch eine autochthone – d. h. eigenbürtige – Ozonbildung in Reinluftgebieten erfolgen. Die Emission biogener Kohlenwasserstoffe (RH) nimmt mit steigender Lufttemperatur zu. Aufgrund der geringen NO-Konzentration kann auch nur wenig Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) – dem Lieferanten für atomaren Sauerstoff (O), d. h. der Ozonquelle – durch Oxidation von Kohlenwasserstoffen (RH) entstehen. Das Ozonbildungspotential ist hier klein. Deshalb sollte in Reinluftgebieten einer autochthonen Ozonbildung eine geringere Bedeutung als in Ballungsgebieten beigemessen werden.

Im Gegensatz zu Reinluftgebieten könnte es in urbanen Grünflächen und Parkanlagen zu einer autochthonen Ozonbildung kommen. Hier treten neben anthropogenen Kohlenwasserstoffen auch biogene Kohlenwasserstoffe und zusätzlich hohe Stickstoffdioxidkonzentrationen

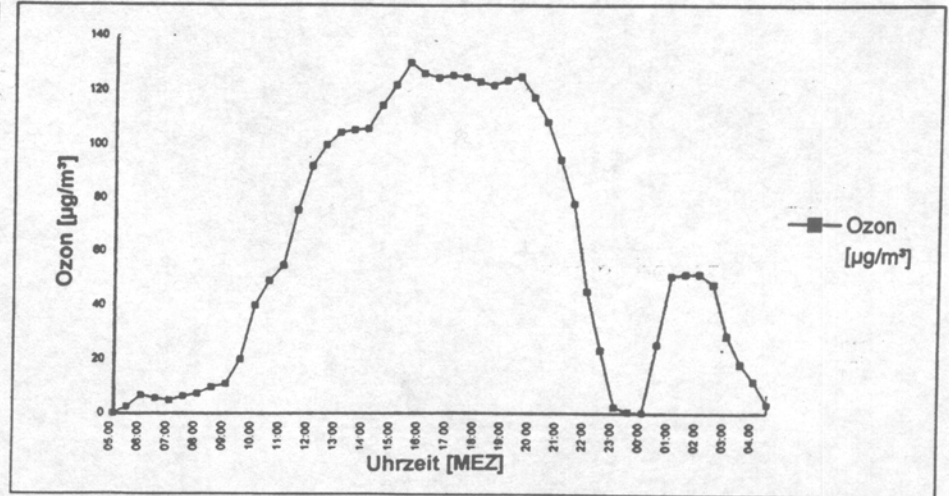


Abb. 5: „Anomaler“ Ozontagesgang (Essen-Grugapark, 27. 06. 1995; eigene Messung)

auf. Dies zeigte sich in erhöhten Ozonwerten gegenüber anderen urbanen Arealen. So wies z. B. Zimmermann für den Kurpark in Bad Kissingen höhere Ozonkonzentrationen nach als an befahrenen Straßen<sup>12</sup>. Inwieweit dies auf eine verstärkte Kohlenwasserstoffoxidation oder einen geringen NO-Gehalt zurückzuführen ist, ist nicht geklärt.

### „Anomaler“ Ozontagesgang

Unter dem hier als „anomal“ bezeichneten Tagesgang wird ein diurnaler Ozonkonzentrationsverlauf mit zwei deutlich erkennbaren Maxima verstanden (Abb. 5). Das Hauptmaximum liegt – wie beim Ozontagesgang in Ballungsgebieten – in den frühen Nachmittagsstunden. Es hat die gleichen meteorologischen, chemischen und photochemischen Gründe. Daneben tritt noch ein sekundäres Maximum in den Nachtstunden – meist in der zweiten Nachthälfte – auf.

Anders als bei den beiden vorher besprochenen Ozontagesgängen, ist dieser

Konzentrationsverlauf nicht standortspezifisch. Mayer und Schmidt<sup>13</sup> vermuten, daß Tagesgänge mit nächtlichem sekundärem Ozonpeak auf Standorte mit hohen, verkehrsbedingten Immissionen beschränkt sein sollten. Eigene und vom Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA) durchgeführte lufthygienische Messungen zeigten ein solches Ozonverteilungsmuster auch in stadtnahen Umlandgebieten<sup>14, 15</sup>.

