

## 6 Luftspurenstoffe und Luftreinhaltung

### 6.0 Einleitung: Problemstellung

Einleitend zum Buch wurde bereits bemerkt, dass *Luftreinhaltung* vom Autor als „Management“ der Luftverschmutzung aufgefasst wird (*air pollution management*). Der Begriff Luftreinhaltung wird nach gegenwärtigem Sprachverständnis überwiegend im Sinne der Emissionsreduzierung durch ingenieurtechnische und gesetzgeberische Maßnahmen (vgl. Abb. E.2), die auf die Emissionsquelle ausgerichtet sind, aufgefasst (*air pollution control*). Anstelle einer Reduzierung ist es besser eine grundsätzliche Vermeidung von Emissionen (und Abfällen) anzustreben, was ein primäres Ziel der *abproduktfreien Technologie* ist. Darunter versteht man die *nachhaltige* Strategie möglichst geschlossener Stoffkreisläufe und somit schonenden Ressourcenverbrauches<sup>1</sup>. Das lässt sich kaum in einem einzelnen Unternehmen bewerkstelligen, so dass hier zunächst ein Konflikt zwischen marktwirtschaftlichen und gesellschaftlichen Interessen entsteht. Dieser Konflikt ist aber temporär und gerade ein marktorientiertes Wirtschaftssystem sollte analog zu sich selbst organisierenden und optimierenden ökologischen Systemen in der Lage sein, das o.g. Ziel eines nachhaltigen Wirtschaftens zu erreichen. Ein „nachhaltiges System“ muss aber eine *nachhaltige* Einheit zwischen Produktion und Konsumtion beinhalten. Konsumtion, also Verbrauch durch den Einzelnen und summarisch die Gesellschaft sollte das Primat besitzen (leider ist es nicht so). Die Antwort auf die Frage, was und wieviel konsumiert werden muss und kann, stellte bisher einen wesentlichen Unterschied zwischen einer diktatorischen und freiheitlich-demokratischen Gesellschaftsform dar. So einfach wird in Zukunft diese Frage nicht mehr beantwortet werden können<sup>2</sup>. Sparen und Verzicht sind wesentliche Elemente der Luftreinhaltung (und des Umweltschutzes im weiteren Sinn) – inwieweit eine demokratische Gesellschaft dazu in der Lage ist, hängt wesentlich vom Bildungsniveau der Bevölkerung ab<sup>3</sup>. Dazu bedarf es aber sich neu entwickelnder gesellschaftlicher Normen und auch staatlicher Steuerung.

Management der Luftverschmutzung bedeutet, einen nicht gewollten Zustand durch alle geeigneten Maßnahmen das *managen* (analysieren, organisieren, leiten, bewerkstelligen usw.) in einen gewollten Zustand umzuwandeln. Luftverschmutzung ist dabei ein Ausdruck für die anthropogene Änderung der chemischen Zusammensetzung der Luft. Das ist ein Sachverhalt, den es zu erfassen und zu bewerten gilt (Abb. 6.1; vgl. auch Abb. E.2). Die Erfassung erfolgt durch Methoden der Luftanalytik hinreichend verlässlich (Kap. 5). Die Bewertung hingegen ist wesentlich schwieriger durchzuführen, da sie eine Quantifizierung der Wirkung der veränderten Luftzusammensetzung oder – was einfacher ist – des einzelnen Spurenstoffes voraussetzt (vgl. Kap. 5.3). Dabei gilt es auch die komplexen, in der Regel nicht-linearen Wechselwirkungen und Rückkopplungen zwischen den Spurenstoffen sowie zwischen der Atmosphäre, Biosphäre und Geosphäre zu erfassen. Eine weitere Frage ist die nach den sich aus den Wirkungen ergebenden Problemen, beispielsweise *Klimafolgen*. Das Problem kann nur aus einer resultierenden Wirkung, die einen individuellen und/oder gesellschaftlichen

---

<sup>1</sup> Dieses Ideal wird durch das *Solarzeitalter* widerspiegelt, wo Energie ausschliesslich aus dem solaren Fluss (s. Kap. 2.2.4), Kohlenstoff (und darauf aufbauende Materialien) aus atmosphärischen CO<sub>2</sub> gewonnen und alle anderen Elemente aus den biogeochemischen Kreisläufen entnommen und wieder in diese abgegeben werden ohne dass es zu nicht tolerierbaren Änderungen von Akkumulationsraten kommt.

<sup>2</sup> „Das Perfide am kapitalistischen System und all seinen Wohlstands-, Gerechtigkeits-, Gesundheits- und Sicherheitsgewinnen ist ja, dass es jeden Aspekt des Daseins in Waren umwandeln kann und damit potentiell allen zugänglich macht, sofern sie nur das Glück haben, sie kaufen zu können“ (Zitat Harald Welzer, FAS vom 20.03.2011, S. 21).

<sup>3</sup> *Hegel* hat Freiheit als die subjektive Einsicht in die objektive Notwendigkeit definiert, eine in diesem Zusammenhang sehr treffende Sicht.

Interessenkonflikt zur Folge hat, charakterisiert werden. Erst dann leiten sich Maßnahmen im Sinne einer Zielgröße ab, wie Abluftreinigung, Technologietransfer oder -verbot (*air pollution control*).

Die Zunahme der atmosphärischen Azidität (Versäuerung), bedingt durch eine Änderung des Budgets an Emissionen, die Säuren und Basen bilden (vgl. Tab. 1.32) wird beispielsweise kein Problem für die Atmosphäre selbst sein. Für den Forstmann liegt das Problem jedoch in vermindertem Holzzuwachs, für den Geologen in einer erhöhten Erosionsrate und für den Ökologen in einer sich ändernden Landnutzungsstruktur. Es ist daher notwendig, die Wirkung (das eigentliche *Problem*) auf verschiedenen Ebenen zu unterscheiden (Abb. 6.2).

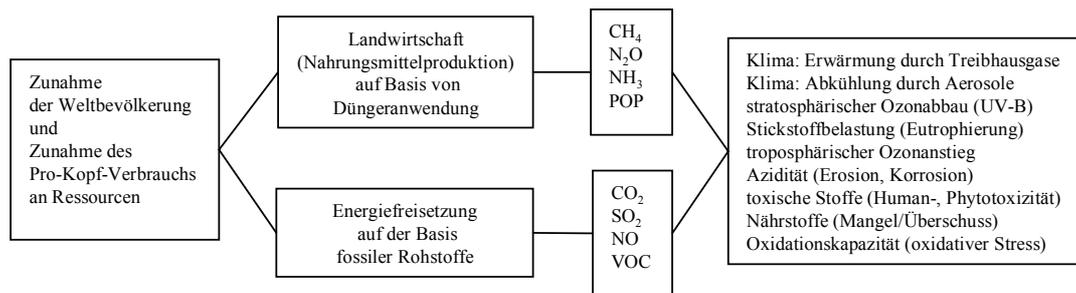


Abb. 6.1 Ursache-Wirkungs-Kette zur Luftreinhaltung

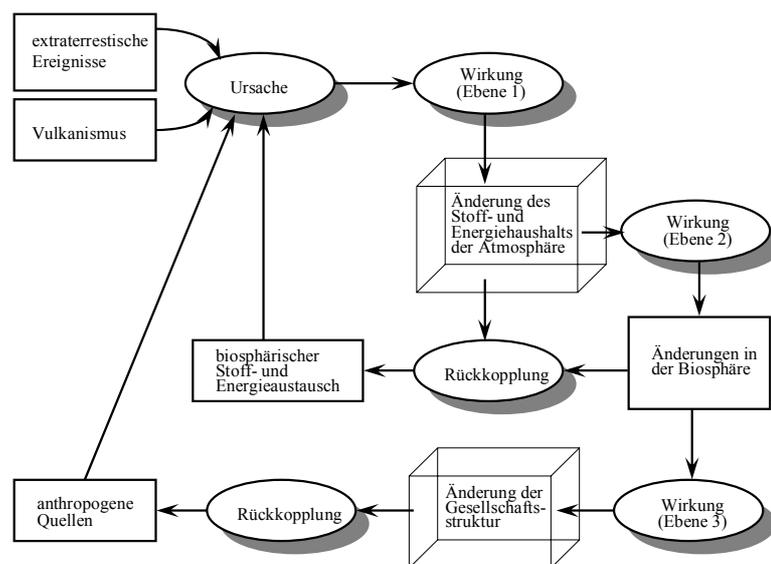


Abb. 6.2 Wirkungsebenen zur Luftreinhaltung

In Kap. 1.3.0 wurde bereits ausgeführt, dass die anthropogen bedingte Änderung der chemischen Zusammensetzung der Luft eine direkte Begleiterscheinung der Entwicklung der menschlichen Gesellschaft ist. Es kommt nicht darauf an, einen *natürlichen* Zustand beizubehalten oder wieder zu erreichen, sondern einen *tolerierbaren* Zustand des Mensch-Umwelt-Verhältnisses anzustreben. Freilich liegt die Schwierigkeit in der Bestimmung der Parameter, die diesen Zustand beschreiben sollen. Die Geschichte der Menschheit zeigt, dass es dabei immer Pendelbewegungen zwischen Extrema gab. Die Aufgabe der Naturwissenschaften ist es, die Grenzen zu bestimmen, bei deren Überschreiten katastrophale Entwicklungen nicht mehr zu vermeiden sind, weil sich durch einen *qualitativen Sprung* das Erdsystem in einen anderen Zustand begibt. Im Zusammenhang mit der Klimadiskussion (s.

Kap. 6.1.3) wird zu sehen sein, dass die *Grenzen* nur ungenau und mit einem hohen Fehler behaftet angegeben werden können. Der Laie neigt dann eher zu einer pessimistischen und der Politiker zu einer mehr optimistischen Interpretation. In einem demokratischen Gesellschaftssystem trifft die jeweilige Regierung die Entscheidung, welche Grenzen für die Technik und die Abluftkontrolle festgelegt werden; das kann sich auch als falsch erweisen. In vielen Detailfragen (z.B. Emissionsgrenzwerte und Messverfahren) haben Fachgremien<sup>4</sup> in zumeist jahrelanger Vorarbeit die wissenschaftlich-technischen Begründungen geliefert. Für mehr strategische Fragen werden Expertenkommissionen geschaffen oder ständig bestehende<sup>5</sup> erarbeiten dann meist sehr umfangreiche Expertisen.

Internationale Vereinbarungen zur Luftreinhaltung sind im Vergleich zu entsprechenden Vereinbarungen gegen die Wasserverschmutzung erst spät entstanden (Tab. 6.1). Sie haben sich jedoch als ein sehr wirksames Instrument erwiesen.

Dennoch sind einige atmosphärische Probleme ungelöst geblieben und haben Ausmaße von globaler Bedeutung erreicht. Eine Lösung ist gegenwärtig bei einigen Problemen nicht oder erst über einen langen Zeithorizont zu erkennen. Von der UNEP<sup>6</sup> werden in regelmäßigen Abständen Berichte zum Zustand der Umwelt unserer Erde erstellt (GEO, 2000). Dort werden folgende Probleme aufgelistet:

- stratosphärischer Ozonverlust
- Stickstoffbelastung als Folge der Düngieranwendung
- Klimaänderung als Folge der Treibhausgase
- toxische Substanzen (Schwermetalle und persistente organische Verbindungen).

Der Autor ist der Meinung, dass folgende Probleme von gleichfalls eminenter globaler Bedeutung sind (vgl. Kap. 1.3.0):

- Anstieg der troposphärischen Oxidationskapazität
- troposphärische Aerosolbelastung<sup>7</sup>.

Es sei an dieser Stelle wiederholt darauf hingewiesen, dass es nicht um Naturschutz geht, sondern ausschließlich um den Schutz des Menschen. Die Natur – gesehen ohne den Menschen – passt sich an jede Zustandsänderung an: Niemand wird bestreiten wollen, dass die Venusatmosphäre nicht faszinierend ist, obwohl sie kein Leben zulässt. Irgendwann wird auch die Erdatmosphäre Änderungen allein durch das kosmische Geschehen erfahren, die eine Existenz der Menschheit nicht mehr zulassen. Nicht nur mit diesem Hintergrund sollte sich der Mensch als Teil der Natur begreifen<sup>8</sup>.

<sup>4</sup> Insbesondere die *Kommission Reinhaltung der Luft im VDI* (Verband Deutscher Ingenieure) und *DIN* (Deutsches Institut für Normung e.V.). Die dort erarbeiteten Richtlinien stellen Kompromisse zwischen den Beteiligten dar, manchmal auf dem „kleinsten gemeinsamen Nenner“, jedoch immer im Konsens. In vielen Fachfragen vergehen fünf bis zehn Jahre, ehe die Richtlinien- und Normungsarbeit im verbindlichen „Weißdruck“ erscheint. Den aktuellen Stand des Wissens können sie daher nicht widerspiegeln.

<sup>5</sup> Von besonderer Bedeutung ist der *Rat der Sachverständigen für Umweltfragen* (besteht aus sieben Universitätsprofessoren), welcher alle zwei Jahre unter Hinzuziehung weiterer Experten ein Umweltgutachten erstellt.

<sup>6</sup> *United Nations Environment Programme*

<sup>7</sup> Das weiter oben genannte Problem der Schwermetalle und persistenten organischen Verbindungen ist im Wesentlichen mit atmosphärischem Aerosol verbunden.

<sup>8</sup> Der *perfekte* Mensch bleibt der ewige Traum der Philosophen. „Die Natur macht aus dem Menschen bloß ein Naturwesen, die Gesellschaft ein gesetzmäßig handelndes; ein freies Wesen kann er bloß aus sich selbst machen“ (Rudolf Steiner: *Die Philosophie der Freiheit. Grundzüge einer modernen Weltanschauung. Seelische Beobachtungsergebnisse nach naturwissenschaftlicher Methode* (1894) Gesamtausgabe Nr 4. Dornach 1978).

**Tab. 6.1** Alle internationalen Vereinbarungen zur Luftreinhaltung bis 2001

wo, wann	Name (offizieller Titel in englisch)	Inhalt
New York, 1972	Gründung der UNEP ( <i>United Nation Environment Programme</i> ) mit Sitz in Nairobi ((Kenis))	Globale internationale Aktionen, Berichte und Hilfen
Geneva, 1979	<i>Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution</i> (CLRTAP)	Vereinbarung zur Zusammenarbeit zum grenzüberschreitenden Transports von Luftspurenstoffen
Geneva, 1984	<i>Protocol to the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Long-Term, Financing of the Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe</i> (EMEP)	Einrichtung eines Europäischen Messnetzes von Spurenstoffen, des Datenaustausches und der Modellierung von Ausbreitung und Umwandlung <sup>a</sup>
Wien, 1985	<i>Vienna Convention for the Protection of the Ozone Layer</i>	Erste Erklärung zum Schutz stratosphär. Ozons
Helsinki, 1985	<i>The Protocol to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution on the Reduction of Sulphur Emissions or their Transboundary Fluxes</i>	Reduktion der Europäischen SO <sub>2</sub> -Emission um mindestens 30% bis 1993 bezogen auf 1980 <sup>b</sup>
Montreal, 1987	<i>The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer</i>	Verbot von Vorläufersubstanzen (s. Kap. 5.4)
Sofia, 1988	<i>Protocol to the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution concerning the Control of Emissions of Nitrogen Oxides or their Transboundary Fluxes</i> (1988 NO <sub>x</sub> Protocol)	NO-Emission auf Niveau 1987 bis 1994 bringen
Geneva, 1991	<i>Protocol to the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution concerning the Control of Emissions of Volatile Organic Compounds or their Transboundary Fluxes</i> (1991 VOC Protocol)	Flexibles Herangehen aber mindestens 30% Reduktion
Oslo, 1994	<i>Protocol to the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Further Reduction of Sulphur Emissions</i> (1994 Sulphur Protocol)	Reduktion von SO <sub>2</sub> soweit als möglich vereinbart
Århus, 1998	<i>Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Heavy Metals</i> (1998 Heavy Metals Protocol)	Grenzwerte und Reduzierung von Dioxinen, Furanen, PAHs, HCB auf Niveau 1990 oder davor
Århus, 1998	<i>Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants</i> (1998 POPs Protocol)	Grenzwerte und Reduzierung von Metallen auf Niveau 1990 oder davor, kein bleihaltiges Benzin mehr
Göteborg, 1999	<i>Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone</i> (1999 Multi-Effects Protocol)	Bis 2010 Reduktion in Europa von SO <sub>2</sub> um 63%, NO um 41%, VOC um 40%, NH <sub>3</sub> um 17% bezogen auf den Wert von 1990

<sup>a</sup> Einrichtung eines MSC-West (Meteorological Synthesizing Centre) in Oslo und MSC-East in Moskau

<sup>b</sup> tatsächlich wurde eine Reduzierung um etwas über 50% erreicht

Vieles deutet darauf hin, dass sich die Lebensbedingungen der Menschen zum Ende des 21. Jahrhunderts drastisch verschlechtern werden, wenn weiter nach dem bisherigen Motto *business-as-usual* produziert und konsumiert wird. Das Erfordernis einer nachhaltigen Entwicklung ergibt sich aus der Begrenztheit (genauer gesagt: der *Verfügbarkeit*) der Ressourcen und der daraus folgenden Notwendigkeit, Emissionen (und Abfall) in *nutzbare* Stoffkreisläufe einzubinden sowie Energie aus dem solaren Fluss zu nutzen. Davon ist die Menschheit noch weit entfernt<sup>9</sup> und es scheint, dass gegenwärtige soziale Konflikte weltweit alle anderen Probleme in den Hintergrund gedrängt haben. Es scheint auch ein unlösbarer

<sup>9</sup> Es ist dennoch keine Utopie: prinzipiell sind alle Techniken bekannt und die Erfahrung hat gezeigt, dass Wissenschaft und Technik *unter Druck* bisher (fast) alle Probleme gelöst haben.

Widerspruch zwischen den Lebensbedingungen der armen (Entwicklungsländer) und reichen (entwickelte Länder) Nationen zu bestehen. Ohne einen die kulturellen Besonderheiten berücksichtigenden Ausgleich sozialer und ökonomischer Unterschiede können keine globalen Probleme gelöst werden. Die globalen Probleme können aber nicht gelöst werden, indem die *armen* den Lebensstil (d.h. Ressourcenverbrauch) der *reichen* Nationen annehmen. Es muss auf der anderen Seite ein Weg gefunden werden, der keine unzumutbare Verminderung der Lebensqualität der *reichen* Nationen bedeutet, jedoch mit einer (erheblichen) Verringerung des Ressourcenverbrauches und der Abfallbelastung verbunden ist.

Ziel des Kapitels „Luftspurenstoffe und Luftreinhaltung“ ist es, dem Leser sowohl die Möglichkeiten als auch Grenzen der Luftreinhaltung aufzuzeigen. Nach einer kurzen Darstellung der Wirkungsprinzipien atmosphärischer Spurenstoffe und der Prinzipien der Luftreinhaltung werden ausgewählte Spurenstoffe mit folgender Herangehensweise zusammenfassend dargestellt: *Herkunft – Verhalten – Probleme – Maßnahmen*.

## 6.1 Wirkungsprinzipien von Luftspurenstoffen

### 6.1.1 Atmosphärische Wirkungspotentiale

Die in der Luft enthaltenen Spurenstoffe führen einzeln und zusammen zu Wirkungen unterschiedlichster Art, einmal auf die Eigenschaften der Atmosphäre selbst und zum anderen auf die Eigenschaften der an die Atmosphäre grenzenden Reservoirs (Bio-, Geo- und Technosphäre mit ihren Bestandteilen). Als Wirkungspotentiale können definiert werden:

- Oxidationspotential
- Aziditätspotential
- Toxizität
- Klimaantrieb.

Dabei haben die Spurenstoffe substanzspezifische Eigenschaften, tragen aber auch summarisch bzw. synergistisch zu den Wirkungen bei. Als Wirkungen wurden bisher erkannt:

- Vegetationsschäden
- Gesundheitsschäden (Mensch, Tier)
- Schäden an Baumaterialien (Korrosion)
- Erosion (Böden, Sedimente, Gesteine)
- Klimaänderungen.

Das *Oxidationspotential* der Atmosphäre wird ausgedrückt durch die Summe oxidierender Spurenstoffe (Ozon, Radikale, Peroxide u.a.), s.a. Kap. 4.1.6.4. Es hat einmal eine wesentliche Funktion für die Luft selbst und den Abbau der darin enthaltenen primären Spurenstoffe. Zum anderen stellt es (neben Strahlung) den *oxidativen Stress* (Kap. 6.1.2.1) dar. Es ist verbunden mit dem Klimaantrieb, nämlich der Bildung klimawirksamer Stoffe durch Oxidation aus primären Emissionen (beispielsweise Sulfat aus Schwefeldioxid, Kohlendioxid aus organischen Verbindungen), aber auch mit der Azidität, die als Säuren aus der Oxidation reduzierter Schwefel- und Stickstoff-Verbindungen entsteht. Wie in Kap. 4.3.2 ausgeführt, findet aber auch über die Azidität wieder eine Rückkopplung zur Oxidationskapazität statt.

Das *Aziditätspotential* (s. Kap. 4.2.3) kennzeichnet die Fähigkeit der Atmosphäre, über die Deposition von Spurenstoffen zur Versauerung der Umwelt zu führen. Es ist wichtig, dabei nicht nur atmosphärische Säuren im Sinne ihrer chemischen Definition zu betrachten, sondern alle Komponenten, die als Säurevorläufer (also Anhydride und Verbindungen, die nach deren Oxidation Säuren bilden) in Frage kommen. Eine Besonderheit stellen Ammoniak (Base) und

Ammonium (Säure) dar: obwohl  $\text{NH}_4^+$  eine extrem schwache Säure ist, wird es nach Ablagerung im Boden durch Mikroorganismen oxidiert (*Nitrifizierung*) und setzt Protonen frei, *versauert* also den Boden. Die Azidität ist eine Bilanzgröße – vereinfacht gesagt – die Differenz von Säuren und Basen. Aus der Sicht der Luftreinhaltung ist deshalb auf die Differenz zu achten und nicht auf die absolute Größe der säure- und basenbildenden Vorläuferkomponenten: ein „schönes“ Beispiel für diesen Zusammenhang bildete der Aziditätsanstieg im Niederschlagswasser der Neuen Bundesländer in der ersten Hälfte der 1990er Jahre (vgl. Kap. 4.4.5.2).