Das Auftreten des nächtlichen sekundären Maximums kann nicht durch chemische Reaktionen erklärt werden. Zur Ozonbildung ist atomarer Sauerstoff (O) nötig, der nur photolytisch – also bei solarer Einstrahlung – entsteht. Daher können nur meteorologische Gründe – horizontale und/oder vertikale Transporte – zur Entstehung des nächtlichen sekundären Ozonpeaks beitragen: Horizontale Ferntransporte – die für den Ozontagesgang in Reinluftgebieten verantwortlich sind – sollten ausgeschlossen werden. Hierfür sind zwei Gründe zu nennen: erstens die größere Nähe der Standorte zu Städten bzw. Ballungszentren. Zweitens bewirken Ferntransporte, aufgrund der Unregelmäßigkeit des Windfeldes, einen schwach strukturierten Ozonkonzentrationsverlauf.

Die meteorologischen Gründe sollten – in bezug auf den als „anomal“ bezeichneten Tagesgang – eher lokalen Charakter haben, also auf den Standort und seine nähere Umgebung beschränkt sein. Ein solches lokales Windsystem ist z. B. der Flurwind. In den Nachtstunden stellt die Stadt eine Wärmeinsel dar, d. h., sie ist wärmer als das Umland (die „Flur“). Es kommt über der Stadt zu einem Aufsteigen warmer Luft und zu einem Fließen bodennaher kühler Umlandluft in die Stadt<sup>16, 17</sup>. Nächtliche Kaltluftversorgung von Stadtgebieten ist humanbioklimatisch wünschenswert, sofern die Luftmassen nicht bereits durch Luftschadstoffe angereichert sind<sup>15</sup>.

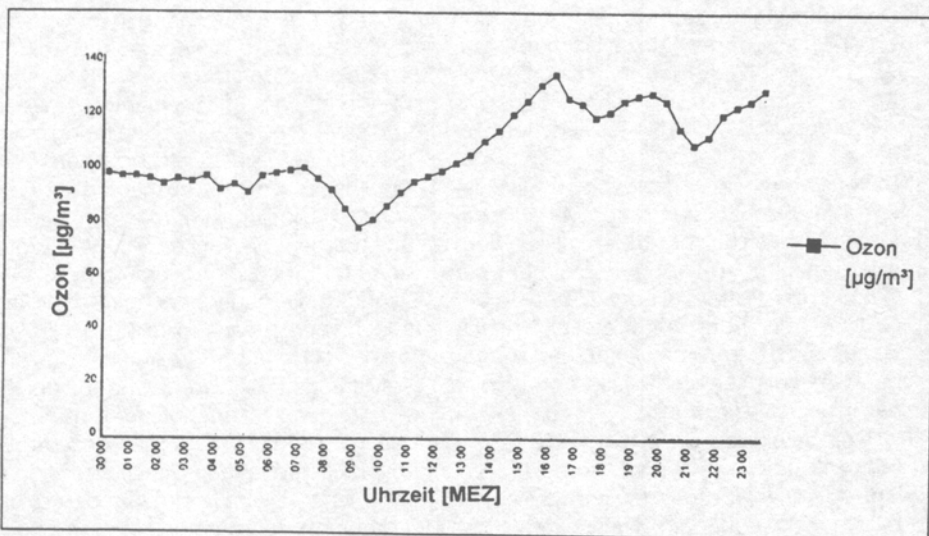


Abb. 4: Ozontagesgang in einem Reinluftgebiet (Eifel, 10. 08. 1984)<sup>14</sup>



Durch vertikale Transporte aus der über der Mischungsschicht liegenden sogenannten Reservoirschicht kann das Auftreten eines nächtlichen sekundären Ozonpeaks ebenfalls erfolgen. In der Reservoirschicht ist Ozon weitgehend vor seiner Senke Stickstoffmonoxid (NO), das überwiegend bodennah emittiert wird, geschützt. Der Vertikaltransport geschieht infolge eines temporären Zusammenbrechens der nächtlichen Temperaturinversion durch Grenzschichtstrahlströme („breakdown of stability“). Sie stellen eine verstärkte Windscherung dar und bewirken Turbulenzanregung<sup>18, 19</sup>.

In den 70er Jahren stellte Winkler<sup>18</sup> bei Messungen in Hamburg und Umgebung Störungen der nächtlichen Grenzschicht fest und machte hierfür Grenzschichtstrahlströme verantwortlich. Das in der Reservoirschicht befindliche Ozon diene hierbei als Indikator für den Vertikaltransport.

### Minderungsmaßnahmen

Während der letzten beiden sehr warmen und strahlungsreichen Sommer kam es häufiger zu höheren Ozonkonzentrationen mit Werten von über 180 µg/m<sup>3</sup> (90 ppb). Dies führte zu gesellschaftspolitischen Diskussionen. Es erfolgten Versuche zur Minderung der Vorläuferstoffe, deren Auswirkung auf die Höhe der Ozonmissionen untersucht wurde, z. B. der Ozonversuch Heilbronn/Neckarsulm<sup>20</sup>. Rechtliches Ergebnis war am 19. 7. 1995 eine Ergänzung des Bundesimmissionsschutzgesetzes<sup>21</sup>, die umstritten ist. Hiernach können Fahrverbote angeordnet werden, wenn an mindestens drei Meßstationen, die mehr als 50 km und weniger als 250 km voneinander entfernt sind, ein Stundenmittelwert von 240 µg/m<sup>3</sup> (120 ppb) Ozon in der Luft erreicht wird. Ferner muß dies aus meteorologischen Gründen für den nächsten Tag zu erwarten sein<sup>21</sup>.

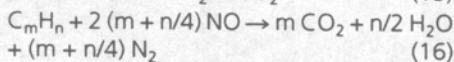
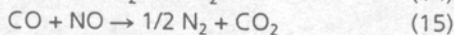
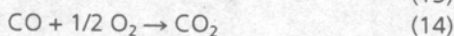
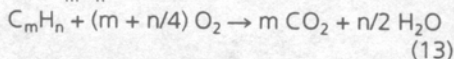
Der Ozonversuch Heilbronn/Neckarsulm, der in der Zeit vom 23. bis 26. Juni 1994 auf einer Fläche von ca. 50 km<sup>2</sup> durchgeführt wurde, zeigt zwar einen Rückgang für Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) um 30 % – die Abnahme der Ozonwerte betrug jedoch lediglich 5 bis 10 %<sup>20</sup>. Es ist daher fraglich, ob bei der in ozonbelasteten Regionen wohnenden Bevölkerung die Akzeptanz zu verkehrsbeschränkenden Maßnahmen (Tempolimit und/oder Fahrverbote) gegeben ist, wenn die Auswirkungen auf die Ozonkonzentration nur gering sind.

Ozon entsteht – wie gezeigt wurde – infolge mehrerer chemischer Reaktionen und kann durch Ferntransporte einige 100 km verfrachtet werden<sup>9</sup>. Daher muß neben dem autochthon gebildeten noch das durch den Wind transportierte Ozon berücksichtigt werden. Aus diesem Grund

sollten Minderungsmaßnahmen mindestens auf Bundesebene, ggf. unter Einbeziehung der Nachbarländer, erfolgen. Diese Maßnahmen – zur Beschränkung der Ozonvorläuferstoffe – sollten nicht erst bei hohen Ozonwerten ergriffen werden. Aus der Tatsache, daß hohe Ozonkonzentrationen in enger Korrelation mit der Solarstrahlung, Temperatur und Windgeschwindigkeit stehen, sollte daher der Wettervorhersage eine wichtige Bedeutung bei der Ergreifung von Maßnahmen zur Erteilung von Empfehlungen, Warnungen oder Verboten beigemessen werden<sup>15</sup>.

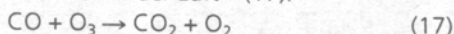
Die präventiven Maßnahmen sollten nicht auf den Kfz-Verkehr beschränkt werden, sondern auch Verbrennungsanlagen, die petrochemische Industrie und starke Lösungsmittelmitteln als Vorläuferquellen berücksichtigen. Sie dürften erfolgversprechender sein, als die verabschiedete Ergänzung des Bundesimmissionsschutzgesetzes, die erst bei relativ hohen Ozonwerten und im mesoskaligen Bereich zur Anwendung kommt.