Alle außerhalb der Atmosphäre gerichteten Wirkungen von Spurenstoffen erfolgen über den Weg der Deposition (s. Kap. 3), also den Stoffeintrag an und in die Medien Boden, Wasser, Pflanzen, Tiere, Menschen und Materialien. Die Wirkung hat deshalb auch eine geographische, somit ortsabhängige Komponente. Daher ist nicht die Konzentration der wichtigste ursächliche Parameter, sondern der zeitbezogene Stoffeintrag (Dosis). Während in der Pharmakologie die *Dosis* als verabreichte Menge definiert ist, wird sie in der Ökotoxikologie üblicherweise als Produkt aus Konzentration und Zeit definiert. Es ist besser, sie jedoch als *spezifische Deposition* (im Sinne einer *verabreichten Menge*) pro Zeit aufzufassen. Die spezifische Deposition  $F_{\text{spez}}$  stellt die Menge Spurenstoff pro Fläche  $q$  (Blattoberfläche, Boden) oder Lungeninhalation  $a$  (Mensch, Tier) und Zeit dar:

$$F_{\text{spez}} = \frac{1}{q} \frac{dn}{dt} \quad (6.1)$$

Dieser Wert muss wiederum auf eine Zeitperiode (die spezifische Deposition ist eine Funktion der Tages- und Jahreszeit) bezogen werden, beispielsweise Tag, Woche, Wachstumsperiode usw.:

$$Dosis_{\text{spez}} = \int_0^t F_{\text{spez}} dt . \quad (6.2)$$

So wird eine gleich große spezifische Deposition auf einen Laubbaum ohne weitere Erläuterung eine unterschiedliche Wirkung im Winter wie im Sommer hervorrufen. Die Zeitbezogenheit der Wirkung ist ein für die *intelligente* Luftreinhaltung (s. Kap. 6.2) wichtiger Aspekt.

Schäden an Pflanzen, Tieren und Menschen können direkt über stoffspezifische toxische Wirkungen oder integrale Eigenschaften (oxidativer Stress, Versäuerung) sowie indirekt über Änderungen von Lebensbedingungen (Boden- und Wassereigenschaften, Nährstoffe, Nahrung, Klima) erfolgen. Weitreichende Vegetationsschäden, wie sie im *Waldsterben* dokumentiert wurden und beispielsweise im Osterzgebirge in den 1970er Jahren zur Degradation des gesamten Ökosystems führten, können schließlich den (lokalen) Wasserhaushalt und das (lokale) Klima beeinflussen. Allerdings führen zumeist andere Umwelteinflüsse (beispielsweise Brände, Waldrodung, Bodenkontamination) als die Luftbelastung zu einer derartigen Kette, d.h. von der Krankheit des Individuums zur Vernichtung der Population und schließlich zur Strukturänderung auf ökosystemarer Ebene. Die Kontamination von Böden und Gewässern kann für einige Spurenstoffe (z.B. Schwermetalle) wesentlich durch atmosphärische Depositionen verursacht sein und somit einen indirekten atmosphärischen Wirkungspfad darstellen.

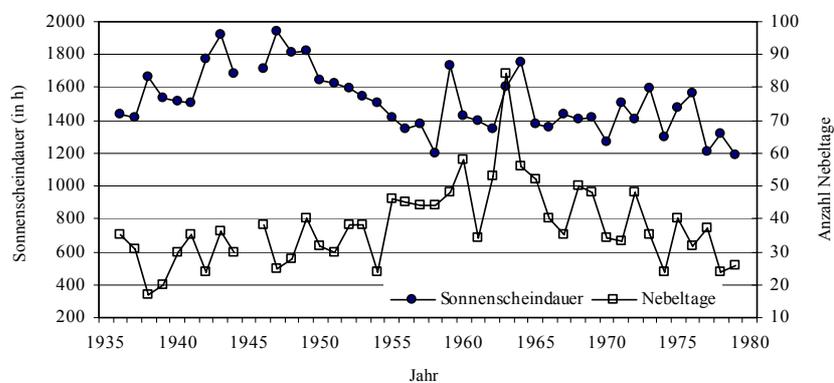
Die Wechselwirkung zwischen Pflanze und Klima wird kaum eindrucksvoller demonstriert als in dem in Abb. 6.3 dargestellten Kreislauf. Dieser Kreislauf wurde unter der GAIA-Hypothese bekannt und zeigt die Bildung von Kondensationskernen (CCN) aus Schwefel-emissionen des ozeanischen Planktons. Die CCN initiieren mit der Bildung von maritimen



Schäden an Baumaterialien, insbesondere die *Korrosion*, führen in entwickelten Ländern zu ökonomischen Verlusten in der Größenordnung einiger Prozente des Bruttosozialproduktes. Allerdings spielen hierbei auch natürliche Stressfaktoren (Wetter) und unsachgemäße Bauwerksausführungen eine entscheidende Rolle; der interessierte Leser sei an entsprechende Fachliteratur verwiesen. Bedauerliche kulturelle Verluste entstanden europaweit an historischen Bauwerken und Skulpturen durch Luftspurenstoffe (saure Korrosion an Marmor und Sulfatisierung von Sandstein).

Als gegenwärtig größtes und globales Problem stellt sich die mögliche Klimaänderung dar (Kap. 6.1.3). Durch die Beeinflussung der einfallenden solaren Strahlung (beispielsweise erhöhte troposphärische UV-Strahlung infolge des stratosphärischen Ozonabbaus, Rückstreuung durch atmosphärisches Aerosol) und der terrestrischen Strahlung (Treibhauseffekt) ändern sich primär die Temperaturverteilung und sekundär schließlich alle Klimaelemente (vor allem Bewölkung, Niederschlag, Wind).

Nicht unerwähnt bleiben soll die *Sichtweitenverminderung* durch die Bildung von sub- $\mu\text{m}$ -Partikeln, die bei einer gewissen Feuchtigkeit das Sonnenlicht stark streuen (*Dunst*). Diese Erscheinung hatte in industriellen Ballungsgebieten teilweise dramatische Ausmaße angenommen und führte auch zur Reduzierung der Sonnenscheindauer. Mit zunehmender Anzahl an Kondensationskernen hat sich eventuell auch die Nebelhäufigkeit, zumindest in Industriegebieten erhöht (statistisch in diesem Sinne auswertbare Aufzeichnungen existieren kaum), s. Abb. 6.5. Damit verbunden entstehen Fragen der Verkehrssicherheit. Mit der zunehmenden Reduzierung partikelbildender Vorläufer (insbesondere  $\text{SO}_2$  und NMVOC) nehmen diese Beeinflussungen ab. Bekannt ist die Sichtweitenverminderung in vielen bewaldeten wärmeren Gegenden der Erde als *blue haze*, wobei aus biogenen NMVOC-Emissionen (wahrscheinlich überwiegend Terpenen) unter Einwirkung von Ozon und Strahlung sehr schnell Partikel im Bereich zwischen 10 und 100 nm gebildet werden.



**Abb. 6.5** Trend der (jährlichen) Sonnenscheindauer (in h) und Anzahl der Nebeltage in Bitterfeld 1936-1979; die Abnahme der Sonnenscheindauer seit 1945 ist offensichtlich, von 1800 auf 1200 h (um 1/3), die Anzahl der Nebeltage hingegen stieg zwischen 1936 und 1960 ( $y = 0,912x + 22,87$ ,  $r^2 = 0,49$ ) mit  $\bar{x} = 30 \pm 7$  und nahm ab von 1961 bis 1979 ( $y = -1,61x + 57,46$ ,  $r^2 = 0,41$ ) mit  $\bar{x} = 41 \pm 13$ , nach Möller (1984), unveröff. (Inst. für Geographie und Geoökologie der AdW der DDR, Berlin)

## 6.1.2 Prinzipien toxikologischer Wirkungen

Es wird zwischen schädigenden Wirkungen auf Pflanzen (Phytotoxikologie), Menschen (Humantoxikologie), Tiere und Ökosysteme (Ökotoxikologie) unterschieden<sup>10</sup>. Dennoch bestehen – zumindest auf zellulärer Ebene – analoge und sogar gleiche Wirkungsprinzipien. Während in der klassischen Toxikologie (beispielsweise Arbeitsmedizin) für viele Spurenstoffe Wirkungsweisen beschrieben wurden, allerdings unter dem Aspekt einer um ein Vielfaches höher einwirkenden Konzentration, handelt es sich bei atmosphärischen Spurenstoffen

- stets um sehr kleine Konzentrationen (die bisher nicht klinisch untersucht wurden)<sup>11</sup>
- stets um das Zusammenwirken vieler Spurenstoffe
- zumeist um das Zusammenwirken von partikel- und gasförmigen Spurenstoffen
- stets um das zusätzliche Einwirken von Kofaktoren (Lebensbedingungen der Organismen).

Die toxische Wirkung kann entstehen durch kurzzeitige hohe Dosen (akute Schädigung bzw. Vergiftung) oder durch Langzeitwirkungen infolge Akkumulation der Substanzen im Organismus (chronische Wirkungen).

Eine monokausale Ursache-Wirkungsbeziehung wird sich selten feststellen lassen. Auch treten häufig *synergistische* Wirkungen auf, d.h. der Effekt zusammenwirkender Faktoren ist anders als die Addition der Einzelwirkungen. Für die Luftreinhaltung bedeutet das, eine komplexe Ursachenanalyse durchzuführen, um bestimmende Faktoren einer Wirkung nicht nur zu erkennen, sondern auch zu quantifizieren. Entsprechend des hier vertretenen Prinzips, dass die Wirkung zu vermindern ist, kann das möglicherweise nur erfolgreich und ökonomisch bei ausgewählten Wirkfaktoren bzw. Ursachen sein; das könnte dann durchaus ein anderer Faktor sein als die atmosphärische Spurenstoffbelastung.

### 6.1.2.1 Oxidativer Stress

In lebenden Systemen herrscht ein dauerndes Ringen zwischen dem Angriff von Oxidantien (Sauerstoffspezies wie dem Hydroperoxid-Radikal  $O_2^-/HO_2$ , dem Hydroxyl-Radikal OH und Wasserstoffperoxid  $H_2O_2$ ) in den Zellen (s. Kap. 4.3.2 zur Chemie) und antioxidativen Verteidigungsstrategien. Die Radikale entstehen durch Bestrahlung (Sonnenstrahlung, radioaktive Strahlung) aber auch chemisch ausgelöst durch sog. Radikalvorläufer (Sies, 1986; Halliwell und Gutteridge, 1995). Viele Spurengase (beispielsweise  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ) können in der flüssigen Phase Radikale bilden, die dann entweder direkt zellschädigend sind oder andere Radikale erzeugen. Das sind zunächst natürliche Prozesse, die deshalb jeden Organismus evolutionär gezwungen hatten, ein System von Antioxidantien (Radikalfänger wie Vitamine und Enzyme) aufzubauen. Die Radikale selbst spielen aber für den Organismus auch eine lebenserhaltende Funktion bei der Ausbildung des Immunsystems und der Atmungskette. Nur bei hohen Konzentrationen von – insbesondere – Sauerstoffradikalen entstehen Schädigungen, vor allem an Membranen und Oberflächenrezeptoren. Im Verlaufe der Lebenszeit eines Organismus verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen oxidativem Stress und antioxidativer

<sup>10</sup> Toxikologie ist die Lehre der schädlichen Wirkung von Stoffen auf den lebenden Organismus. Der Begriff setzt sich aus *toxicon* = Gift und *logs* = Lehre zusammen. Wichtige Grundbausteine setzte im 16. Jahrhundert *Theophrastus Bombastus von Hohenheim*, genannt auch *Paracelsus*. Er formulierte treffend: "Was ist das nit giftig ist, alle ding sind giftig, und nichts ohn giftig. Allein die dosis macht, dass ein ding kein giftig ist."

<sup>11</sup> Alle in der Literatur beschriebenen klinischen Untersuchungen basieren auf Konzentrationen, die um ein Vielfaches höher sind als tatsächliche Immissionen. Die medizinisch feststellbaren Indikationen sind unterhalb eines Schwellenwertes unspezifisch und kaum quantifizierbar. Der Mediziner spricht von *irritativen* Wirkungen (damit „ist alles und nichts gemeint“). Auch Vegetationsschäden in Begasungs- und *open-top*-Kammern wurden zumeist unter erhöhten Konzentrationen untersucht.

Reparatur zuungunsten der Reparatur und es entstehen irreversible Schädigungen – ein normaler Prozess des Alterns, der schließlich zum Tod des Individuums führt. Eine erhöhte Oxidationskapazität der Atmosphäre bedeutet folgerichtig die *Tendenz* zu einem Anstieg irreversibler Schädigungen (beispielsweise Blattnekrosen, Hautkrebs), einem beschleunigten Altern und letztlich Verkürzung der Lebenszeit. Es sei bemerkt, das beim Menschen (s. Kap. 6.1.2.3) wohl andere Ursachen als Luftspurenstoffe schädigender und viele weitere Faktoren auch kompensierend wirken. Hingegen scheint für die Vegetation, die ihre Existenz im Wesentlichen durch den Gasaustausch mit der Luft aufrechterhält, der oxidative Stress eine hohe Bedeutung zu haben.

### 6.1.2.2 Vegetationsschäden

Der Einfluss von Spurenstoffen aus der Luft erfolgt prinzipiell über zwei Wege:

Luft → Blatt (direkter Weg)

Luft → Boden → Wurzel (indirekter Weg).

Gasförmige Spurenstoffe werden über die Assimilationsorgane (insbesondere Stomata) zusammen mit der CO<sub>2</sub>-Assimilation aufgenommen. Ein geringer Teil kann über die Epidermis und auch nach vorangegangener Adsorption über die Rinde<sup>12</sup> eindringen. Die Substanzen werden nach Aufnahme im Zellwasser gelöst und weitertransportiert und reagieren entsprechend ihrer chemischen und biochemischen Eigenschaften. Partikelförmige Spurenstoffe können auf dem Blatt abgelagert werden und dort Oberflächenveränderungen hervorrufen (Verletzungen, Überwärmung infolge Lichtabsorption, Verhinderung der photosynthetisch aktiven Einstrahlung) sowie insbesondere im Zusammenhang mit Niederschlägen und Tauwasserbildung gelöst und diffusiv in das Blatt eindringen. Anhaftende Staubpartikel können bei Nutzpflanzen „mitgeerntet“ werden und in die Nahrung von Mensch und Tier gelangen.

Niederschläge, vor allem saure, bewirken ein Auswaschen von Nährstoffen und Spurenelementen aus den Blättern (*leaching*). Diese Substanzen gehen dem Ökosystem nicht – wohl aber der einzelnen Pflanze – verloren, da sie in den Boden eingetragen werden (Stammabfluss, Blattfall, Kronendurchlass). Das vorübergehende Speichern von Luftspurenstoffen nach erfolgter Deposition (trocken, nass, Sedimentation) an der Vegetation wird auch als *Interzeption* bezeichnet<sup>13</sup>. Ein großer Teil dieser Substanzen wird durch Regen schließlich dem Boden zugeführt. Veränderungen des Nährstoffangebots (Mangel und Überangebot), des Freisetzens von Metallen (*Bioverfügbarkeit*) und des Eintrags phytotoxischer Substanzen in den Boden spielen eine Hauptrolle bei Vegetationsschäden. Viele Substanzen werden im Boden akkumuliert. Man unterscheidet zwei Wirkungstypen (Däßler, 1991):

niedrige Konzentration über lange Zeit → chronische Schädigung (unsichtbar) → Fremstoffakkumulation → Zuwachsverminderung

hohe Konzentration → akute Schädigung (sichtbar) → Nekrosen (irreversible Verfärbungen) → Zelltod → Absterben der Pflanze

Heute wird im Allgemeinen angenommen, dass gasförmige Spurenstoffe in der pflanzlichen Zelle oxidativen Stress auslösen und damit vor allem das Enzymsystem angreifen. Eine Schlüsselfunktion nimmt in der pflanzlichen Zelle das Hyperoxid-Radikal O<sub>2</sub><sup>-</sup> ein (Matschke u. a., 1988). Es wird vor allem durch Elektronentransfer entspr. Rkt. (4.134) gebildet. In den

<sup>12</sup> Aus der *Borkenanalyse* entwickelte sich eine Methode zur Bioindikation.

<sup>13</sup> Eine andere Definition wurde in Kap. 3.3 mit der Deposition durch Impaktion gegeben.

Chloroplasten erfolgt dieser Prozess durch photochemische Anregung eines Elektronendonators. Es kann auch aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach Rkt. (4.144) entstehen.  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist andererseits eine Quelle von OH (*Fenton-Reaktion*). OH-Radikale greifen unmittelbar am Ort ihrer Bildung Biomoleküle durch H-Abstraktion an, was schwerwiegende Folgen (vor allem Membranschädigungen) haben kann. Aus den entstehenden organischen Radikalen entsteht wiederum  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  und es bildet sich ein Radikalkettenprozess heraus. In diesem Zusammenhang wurde von Möller (1989) dem  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine hypothetische Schlüsselrolle bei den *neuartigen Waldschäden* zugewiesen.

Ein Teil der aufgenommenen Spurenstoffe kann von Pflanzen in den Stoffwechsel mit einbezogen werden, beispielsweise wird  $\text{SO}_2$  zum Sulfat oxidiert (aber auch reduziert und als  $\text{H}_2\text{S}$  re-emittiert) und akkumuliert.  $\text{NO}_x$ , welches im Unterschied zum  $\text{SO}_2$  in niedrigen Konzentration keine Schadefekte erzeugt, wird zum  $\text{NH}_3$  in der Pflanzenzelle reduziert und in den Aminosäurestoffwechsel mit einbezogen. Erhöhte Stickstoffeinträge in den Boden führen jedoch zu einem erhöhten Bedarf an anderen Nährstoffen und somit zu Ernährungsstörungen. Besondere Bedeutung kommt neben dem  $\text{SO}_2$  als Primärschadstoff den Fluorimmissionen bei den *klassischen* Vegetationsschäden zu. Fluor inhibiert den Kohlenhydratstoffwechsel. Auch  $\text{NH}_3$  führt bei hohen Konzentrationen in der unmittelbaren Nähe von Stallanlagen zu Vegetationsschäden.

Die *neuartigen* Waldschäden wurden zum Ende der 1970er Jahre an Waldstandorten in mittleren Lagen (800 bis 1000 m) Mittel- und Westeuropas und vor allem in einer Distanz von 100 bis 300 km von großen industriellen Ballungsgebieten bemerkt (Krause u. a., 1983, 1985; Brehlow und Kirch, 1984; Schütt und Cowling, 1985; Wentzel, 1985; Prinz, 1987). Die Schäden breiteten sich sehr schnell und über große Gebiete aus. Sie zeigten auch ein äußeres anderes Schadbild: die Assimilationsorgane verfärbten sich jahrgangsweise von innen nach außen auffallend zitronengelb. Später wurden die Nadeln braun und bald abgestoßen, so dass der Baum von innen heraus verkahlte. Außerdem wurde ein Magnesiumdefizit festgestellt (Gelbfärbung und Magnesiumverlust wurden als Waldschaden-Syndrom bezeichnet).

Es wurden zahlreiche (mehr als 100) Hypothesen zu den möglichen Ursachen der neuartigen Waldschäden aufgestellt; die projektgeförderte Forschung dazu wurde 1989 in Deutschland eingestellt. Am meisten favorisiert hat sich die Annahme, dass zunächst durch „sauren Regen“ sowohl Blätter ausgewaschen wurden und damit empfindlicher für gasförmige Spurenstoffe gemacht wurden als auch im Boden ein Nährstoffverlust und eine Metallfreisetzung (*Aluminiumtoxizität*) erfolgen (Ullrich, 1985) sowie Photooxidantien als auslösender Faktor das Blattgewebe schädigen (Prinz, 1987; Krause und Köllner, 2000). Damals hatte man als Photooxidant im wesentlichen Ozon betrachtet (Ashmore u. a., 1985). Allerdings hatte man festgestellt, dass Ozon bei den gemessenen Konzentrationen direkt keine nachweisbaren Schäden verursacht (Skeffington und Roberts, 1985; Metzner, 1987). Bis heute ist die Frage nach dem auslösenden Faktor unbeantwortet geblieben. Die Schäden sind nachweislich sogar angestiegen, von über 300000 Beprobungen in 32 europäischen Ländern an verschiedenen Kiefern ergeben sich folgende Entnadelungen (in %) nach Krause und Köllner (2000):

1989:	10-20
1998:	17-26.

Ausgehend von den charakteristischen Merkmalen des Auftretens neuartiger Waldschäden lassen sich folgende Schlussfolgerungen bezüglich des auslösenden Primärfaktors ziehen:

- die Wirksubstanz wird nicht direkt emittiert, folglich sekundär luftchemisch gebildet,
- die Konzentration der Wirksubstanz muss in den Schadgebieten höher sein als in quellnahen, d.h. stärker primär belasteten Gebieten,
- die Konzentration der Wirksubstanz muss einen phytotoxischen Schwellenwert großräumig und in

kurzer Zeit überschritten haben<sup>14</sup>.

Ozon weist zwar außerhalb von städtischen Ballungsgebieten (Abwesenheit von NO-Quellen) eine höhere Konzentration auf, dessen Anstieg erfolgte aber seit 1950 stetig mit ähnlichen Raten wie die primärer Spurenstoffe (s. Kap. 6.3.4.3), so dass ein plötzliches und weiträumiges Auftreten des neuartigen Vegetationstyps schwerlich durch O<sub>3</sub> zu erklären wäre. Für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hingegen können alle drei genannten Faktoren zutreffen, vgl. auch Kap. 6.3.5.2.