Bei der Emissionsminderung durch Kfz bietet sich bei Fahrzeugen mit Ottomotor der Abgaskatalysator als Möglichkeit an: Hierdurch wird der Ausstoß an Kohlenwasserstoffen (RH), Kohlenmonoxid (CO) und Stickstoffoxiden (NO<sub>x</sub>) reduziert. Die besten Ergebnisse liefert der Dreiwegekatalysator. Der Abgaskatalysator besteht aus einem Keramikkörper mit großer innerer Oberfläche. Auf ihm ist die eigentliche katalytisch wirksame Schicht – meist eine Platin-Rhodium-Legierung – aufgebracht. Die Vorläuferstoffe werden an dieser aktiven Schicht chemisch umgesetzt. Die Kohlenwasserstoffe, die im Benzin enthalten sind, und deren niedermolekulare Abbauprodukte, sind – in den hier exemplarisch aufgeführten Reaktionsgleichungen (13) bis (16) – aus Gründen der Stöchiometrie mit C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> bezeichnet<sup>22</sup>:



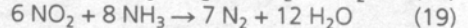
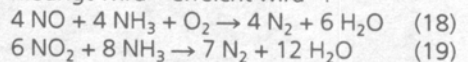
Der Abgaskatalysator arbeitet erst oberhalb einer bestimmten Betriebstemperatur und ist daher in der Kaltstartphase unwirksam. Zur Behebung dieses Mangels bieten sich zwei Alternativen an, die sich in der Entwicklungsphase befinden: Bei der ersten Möglichkeit wird der Katalysator vorgewärmt. Als zweite Alternative werden zunächst die Kohlenwasserstoffe bis zur Erreichung der Betriebstemperatur des Abgaskatalysators adsorbiert.

Ein anderes Verfahren reduziert katalytisch Ozon- und Kohlenmonoxidkonzentrationen in der Luft<sup>23</sup> (17).



Hierzu dient ein Katalysatorsystem mit dem Namen PremAir<sup>TM</sup>, das auf Auto-Kühleroberflächen angebracht werden soll. Dieser Katalysator wird häufig auch „Ozon-Staubsauger“ genannt. In Labor- und Streckentests in Los Angeles wurden bis zu 90 % des mit ihm in Berührung kommenden Ozons und Kohlenmonoxids umgesetzt<sup>23</sup>. Das Katalysatorsystem ist jedoch mit folgenden Mängeln behaftet: Erstens ist in Straßen aufgrund der hohen NO-Konzentration der Ozongehalt gering (3). Das Ozon entsteht erst in einer Folge von chemischen Reaktionen an Orten mit geringer NO-Konzentration. Es müßte also hier die katalytische Umsetzung erfolgen. Zweitens erfolgt am PremAir<sup>TM</sup>-Katalysator kein Abbau der Kohlenwasserstoffe (RH), die i. d. R. über ein höheres Ozonbildungspotential als Kohlenmonoxid (CO) verfügen. Drittens werden die Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>) nicht entfernt. Dieser Mangel ist von großer Bedeutung, da Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) durch Photolyse (hν) den zur Ozonbildung notwendigen atomaren Sauerstoff (O) liefert (1).

Bei Kraftwerken und Verbrennungsanlagen ist die Entstickung (DeNOxierung), also die Reduzierung von Stickstoffoxiden (NO<sub>x</sub>), durchzuführen. Man unterscheidet zwischen Primär- und Sekundärmaßnahmen. Primärmaßnahmen sind konstruktive Verbesserungen des Brenners. Es entstehen bei der Verbrennung geringe Mengen an Stickstoffoxiden. Bei den Sekundärmaßnahmen entfernt man Stickstoffoxide aus den Rauchgasen. Es existieren hierzu mehrere Verfahren, deren wichtigste hier aufgezählt sind: Beim SCR-Verfahren (selectiv catalytic reduction) werden Stickstoffoxide mit Ammoniak (NH<sub>3</sub>) als Reduktionsmittel an einem Katalysator – gemäß der exemplarisch aufgeführten Reaktionen (18) und (19) – selektiv zu Stickstoff (N<sub>2</sub>) reduziert. Außerdem entsteht Wasserdampf (H<sub>2</sub>O). Als Katalysatoren dienen Keramikkörper mit Gitterstruktur, die aus Titandioxid, Vanadiumpentoxid, Molybdän, Wolfram sowie weiteren Metallen und Metalloxiden bestehen. Die Reaktionstemperatur beträgt ca. 350 °C. Die gleichen chemischen Umsetzungen – Reaktionen (18) und (19) – laufen auch ohne Katalysator beim SNCR-Verfahren (selectiv non-catalytic reduction) ab. Hier muß die Reaktionstemperatur ca. 1000 °C betragen, damit die Aktivierungsenergie der Reaktionen – die durch Katalysatoren erniedrigt wird – erreicht wird<sup>24</sup>.



Bodennahes Ozon (O<sub>3</sub>) – die Leitkomponente des „Sommersmogs“ – stellt in hohen Konzentrationen einen Luftschadstoff für die Biosphäre dar. Seine verstärkte Bildung tritt vorwiegend während sommerlicher strahlungsreicher Hochdruckwetterlagen auf. Zur Minderung hoher

Ozonkonzentrationen bieten sich präventive Reduktionen der Vorläuferstoffe – Stickstoffoxide, Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid – an. Aufgrund der Ozontransporte in der freien Troposphäre von mehreren hundert Kilometern sollten diese Maßnahmen großräumig ergriffen werden.

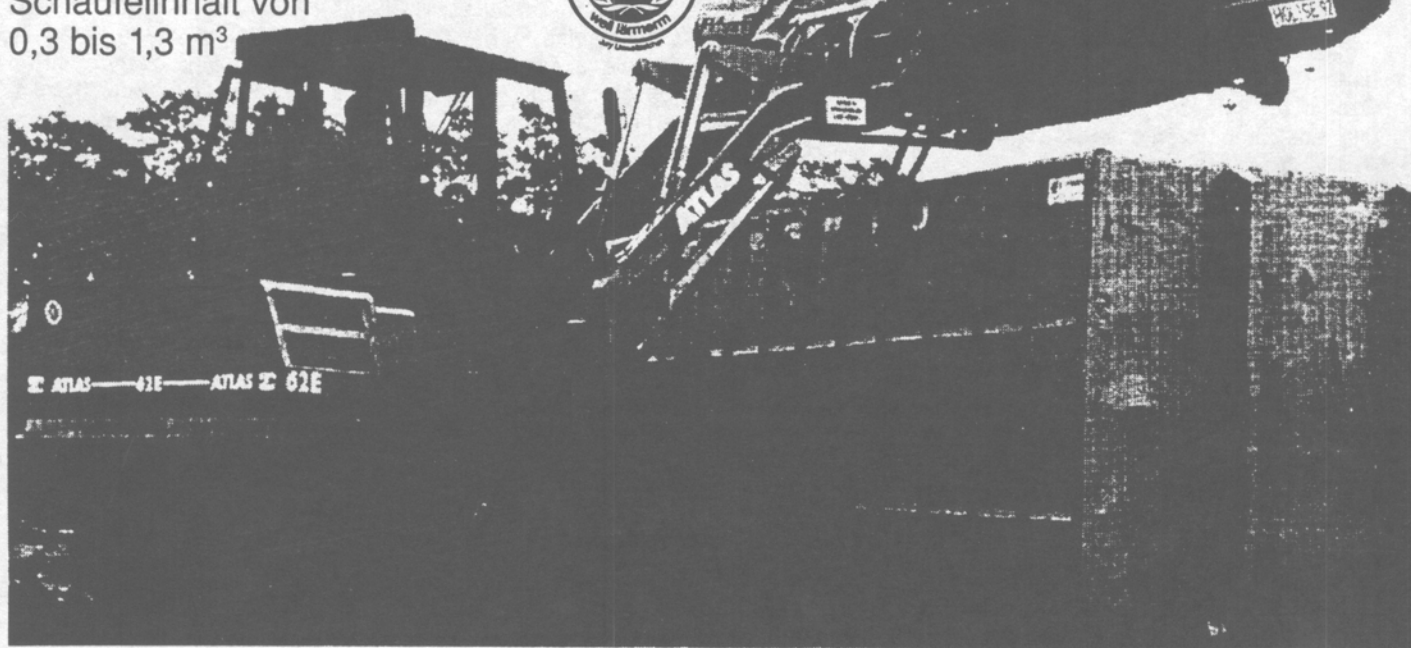
#### Literatur

- 1 (Hrsg.) Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung. Globale Umweltveränderungen: Das Montreal-Protokoll – Ein Beispiel für erfolgreiche Umweltpolitik. In: Welt im Wandel: Wege zur Lösung globaler Umweltprobleme Jahresgutachten 1995 S. 130–140. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag 1996.
- 2 Volz, A.; Kley, D.: Measurements in the 19th Century: An evaluation of the Mousouris Series. *Nature* 332, 240–242 (1988).
- 3 Junge, C. E.: Global Ozone budget and exchange between stratosphere and troposphere. *Tellus* 14, 363–377 (1962).
- 4 Haagen-Smit, A. J.: Chemistry and Physiology of Los Angeles smog. *Ind. Eng. Chem.* 44, 1342–1346 (1952).
- 5 Kuttler, W.: London-Smog und Los Angeles-Smog. *Erdkunde, Archiv für wissenschaftliche Geographie* 33, 237–240 (1979).
- 6 Kley, D.; Volz-Thomas, A.: Die Belastung der Umwelt durch troposphärisches Ozon. In: Jahresbericht Annual Report 1990 S. 25–35. Hrsg.: Forschungszentrum Jülich. Jülich 1990.
- 7 Graedel, T. E.: Terpenoids in the Atmosphere. *Rev. Geophys. and Space Phys.* 17, 937–947 (1979).
- 8 König, G.; Brunda, M.; Puxbaum, H.; Hewitt, N.; Duckham, S. C.: Relative Contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-european agriculture and natural plant species. *Atmos. Environm.* 29, 861–874 (1995).
- 9 Becker, K. H.; Löbel, J.; Schurath, U.: Bildung, Transport und Kontrolle von Photooxidantien. In: Luftqualitätskriterien für photochemische Oxidantien (Berichte 5/83) S. 7–132. Hrsg.: Umweltbundesamt. Berlin: Erich Schmidt Verlag 1983.