Nach derzeitigem Wissensstand muss jedoch davon ausgegangen werden, dass höhere Ozonkonzentrationen bei gleicher Gesamtdosis mit zunehmender Expositionszeit gegenüber niedrigeren Konzentrationen eine überproportionale Wirkung haben, d.h. Spitzenkonzentrationen führen zu stärkeren Pflanzenschäden. Daher wurde von der UN/ECE (UN *Economic Commission for Europe*) mit dem sog. AOT-40 (*accumulated exposure over a threshold of 40 ppb*) ein kumulativer Belastungswert abgeleitet (Tab. 6.2). Bei der Berechnung des AOT-Wertes wird die Differenz zwischen den Stundenmittelwerten in ppb und 40 ppb für jeden Stundenmittelwert über der Konzentrationsschwelle von 40 ppb aufsummiert. Der AOT-40-Wert berücksichtigt so alle Ozonspitzenwerte über 40 ppb sowie die Dauer der Belastung und entspricht somit einer Ozondosis (Konzentration in ppb mal Dauer in h). Die Schwellenwerte für die Ozonkonzentration in der Luft nach der 22. BImSchV, §1a für die Vegetation betragen

$$\begin{array}{l} 1 \text{ h } 200 \mu\text{g m}^{-3} \\ 24 \text{ h } 65 \mu\text{g m}^{-3}. \end{array}$$

Eine mittlere O<sub>3</sub>-Konzentration von 40 ppb (Unsicherheitsbereich: 25-75 ppb) über die Vegetationsperiode wird von Krause und Köllner (2000) bereits als langfristig schädigend betrachtet.

**Tab. 6.2** Bewertungsmaßstäbe der WHO bzw. UN/ECE zum Schutz der Vegetation für Ozon (1996)

Schutzziel	AOT-40 (in ppm·h)	Zeitperiode (in Monaten)
Landwirtschaftliche Kulturen (Ertrag)	3	3 (Vegetationsperiode)
Forstpflanzen	10	6 (Phase höchster Sensitivität)
Pflanzengemeinschaften	3	3 (Vegetationsperiode)

Während in tatsächlichen Reinluftgebieten Ozon mit Wasserstoffperoxid antikorreliert (s. Kap. 4.1.1), wird vor allem in industrieferneren Gebieten ein simultaner Anstieg von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit O<sub>3</sub> bei photochemischen Episoden beobachtet (vgl. Kap. 6.3.5.2). Weiterhin muss man einen Anstieg der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration seit den 1950er Jahren (s. Kap. 6.3.5.4) annehmen, der wahrscheinlich vor allem gegen Ende der 1970er Jahre einen für die Vegetation immer noch unbekanntem Schwellenwert überschritt und so in kurzer Zeit über zunehmend größer werdende Gebiete zu den neuartigen Waldschäden führte. Die Pflanzenschädigung durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde bereits frühzeitig erkannt (Masuch u. a., 1985; Metzner, 1987). Eine neue Hypothese, wobei das NO<sub>3</sub>-Radikal als Ursache angesehen werden könnte, wird in Kap. 6.1.2.4 vorgestellt.

Immissionswirkungen im Gartenbau und an landwirtschaftlichen Kulturen sind vielfältig untersucht worden (Däbler, 1991; Weigel und Bender, 2000), können jedoch nicht gut quantifiziert werden; die Pflanzen zeigen eine stark unterschiedliche Sensibilität gegenüber

<sup>14</sup> Das kann aber auch durch Akkumulation über längere Zeit (Anreicherung) erfolgen, bis dann plötzlich ein Schwellenwert im Ökosystem überschritten wurde oder das „Puffersystem“ zusammengebrochen ist. Diese Hypothese dürfte eher für den indirekten Pfad über den Boden zutreffend sein.

der Luftqualität. Generell gilt, dass vorliegende Untersuchungen immer mit im Vergleich zur tatsächlichen Konzentration viel zu hohen Begasungswerten durchgeführt wurden und sich nicht zu niedrigen Konzentration extrapolieren lassen. Bei landwirtschaftlichen Pflanzen stehen die Fragen nach

- Ertrag
- Qualität (Zusammensetzung der Pflanzeninhaltsstoffe) und
- Akkumulation von Fremdstoffen

im Vordergrund. Gut nachgewiesen wurden lediglich zum Teil erhebliche Auswirkungen von Staubablagerungen auf Futterpflanzen sowie Ertragsminderungen durch Ozon.

### 6.1.2.3 Gesundheitsschäden (Mensch)<sup>15</sup>

Wie einleitend bemerkt, muss man strikt zwischen Luftspurenstoffen am Arbeitsplatz oder im Arbeitsbereich (d.h. unter direktem Einfluss von Emissionen) und den durch Immissionen verursachten Schäden unterscheiden. Die Wirkungen einer Vielzahl von Stäuben und Gasen bei hohen Konzentrationen sind recht gut dokumentiert (Arbeitsmedizin). Diese Wirkungsschemata dürfen keinesfalls auf die Immissionsschädigungen übertragen werden (Umwelthygiene, Umweltmedizin).

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) hat Gesundheit als den anhaltenden Zustand „vollständigen physischen, seelisch-geistigen und sozialen Wohlbefindens bei Abwesenheit von Krankheit und Schwäche“ definiert<sup>16</sup>. Dies ist eine sehr komplexe, einen Idealzustand charakterisierende Definition, die wesentlich mehr bedeutet als *Nicht-Krankheit*. Bezeichnenderweise gibt es keine Definition von Krankheit. Im Allgemeinen wird darauf in der westlichen Welt etwa so geantwortet: "Krankheit ist eine Störung der Lebensvorgänge, die die allgemeine Leistungsfähigkeit des Individuums beeinträchtigt und die mit messbaren oder erfahrbaren Veränderungen des Körpers einhergeht"<sup>17</sup>. Hingegen werden die Ursachen von Krankheiten umfangreich benannt und unterteilt in äußere (Ernährung, physikalische und chemische Beeinflussungen) und innere (genetische). Nicht vergessen sollte dabei die Lebensweise des Individuums (Rauchen, Trinken, Sport, Arbeit, Stress usw.). Die Definition von Krankheit ist abhängig vom individuellen und gesellschaftlichen Konzept von Gesundheit oder Gesundsein und eingebettet in den jeweiligen kulturellen Kontext. *Demokrit*<sup>18</sup>, ein skeptischer Philosoph spottete: "Die Menschen erbitten von den Göttern Gesundheit und wissen nicht, dass sie die Macht darüber in sich selbst haben. Aber indem sie durch Unmäßigkeit freveln, verraten sie selbst durch ihre Begierden ihre Gesundheit".

Der Autor dieses Buches ist kein Umweltmediziner und hat daher nicht die Kompetenz, den Zusammenhang zwischen Luftspurenstoff und Krankheit im Einzelnen zu beurteilen. Er hat aber zu mehreren kompetenten Umweltmedizinerinnen und Toxikologen Kontakt und die Erfahrung gemacht, dass ein Mediziner stets eine ausweichende Antwort gibt, wenn es um

<sup>15</sup> Wirkungen von Luftspurenstoffen auf den Menschen sind darüber hinaus Beeinträchtigungen (Gerüche) und Einflüsse auf das Wohlbefinden. Das Wohlbefinden (Lebensqualität) wird durch von Staubdepositionen verursachten Schmutz, durch Sichtweitereinschränkungen, aber auch durch eine geschädigte Natur (Waldsterben) beeinträchtigt. Insbesondere geruchsintensive Emissionen und Staubablagerungen als *einzige* vom Menschen sicht- und fühlbare *Luftverschmutzung* führten frühzeitig zu Forderungen nach *Luftreinhaltung*.

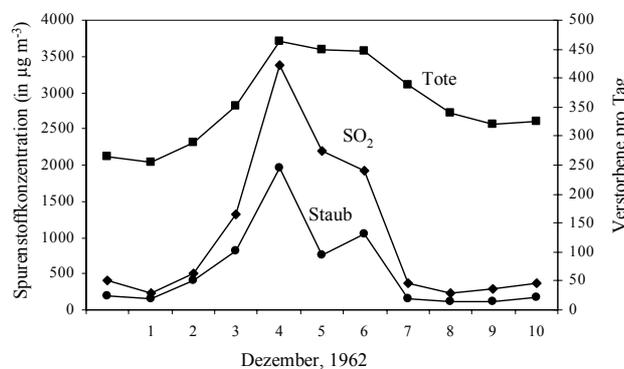
<sup>16</sup> Exakte Definition: *Health is a state of complete physical, mental, and social well-being and not merely the absence of disease or infirmity.*

<sup>17</sup> Statement von Prof. Dr. Bruno Müller-Oerlinghausen (Vorsitzender der Arzneimittelkommission der deutschen Ärzteschaft), Pressekonferenz anlässlich der Medica am 20. Nov. 1998 in Düsseldorf

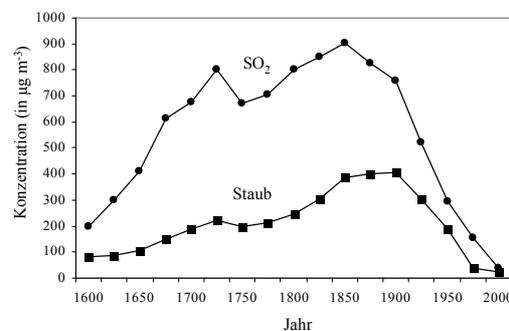
<sup>18</sup> Demokritos von Abdera, 460-371 v. Chr., welcher auch sagte: „Viel Denken, nicht viel Wissen soll man pflegen“.

den Einfluss von Luftspurenstoffen (insbesondere gasförmigen) auf die menschliche Gesundheit geht. Alle klinischen Studien zum Einfluss von Gasen (O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO u. a.) beginnen mit Konzentrationen, die mindestens um den Faktor 10 höher sind als bisher höchste in der Atmosphäre gemessene Konzentrationen. Wenn man eine Extrapolation zu kleineren Konzentrationen vornimmt, muss man zu der Schlussfolgerung kommen, dass diese Gase unter atmosphärischen Bedingungen keine *Noxe* darstellen (s. Definition eines Giftes nach *Paracelsius*). Epidemiologische Studien hingegen (s. in Möller, 2000b) zeigen entweder keine statistische Signifikanz, negative Ergebnisse oder sind bei positiven Ergebnissen nur als summarische Aussagen vieler Einflussfaktoren zu bewerten. Vorsicht ist bei signifikanten Korrelationen geboten, da diese *scheinbar* sein können.

Während der nunmehr zur Vergangenheit gehörenden Wintersmog-Episoden in London wurde ein signifikanter Zusammenhang zwischen Mortalitätsrate (*excess daily mortality*) und Kurzzeit-Luftbelastung gefunden (Abb. 6.6). Während der Episode im Dezember 1962 starben etwa 1000 Menschen mehr in London als statistisch erwartet, der Anstieg ist streng korreliert mit dem Anstieg der Luftverschmutzung. Im Jahr 1952 starben mehr als 4000 Menschen, leider gab es damals noch keine Messungen der Konzentration von Staub und SO<sub>2</sub>. Abb. 6.7 zeigt eine retrospektive Abschätzung der möglichen langfristigen Entwicklung der Luftbelastung in London. Danach war die Luftbelastung im 19. Jahrhundert – nach über 200 Jahren stetigen Anstiegs – um mehr als eine Größenordnung höher als gegenwärtig, die wahrscheinlich wesentlich geringer ist als noch vor dem Jahr 1600. Es verwundert nicht, dass bereits zu damaliger Zeit auf diese Umstände hingewiesen wurde (*John Evelyn*, s. Zitat am Anfang des Buches). Damals allerdings war die Lebenserwartung der Menschen im Wesentlichen aus Gründen der Hygiene, Ernährung und vor allem fehlender medizinischer Betreuung wesentlich geringer. Offenbar wurde die Luftbelastung erst mit Beginn des 20. Jahrhunderts ein hygienischer Faktor<sup>19</sup>.



**Abb. 6.6** Wintersmog-Episode in London, Dezember 1962, nach Daten von Ito und Thursten (1996)



**Abb. 6.7** Historische Entwicklung der Luftbelastung in London, nach Lomborg (2001)

<sup>19</sup> Es sei an den in London stattgefundenen Hygieniker-Kongress im Jahr 1905 erinnert, bei dem der Begriff *Smog* definiert wurde.

Die Smog-Episoden stellten zeitlich begrenzte Perioden dar, wobei die Konzentration um teilweise mehr als eine Größenordnung über den „normalen“ Werten lag (Tab. 6.3). Zumindest zeigt Tab. 6.3, dass im Jahr 1952 die größere Anzahl der Toten mit einer höheren Jahresmittelkonzentration verbunden ist. Aber eine gänzlich andere Frage ist es, ob auch während der Episode wesentlich höhere Konzentrationen vorlagen als im Jahr 1952. Möglicherweise nur unwesentlich, da eine Smog-Periode – bei Vorhandensein einer Mindestbelastung – wesentlich durch meteorologische Parameter bestimmt wird. Aus in der DDR durchgeführten Untersuchungen ist bekannt (Auermann, 1985), dass an hohe Luftbelastungen eine Adaptation durch den Menschen erfolgt; in Leipzig betrug in den 1970er Jahren der Wintermittelwert der SO<sub>2</sub>-Konzentration um 1500 µg m<sup>-3</sup>. So ist es wahrscheinlicher, dass vor allem eine *hohe Änderung der Konzentration in kurzer Zeit* an krankheitlich sehr stark vorbelasteten Personen (Asthma, Bronchitis usw.) einen so starken Stress erzeugte, der dann zum vorzeitigen Tod führte (sog. *acute mortality*).

**Tab. 6.3** Luftbelastung in London in µm m<sup>-3</sup> (nach Daten aus den Abb. 6.6 und 6.7)

Periode	Smog-Tote	Smog-Periode		Jahresmittel	
		Staub	SO <sub>2</sub>	Staub	SO <sub>2</sub>
1850-1900	-	-	-	400	900
1952	4000	-	-	150	300
1962	1000	1000	2500	50	180
2000	-	-	-	25	35

Eine Dauerbelastung (Langzeit-Exposition) führt zu chronischen Störungen; zahlreiche Studien haben das belegt (Dab u. a., 2001). Es wurden beispielsweise mittels verschiedener Modelle gefunden, dass die Mortalitätsrate mit einem Anstieg von je 10 µg m<sup>-3</sup> PM<sub>2,5</sub> zwischen 1,5 und mehr als 10% zunimmt (Morgan u. a., 1998; Dockery u.a., 1993). Diese Zahlenangaben sollten keineswegs überbewertet werden; die wichtigen Fragen nach den natürlichen statistischen Schwankungen sowie den wirkenden Begleitfaktoren bleiben zumeist unbeantwortet. Eine Bewertung des Einflusses der Luftverschmutzung auf die menschliche Gesundheit erfolgt durch einen sog. relativen Risikofaktor (*relativ risk*)

$$\text{relatives Risiko} = \frac{A(A + B)}{C(C + D)} \quad (6.3)$$

und ein „Überschussverhältnis“ (*odd ratio*)

$$\text{Überschußfaktor} = \frac{A \cdot D}{B \cdot C}, \quad (6.4)$$

wobei die Parameter die Anzahl kranker ( $A$ ,  $C$ ) und gesunder Menschen ( $B$ ,  $D$ ) im luftverschmutzten Gebiet ( $A$ ,  $B$ ) bzw. nicht verschmutzten Gebiet ( $C$ ,  $D$ ) darstellen.

Eine hier vertretene Bewertung, dass gasförmige Spurenstoffe unter den *gegenwärtig* gemessenen Konzentrationen in urbanen und ländlichen Gebieten keine humantoxikologische Relevanz aufweisen, hat natürlich Konsequenzen bezüglich der gesetzlich festgelegten Grenzwerte (maximale Immissionskonzentration, MIK). Man muss dann die Frage stellen, welchen Sinn es in der Luftreinhaltung macht (es werden schließlich erhebliche Ressourcen dafür verbraucht), beispielsweise einen Ozon-MIK von 120 µg m<sup>-3</sup> einzuhalten oder sogar ab 240 µg m<sup>-3</sup> Fahrverbote zu erlassen (also erhebliche Eingriffe in die persönliche Freiheit vorzunehmen), wenn eine Gesundheitsschädigung erst bei, sagen wir 500 µg m<sup>-3</sup> zu erwarten

ist.

Eine gegenwärtig zunehmend diskutierte Frage ist die Wirkung von Feinstäuben (beispielsweise als PM<sub>2,5</sub> erfasst) auf die menschliche Gesundheit. Die Gefährlichkeit von Aerosolpartikeln, wie beispielsweise Ruß (krebserregende Eigenschaften), Quarzstäuben (Silikose) und Asbestfasern (Asbestose) ist seit langem bekannt. Auch hier stellt sich wieder die Frage nach der Konzentration, die bei Aerosolpartikeln jedoch sowohl in Masse/Volumen als auch Anzahl/Volumen und für verschiedene Größenbereiche angegeben werden muss. Die Partikelgröße ist entscheidend für die Eindringtiefe: Partikel mit einem Radius größer 5 µm werden im oberen Nasen- und Rachenraum abgeschieden, während kleinere Partikel bis in den Bronchialtrakt und noch kleinere (< 1 µm) bis in die Alveolen der Lunge gelangen. Es ist noch unklar, inwieweit eine mechanische und/oder chemische Wirkung ausschlaggebend ist. Eine chemische Wirkung, d.h. toxikologische, wird durch die chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel bestimmt. In mit Luftspurenstoffen belasteten Gebieten werden nicht mehr Asthmatiker gefunden als in reinen Gebieten. PM sind nicht korreliert mit Asthma, aber mit Husten, Bronchitis und Keuchen. Nach vorliegenden Studien (Buringh, 2001) kann geschlussfolgert werden, dass

- die kausalen Faktoren der Einwirkung von Stäuben auf die Gesundheit noch unbekannt sind,
- eine hohe Luftbelastung jedoch mit höheren Effekten auf die Gesundheit einhergeht,
- hohe Tages- oder Episodenbelastungen an Staub einen geringeren Effekt haben als Langzeitbelastungen,
- die „inerte“ Fraktion der Stäube (Wasser, Seesalz, Ammoniumsulfat, Ammonium-nitrate, nichtkristallines Bodenmaterial) keine toxikologischen Eigenschaften<sup>20</sup> hat und etwa 1/3 der gegenwärtigen PM10-Masse in den Niederlanden ausmacht.

Wirkungen von Schwermetallen sind gut bekannt<sup>21</sup>. Schwermetalle spielen vor allem bei beruflicher Exposition eine Rolle. Vor allem Blei und Cadmium, beides keine essentiellen Stoffe, führten in der Vergangenheit zu Schädigungen. Die Aufnahme durch Nahrung, insbesondere Gemüse stellt einen indirekten Weg der ursprünglich aus der Luft abgelagerten metallhaltigen Aerosolpartikel dar. In der ehemaligen DDR war die ermittelte durchschnittliche Elementaufnahme wesentlich geringer als die WHO-Empfehlung; nur bei Zn und Cu lagen die Werte bei der WHO-Empfehlung (Fiedler und Rösler, 1993). Man kann deshalb die Schlussfolgerung ziehen, dass luftgetragene Schwermetalle offenbar nur in Quellnähe eine toxikologische Relevanz haben, s. a. Tab. 6.4.

**Tab. 6.4** Bilanzierung der durchschnittlichen Elementaufnahme (in µg d<sup>-1</sup>) der Bevölkerung, nach Fiedler und Rösler (1993)

Element	Aufnahme			Bedarf	WHO-Grenzwerte
	Luft	Wasser	Nahrung		
Pb	4-15	4-30	150	187 <sup>a</sup>	430
Cd	0,06-0,23	0,1-2	42	30 <sup>a</sup>	57-712
Zn	10-50	50-1700	14670	2000-10000	1700-2100
Mn	1-4	20-220	4400	3000-5000	-
Cu	10-30	10-40	2250	1500-2000	300-400
Cr	0,08-0,5	1-4	127	50-200	-
Hg	1-5	2-6	29	21	40
F	40-160	100-600	200-1300	1500-2500	8000-10000

<sup>a</sup> Essentialität nicht nachgewiesen

<sup>20</sup> Im Tierversuch führte allerdings auch chemisch inertes TiO<sub>2</sub> zu Lungenkrebs. Die toxikologische Wirkung von Aerosolpartikeln ist sehr komplex und lässt noch viele offene Fragen übrig.

<sup>21</sup> Deren Aufnahme von Spurenelementen erfolgt allerdings überwiegend durch die Nahrung (91-99%. Trinkwasser trägt zu 0,3-5% und die Atemluft zu 0,1-4% bei (Fiedler und Rösler, 1993).

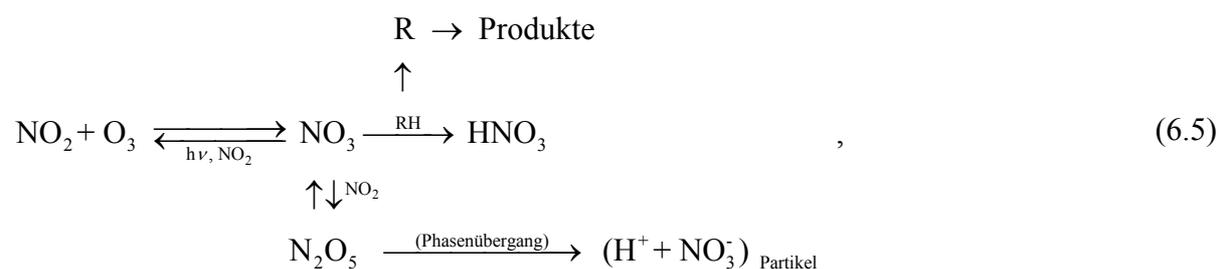
In Analogie zu Schwermetallen stellt die Atmosphäre für persistente organische Verbindungen (POP) ein Medium der Verteilung dar.

Sauer reagierende Aerosole führen direkt zu Verätzungen der feinen Gewebe und waren mit Sicherheit eine Hauptursache der Wirkung des beschriebenen *London-Smogs*. Eine mechanische Wirkung ist zweifellos mit dem Einfluss von Quarzstäuben und Asbestfasern verbunden. Quarzpartikel, insbesondere reines SiO<sub>2</sub> aus technologischen Prozessen, weisen eine makrophagenzerstörende Wirkung<sup>22</sup> auf. Durch die Einlagerung des Quarzpartikels bilden sich schwierige Knötchen (Lymphtropismus) und es wurde eine erhöhte Bildung von Sauerstoffradikalen nachgewiesen. Asbestfasern führen zu einem bindegewebsbildenden Prozess und beeinträchtigen den Gasaustausch. Schließlich können auch Zellmutationen entstehen. Es ist offensichtlich, dass die Partikelstruktur (neben der Größe) eine entscheidende Rolle spielt. Es ist bemerkenswert, dass Wüstenvölker nicht unter Silikose leiden, obwohl die Quarzsandbelastung erheblich ist und es durchaus zu erwarten ist, dass sich darunter alveolengängige Partikel befinden. Diese natürlichen Partikel haben jedoch eine Kugelstruktur, wohingegen Quarzpartikel, die im Bergbau freigesetzt oder technologisch angewandt werden, freie Kristallflächen besitzen (Blumenthal, 2001). Es ist nun spekulativ, jedoch nicht unwahrscheinlich, dass Kristallstrukturen zellverletzende und oberflächenkatalytische Eigenschaften besitzen.

Gegenwärtig wird viel die Frage des Einflusses der Luftverschmutzung auf allergische Erkrankungen diskutiert; nach Björkstén (1994) gibt es keinen klaren Zusammenhang.

#### 6.1.2.4 Neuartige Wirkung durch das Nitratradikal (NO<sub>3</sub>)

In Kap. 6.1.2.1 wurde beschrieben, dass oxidativer Stress eine natürliche Erscheinung darstellt und vor allem durch OH-Radikale hervorgerufen wird, welche alle organischen Moleküle durch H-Abstraktion umwandeln und somit die biogenen Strukturen schädigen können. Dieselbe Wirkung muss auch dem Nitratradikal (vgl. Kap. 4.1.6 zur Chemie) zugeschrieben werden, welches in analoger Weise reagiert. Die spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten mit RH sind um etwa zwei Größenordnungen geringer als die mit dem OH-Radikal, jedoch ist die Konzentration des NO<sub>3</sub>-Radikals auch wesentlich höher (allerdings nur nachts), so dass vergleichbare Reaktionsraten resultieren. Zusätzlich jedoch entsteht dabei HNO<sub>3</sub>, welches als Säure zu weiteren schädigenden Wirkungen führen kann:



Die Konzentration des NO<sub>3</sub> ist nur nachts signifikant (einige ppt, Maxima bis zu 85 ppt), da es am Tage schnell photolytisiert wird. Die Verweilzeit wurde im Mittel mit 92 s (5-615 s) bestimmt (Geyer u. a., 2001). Es wurde keine jahreszeitliche Variation der Konzentration gefunden, jedoch ein Jahresgang der Verweilzeit, also der NO<sub>3</sub>-Senken. Im Sommer reagiert es schnell mit Monoterpenen, während im Winter die Aufnahme (über N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) an Aerosolpartikel dominiert. Eine Gasphasenreaktion von NO<sub>3</sub> mit NO sowie von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit H<sub>2</sub>O wird für vernachlässigbar gehalten (Geyer u. a., 2001). Aus dem Schema (6.5) kann für die stationäre

<sup>22</sup> Makrophagen sind Fresszellen, die der Körper zu seiner Abwehr benötigt und die insbesondere Bakterien fressen (*phagozytieren*).

NO<sub>3</sub>-Konzentration abgeleitet werden:

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_2[\text{RH}] + k_3[\text{NO}_2]}[\text{O}_3][\text{NO}_2], \quad (6.6)$$

d.h. die NO<sub>3</sub>-Konzentration ist proportional zur Konzentration von O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub>.

Einen wesentlichen Hinweis auf die synergistische Wirkung eines Gemisches von O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> ergibt der Vergleich der toxikologischen Wirkung (s. Kap. 6.3.4.2) mit reinem Ozon und dem mit geringen Beimengungen an NO<sub>2</sub>, wobei sich der Schwellenwert stark erniedrigt. Es ist anzunehmen, dass dabei das stets gebildete NO<sub>3</sub> die eigentliche Schadkomponente ist. Bei der gleichzeitigen Einwirkung von NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> auf den Menschen wurden Reaktionen nachgewiesen, wie sie auch bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlung auftreten (Stockinger, 1962), ein Hinweis auf eine Radikalattacke. Jedoch wurde beispielsweise nach einer vierstündigen Inhalation eines Gemisches aus 540 µg m<sup>-3</sup> NO<sub>2</sub> und 940 µg m<sup>-3</sup> O<sub>3</sub> (ein Vielfaches der Konzentrationen unter natürlichen atmosphärischen Bedingungen) durch gesunde Männer keine wesentliche Beeinträchtigung der Lungenfunktion festgestellt (Hackney, 1975).

Im Weiteren wird die Hypothese vorgestellt, dass die neuartigen Waldschäden neben einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Wirkung möglicherweise auch (oder im wesentlichen) durch das Nitrat-Radikal verursacht wurden. Die bereits skizzierte Wirkung des NO<sub>3</sub> als säurebildende und oxidative Komponente deckt die früher aufgestellte Hypothese der gekoppelten Wirkung von Ozon und saurem Regen. Wie jedoch in Kap. 4.4.5.1 gezeigt wurde, hatte sich der pH-Wert der Niederschläge seit den 1940er Jahren in Mitteleuropa nicht geändert und auch eine direkte Phytotoxizität des O<sub>3</sub> lässt sich bei den aufgefundenen Konzentrationen in den Waldschadgebieten um 1980 schwerlich nachweisen. Unzweifelhaft angestiegen sind aber die Konzentrationen von O<sub>3</sub> (Kap. 6.3.4.3) und NO<sub>2</sub> (Kap. 6.3.2).

Die Summe der Konzentrationen von O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> zeigt aber ein räumliches und zeitliches Verhalten, welches genau dem Auftreten der neuartigen Waldschäden entspricht. Die Schäden wurden ausschließlich zuerst in Mittelgebirgen (800 bis 1300 m) in einer Entfernung von 100 bis 300 km von großen urbanen Quellgebieten bemerkt, d.h. es deutet sich eine optimale Schadwirkung in einer bestimmten horizontalen und vertikalen Struktur an. Es liegt auf der Hand, damit folgendes Verhalten von O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> zu verbinden:

- die O<sub>3</sub>-Konzentration ist in urbanen Gebieten geringer als in ländlichen Gegenden,
- sie nimmt mit der Höhe zu,
- die NO<sub>2</sub>-Konzentration nimmt mit größeren Höhen ab (Verdünnungseffekt),
- sie ist (durch den NO→NO<sub>2</sub>-Transfer) in einer Distanz von wenigen Hundert Kilometern annähernd konstant (erst in größerer Entfernung – wenn keine weiteren Quellgebiete vorhanden sind – nimmt sie ab wegen der Umwandlung NO<sub>2</sub>→NO<sub>y</sub> und nachfolgender Deposition).

Dieses (hypothetische) Beispiel legt dar, dass eine *intelligente* Luftreinhaltung neben den nichtlinearen Beziehungen zwischen Emissionen und Immissionen auch raum-zeitliche Aspekte mit berücksichtigen muss.

### 6.1.3 Klimaänderung

Mögliche Einflüsse von Luftspurenstoffen auf das Klima erfolgen grundsätzlich direkt und indirekt durch Beeinflussung der Strahlungsbilanz (vgl. Kap. 2.2.2). Als wichtigster Parameter wird der Klimaantrieb (*climate forcing*), gemessen in W m<sup>-2</sup> angegeben, d.h. die Änderung der Strahlungsflussdichte (Intensität) oder Bestrahlungsstärke (Irradianz), vgl. Tab. 2.4. Er kann positiv oder negativ sein. Ersteres führt zu einer Temperaturerhöhung

(Erwärmung) der Atmosphäre und letzteres zu einer Temperaturenniedrigung (Abkühlung). Der *direkte Klimaantrieb* betrifft die unmittelbare Wechselwirkung zwischen Strahlung und Spurenstoff (Absorption, Reflexion und Streuung an Gasmolekülen und Aerosolpartikeln). Damit erfolgt ein unmittelbarer Eingriff in die solare bzw. terrestrische Strahlung. Die resultierende Strahlungsflussabweichung (positiv oder negativ) beeinflusst direkt die Temperatur als primäres Klimaelement. Weitere Klimaelemente, wie Niederschlag, Feuchtigkeit und Wind können sich dann gegebenenfalls als Folge ändern. Wesentlich sind zwei Ursachen direkten Klimaantriebs:

- a) Treibhauseffekt (Erwärmung) und
- b) Aerosolantrieb (Abkühlung).

Von *indirekten Klimaantrieb* spricht man, wenn die Änderung der Strahlungsbilanz nicht unmittelbar, sondern über eine Kette von Prozessen erfolgt, die bereits mit energetischen Wechselwirkungen (im Sinne des Klimas, nicht auf molekularer Ebene) verbunden sind. Dazu gehören Wolken mit ihrem Rückstreuverhalten (Albedo), die Änderung des Wasserdampf-Kreislaufes sowie die Oberflächenalbedo. Wolkenprozesse (und damit der Wasserkreislauf) werden wesentlich durch atmosphärisches Aerosol beeinflusst. Diesem kommt daher eine wichtige Rolle zu, da es sowohl zu positivem als auch negativem Klimaantrieb führen kann. Die Oberflächenalbedo<sup>23</sup> kann durch Rußablagerungen über Schneeflächen (z.B. den Alpen) erheblich verändert werden (Erwärmung der Oberfläche infolge erhöhter Absorption). Ein Anstieg der Bewölkung erhöht die Albedo, damit die Abkühlung der unter den Wolken liegenden Schicht. Ein Anstieg der Aerosolpartikelanzahl kann zu mehr CCN, und zu mehr aber kleineren Tropfen bei gleichem LWC führen (vgl. Abb. 6.4 zum *Twomey*-Effekt). Das hat zwei Effekte: erstens erhöht sich die Albedo mit kleineren Tropfen und zweitens haben kleinere Tropfen eine größere Lebensdauer.

Alle Effekte wirken in der Atmosphäre zusammen und es ist sehr schwierig, die einzelnen Anteile zu bestimmen (Abb. 6.8). Es ist irreführend, dabei von einer Kompensation positiver und negativer Effekte zu sprechen, besser ist es, festzustellen, dass der negative Aerosolantrieb vom Treibhauseffekt *maskiert* wird und umgekehrt (Charlson und Heintzenberg, 1995). Man muss hinsichtlich der Luftreinhaltung berücksichtigen, dass die Verweilzeit der troposphärischen Aerosolpartikel in der Größenordnung von 1-2 Wochen liegt, hingegen die Verweilzeit der meisten Treibhausgase viele Jahre beträgt. Würde es gelingen (was technisch machbar ist) die Aerosolvorläufer um eine Größenordnung zu verringern, würde die Erwärmung der Atmosphäre um den Netto-Treibhauseffekt nach wenigen Tagen zunehmen.

Es ist nunmehr offensichtlich, dass die globale mittlere Temperatur ansteigt (Abb. 6.9) und es bestehen keine Zweifel, dass dies eine Folge anthropogener Aktivitäten ist, überwiegend durch Emission treibhauswirksamer Gase. Der Temperaturanstieg bis zum Ende des 21. Jahrhunderts wird etwa 5 K betragen<sup>24</sup>. Das *Kyoto-Protokoll*<sup>25</sup> – wenn es überhaupt verwirklicht wird – hat dabei den Effekt eines Temperaturrückgangs um 0,1 K (Schellnhuber, 2001). Mit anderen Worten, es zeigt überhaupt keine Wirkung im Sinne der Luftreinhaltung<sup>26</sup>. Wahrscheinlich müsste die globale CO<sub>2</sub>-Emission um weit mehr als 50% innerhalb weniger

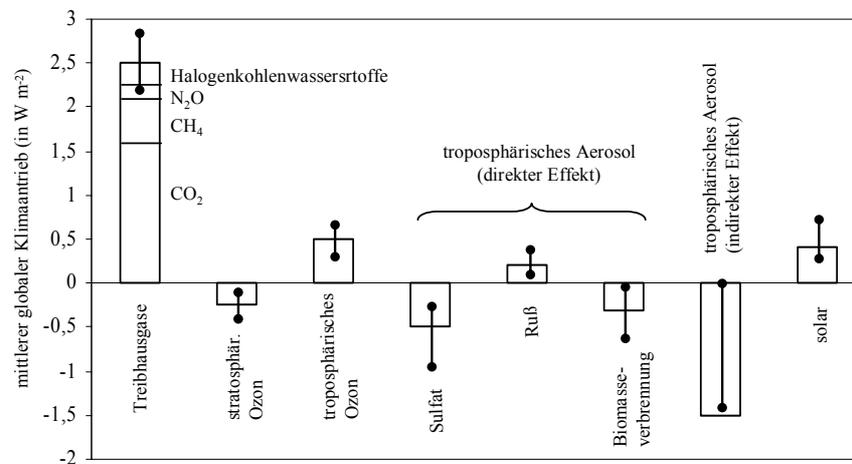
<sup>23</sup> Hier sei angemerkt, dass Änderungen der Landnutzungsstruktur sicherlich größere Einflüsse sowohl auf die Albedo als auch auf den Wasserkreislauf (Verdunstung, Versickerung, Speicherung) haben.

<sup>24</sup> Die IPCC-Abschätzung von 1996 ging von einer Temperaturerhöhung um 2 K (1,0 bis 3,5 K) bis 2100 aus, die größte Erwärmung der letzten 10.000 Jahre. Der mittlere Meeresspiegel steigt um 50 cm (15 bis 90 cm); ein 50cm-Anstieg würde Millionen Menschen in flachen Deltaregionen und einer Vielzahl von kleinen Inseln vertreiben. Die IPCC-Abschätzung von 2000 geht von 5K (±3K) aus.

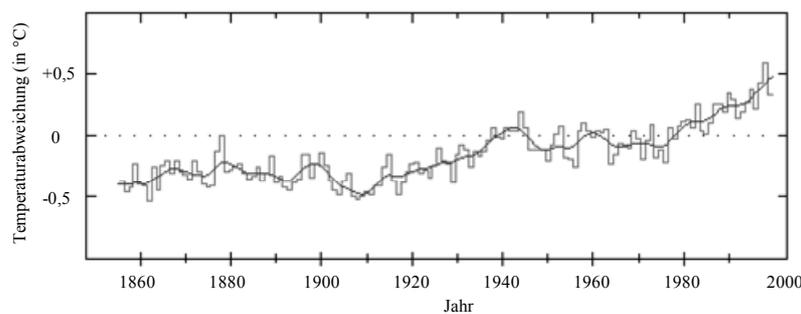
<sup>25</sup> *Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change*, angenommen am 11.12.1997 in Kyoto und unterzeichnet bis 15.3.1999 von 84 Staaten; basiert auf der am 9.5.1992 in New York von der UN angenommenen Klima-Konvention.

<sup>26</sup> Das politische Signal einer möglichen globalen Verständigung soll dabei keineswegs unterbewertet werden.

Jahre gesenkt werden, wenn die Temperatur um 1-2 K weniger ansteigen soll. Dieses Ziel kann nur mit einer Abkehr von der Verbrennung fossiler Rohstoffe erreicht werden, ein wenig realistisches Ziel, selbst wenn der politische Wille vorhanden wäre.



**Abb. 6.8** Beiträge verschiedener Effekte zum Klimaantrieb, nach IPCC (1996)



**Abb. 6.9** Trend der globalen mittleren Temperatur, nach P. D. Jones, T. J. Osborn und K. R. Briffa (Univ. East Anglia, Norwich, UK) sowie D. E. Parker (Met. Office, Bracknell, Berkshire, UK), Internet Information

Eine Besonderheit stellt die Zunahme der in die Troposphäre eindringenden UV-Strahlung dar, als Folge der Abnahme stratosphärischen Ozons. Damit ändert sich nicht nur die Photochemie der Troposphäre, sondern vor allem entsteht eine Schädigung der Biota.

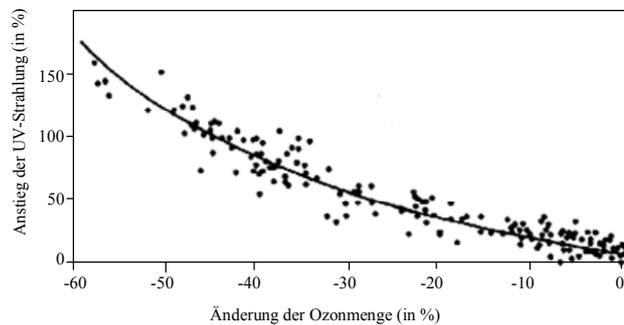
### 6.1.3.1 Einfluss der ultravioletten Strahlung (UV-B)

Ultraviolette Solarstrahlung (UV, s. a. Kap. 2.1.2.5 und 2.2.3) ist wegen ihrer Eigenschaft, generell alle Biota zu schädigen, als ein wichtiger Umweltparameter erkannt worden. Wie in Kap. 5 beschrieben, wirkt Ozon in der Stratosphäre als sehr effektiver „Filter“ im Bereich der UV-B- und -C-Strahlung (280-315 nm) und absorbiert auch kürzere Wellenlängen. Obwohl nur ein sehr kleiner Anteil kürzerer Wellenlängen die Erdoberfläche erreicht, werden die meisten organischen Moleküle gespalten. Mit der Verringerung des stratosphärischen Ozons ist ein Anstieg der die Erdoberfläche erreichenden kürzeren Wellenlängen verbunden.

Die Menge an UV-Strahlung, welche die Erdoberfläche erreicht, kann unter Verwendung eines optischen Modells des Strahlungstransfers und mit der Kenntnis des Strahlungsflusses am oberen Rand der Atmosphäre berechnet werden. Sie kann auch direkt gemessen werden. Direkte Messungen sind stets zu bevorzugen, sie sind aber nicht einfach (wenn sie

qualitätsgesichert durchgeführt werden sollen) und kostenaufwendig, so dass nur ein begrenzter Datensatz für wenige Orte der Erde existiert. Mit diesen Daten wurden aber die Modelle evaluiert, so dass nunmehr eine abgesicherte Modellberechnung für jeden Ort der Erde sowohl für die Vergangenheit als auch für Zukunftsszenarios verfügbar ist.

Der Zusammenhang zwischen Reduzierung der atmosphärischen Ozonmenge und dem Ansteigen der UV-B-Strahlung ist gegenwärtig gut abgesichert durch Laboruntersuchungen, Feldmessungen und theoretische Berechnungen (Madronich u. a., 1995), s. Abb. 6.10. Danach erhöht sich die Menge UV-Strahlung, welche den Erdboden erreicht, um 2% für jede 1% Abnahme an atmosphärischem Ozon (WMO, 1995). 2% Anstieg an UV-Strahlung soll einen Anstieg an Hautkrebs um 3-6% verursachen. Jährlich werden 500.000 neue Fälle an Hautkrebs in den USA diagnostiziert. Daneben kann UV-Strahlung das menschliche Immunsystem schädigen und es werden für Milliarden von Dollar Schäden an Nutzpflanzen sowie am ozeanischen Plankton als Grundlage der maritimen Nahrungskette verursacht.



**Abb 6.10** Zusammenhang zwischen UV(B) und Verringerung der Ozonsäulendichte, aus Messdaten am Südpol, nach Booth und Madronich (1994)

Für große Ozonänderungen, wie sie während des Antarktischen Frühlings oder auch über der Nordhemisphäre nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo beobachtet wurden, konnte der UV-B-Anstieg auch direkt gemessen werden. Längerzeitige Messungen sind bezüglich Trendaussagen wegen des Fehlens historischer Daten und der großen Variation der UV-Strahlung durch Wolken, lokale Luftverschmutzung und andere Faktoren relativ unsicher.

Als fundamentale Größen gelten die spektrale Strahlungsflussdichte, d.h. die Intensität (*radiance*)  $I(\Theta, \varphi, \lambda)$  und die spektrale Bestrahlungsstärke (*irradiance*)  $E(\lambda)$ , der Strahlungsfluss über ebener Fläche, die normalerweise gemessene Größe in  $\text{W m}^{-2}$ . Für größere Ozonänderungen hat man eine gute Korrelation zur Bestrahlungsstärke  $E$  gefunden (Madronich und de Gruijl, 1993):

$$E \sim (\text{Ozon})^{-\text{RAF}}, \quad (6.7)$$

wobei RAF einen sog. Strahlungsverstärkungsfaktor (*radiation amplification factor*) darstellt, definiert als prozentualer Anstieg der gewichteten Bestrahlungsstärke für eine Verringerung der Ozonmenge um 1%, vgl. Abb. 6.10.

Aus den wellenlängenabhängigen Größen wird oftmals eine integrale Größe gewonnen. Sie ergibt sich aus der berechneten oder gemessenen Integration über alle Wellenlängen unter Verwendung gewichteter Funktionen, welche die biologische spektrale Empfindlichkeit widerspiegeln. Bei Messwerten müssen zusätzlich instrumentelle Faktoren (beispielsweise Filterdurchlässigkeit, Empfängersensitivitäten usw.) berücksichtigt werden. So wird beispielsweise der *UV-Index* nach (WMO, 1994)

$$UV\text{-Index} = 40 \int E(\lambda)B(\lambda)d\lambda \tag{6.8}$$

berechnet, wobei  $B(\lambda)$  eine empfohlene Größe für das Erythema (Hautrötung) darstellt (McKinlay und Diffey, 1987). Der Anstieg der Strahlung ist jedoch mit einem nicht-linearen biologischen Effekt verknüpft (Tab. 6.5). So hat man epidemiologisch gefunden, dass die Häufigkeit des gewöhnlichen Hautkrebses streng korreliert ist mit der UV-Strahlung nach folgender Beziehung (Krickler u. a., 1993):

$$\text{Häufigkeit} \sim E^{-BAF} \tag{6.9}$$

Dabei bedeutet BAF einen biologischen Verstärkungsfaktor, der empirisch zu  $1,4 \pm 0,4$  für den gewöhnlichen und  $2,5 \pm 0,7$  für den schuppigen Hautkrebs bestimmt wurde.