- 10 Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gasphase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph.* No. 1, S. 1–246 (1989).
- 11 Smith, W. H.: Air pollution in forests. Berlin: Springer-Verlag 1990.
- 12 Zimmermann, G.: Kleinklimatische Ozonmessungen in Bad Kissingen. *Mitt. Dtsch. Wetterdienstes.* 1, 3–13 (1953).
- 13 Mayer, H.; Schmidt, J.: Analyse der Ozonkonzentrationen an Sonn- und Werktagen. Hrsg.: Meteorologisches Institut, Universität Freiburg. Freiburg 1993.
- 14 Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA): Immissionsdatenbank der Meßstationen.
- 15 Kuttler, W., Zmarsly, E.: Sommersmog: Zur Problematik aus naturwissenschaftlicher Sicht. *Z. Angew. Umweltforschung* 8, 153–159 (1995).
- 16 Barlag, A.-B., Kuttler, W.: The Significance of Country Breezes for Urban Planning. *Energy and Buildings* 15–16, 291–297 (1990/91).
- 17 Kuttler, W.: Planungsorientierte Stadtklimatologie. Aufgaben, Methoden und Fallbeispiele. *Geograph. Rdsch.* 45, 95–106 (1993).
- 18 Winkler, P.: Störungen der nächtlichen Grenzschicht. *Meteorol. Rdsch.* 33, 90–94 (1980).
- 19 Corsmeier, U.; Kalthoff, N.; Kolle, O.; Kotzian, M.; Fiedler, F.: Vertikaler Ozontransport in einer stabil geschichteten nächtlichen Grenzschicht. *Annalen der Meteorologie* 31, 186–187 (1995).
- 20 (Hrsg.) Umweltministerium Baden-Württemberg: Ozonversuch Neckarsulm/Heilbronn Band 1 und 2. Stuttgart 1995.
- 21 Bundesimmissionsschutzgesetz BImSchG § 40 a-e (1995).
- 22 Koberstein, E.: Katalysatoren zur Reinigung von Autoabgasen. *Chem. unserer Zeit* 18, 34–45 (1984).
- 23 Rümmele, S.: Neue Fahrzeugtechnik als Ozonsenke? *Umweltmagazin* 24(8), 36–38 (1995).
- 24 Schuhmacher, B.: Rauchgasreinigung bei Großfeuerungsanlagen Entschwefelung und Entstickung. Hamburg: Hamburgische Electricitäts-Werke 1991.

EP

# ATLAS RADLADER

setzen Maßstäbe: leistungsstark,  
wartungsfreundlich, lärmarm.  
Schaufelinhalt von  
0,3 bis 1,3 m<sup>3</sup>



## ATLAS WEYHAUSEN

F. WEYHAUSEN GMBH & CO. KG · MASCHINENFABRIK  
VISBEKER STRASSE 35 · D-27793 WILDESHAUSEN  
TELEFON (04431) 81-0 · TELEFAX (04431) 8 11 39



96.4

Wir stellen aus: Auf der IFAT in München: Halle 25, Stand-Nr. 2512