Die Zunahme der UV-Strahlung wird teilweise kompensiert durch die Zunahme an troposphärischem Ozon und Aerosol (Tab. 6.6)

**Tab. 6.5** Erwarteter Anstieg der jährlichen UV-Dosis und Hautkrebshäufigkeit als Folge der stratosphärischen Ozonreduzierung zwischen 1979 und 1992 (über die 14-jährige Periode, in %, bezogen auf 1979), nach Madronich und de Gruijl (1993)

geograph. Breite	Gesamt-ozon	Erythema-Anregung (Dosis)	DNA-Schädigung (Dosis)	Hautkrebs (Dosis)	gewöhnliche Zellkarzinomhäufigkeit	schuppige Zellkarzinomhäufigkeit
85 N	-8,8±3,2	7,1±1,7	14,8±3,6	10,6±2,5	15,1±5,6	28,5±11,2
75 N	-9,0±2,9	7,6±1,7	14,9±3,3	10,8±2,4	15,4±5,8	29,1±11,5
65 N	-7,4±1,7	7,6±1,7	14,1±3,2	10,3±2,3	14,7±5,6	27,7±11,0
55 N	-7,4±1,3	7,2±1,7	12,9±3,2	9,5±2,3	13,5±5,3	25,4±10,3
45 N	-6,6±1,2	6,5±1,7	10,9±3,0	8,1±2,2	11,6±4,7	21,6±9,0
35 N	-4,8±1,4	5,0±1,8	8,2±3,0	6,1±2,2	8,6±4,0	16,0±7,6
25 N	-2,7±1,5	3,0±1,9	4,8±3,1	3,5±2,2	5,0±3,5	9,0±6,4
15 N	-1,5±1,1	1,7±1,4	2,6±2,3	1,9±1,6	2,7±2,4	4,8±4,4
5 N	-0,6±1,6	0,7±1,9	1,2±3,0	0,8±2,2	1,2±3,1	2,1±5,5
5 S	-1,1±1,4	1,2±1,7	2,0±3,0	1,4±2,0	2,0±2,8	3,6±5,2
15 S	-1,9±1,3	2,2±1,5	3,5±2,4	2,5±1,7	3,6±2,6	6,5±4,8
25 S	-2,6±1,6	3,1±1,7	5,0±2,4	3,6±1,9	5,1±3,1	9,2±5,8
35 S	-4,0±1,6	4,8±1,6	7,9±2,6	5,7±1,9	8,1±3,6	14,9±6,8
45 S	-5,6±1,4	7,2±1,6	12,5±2,7	8,9±1,9	12,7±4,8	23,9±9,2
55 S	-9,0±1,5	10,9±2,0	19,7±3,6	14,2±2,6	20,4±7,4	39,3±15,1
65 S	-15,0±2,0	16,3±3,0	30,5±5,8	21,9±4,1	31,9±12,2	64,0±26,6
75 S	-19,5±2,6	24,1±5,4	49,8±12,0	34,0±7,7	50,6±21,4	107,7±52,0
85 S	-21,1±3,0	31,0±6,8	72,0±17,6	46,5±10,5	70,6±31,2	159,6±83,6

**Tab. 6.6** Summarische Änderung der UV-B (jährliche DNA-gewichtete Dosis) von der vorindustriellen Zeit bis 1992, nach Madronich u. a. (1995)

Effekt	UV-B-Änderung (in %)
Nordhemisphäre, mittlere industrialisierte Breiten	
stratosphärische Ozonabnahme	+5 bis +15
Sulfataerosolanstieg	-5 bis -18
Anstieg des troposphärischen Ozons	-3 bis -10
netto:	-23 bis +7
Nordhemisphäre, Reinluftgebiete	+5 bis +15
Tropen	+1 bis +5 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> unsicher

### 6.1.3.2 Abkühlung durch streuendes Aerosol

Im globalen Mittel sind 60% der Erde durch Wolken bedeckt und nur der wolkenfreie Anteil steht für einen Strahlungsbeeinflussung durch Aerosolpartikel zur Verfügung. Atmosphärisches Aerosol zeigt zwei konkurrierende Prozesse: Streuung und Absorption<sup>27</sup> von Solarstrahlung. Auf globaler Basis kann die *Streuung* (vgl. Kap. 2.1.2.5) als dominierender Effekt betrachtet werden. Das ist insbesondere dadurch gegeben, dass große Teile der Erdoberfläche eine geringe Albedo besitzen. Der Anteil des in den Weltraum zurückgestreuten Lichtes erhöht die planetare Albedo und führt zu einer globalen Abkühlung; derartige Effekte wurden nach großen Vulkaneruptionen (Mt. Pinatubo) direkt gemessen. Sulfataerosol wird als Prototyp streuenden Aerosols angesehen. Aber auch organisches Aerosol und mineralische Stäube tragen zur Streuung der Solarstrahlung bei.

Dadurch wird die Solarstrahlung reduziert, welche an der Erdoberfläche (Ozean und Kontinente) zur Absorption und somit Erwärmung zur Verfügung steht. Eine direkte Konsequenz ist die Abkühlung der Oberfläche und eine Erhöhung der thermischen Stabilität der unteren Troposphäre. Weiter verringern sich die konvektiven latenten und fühlbaren Wärmeströme (s. Kap. 2.2.3) und möglicherweise die konvektiven Niederschläge.

Die in Tab. 6.7 aufgelisteten Parameter beschreiben die optischen Eigenschaften des Aerosols (vgl. a. Tab. 2.4). Entscheidende spezifische Eigenschaften sind die Partikelgröße und der Wassergehalt. Die Parameter können auf einzelne Partikel, auf die Aerosolmasse und das Luftvolumen bezogen werden. Für weitergehende Informationen sei der Leser an Spezialliteratur verwiesen, beispielsweise Horvath (1999).

**Tab. 6.7.** Symbole, Einheiten und Definitionen von Parametern zur Beschreibung der optischen Eigenschaften des Aerosols

Parameter	engl. Bezeichnung	Symbol (Einheit)	Definition
Streu- koeffizient	<i>scattering coefficient</i>	$\sigma_s = -\frac{1}{\Phi} \frac{d\Phi}{dx}$ (in m <sup>-1</sup> )	Anteil des Strahlungsflusses, der pro Einheitsschichtdicke durch Aerosolstreuung verloren geht
Absorptions- koeffizient	<i>absorption coefficient</i>	$\sigma_a = -\frac{1}{\Phi} \frac{d\Phi}{dx}$ (in m <sup>-1</sup> )	Anteil des Strahlungsflusses, der pro Einheitsschichtdicke durch Aerosolabsorption verloren geht
Extinktions- koeffizient	<i>extinction coefficient<sup>a</sup></i>	$\sigma_e = -\frac{1}{\Phi} \frac{d\Phi}{dx}$	Anteil des Strahlungsflusses, der pro Einheitsschichtdicke durch Aerosol verloren geht
Einzelstreu- albedo	<i>single scattering albedo</i>	$\tilde{\omega} = \frac{\sigma_s}{\sigma_a}$ (dimensionslos)	Verhältnis von Streukoeffizient zu Extinktionskoeffizient
Absorptionszahl	<i>absorption number</i>	$\tilde{\alpha} = \frac{\sigma_a}{\sigma_e}$ (dimensionslos)	Verhältnis von Absorptionskoeffizient zu Extinktionskoeffizient
Durchlässigkeit	<i>transmittance</i>	$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0}$ (dimensionslos)	Verhältnis zwischen ankommendem Fluss $\Phi_0$ und durch die Schicht dringenden Strahlungsfluss $\Phi$
optische Dicke	<i>optical depth</i>	$\delta = -\ln \frac{\Phi}{\Phi_0}$ (dimensionslos)	negativer dekadischer Logarithmus der Durchlässigkeit

<sup>a</sup> auch als *attenuation coefficient* bezeichnet

Hier soll lediglich eine summarische Beschreibung durch Gl. (6.10), vgl. auch Kap. 2.2.2,

<sup>27</sup> Als einzige absorbierende partikuläre Substanz in der Atmosphäre wird Ruß angesehen.

vorgestellt werden. Für eine Schicht  $dz$  atmosphärischen Aerosols gilt für die Abnahme der Strahlungsflussdichte  $I$  (nach Friedlander, 1977):

$$-dI = I\sigma_e dz = I \left[ \int_0^\infty \frac{\pi D_a^2}{4} K_e(x, m) n_a(D_a) d(D_a) \right] dz, \tag{6.10}$$

wobei  $n_a(D_a)d(D_a) = dN$  die Anzahl der Partikel mit einem Durchmesser zwischen  $D_a$  und  $D_a+d(D_a)$ ,  $K_e$  die *Extinktionseffektivität* (Verhältnis der Summe von gestreuter und absorbierter Strahlungsenergie zu eingestrahelter Energie<sup>28</sup>),  $x = \pi D_a/\lambda$  die *optische Partikelgröße* (ein dimensionsloser Parameter) und  $m$  der *Refraktivindex* bedeuten. Letzterer ist eine substanzspezifische Größe, die vor allem von der chemischen Zusammensetzung abhängt (Tab. 6.8); er ist definiert als das Verhältnis der Phasengeschwindigkeiten des Lichtes im Vakuum und im betreffenden Material. Materialien, die Licht absorbieren (Ruß) besitzen einen komplexen Refraktivindex in der Form  $m = n - ki$  (s. Tab. 6.8). Bei anderen Substanzen ist der imaginäre Teil von  $m$  Null.

**Tab. 6.8** Refraktivindex (*refractive index*)  $m$  verschiedener Materialien, nach Horvath (1992)

H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	OC	Ruß
1,333	1,528	1,482	1,559	1,430	1,586	1,478	1,44 bis 1,60	<sup>a</sup>

<sup>a</sup> spezielle Funktion:  $1,56 - 0,47x \cdot i$ , wobei  $i = \sqrt{-1}$

Aus Gl. (6.10) geht zugleich die Bedeutung des Extinktionskoeffizienten  $\sigma_e$  hervor. Wie bereits erwähnt, kann für die meisten Materialien die Absorption vernachlässigt werden so dass Extinktion = Streuung ( $\sigma_e = \sigma_s$ ). Betrachten wir die volumenbezogene Streuung, so beträgt die gestreute Strahlungsflussdichte im Volumen  $dV$  in den Raumwinkel  $d\Omega$  in Richtung des Streuwinkels  $\Phi_s$  (s. Abb. 2.6)

$$dI = E \gamma(\Phi_s) dV d\Omega, \tag{6.11}$$

wobei  $\gamma(\Phi_s)$  die *Volumenstreuungsfunktion* mit der Dimension  $m^{-1} sr^{-1}$  bedeutet. Wird nun über den gesamten Raumwinkel integriert, erhält man für den Streukoeffizienten

$$\sigma_s = \int_{4\pi} \gamma(\Phi_s) d\Omega. \tag{6.12}$$

Schließlich kann der Extinktionskoeffizient integriert werden über eine atmosphärische Schicht mit der Dicke  $dz$ , um eine dimensionslose *optische Dicke*  $\tau$  zu erhalten

$$\tau = \int_{z_1}^{z_2} \sigma_e dz, \tag{6.13}$$

welche die Extinktion der Solarstrahlung in einer vertikalen atmosphärischen Säule durch vorhandenes Aerosol charakterisiert. Tab. 6.9 fasst typische Werte der optischen Eigenschaften der unteren Troposphäre zusammen.

<sup>28</sup> In Tab. 6.7 wurde der entsprechende *Koeffizient* als Verhältnis der Strahlungsflüsse (Strahlungsenergie pro Zeit und Fläche) definiert.

**Tab. 6.9** Typische Bereiche beobachteter optischer Eigenschaften der unteren Troposphäre (Streu- und Absorptionskoeffizienten in  $\text{m}^{-1}$ , andere Parameter sind dimensionslos), nach Mészáros (1999)

	verschmutzter Kontinent	reiner Kontinent	reiner Ozean
optische Dicke $\tau$	0,2-0,8	0,02-0,1	0,05-0,1
Einzelstreualbedo $\tilde{\omega}$	0,8-0,9	0,9-0,09	nahe 1
Streukoeffizient $\sigma_e$	50-300	5-30	5-20
Absorptionskoeffizient $\sigma_a$	5-50	1-10	0,01-0,05
Rückstreuung/Gesamtstreuung	0,1-0,2	n.v. <sup>a</sup>	0,15

<sup>a</sup> nicht verfügbar

Da die Durchlässigkeit (*transmittance*) der Luft gleich  $e^{-\tau}$  ist, bedeutet eine optische Dicke von 0,1, dass etwa 90% der Solarstrahlung durch die atmosphärische Schicht dringen, wenn die Extinktion durch Partikel betrachtet wird. Die Daten der Tab. 6.9 zeigen, dass im wesentlichen Streuung zur Extinktion beiträgt. Der Wert der Einzelstreualbedo ist größer unter reinen Bedingungen, wo die Partikel zumeist aus Ammoniumsulfat bestehen, wohingegen unter verschmutzten Bedingungen Ruß einen gewissen Anteil an der Absorption hat. Schließlich wird nur ein kleiner Anteil direkt rückgestreut, da Aerosolpartikel zumeist im *Mie*-Bereich streuen, wo Vorwärtsstreuung vorherrschend ist.

### 6.1.3.3 Erwärmung durch absorbierende Gase (Treibhauseffekt)

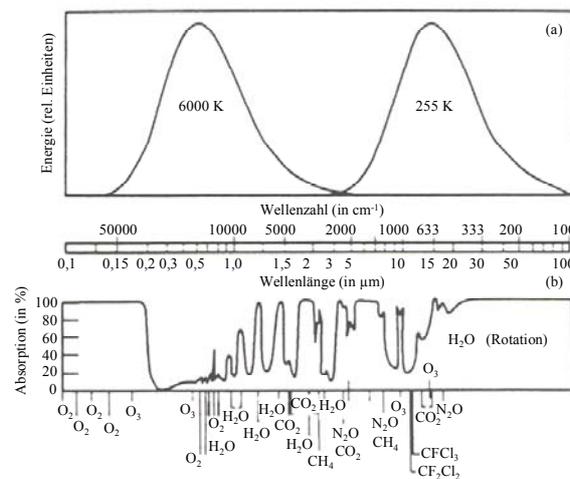
Zu den sechs Treibhausgasen bzw. –komponentengruppen, die im *Kyoto*-Protokoll genannt werden, gehören  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , Fluorkohlenwasserstoffe (FCKW als deutsches Akronym bzw. in englisch CFC's), Perfluorkohlenstoffe (PFC's) und Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ). In Kap. 2.2.3 wurde der „Treibhauseffekt“ (*greenhouse effect*)<sup>29</sup> als eine natürliche Eigenschaft der Erdatmosphäre erläutert, ohne dessen Existenz es kein Leben auf unserem Planeten gäbe. Hätte die Erde keine Atmosphäre, aber die gleichen Rückstreueigenschaften (Albedo) wie sie sie jetzt hat, würde sich eine mittlere Oberflächentemperatur von 255 K im Unterschied zu der jetzigen von 288 K einstellen (also 33 K weniger). Die Differenz (Erwärmung) ist durch die spezielle Eigenschaft einiger Gase in der Atmosphäre gegeben, die infrarote Abstrahlung der Erdoberfläche zu absorbieren. Diese Gase werden *Treibhausgase* genannt. Die Zunahme der Konzentration dieser Gase seit der industriellen Revolution in der Mitte des 19. Jahrhunderts führt zu einer Zunahme des Treibhauseffektes und damit prinzipiell zu einer globalen Erwärmung.

Die Treibhausgase absorbieren die von der Erde rückgestrahlte Infrarotstrahlung in bestimmten Energiebanden, die durch die quantenmechanischen Eigenschaften des betreffenden Moleküls bestimmt werden (Abb. 6.11). Wasserdampf ist das wichtigste Treibhausgas. Die Schwingungs-Rotationsbanden absorbieren den größten Teil der Strahlung

<sup>29</sup> Die „Gegner des Treibhauseffektes“ bringen stets das Argument, es handelt sich in einem *Treibhaus* um gänzlich andere Prozesse. Ohne auf diese Unterschiede hier eingehen zu wollen (sie spielen für die weitere Diskussion keinerlei Rolle) ist der Begriff *Treibhauseffekt* in Analogie zum Begriff *saurer Regen* als ein Problemausdruck aufzufassen, nämlich in diesem Fall für die Erwärmung der Atmosphäre durch bestimmte IR-absorbierende Gase. Es ist auch völlig unerheblich, zwischen einem *natürlichen* Treibhauseffekt und einem *anthropogenen* unterscheiden zu wollen. Außer den halogenierten Verbindungen treten alle anderen Verbindungen in der Natur auch auf. Wasserdampf macht außerdem 2/3 der Erwärmungseffektes von gegenwärtig 33 K (s. weiter im Haupttext) aus. Es geht (lediglich) um die anthropogene Zunahme der atmosphärischen Konzentration einiger dieser Gase und ihrer Wirkung auf die Energiebilanz der Atmosphäre. Ob das als *Treibhauseffekt* bezeichnet wird, ist völlig unerheblich. Der *Effekt* ist eine naturwissenschaftlich erwiesene Tatsache, die Größe des Effektes wird – wegen der Unzulänglichkeit der benutzten Modelle – unterschiedlich angegeben.

unterhalb 8  $\mu\text{m}$  und die Rotationsbanden oberhalb 18  $\mu\text{m}$ . Da Wasserdampf (bisher) kaum durch den Menschen beeinflusst wird, wird er auch nicht in Klimaszenarien berücksichtigt. Allerdings ist Wasserdampf als Folge von Klimaänderungen infolge seiner Gleichgewichtsbestimmung durch Verdunstung, Kondensation und Transport eine wichtige Komponente bei der Analyse von Klimarückkopplungen. Kohlendioxid gilt als zweitwichtigste Treibhausgas-komponente. Es besitzt eine dominierende Bande bei 15  $\mu\text{m}$  und absorbiert im Bereich 15-18  $\mu\text{m}$ .

Der Wellenlängenbereich zwischen 8 und 12  $\mu\text{m}$  wird als „atmosphärisches Fenster“ bezeichnet, da wenig der vom Erdboden in diesem Bereich emittierten Strahlung durch die Atmosphäre absorbiert wird. Allerdings haben die meisten Nicht-CO<sub>2</sub>-Treibhausgase (O<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) in dieser Fenster-Region starke Absorptionsbanden. Daher können relativ geringe Änderungen der Konzentration dieser Gase einen erheblichen Einfluss auf den Nettoeffekt des Strahlungsflusses zwischen Erde und Atmosphäre haben.



**Abb. 6.11** (a) Schwarzkörperkurve der emittierten Strahlung mit Wellenlängen typisch für die Sonne (6000 K) und die Erde (255 K) und (b) Prozent der atmosphärischen Absorption der von oben zur Erdoberfläche durch die Atmosphäre dringenden Strahlung. Bemerkenswert ist die vergleichsweise schwache Absorption des solaren Spektrums im Bereich von 8 bis 12  $\mu\text{m}$  („atmosphärische Fenster“)

Im System Erde-Atmosphäre besteht eine Ausgewogenheit zwischen Einstrahlung (Absorption der solaren Strahlung) und Ausstrahlung (Emission der Solarstrahlung als Infrarotstrahlung in den Weltraum). Von 100% Sonneneinstrahlung ( $343 \text{ W m}^{-2}$ ) werden nur 55% ( $189 \text{ W m}^{-2}$ ) durch die Erdoberfläche absorbiert, s. a. Abb. 2.9. Ein Teil wird reflektiert vom Erdboden (4%), den Wolken (20%) und von der Luft rückgestreut (6%) sowie absorbiert durch Wolken (3%) und den Bestandteilen der Luft, insbesondere dem Wasserdampf (16%). Von der eingestrahlten Energie im Wellenlängenbereich von etwa 300 bis 2500 nm werden also etwa 30% in den Weltraum direkt zurückgestrahlt. Der Rest wird im höheren Infrarot emittiert und zurückgestrahlt (2,5 bis 40  $\mu\text{m}$ ), s. Abb. 6.11.

Ein erheblicher Teil der vom Erdboden absorbierten Strahlung wird als latente Wärme durch die Verdunstung von Wasserdampf in die Atmosphäre (27%) und turbulent als sensible Wärme (4%) zurückgeführt. Der restliche Energieanteil (19%) wird als langwellige Strahlung vom Erdboden abgegeben und von Treibhausgasen, aber auch von Wolken absorbiert und wieder in Bereichen noch größerer Wellenlänge in alle Richtungen abgestrahlt. Dadurch gelangt wiederum ein Teil auf die Erdoberfläche und wird mehrfach zwischen Boden und Atmosphäre „rezykliert“. Diese Differenz in Höhe von  $151 \text{ W m}^{-2}$  zwischen Strahlungsemission der Erde ( $15\% + 99\% = 114\% = 391 \text{ W m}^{-2}$ ) und gesamter IR-Abstrahlung in den

Weltraum ( $15\% + 20\% + 35\% = 70\% = 240 \text{ W m}^{-2}$ ) stellt den Treibhauseffekt dar; vgl. Abb. 2.9. Den relativen Anteil der verschiedenen Gase am Treibhauseffekt zeigt Tab. 6.10.

**Tab. 6.10** Anteil verschiedener Gase am Treibhauseffekt (in %) und Temperaturerhöhung pro Dekade und für den gesamten Zeitraum substanzspezifisch, nach Nisbet (1994)

Gas	1850-1960	1960-1970	1970-1980	1980-1990	1850-1990	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>b</sup>
CO <sub>2</sub>	68	58	53	52	56	+ 0,70
CFC	-	17	23	21	19	+ 0,41
CH <sub>4</sub>	20	10	10	14	12	+ 0,15
O <sub>3</sub>	12	9	10	9	10	+ 0,07
N <sub>2</sub> O	-	6	4	4	3	+ 0,08
$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>a</sup>	+ 0,034	+ 0,076	+ 0,126	+ 0,153	+ 0,39	+ 1,40

<sup>a</sup> nach Nisbet (1994)

<sup>b</sup> nach Schneider (1991)

Eine Folge ist die Erwärmung des Erdbodens und der unteren Atmosphäre. Nur Strahlung mit Wellenlängen, für die keine Absorber mehr zur Verfügung stehen, oder deren Energiedichte durch die bestehende Konzentration an Absorbieren gesättigt ist, wird in den Weltraum abgegeben. Auf diese Weise wird eine Energiebilanz aufrechterhalten, zu der eine bestimmte Temperatur gehört. Einen sehr großen Anteil (wie bereits erwähnt in der Auflistung des Strahlungsbudgets) nehmen Wolken sowohl bei der Absorption als auch Emission ein. Sie stellen infolge ihrer schwierigen Quantifizierung auch die größte Unsicherheit bei der Berechnung einer Klimaänderung dar.

Ist die Konzentration eines Treibhausgases hoch genug, kann es alle verfügbare Strahlung in seinen Energiebanden absorbieren. Man spricht von einer „Wellenlängensättigung“ und das Gas kann nicht mehr Energie bei den spezifischen Wellenlängen absorbieren. Eine weitere Konzentrationserhöhung dieses Gases in der Atmosphäre führt daher zu keinem weiteren Klimaantrieb. Beispielsweise sind Teile der 15- $\mu\text{m}$ -Bande des CO<sub>2</sub> bereits derart „gesättigt“, dass eine weitere Erhöhung des CO<sub>2</sub> nur einen geringen Effekt hat (Wuebbles, 1995). Der weitere Klimaantrieb durch CO<sub>2</sub> ist etwa proportional zum natürlichen Logarithmus seiner Konzentration. Eine Verdopplung des atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Gehalts führt zu einem Anstieg des Klimaantriebs um  $4,6 \text{ W m}^{-2}$ . Auch CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O existieren bereits in beträchtlichen Mengen in der Atmosphäre. Ihr weiterer Klimaantrieb ist etwa proportional zur Quadratwurzel aus ihrer Konzentration. Generell ist der Klimaeffekt von Gasen bei Wellenlängen, an denen Wasserdampf absorbiert, vernachlässigbar. Lediglich Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CFC) und andere Halogenkohlenwasserstoffe haben Absorptionsbanden, die noch nicht „abgesättigt“ sind; daher steigt deren Klimaantrieb linear mit einer Konzentrationserhöhung an.

Ein weiterer wichtiger Effekt, der bei der Ermittlung des Nettoantriebs der Treibhausgase beachtet werden muss ist die sogenannte Bandüberlappung. So absorbieren CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O auf mehreren Banden gleichzeitig, wodurch der Gesamteffekt geringer wird als eine Summe der Einzelabsorption.

Die unmittelbare Folge eines positiven Klimaantriebs durch Treibhausgase ist eine Erwärmung der Erdoberfläche und der Troposphäre. CO<sub>2</sub> bleibt mit Abstand das wichtigste anthropogene Treibhausgas, erst in den letzten Jahrzehnten haben CFC einen erheblichen Anteil am Treibhauseffekt eingenommen (Tab. 6.10). Die relative Bedeutung des CO<sub>2</sub> hat abgenommen wohingegen die des CH<sub>4</sub> anstieg. Durch den nahezu weltweit erreichten Stop bei der weiteren Verwendung von CFC wird sich deren relativer Anteil nunmehr vermindern. Aus Tab. 6.10 geht auch hervor, wie unterschiedlich verschiedene Autoren den Betrag der Erwärmung abschätzen: während nach Nisbet (1994) ein Gesamteffekt von ca. 0,4 K zu erwarten ist, ist dieser nach Schneider (1991) etwa 1,4 K. Letztere Zahl ist glaubhafter, wenn man sie mit der tatsächlichen Temperaturerhöhung vergleicht und noch zusätzliche

Abkühlungs-Effekte berücksichtigt (s.w.u.). Die globale Temperatur (als Netto-Effekt aller Klimaeinflüsse) dürfte nach neuesten Bewertungen (Abb. 6.10) seit 1860 um etwa 1 K angestiegen sein. Das korrespondiert mit einem reinen Abkühlungseffekt durch Aerosol von 0,4 K.

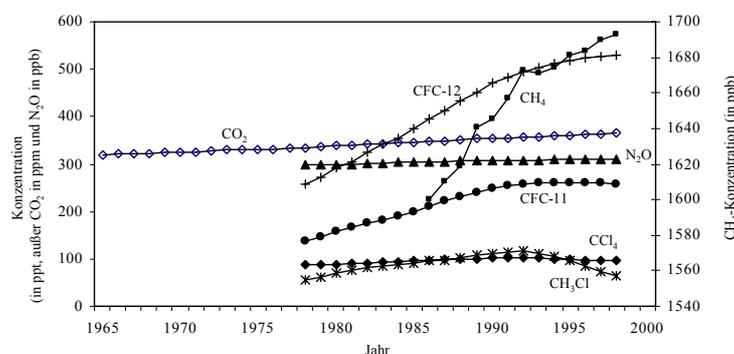
In Abb. 1.3 wurden die aus Eisbohrkernen gewonnenen Informationen zum CO<sub>2</sub>-Gehalt und der lokalen Temperatur (Station Vostok in der Antarktis) gezeigt. Es ist leider nicht möglich festzulegen, was Ursache und Wirkung ist (CO<sub>2</sub> gegen T), z.B. die Aussage zu treffen, eine CO<sub>2</sub>-Verminderung verursachte eine Eiszeit. Man kann jedoch aussagen, dass ein Anstieg der Konzentration von Treibhausgasen (Tab. 6.11 und Abb. 6.13) mit einer Erhöhung der Temperatur verbunden ist (Schneider, 1991). Die Konzentration der „klassischen“ Treibhausgase steigt um folgende Werte pro Jahr (s. Abb. 6.13):

CO<sub>2</sub>            1-2 ppm  
 CH<sub>4</sub>            ~ 3 ppb  
 N<sub>2</sub>O            ~ 0,5 ppb.

Die Konzentrationen der „nichtklassischen“ (ozonabbauende Substanzen) Treibhausgase zeigen (aufgrund der Reduzierungsmaßnahmen) entweder bereits Maxima oder ein Sättigungsverhalten (Abb. 6.13.). In den letzten 100 Jahren stieg die Konzentration von CO<sub>2</sub> um etwa 25% während die des CH<sub>4</sub> sich verdoppelte. Die Konzentration bodennahen Ozons hat sich um den Faktor 2,5 erhöht (verdoppelt seit 1950). Kann dieser Konzentrationsanstieg im Verlauf der Temperatur widergespiegelt werden? Trotz verschiedener Kritiken an derartigen Temperaturverläufen (Schneider, 1991), zeigt Abb. 6.9 eine Temperaturerhöhung um etwa 0,5° während der letzten 50 Jahre. Die Temperaturkurve zeigt jedoch große Variationen, die nicht mit dem stetigen Anstieg der Treibhausgase (Abb. 6.13) übereinstimmen.

**Tab. 6.11** Historische zeitliche Entwicklung der Konzentration von Treibhausgasen, nach Lelieveld u.a. (1998)

Jahr	CO <sub>2</sub> (in ppm)	CH <sub>4</sub> (in ppb)	N <sub>2</sub> O (in ppb)
1850	287	750	260
1900	296	970	292
1960	316	1270	296
1990	354	1720	310
1995	360	1730	312
τ (in a)	50-200	7,9	120



**Abb. 6.13** Trend der Konzentration von Treibhausgasen, nach WIR (2001)

Um ohne Anwendung komplexer Klimamodelle eine Aussage über den Zusammenhang zwischen Emissionsänderung und Klima treffen zu können, wurde das *globale Erwärmungspotential* (GWP, *global warming potential*) definiert (IPCC, 1990). Es ist definiert für ein homogen durchmischtes Gas als zeit-integrierte Änderung des Strahlungsantriebs  $\Delta F_R$  als Folge der unmittelbaren Emission von 1 kg eines Spurengases  $i$  relativ zur Emission von 1 kg  $\text{CO}_2$ :

$$\text{GWP} = \frac{\int_0^{t_a} \Delta F_{R,i}(t) dt}{\int_0^{t_a} \Delta F_{R,\text{CO}_2}(t) dt} \quad (6.14)$$

Unter Nutzung einer linearen Näherung, wobei  $a_i$  den Strahlungsantrieb als Folge der Emission des Gases  $i$  und  $n_i$  dessen Konzentration sowie  $t_a$  die betrachtete Zeitperiode (Zeithorizont) und  $\tau$  eine *effektive* Verweilzeit darstellen, wird

$$\text{GWP} = \frac{\int_0^{t_a} a_i n_i(t) dt}{\int_0^{t_a} a_{\text{CO}_2} n_{\text{CO}_2}(t) dt} = \frac{a_i \int_0^{t_a} e^{-\frac{t}{\tau_i}} dt}{a_{\text{CO}_2} \int_0^{t_a} e^{-\frac{t}{\tau_{\text{CO}_2}}} dt} = \frac{a_i \tau_i}{a_{\text{CO}_2} \tau_{\text{CO}_2}} \frac{1 - e^{-\frac{t_a}{\tau_i}}}{1 - e^{-\frac{t_a}{\tau_{\text{CO}_2}}}} \quad (6.15)$$

erhalten. Die Wahl eines geeigneten Zeithorizonts erfordert die Kenntnis der charakteristischen Zeiten von zu betrachtenden Klimafolgen. So wird die atmosphärische  $\text{CO}_2$ -Menge neben der anthropogenen Emission vor allem auch durch die charakteristischen Raten der Reservoirübergänge innerhalb des biogeochemischen Kreislaufes reguliert. Die effektive Verweilzeit von  $\text{CO}_2$  wurde mit 120 Jahren wesentlich höher angegeben (Maier-Reimer und Hasselmann, 1987) als die globale Verweilzeit von etwa 40-50 Jahren bei konstanter  $\text{CO}_2$ -Konzentration.

Um den relativen Beitrag der verschiedenen Treibhausgase quantitativ ausdrücken zu können, wurden Faktoren als *Treibhausgasäquivalent* (*greenhouse gas equivalents*) eingeführt (IPCC, 1996), die den gewichteten Beitrag zum GWP über eine Zeitperiode von 100 Jahren ausdrücken: 1 ( $\text{CO}_2$ ), 21 ( $\text{CH}_4$ ), 310 ( $\text{N}_2\text{O}$ ), 6000 (CFC) und 23900 ( $\text{SF}_6$ )<sup>30</sup>. Damit können GWP-Emissionen in Tonnen  $\text{CO}_2$ -Äquivalent ausgedrückt werden. Die Entwicklung der Emission drückt damit unmittelbar den Beitrag zum Klimaantrieb aus (Tab. 6.12).

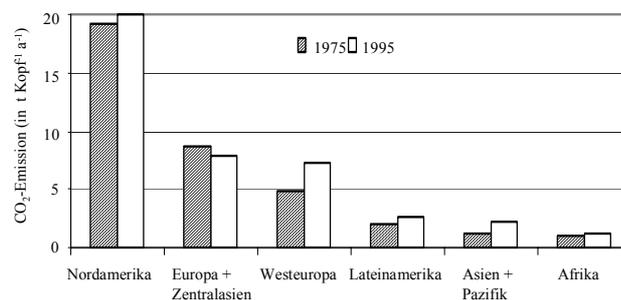
**Tab. 6.12** Entwicklung der Treibhausgasemissionen (in Mt  $\text{CO}_2$ -Äquivalent  $\text{a}^{-1}$ ) innerhalb der Länder der Europäischen Gemeinschaft (EU), nach EEA (2000)

Substanz	1990	1992	1994	1996	1998
$\text{CO}_2$	3320	3269	3217	3359	3328
$\text{CH}_4$	440	414	387	374	367
$\text{N}_2\text{O}$	399	377	375	392	360
CFC	- <sup>a</sup>	-	-	58	-

<sup>a</sup> unbekannt

<sup>30</sup> Kürzlich wurde ein neues Treibhausgas im antarktischen Eis entdeckt,  $\text{SF}_5\text{CF}_3$  vermutlich ein Abbauprodukt des  $\text{SF}_6$ , welches vor 1960 noch nicht in der Luft enthalten war und eine extrem lange Verweilzeit besitzt (W. Sturges, Science, 289, 2001, p. 611).

Die Schlüsselfrage scheint der weitere Anstieg des atmosphärischen CO<sub>2</sub> und der damit verbundene nichtlineare Klimantrieb zu sein. Die Emissionsprognose ist sehr unsicher. Da sie von der zukünftigen Energiebasis abhängt; wie in Kap. 1.3.3 ausgeführt, vermutet der Autor sogar einen größeren Anstieg der Emission als die IPCC-Schätzung. Basierend auf der 1990-Emission wären das (vgl. Abb. 1.17) die Faktoren 3 (2025), 5 (2050), 8 (2075) und 10 (2100). Eine Verdopplung des CO<sub>2</sub>-Gehalts (gegenwärtig 360 ppm) führt zu einem Temperaturanstieg von 2,5 K (1,5-4,5) nach IPCC (2000). IPCC (1996) schätzte ein, dass eine Stabilisierung auf 550 ppm zu einer Temperaturerhöhung von 2,0-5,5 K führen würde. Eine Stabilisierung bei 550 ppm CO<sub>2</sub> würde bedeuten, dass die mittlere globale pro-Kopf-Emission nur 5 t CO<sub>2</sub> für das jetzige Jahrhundert betragen dürfte und 2100 auf unter 3 t reduziert werden müsste. Im Jahr 1995 betrug die Spanne der pro-Kopf-Emission zwischen weniger als 1 t (Afrika) und 20 t (Nordamerika) mit einem globalen Mittel von 4 t (Abb. 6.11). Sie ist für alle Regionen von 1977 bis 1995 gestiegen, außer für die Region der ehemaligen „sozialistischen“ Staaten Osteuropas und Rußlands, was ausschließlich auf den Zusammenbruch des Wirtschaftssystems zurückzuführen ist. Sie war dort vor 1990 aufgrund einer wenig effizienten Energieversorgung auf Basis von Kohle wesentlich höher als in Westeuropa. Selbst wenn es gelänge, die gegenwärtige CO<sub>2</sub>-pro-Kopf-Emission Europas von 8 auf unter 4 t a<sup>-1</sup> zu senken (dafür gibt es jedoch für die nächsten Jahrzehnte keinerlei Hinweise), ist anzunehmen, dass die CO<sub>2</sub>-pro-Kopf-Emission der anderen Kontinente (außer Nordamerika) steigen wird. Die Graphik zeigt eindeutig, warum die USA so zögerlich an eine Klimakonvention bezüglich der CO<sub>2</sub>-Senkung herantreten, schließlich verbrauchen sie pro-Kopf viermal mehr als der Weltdurchschnitt.



**Abb. 6.12** CO<sub>2</sub>-Emission pro Kopf und Jahr für verschiedene Regionen, nach GEO (2000)

Es wurde bereits bemerkt, dass nicht die Lufttemperaturerhöhung ein Problem für die Menschheit bedeutet sondern die sich daraus ergebenden vielfältigen *Klimafolgen*. In einer wärmeren Welt würde die landwirtschaftliche Produktion in den höheren Breiten der Nord- und Südhemisphäre steigen, hingegen in den Tropen und Subtropen – wo bereits ein Nahrungsmitteldefizit besteht – sinken. Alle Ökosysteme würden sich in ihrer Produktivität und Biodiversität ändern, insbesondere würde sich die Süßwasserqualität verschlechtern und Schadinsekten (vor allem Mosquitos) würden sich über weitere Gebiete verbreiten (IPCC, 1998).

In bisherigen Kälteregeion Nordamerikas und Sibiriens könnten sich die Lebensbedingungen der Einwohner drastisch verschlechtern, da beispielsweise Eskimos in starken Maße von den natürlichen Bedingungen abhängig sind. Das mögliche Auftauen von Permafrostböden könnte dort gespeichertes Methan freisetzen und den Treibhauseffekt verstärken (s. Kap. 1.3.5)

Ein Klimafolgeneffekt von besonders großer Schadwirkung sind Stürme. Die statistisch signifikante Zunahme an Hurrikans in den letzten 10 Jahren lässt sich aber nicht zweifelsfrei

mit dem bisherigen (geringen) Temperaturanstieg korrelieren, da periodische Schwankungen der Anzahl und Häufigkeit der Stürme in einem Rhythmus einiger Jahrzehnte festgestellt wurden (Bengtsson, 2001).

Von größter Unsicherheit, aber auch größter gesellschaftlicher Bedeutung sind die klimatischen Rückkopplungen. Rückkopplung bedeutet hier, dass eine Klimaänderung (Erwärmung) den Effekt verstärken (positive Rückkopplung) oder abschwächen (negative Rückkopplung) kann. gegenwärtige Modelle ergeben eine Verstärkung um den Faktor 1 bis 3 (IPCC, 1990). Wichtigste Effekte sind eine Änderung des H<sub>2</sub>O-Treibhausanteils, der Eisalbedo, Wolkenrückkopplungen und Ozean-Atmosphäre-Wechselwirkungen. Kürzlich wurde berichtet, dass sich der Golfstrom bereits um 20% abgeschwächt haben soll (Rahmsdorf, 2001). Diskutiert wird eine Änderung der Häufigkeit und Intensität der El Niño Ereignisse, die wiederum weite Gebiete der Erde klimatisch beeinflussen.

## 6.2 Luftreinhaltung

### 6.2.1 Prinzipien der Luftreinhaltung

Eine *intelligente* Luftreinhaltung wird danach trachten, die sich aus atmosphärischen Wirkungen (s. Kap. 6.1) ergebende Probleme zu lösen. Ein Schritt in diese Richtung wird mit dem *multipollutant*-Protokoll (s. Tab. 6.1) getan, indem die wissenschaftliche Erkenntnis umgesetzt wird, dass viele Spurenstoffe in komplexen Reaktionsbeziehungen miteinander verbunden sind und somit *gemeinsam* zu *unterschiedlichen* Wirkungspotentialen führen (vgl. Abb. 6.1). Es ist deutlich geworden, dass Luftverschmutzung ein Teil des globalen Zusammenhangs zwischen

#### *Bevölkerungswachstum – Umweltverschmutzung – Ressourcenverknappung*

ist. Die gegenwärtigen globalen Probleme der Luftbelastung werden durch die beiden Felder

- Landwirtschaft (Düngeranwendung)
- Energiewirtschaft (Verbrennung fossiler Rohstoffe)

bedingt. Lokale und regionale Probleme der Luftreinhaltung sind in entwickelten Ländern weitgehend gelöst worden. Dabei wurden alle Möglichkeiten der Emissionsreduzierung

- Abgas- bzw. Abluftbehandlung
- optimierte Technologien
- alternative Technologien
- Anwendungsverbote

und Beeinflussung der Immissionssituation genutzt:

- Hochschornsteine
- Standortverteilung.

Hochschornsteine waren bis in die 1970er Jahre in allen Ländern die Methode, um die lokalen Maxima der Immission (durchaus signifikant) zu reduzieren. Jedoch wird der Langstreckentransport (und insbesondere grenzüberschreitende Transport) der Luftspurenstoffe begünstigt. Somit wurden Spurenstoffe in Gegenden getragen, die vorher geringer belastet waren. Die Versauerung weiter Teile Skandinaviens in den 1960er Jahren war ein Ergebnis des Langstreckentransports aus Zentraleuropa und Großbritannien. Dieses neue Problem hatte maßgeblich zur ersten internationalen Vereinbarung (EMEP) beigetragen.

Mittels einer Standortverteilung von (genehmigungspflichtigen) Anlagen (Emissionsquellen) wurde ebenfalls versucht, die territoriale Immissionsbelastung in Grenzen zu halten. Durch eine Verteilung von Emissionsquellen auf ein größeres Gebiet wurden aber auch vorher weniger belastete Gegenden in höher belastete umgewandelt. Bis in die 1970er Jahre wurde die Abluftreinigung (Staubrückhaltung, Vermeidung geruchsintensiver Emissionen) nur angewandt, um lokale Belästigungen (Staubablagerungen, Gerüche) zu vermeiden. Erst nichtlokale Probleme, wie *saurer Regen* und das *neuartige Waldsterben* führten zur Erkenntnis, die Emissionen großflächig senken zu müssen.

Die Reinigung der Abluft und Abgase<sup>31</sup> wurde für die meisten Prozesse technisch und spezifisch gelöst. Der interessierte Leser sei an entsprechende Literatur verwiesen (s. Anhang). Verfügbar ist eine breite Palette an

- Staubabscheidern (Elektroabscheider, Gewebefilter, Zyklone, Nassabscheider)
- Gasreinigern (Gaswäscher, Adsorber, Precoatfiltration)
- Lösemittelrückgewinnungsanlagen
- Anlagen zur thermischen Gasbehandlung (Verbrennung)
- Anlagen zur katalytischen Gasbehandlung (Verbrennung, Reduktion),

All diese Techniken sind nur bei kanalisierter Abgasführung anwendbar. Diffuse Quellen können – wenn sie in Innenräumen/-gebäuden entstehen – durch geeignete Entlüftung zusammengeführt und behandelt werden. Emissionen äußerer diffuser Quellen (zumeist chemische Werke) oder Flächenquellen (Abwasseranlagen, Böden, offene Brände) können technisch nicht behandelt werden. Hier muss daher versucht werden, die Entstehung der Emissionen, z.B. durch Verfahrensumstellungen von vorne herein zu verhindern.

**Tab. 6.13** Anteile verschiedener Quellsektoren (in %) an der Emission innerhalb der Länder der Europäischen Gemeinschaft (EU), nach EEA (1999)

	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	NO	NMVOC	SO <sub>2</sub>	CO	NH <sub>3</sub>	PM
Industrie	24	52 <sup>b</sup>	37	13	37	25	-	3	15-33
Kraftwerke	33	-	5	20	vern.	60	vern.	-	40-55
Landwirtschaft	- <sup>a</sup>	45	48	-	-	-	vern.	97	-
Haushalte	15	2	5	5	8	8	10	-	-
Verkehr	24	vern.	5	63	47	7	69	vern.	10-25
Sonstiges	4	1	0	2	8	0	11	-	-

<sup>a</sup> unbekannt oder nicht berücksichtigt

<sup>b</sup> einschl. Deponien

Die Effektivität der Techniken orientiert sich an gesetzlichen Vorschriften zur Luftreinhaltung<sup>32</sup>, die eine maximal zulässige Emission bestimmen. Viele neuere Techniken besitzen jedoch höhere Abscheidegrade, so dass eine (beispielsweise bei der Rauchgasentschwefelung) weitergehende Emissionsreduzierung erreicht wurde als vom Gesetzgeber gefordert. Die TA Luft enthält Immissions- und Emissionswerte, die bei der Errichtung und beim Betrieb von

<sup>31</sup> Der Begriff Abgas ist nicht streng abgegrenzt. Es gibt technologische Prozesse (insb. in der chemischen Industrie), bei denen zunächst Gase entstehen, die erst zum Ableiten mit Luft gemischt werden. Im Allgemeinen stellt Luft stets entweder ein Trägermedium oder Reaktionsmedium (bei Verbrennungsprozessen) dar und die reaktiven Begleitstoffe („Abgase“) befinden sich im Konzentrationsbereich < 1% (oberer ppm-Bereich). Ausnahme ist CO<sub>2</sub>, welches in hohen Konzentrationen im Abluftstrom auftreten kann.

<sup>32</sup> In Deutschland: 13. und 16. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz und die Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft) vom 26. Februar 1986, erlassen nach § 48 des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (BImSchG) vom 15. März 1974 (BGBl. I S. 721), geändert durch Artikel 1 des Gesetzes vom 4. Oktober 1985 (BGBl. I S. 1950).

Anlagen, die im Sinne des Bundes-Immissionsschutzgesetzes genehmigungsbedürftig sind, eingehalten werden müssen. Die TA Luft ist seit 15 Jahren gültig und musste nun an den fortentwickelten Stand der Technik und an europarechtliche Vorgaben, wie z.B. an den medienübergreifenden Ansatz der EU-Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, angepasst werden. Am 1.10.2002 trat die novellierte Fassung der TA Luft in Kraft.

In den folgenden Kapiteln werden die aus der Sicht der Luftreinhaltung problematischen Wirtschaftsbereiche (Tab. 6.13) kurz charakterisiert.

### 6.2.2 Landwirtschaft

Die Nahrungsmittelherstellung durch Feldwirtschaft und Nutztierhaltung erfordert die Anwendung von Düngern und vielen anderen chemischen Hilfsmitteln (s. Kap. 1.3.2.2), um bei begrenzter Fläche einen hohen Ertrag zu erzielen. Eine Folge davon ist die räumliche und zeitliche Auftrennung der natürlichen, d.h. biogeochemisch gesteuerten Stoffkreisläufe von einer lokalen auf eine regionale und schließlich globale Skala. Die in die Luft (und das Grundwasser) abgegebenen Stoffe gehen zwar für die lokale ökologische Bilanz, aber nicht für die gesamte Stoffbilanz verloren. Ein weitgehender Verzicht auf chemische Hilfsmittel (sog. ökologische Landwirtschaft) ist global gesehen wegen des ungünstigen Flächen-Ertrags-Verhältnisses keine Lösung in Anbetracht des weiteren Bevölkerungswachstums. Allerdings kann – abgesehen von den Emissionen – auch die *intensive* Landwirtschaft mit hohen Flächenertägen und den damit verbundenen Langzeitfolgen (Bodenerosion, Abnahme der Bodenfruchtbarkeit, Zerstörung des Bodengefüges) keine Lösung sein. Es handelt sich hier um ein Problem mit unterschiedlicher zeitlicher und räumlicher Dimension. Eine weitgehend *ökologische* Landwirtschaft muss jedoch eine Zielgröße nachhaltigen Handelns sein. Distickstoffoxid ( $N_2O$ ) und Ammoniak ( $NH_3$ ) bleiben deshalb begleitende Emissionen. Teillösungen lassen sich durch eine optimierte Düngenanwendung erzielen. Methan ( $CH_4$ ) entstammt in der Landwirtschaft zu etwa 50% aus dem Reisanbau und zu 50% aus der Haltung von Wiederkäuern. Bisherige Versuche, genetisch andere Reissorten und Anbaubedingungen (beispielsweise Trockenanbau) zu nutzen, waren nicht erfolgversprechend, insbesondere auch wegen geringerer Erträge. Die Tierhaltung erfordert im Vergleich zur Gewinnung pflanzlicher Produkte intensivere Stoffflüsse mit hohem Futteraufkommen und geringer Nährstoffeffizienz sowie hohem Anfall an Exkrementen (vgl. Abb. 1.15), insbesondere bei industriemäßiger Tierhaltung in Großstallanlagen. Technologien zur Abluftführung und -behandlung großer Stallanlagen sind verfügbar und können zur Reduzierung geruchsinstensiver Emissionen angewendet werden.

Eine „mehr ökologische“ Tierhaltung auf Weiden führt zu höher geschlossenen lokalen Stoffkreisläufen (Exkremente wirken als Dünger), erfordert jedoch wieder einen wesentlich höheren spezifischen Flächenbedarf. Fleischprodukte bleiben immer stofflich-energetisch ungünstiger im Vergleich zu Pflanzenprodukten.

#### *Fazit für die Landwirtschaft:*

- Das Problem der  $CH_4$ -Emission kann nicht gelöst werden.
- Das Problem der  $N_2O$ -Emission kann nicht gelöst werden.
- Das Problem der  $NH_3$ -Emission kann nicht gelöst werden; die mögliche Emissionsminderung ist gering (10-20%).

### 6.2.3 Energiewirtschaft (stationäre Verbrennung fossiler Rohstoffe)

Immer noch basieren global 85% der Primärenergiegewinnung auf fossilen Rohstoffen. Der Anteil von Kohle beträgt 20-25%. Nach realistischen Schätzungen (Tab. 1.45) wird der

absolute Verbrauch an Kohle zur Energiefreisetzung bis 2040 um mehr als das Zweifache ansteigen. Damit (und mit dem weiteren Anstieg des Verbrauchs an Erdöl und Erdgas) verbunden ist eine gewaltige Zunahme an emittiertem CO<sub>2</sub> (Tab. 1.47 und Abb. 1.17).

Zur Illustration der Stoffflüsse durch ein Kohlekraftwerk sind in Tab. 6.14 die Bilanzen früherer DDR-Kraftwerke, repräsentativ für das ostelbische (Lübbenau) und westelbische Kohlerevier (Thierbach) dargestellt.

**Tab. 6.14** Stoffbilanz der Braunkohlenkraftwerke Lübbenau (1300 MW, Mittelwerte 1971-1980) und Thierbach (800 MW, Mittelwerte 1975-1980) in kt a<sup>-1</sup>; nach Möller u.a. (1985)

Stofffluss	KW Lübbenau <sup>a</sup>	KW Thierbach <sup>b</sup>
verbrannte Kohle	12547(±374)	5437(±81)
eingebraachte Aschemenge	1395(±48)	561(±86)
eingebraachte S-Menge	157(±40)	101(±6,5)
angefallene Kesselasche	1395(±180)	203(±103)
Filterasche-Grobabscheider	50(±8)	10(±1,6)
Filterasche-Vorreinigung	853(±136)	277(±45)
Filterasche-Mittelreinigung	100(±16)	45(±7,3)
Filterasche-Nachreinigung	50(±8)	14(±2,3)
Reingasstaub (Emission)	79(±31)	13(±2,8)
SO <sub>2</sub> -Emission (als S)	138(±40)	78(±4)
S-Einbindung (Kesselasche)	3,4(±2,3)	19,5(±7,6)
S-Einbindung (Filterasche)	13,6(±8,1)	3,0(±0,5)
S-Einbindung (Reingasstaub)	2,0(±1,0)	0,28(±0,05)

<sup>a</sup> Aschegehalt 11,1 %, Schwefelgehalt 1,1%

<sup>b</sup> Aschegehalt 10,3 %, Schwefelgehalt 1,9%

Eine Besonderheit von Braunkohlekraftwerken stellt der hohe *Schwefeleinbindungsgrad* in den Aschen dar, der hier 12% (Lübbenau) bzw. 23% (Thierbach) beträgt und proportional zum Gehalt an CaO ist (Tab. 6.15). Somit wurden vom Brennstoffschwefel 88% (Lübbenau) bzw. 77% (Thierbach) als emittiertes SO<sub>2</sub> freigesetzt.

**Tab. 6.15** Gehalt an CaO in den Aschen von Braunkohlekraftwerken (in %), nach Möller u.a. (1985)

Asche <sup>a</sup>	KW Lübbenau	KW Thierbach
Grobreinigung	3,2	7,8
Vorreinigung	7,5	10,0
Mittelreinigung	10,7	20,8
Nachreinigung	13,7	23,8

<sup>a</sup> aufeinander folgende Stufen des Elektroabscheiders

Die mittlere Ascherückhaltung der Elektrofilteranlagen betrug nur 92,5% (Lübbenau) bzw. 96,3% (Thierbach). Heutige Anlagen gewährleisten einen mittleren Staubabscheidegrad von 99%. In der DDR wurde versucht, die SO<sub>2</sub>-Emission mittels des trockenen Kalkstein-Additiv-Verfahrens zu reduzieren, wobei gemahlener Kalkstein direkt in den Feuerraum zusammen mit der Kohle eingegeben wurde. Es konnten Entschwefelungsgrade von bis zu 40% erreicht werden. Der Mengenbedarf an Kalkstein betrug jedoch bis zu ein Drittel an der Kohlemenge, so dass das Verfahren insgesamt äußerst ineffektiv war. Erste Versuche mit einer Kalksteinwäsche wurden seit Mitte der 1980er Jahre im KW Vetschau durchgeführt, kamen aber nicht über eine Versuchsanlage heraus. Wie in Tab. 6.15 ersichtlich, weist die letzte Filterstufe einen hohen Gehalt an freiem CaO (bzw. teilweise CaCO<sub>3</sub>) auf. Diese Eigenschaft wurde in einem Verfahren ausgenutzt (Zilinski und Möller, 1983), indem die Asche der letzten

Filterstufe wieder in den Kesselraum eingeblasen wird und zusätzlich SO<sub>2</sub> einbindet. Auch dieses Verfahren wurde nur versuchsweise im KW Vockerode (Elbe II) getestet, konnte aber bis zu 30% SO<sub>2</sub> zurückhalten, ohne dabei weitere Absorbiermaterialien (Kalkstein) zu nutzen. Moderne Absorbierverfahren (Kalkwäsche) erreichen SO<sub>2</sub>-Rückhaltegrade von 90-93%. Dabei werden jedoch große Mengen an Gips erzeugt (Tab. 6.16). Im produzierten Gips in den KW der Lausitz und Mitteldeutschlands sind 0,59 Mt SO<sub>2</sub>-S gespeichert. Unter Zugrundelegung der „alten DDR-Zahlen“ für den S-Gehalt und die S-Einbindung (s.o.) ergäbe sich eine gegenwärtige SO<sub>2</sub>-Emission ohne Rauchgasentschwefelung in Höhe von 0,64 Mt S a<sup>-1</sup>, womit eine Entschwefelung in Höhe von 92% erreicht würde.

Die Kohleverbrennung ist auch die wesentliche Quelle von Halogenverbindungen, für Br und I sogar die ausschließliche. Lediglich Cl wurde in der Kaliindustrie bei der Salztrocknung durch thermische Spaltung von MgCl<sub>2</sub> freigesetzt und F hat verschiedenen Quellen in der Glas- und Keramikindustrie. Die Emissionen in der DDR wurden durch Möller u.a. (1985) wie folgt bestimmt (in kt a<sup>-1</sup> für den Zeitraum 1978-1980):

	Cl	Br	F	I
Kohleverbrennung	72	21	6,4-8,4	1,3
sonst. Quellen	13-21	?	3	?

Die Reduzierung der NO-Emissionen von Großkraftwerken erfolgt sowohl durch primäre Maßnahmen, die die Entstehung von NO im Verbrennungsprozess beeinflussen als auch durch sekundäre, bei denen das entstandene NO aus dem Abgas entfernt wird. Durch die Verwendung stickoxidarmer Brenner und Abgasrückführung lassen sich die spezifischen NO-Emissionen um 50 bis 70% reduzieren. Für Großkraftwerke reichen diese Maßnahmen jedoch nicht aus. Durch selektive katalytische Reduktion (SCR-Verfahren) läßt sich das verbleibende NO unter Zugabe von NH<sub>3</sub> oder Harnstoff (als NH<sub>3</sub>-Lieferant) an Katalysatoren zu N<sub>2</sub> reduzieren. Als Folge der alkalischen Nasswäsche der Rauchgase kann NO kaum, jedoch teilweise gebildetes NO<sub>2</sub> absorbiert werden, allerdings wird dieser Effekt vernachlässigbar sein. Die für neuartige Braunkohlekraftwerke angegebene spezifische NO-Emission von ca. 0,5 kg NO/t Braunkohle<sup>33</sup> (AGFW, 2000) ist erstaunlich übereinstimmend mit DDR-Angaben in Höhe von 0,46 kg NO/t Braunkohle (Mohry und Riedel, 1981), so dass eine seit Jahrzehnten gleichbleibende spezifische NO-Emission durch Braunkohlekraftwerke angenommen werden muss.

Die Daten der Tab. 6.16 zeigen eine mittlere spezifische Emission von 0,98 t CO<sub>2</sub>/t Kohle und 0,73 t CO<sub>2</sub> pro installierte MWh sowie 0,98 t CO<sub>2</sub> pro MWh jährlich erzeugte Elektrizität. An den Kraftwerken wurden über viele Jahre ständige Verbesserungen durchgeführt, die zu einer Erhöhung der Effektivität führten. Die mittlere elektrische Nenneffektivität liegt bei 39%. Ein Maximum von 43-45% kann kaum mehr überschritten werden (die Carnot-Effektivität liegt – allerdings temperaturabhängig – bei 60%). Damit sind nur wenige weitere Sparpotentiale vorhanden, wobei die Proportionalität zwischen Kohleverbrauch und CO<sub>2</sub>-Emission stets bestehen blieb (und bleibt), Verbesserungen bis zu 50% Effektivität sind mit Wärme-Kraft-Kopplungen möglich.

Aufgrund höherer Investitions- und vor allem Betriebskosten haben sich (leider) Schwefelrückgewinnungsanlagen zur Wertstoffgewinnung (s. a. Kap. 6.3.1) nicht durchgesetzt. Eine interessante Möglichkeit der Rauchgasentschwefelung unter Nutzung der Absorptionskapazität des leicht alkalischen Meeresswassers bietet sich für an den Küsten gelegene Kraftwerke an; einige Kraftwerke in Kanada, Südamerika und China wurden bzw. werden damit ausgerüstet. Nach eigenen Berechnungen kann eine Entschwefelung von bis zu 70% erreicht

<sup>33</sup> Es wird grundsätzlich in der ingenieurtechnischen Fachliteratur NO<sub>x</sub> (hier: 0,62-0,71 kg NO<sub>x</sub>/t Kohle) angegeben. Unter der Annahme, dass die Einheit auf NO<sub>2</sub> bezogen ist, wurden alle Werte auf NO umgerechnet.

werden.

**Tab. 6.16** Deutsche Braunkohlenkraftwerke (größer 400 MW Leistung)<sup>a(2)</sup> und ihre Charakteristik, nach BUND (2001) und DEBRIK (2001)

Kraftwerk	install. Leistung (MW)	Netto- wirkungs- grad ( %)	RBK- Verbrauch ( Mt a <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> - Emission (Mt a <sup>-1</sup> )	REA-Gips- produktion (Mt a <sup>-1</sup> )	Ver- hältnis Gips/ RBK	Gips-S/ RBK (in %) <sup>c</sup>
Jänschwalde	3000	35	24,9	22,9	0,93	0,037	0,7
Boxberg	1907	38	12,6	11,6	0,48	0,038	0,7
Schwarze Pumpe	1600	42	10,4	9,6	0,4	0,038	0,7
Schkopau	980	42	4	4,7	0,38	0,095	1,8
Lippendorf	933	42,5	10	11,7	0,96	0,096	1,8
Frimmersdorf	2406	- <sup>b</sup>	19,2	-	-	-	-
Neurath	2241	-	18,7	-	0,35	0,019	0,35
Niederaußem	2840	-	24,5	-	0,12	0,005	0,1
Weisweiler	2273	-	21,9	-	-	-	-

<sup>a</sup> diese KW repräsentieren 84% der installierten Gesamtleistung und verbrauchen 89% der in deutschen Kraftwerken im Jahr 2000 verbrannten Rohbraunkohle (153,2 Mt); 168 Mt wurden gefördert (55% im Rheinland, 33% in der Lausitz und 9% in Mitteldeutschland sowie 3% in Helmstedt)

<sup>b</sup> keine Angaben

<sup>c</sup> Annahme CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; dieser Wert stellt annähernd den S-Gehalt der Rohbraunkohle (RBK) dar

#### *Fazit für Braun- und Steinkohlekraftwerke:*

- Das Problem der SO<sub>2</sub>-Emission von Kraftwerken ist gelöst (ca. 92% Entschwefelung); die spezifische Emission liegt bei 0,4-0,5 kg SO<sub>2</sub>/MWh,
- Das Problem der Flugstaubemission ist gelöst,
- Eine NO-Reduzierung war bisher nicht signifikant; die spezifische Emission liegt bei 0,3-0,5 kg NO/MWh,
- Eine N<sub>2</sub>O-Reduzierung kann nicht erreicht werden; die spezifische Emission liegt bei 6-15 g N<sub>2</sub>O/MWh (bei Wirbelschichtfeuerung um den Faktor 5 höher),
- Eine CO-Reduzierung kann nicht erreicht werden; die spezifische Emission liegt bei 0,12-0,14 kg CO/MWh,
- Eine CO<sub>2</sub>-Reduzierung kann nur in sehr begrenztem Maße durch Steigerung des Wirkungsgrades erreicht werden; die spezifische Emission liegt bei 1000 kg CO<sub>2</sub>/MWh,

Grundsätzlich gelten diese Aussagen auch für gas- und ölgefeuerte Kraftwerke. Wie in Kap. 1.3.3 ausgeführt wurde, stellt die auf nur noch einige Jahrzehnte begrenzte Verfügbarkeit von Gas und Öl *an sich* eine zeitliche Grenze des Problems dar. Langfristige Luftreinhaltung kann - insbesondere aus Gründen des Klimaschutzes - nur eine Abkehr von der Verbrennung fossiler Rohstoffe bedeuten.

#### 6.2.4 Transportsektor (mobile Verbrennungsquellen)

Mit der Einführung des Verbrennungsmotors auf Basis von Erdölprodukten hat sich der Verkehr zu Lande, Wasser und in der Luft rasant entwickelt und es sind noch keine Grenzen des Wachstums erkennbar. Allerdings gilt auch hier als eine *natürliche* Grenze die Verfügbarkeit von Kraftstoffen auf Basis von Erdöl etwa die Mitte des 21. Jahrhunderts. Im Vergleich zum straßengebundenen Verkehr (PKW und LKW) können alle anderen Transportsysteme bezüglich der Emissionsmengen vernachlässigt werden<sup>34</sup>. Durch die

<sup>34</sup> Eine Besonderheit stellt der Flugverkehr dar, da hier Emissionen in sehr reine atmosphärische Schichten eingebracht werden und zu Störungen führen (s. Kap. 5).

Einführung des Dreiwegekatalysators für den *Otto*-Motor in Serienproduktion 1977 in den USA kann das Problem der Emission von NO, NMVOC und CO zumindest teilweise als gelöst betrachtet werden. Nur teilweise, da der katalytische Konverter erst bei Betriebstemperatur effektiv arbeitet und Messungen gezeigt haben, dass in städtischen Ballungsräumen etwa ein Drittel der Gesamtemission durch die Kaltfahrphase entsteht<sup>35</sup>. Nicht gelöst wird das Problem der CO<sub>2</sub>-Emission (NMVOC→CO<sub>2</sub> und CO→CO<sub>2</sub>). Außerdem erhöht sich durch die Katalysatoranwendung die Emission von N<sub>2</sub>O. Die von der Autoindustrie erreichten erheblichen technischen Verbesserungen (Material- und Benzineinsparung) wurden überkompensiert durch den Anstieg der Gesamtanzahl an Kraftfahrzeugen und die Fahrleistung. Neben standardisierten Prüfstandsmessungen, bei denen fahrzeugspezifische Emissionsfaktoren gewonnen werden, wurden Emissionsdaten auch aus „Tunnelexperimenten“ gewonnen, wobei die Emission (als Mittel über alle Fahrzeuge) aus der Differenz der Spurenstoffkonzentrationen in der Abluft und Zuluft unter Berücksichtigung der Ventilationsrate und Anzahl der Fahrzeuge ermittelt wird. Durch einen steigenden Anteil an LKW wird insbesondere die Emission von CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HNO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und PM erhöht, hingegen die VOC-Emission nicht beeinflusst (Tab. 6.17). Als einfachstes Mittel der Luftreinhaltung kann daher die Verringerung an LKW-Fahrten gesehen werden, d.h. die Einführung alternativer Transporte<sup>36</sup>.

**Tab. 6.17** Emission des Straßenverkehr (in mg Substanz km<sup>-1</sup> pro Fahrzeug), ermittelt aus Tunnelexperimenten (Tauerntunnel, Österreich), nach Schmid u. a. (1998, 2001)

Parameter /Substanz	Donnerstag	Sonntag
Anzahl LKW h <sup>-1</sup>	82	13
Anzahl PKW h <sup>-1</sup>	383	464
mittl. Geschwindigkeit (in km h <sup>-1</sup> )	75	78
CO	2539	1674
CO <sub>2</sub>	303000	145000
NO (als NO <sub>2</sub> )	3131	788
SO <sub>2</sub>	100	39
TVOC (Gesamt-Kohlenwasserstoffe)	166	193
TC (Gesamt-Kohlenstoff)	86	26
NMVOC	165	186
HNO <sub>2</sub>	56,3	17,1
Toluol	16,9	23,0
Benzol	7,9	9,5
m,p-Xylol	12,1	15,8
HCHO (Formaldehyd)	6,9	6,7
CH <sub>3</sub> CHO (Azetaldehyd)	2,7	2,3
HCl	< 0,1	< 0,1
HNO <sub>3</sub>	1,3	< 0,4
PM	111	44

Für *Diesel*-Fahrzeuge (höhere NO-Emission und erheblich höhere Rußemission im Vergleich zum *Otto*-Motor) gibt es bereits effektiv arbeitende Rußfilter, die jedoch bisher nur von einem Hersteller für Pkw serienmäßig angeboten werden. Schwere Nutzfahrzeuge werden dagegen nur vereinzelt im Rahmen von Nachrüstungen mit Rußfilter ausgestattet. An DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren wird gearbeitet, ein Serieneinsatz könnte in den kommenden Jahren technisch

<sup>35</sup> In Städten sind etwa 50% aller Fahrten kürzer als 6 km – ein Strecke, die besser und CO<sub>2</sub>-frei mit dem Fahrrad zurückgelegt werden könnte. Würden 30% dieser Fahrten mit dem Fahrrad erfolgen, könnten 7 Mt CO<sub>2</sub> a<sup>-1</sup> in Deutschland eingespart werden (Nationaler Radverkehrsplan).

<sup>36</sup> Eine Aktion „von der Straße auf die Schiene“ führte in der ersten Hälfte der 1980er Jahre tatsächlich zu einer Verringerung der NO-Emission in der DDR (Motivation war allerdings die begrenzte Verfügbarkeit von Treibstoffen).

möglich sein, wird aber vermutlich nur verwirklicht, wenn dies für die Einhaltung der Abgasgrenzwerte notwendig sein sollte

Aus der Sicht der Luftreinhaltung besteht die Lösung – die sich allerdings zwangsweise schon aus der Ressourcenverfügbarkeit fossiler Treibstoffe ergibt – in einem neuartigen Antriebskonzept, z.B. die Brennstoffzelle. Hier muss aber nach der Produktionsmethode der Brennstoffgase (Wasserstoff, Methanol) gefragt werden, d.h. ob diese mit der Bildung von Emissionen verbunden ist.

*Fazit für den Transportsektor (mobile Verbrennungsquellen):*

- Das Problem der Emission von CO, NO und NH<sub>3</sub> ist zu zwei Dritteln durch Anwendung von Dreiwegekatalysatoren für *Otto*-Fahrzeuge gelöst,
- Für *Diesel*-Fahrzeuge kann das Problem der Rußemission durch Filter gelöst werden,
- Für *Diesel*-Fahrzeuge wird das Problem der NO-Emission demnächst durch DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren gelöst (wenn der Gesetzgeber es vorschreibt),
- Eine langfristige Lösung besteht nur in alternativen Antriebssystemen.

### 6.3 Luftspurenstoffe

Eine Charakterisierung aller wichtigen Luftspurenstoffe würde den Rahmen des Buches bei weitem sprengen und muss einer späteren Darstellung vorbehalten bleiben. Hier sollen *Herkunft – Verhalten – Probleme – Maßnahmen* der drei wichtigsten primären aziditätsbestimmenden Gase (SO<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub>) und zwei sekundären gasförmigen Oxidantien (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) beschrieben werden.

Der über 100 Jahre währende „klassische“ Spurenstoff Schwefeldioxid ist zwar global immer noch ein Problem, hat aber bereits seine maximale Emission erreicht und kann technisch durch die schrittweise Einführung der Rauchgasentschwefelung um über 90% gesenkt werden. Demgegenüber ist die relative Bedeutung von NO – obwohl auch hierbei der Zenit der Emission überschritten wurde – angestiegen. Eine zukünftige Abnahme der NO-Emission wird zeitverschoben zur SO<sub>2</sub>-Emission und wesentlich langsamer stattfinden. Auch wird eine ähnlich hohe Emissionsreduzierung wie beim SO<sub>2</sub> aus verschiedenen Gründen nicht möglich sein. Ammoniak hingegen als Emission aus der Landwirtschaft ist zwar in Europa durch einen sparsameren Einsatz von N-Düngern und vor allem durch Umstrukturierungen in Osteuropa etwas reduziert worden, wird sich aber global kaum signifikant reduzieren lassen. Dies bedeutet, dass sich die Aziditätsbilanz langsam, aber drastisch ändern wird (Tab. 6.18).

**Tab. 6.18** Entwicklung der aziditätsbestimmenden Emissionen (in kt Säureäquivalent a<sup>-1</sup>) innerhalb der Länder der Europäischen Gemeinschaft (EU), nach EEA (2000)

Substanz	1980	1985	1990	1992	1994	1996	2010
SO <sub>2</sub>	834	628	514	427	355	293	125
NO	285	273	287	278	258	246	143
NH <sub>3</sub>	213	216	210	197	196	196	182
SO <sub>2</sub> +NO-NH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	906	685	591	508	417	343	86

<sup>a</sup> Nettoazidität

Seit dem Auftreten des *Los-Angeles*-Smog Ende der 1940er Jahre hat Ozon schrittweise Schwefeldioxid als „klassische Leitkomponente“ der Luftbelastung abgelöst. Aufgrund der komplexen luftchemischen Prozesse war (und ist) die Aufgabe nie trivial gewesen vorzuschlagen, welche Emissionen in welchem Verhältnis reduziert (oder verändert) werden müssten, um das atmosphärische Oxidationspotential zu senken. Wegen der Schwierigkeit, das Oxidationspotential im Sinne einer Zielgröße der Luftreinhaltung überhaupt zu definieren (im Unterschied zum Aziditätspotential), steht seit etwa 10 Jahren das Ozon im Mittelpunkt der

Luftreinhaltung. Der Anstieg der O<sub>3</sub>-Konzentration ist zweifellos beunruhigend, zumal wir sehen werden, dass auf mittelfristige Sicht keinerlei Möglichkeiten bestehen, den weiteren Anstieg der mittleren Hintergrundkonzentration zu verhindern. Die unmittelbar schädigende Wirkung des Ozons auf den Menschen scheint bei den zu beobachtenden Konzentrationen nicht nachweisbar zu sein (s. a. Kap. 6.1.2.3). Aufgrund des mit Ozon im Allgemeinen stets verbundenen Auftretens weiterer Photooxidantien (OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ROOH, NO<sub>3</sub> u. a.) sollte unsere Aufmerksamkeit daher besonders auch auf diese Substanzen gerichtet werden. Insbesondere sollte noch eingehender untersucht werden, ob und welche Korrelation es zwischen diesen Oxidantien und dem O<sub>3</sub> gibt und welche weiteren Spurenstoffe das Budget dieser Photooxidantien beeinflussen.

Mit den beschlossenen Ozon-Kontrollmaßnahmen (Tab. 6.1) nehmen auch die Emissionen von organischen Nichtmethan-Verbindungen (NMVOC) ab (Tab. 6.19; vgl. a. Abb. 1.15). Denn sie sind analog zum NO zu etwa 50% mit dem Kraftfahrzeugverkehr auf Basis von Erdölprodukten verbunden. Organische Lösungsmittel werden in den EU-Ländern als Folge der 2001 in Kraft getretenen Verordnungen zukünftig schrittweise kontrolliert, zunehmend rezykliert oder ersetzt. Das abzusehende Ende der Erdöl-Ära in 30 bis 50 Jahren erfordert neue Antriebstechnologien (wahrscheinlich setzt sich die Brennstoffzelle durch) womit auch ein Ende der Emission von NO und NMVOC im Verkehrssektor verknüpft sein wird. NO wird aber auch zukünftig bei allen technologischen Hochtemperaturprozessen – wenn eine *Entstickung* technisch nicht möglich ist – freigesetzt werden (dieser Emissionsanteil macht etwa 10-20% der gegenwärtigen NO-Gesamtemission aus).

**Tab. 6.19** Entwicklung der Emissionen (in Mt a<sup>-1</sup>) innerhalb der Länder der Europäischen Gemeinschaft (EU), nach EEA (2000)

Substanz	1980	1985	1990	1992	1994	1996	2010 <sup>a</sup>
N <sub>2</sub> O			0,122	0,117	0,114	0,120	0,09
CO <sub>2</sub>	3416	3176	3334	3259	3219	3340	3334 <sup>b</sup>
CH <sub>4</sub>	21,6	21,9	21,8	20,9	19,6	19,4	- <sup>c</sup>
SO <sub>2</sub>	26,7	20,1	16,5	13,7	11,4	9,4	4,0
NO	13,1	12,5	13,2	12,8	11,9	11,3	6,6
NH <sub>3</sub>	3,6	3,7	3,6	3,3	3,3	3,3	3,1
NMVOC	15,1	15,0	15,8	15,0	14,2	13,3	5,6
CO	53,0	49,9	51,2	46,8	43,4	41,0	- <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Ziel entspr. dem CLRTAP Protokoll vom Dezember 1999 (bei Treibhausgasen Reduktion um 15% bzgl. des 1990-Wertes empfohlen)

<sup>b</sup> Wert von 1990

<sup>c</sup> es gibt keine spezielle Europäische Vereinbarung zur Reduzierung, die Prognose beinhaltet 30% Verminderung

<sup>d</sup> es gibt keine Europäische Vereinbarung zur Reduzierung

Mit den in den vergangenen Jahren erfolgten Maßnahmen zur Luftreinhaltung haben sich auch die Quellenanteile (vgl. Tab. 6.13) dahingehend verändert, dass die relative und absolute Bedeutung des Energiesektors sank und dafür die relative Bedeutung des Industriesektors anstieg. So betrug der Anteil des Energiesektors 1990 an der SO<sub>2</sub>-Emission noch 87% und der Verkehrsanteil an NO-Emission nur 51% (Corinair, 1996).

Langfristig wird sich somit die Luftreinhaltung zunehmend mit den atmosphärischen Problemen der aus dem Bereich der Landwirtschaft stammenden Spurenstoffe Ammoniak, Distickstoffmonoxid und Methan auseinandersetzen müssen. Die durch NH<sub>3</sub> verursachten Probleme bleiben weitgehend auf lokaler bis regionaler Ebene während die anderen beiden Stoffe auch global wirksam sind. Die Emission von die stratosphärische Ozonschicht zerstörenden Substanzen wurde weitgehend reduziert – infolge ihrer langen Verweilzeit wird die Wirkung, wenn auch zunehmend schwächer, noch 100 und mehr Jahre andauern.

Die lokale Luftverschmutzung ist in vielen Ländern der Erde, insbesondere den ärmeren, noch ein großes Problem. Da immer mehr Menschen in urbanen Ballungsräumen leben werden, sind die davon ausgehenden Gefahren für die menschliche Gesundheit nicht zu unterschätzen. Dazu darf vor allem die Staubbelastung gezählt werden. Allerdings sollte nicht übersehen werden, dass die meisten der unter derartigen Bedingungen lebenden Menschen andere und wesentlich größere Probleme bezüglich ihrer Gesundheit und Existenz haben dürften.

### 6.3.1 Schwefeldioxid

Das *Problem Luftverschmutzung*, welches mit der Verbrennung fossiler Rohstoffe entstand, war seit seinem Beginn mit dem Spurenstoff  $\text{SO}_2$  verbunden (s. Kap. 1.3.1). Aus Abb. 6.7 geht hervor, dass zwischen 1700 und 1930 in London mittlere  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen zwischen 600 und 900  $\mu\text{g m}^{-3}$  bestanden, also mehr als eine Größenordnung über den heutigen; derartige (und höhere) Konzentrationen wurden aber auch in urbanen Gebieten der DDR in der Wintersaison häufig gemessen.

Als einen wohl ersten Kausalzusammenhang zwischen belasteter Luft, den Ursachen und Wirkungen dürfte die Beschreibung der *klassischen Waldschäden* (damals zuerst Waldschadenkalamität und später Rauchschäden genannt) durch Stöckhardt (1850) gelten. Unter den ersten, welche die Bedeutung der von industriellen Anlagen entwickelten Abgase erkannten und auch versuchten, Wege zu deren Unschädlichmachung und sogar Nutzung zu finden gehört *Clemens Winkler*<sup>37</sup>. Er war wohl auch der erste, welcher auf die Bedeutung der Untersuchung gasförmiger Produkte (Gasanalyse) hinwies<sup>38</sup>. In der Mitte des letzten Jahrhunderts gab es erhebliche Auseinandersetzungen zwischen den Eigentümern chemischer Fabriken und den Waldbesitzern: Die Abgase der Fabriken, insbesondere das Schwefeldioxid, führten zu deutlichen Waldschäden. Deswegen wurde u. a. ein berühmter Prozess 1863 von Waldbesitzern gegen die Eigentümer der Schneeberger Ultramarinfabrik (Erzgebirge) angestrengt. *Winkler* bekam den Auftrag, da die Fabrik ansonsten geschlossen werden müsste, ein „Verfahren zur Entfernung der schwefligen Säure aus den Schürgasen“ zu entwickeln. Versuche, das emittierte  $\text{SO}_2$  einfach mit Wasser in Rieseltürmen zu absorbieren, schlugen fehl. Er versuchte dann zunächst durch eine  $\text{SO}_2$ -Absorption in einer  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung gleichzeitig Schwefelsäure herzustellen, um diese mit Gewinn zu verkaufen und so die Unkosten des Reinigungsverfahrens zu decken. Das Verfahren war aber nur bei ständiger Überwachung durch einen Chemiker (der aus Kostengründen nicht eingesetzt wurde) erfolgreich; *Winkler* ersann deshalb das heute gängigste Verfahren, die Umwandlung von  $\text{SO}_2$  in Gips durch Absorption in einer Kalklösung („das billigste aller alkalischen Absorptionsmittel“)<sup>39</sup>. Bei einem Gehalt der Rauchgase von 0,3%  $\text{SO}_2$  gelang ihm eine Reduzierung um 90% – besser arbeiten auch moderne Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA) kaum. Allerdings wurde damals der gebildete Gips mittels durchfließenden Wassers in einen Fluss abgeleitet; das Verfahren zur „Unschädlichmachung saurer Abgase“ (einschließlich Salz- und Salpetersäure) wurde als Patent angemeldet<sup>40</sup>. *Winkler* war jedoch davon überzeugt, dass eine Verdünnung der Abgase in der Atmosphäre die beste Luftreinhaltung sei und gab folgende

<sup>37</sup> Clemens Winkler (1838–1904), Chemiker und Ingenieur in den Freiburger Hütten, Professor an der Bergakademie Freiberg (Lehrstuhl für Chemie); 1886 als Entdecker des Elements Germanium berühmt geworden.

<sup>38</sup> Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase (1876)

<sup>39</sup> C. Winkler (1880) Mitteilung über die Versuche zur Beseitigung des Hüttenrauches bei der Schneeberger Ultramarinfabrik zu Schindlers Werk bei Bockau in Sachsen. Jahrb. f. d. Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen

<sup>40</sup> D.R.P. No. 7174 vom 20.10.1978 durch den Sächsischen Privatblaufarbenwerks-Verein

Bemerkung<sup>41</sup>, die das unerschütterliche Vertrauen in die Selbstreinigungskraft der Atmosphäre zeigt:

*Die chemische Fabrik da draußen, welche wir Natur nennen, arbeitet seit undenklicher Zeit rastlos Tag und Nacht und bleibt trotzdem blank und blitzsauber. Sie zeigt keinen häßlichen Kehrrechtwinkel, keinen schmutzigen Schutthaufen und ihre Wasserläufe hält sie klar, ihren Dunstkreis neutral, hell, rauchfrei. Das hat aber seinen guten Grund und ist, so vermessen das klingen mag, eigentlich gar kein Kunststück, denn hinter der Erde steht als mächtige, unversiegbare Kraftquelle die Sonne. Vor dieser dreht sie sich im rastlosen Wirbel, ihr in jedem Augenblick eine neue Flanke darbietend. Hier wallt der Dampf auf, dort schlägt er sich wieder nieder, alles Fremdartige mit sich nehmend; da Riesenverdunstung, dort Riesenkondensation – ein einziger, großartiger, rings um die Erde laufender Destillationsprozeß! Und so badet sich denn diese unsere Erde fortwährend im eigenen Destillate und was dieses herunterwäscht aus ihrer Atmosphäre und von ihrem Felsenleibe, das fließt ohn Unterlaß dem mächtigen Sammelbecken des Meeres zu, um in seinen Tiefen unmerklich zu verschwinden.*

Eine wunderbare poetische Umschreibung des globalen Spurenstoff-Kreislaufes! Heute wissen wir, dass *unser Problem* nicht in der vorübergehenden Änderung der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre besteht, sondern in den sich daraus möglicherweise ergebenden folgenschweren *komplexen* Wirkungen auf das Klima und die Biosphäre.

Damals behaupteten die Hüttenbesitzer stets, dass von ihren Fabriken keinerlei schädliche Abgase in die Luft und damit in den Wald gelangen könnten. Um justiziable Nachweise beizubringen, war also eine Messung notwendig. Erste direkte Messungen der SO<sub>2</sub>-Konzentration erfolgten wahrscheinlich von Gerlach (1908), welcher einen „Rauchluftanalyator“ entwickelte und im Erzgebirge in der Nähe von Rauchquellen zwischen 1896 und 1905 bei Messungen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen zwischen 50 und 331000 (!) µg m<sup>-3</sup> fand, wobei die hohen Werte nur in der Nähe der Quellen gefunden wurden, aber im Wald die mittleren Werte immer noch zwischen 400 und 800 µg m<sup>-3</sup> lagen.

Von den mit SO<sub>2</sub> verbundenen Problemen – welche auch eine Motivation waren, sich intensiv mit seinen Quellen, seiner Ausbreitung und Umwandlung zu befassen – ist für Europa nur noch das im folgenden zuletzt genannte übrig geblieben:

- a) *klassische* Waldschäden,
- b) Beeinflussung der menschlichen Gesundheit (*Wintersmog*),
- c) Versäuerung (*saurer Regen*),
- d) Bildung sekundären atmosphärischen Sulfataerosols (*negativer Klimaantrieb*).

Die Bewertung, SO<sub>2</sub> sei nur noch aus Sicht der Klimaänderung interessant, ist eine „typisch westliche“ Herangehensweise. Die begonnene Abnahme der SO<sub>2</sub>-Emission erfolgte bisher signifikant nur in Nordamerika und Europa. Im asiatischen Raum hingegen muss bis in die nahe Zukunft noch mit einem weiteren Anstieg gerechnet werden. Insbesondere stellt im asiatischen Raum SO<sub>2</sub> immer noch die Hauptursache für die *Versäuerung* dar. Es wurde in Kap. 4.2.2 erläutert, dass der Begriff „saurer Regen“ eine relative Bedeutung hat und in Asien erhebliche Versäuerungen der Umwelt auftraten, wenngleich die Azidität wesentlich geringer ist als in Europa. Zweifellos ist unsere Kenntnis zu allen physikalisch-chemischen Aspekten des SO<sub>2</sub> in der Luft so umfangreich, dass keine besonderen Forschungen mehr erforderlich sind. Die SO<sub>2</sub>-Episoden in Europa gehören der Vergangenheit an.

### 6.3.1.1 Historisches und Bedeutung

Schwefel ist das älteste bekannte Element und wurde bereits in der Antike benutzt. Das beim Verbrennen des Schwefels entstehende Gas (SO<sub>2</sub>) wird schon in *Homers Odyssee* (XXII, 481,

<sup>41</sup> Über den Einfluss des Wasserdampfgehaltes saurer Gase auf deren Vegetationsschädlichkeit. Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Halle, 31. Mai bis 3. Juni 1896

etwa 800 v. Chr.) als desinfizierendes Räuchermittel erwähnt. Aus assyrischen Texten von 700-600 v. Chr. geht hervor, dass man Schwefel als Ablagerung an Flussufern gefunden hatte. Bereits 424 v. Chr. wurde es nachweislich im Gemisch mit Kohle und Teer als explosive und brennende Substanz in kriegerischen Auseinandersetzungen genutzt. *Dioskorides*<sup>42</sup> unterschied bereits zwischen natürlichem und geschmolzenem Schwefel. Schwefel war eine Hauptchemikalie der Alchemie<sup>43</sup>. *Basilus Valentinus*<sup>44</sup> schrieb in seinen „Chymischen Schriften“ (1677 in Hamburg erschienener Titel „Von der grossen Heimlichkeit der Welt und ihrer Artzney“):

*SULPHUR Vulgare.*  
*Ich bin ein lauter brennend Feuer /*  
*Komm auß Bergen ungeheuer /*  
*Metall thu ich gar gantz zerstören /*  
*Ihr Gschlecht kann ich mit mir ernehren.*  
*So ich bereitet werde sein /*  
*Thu ich was in der Medicin /*  
*Wer gsetzt hat aber feinen Sinn /*  
*Zu hoffen auff Metall Gewinn /*  
*Der mag in andern suchen ichts /*  
*Bey mir wird funden hierzu nichts.*  
*Allein wer etwas will gradirn /*  
*Der kann auß mir auch etwas führn.*

*Martin Ruland*<sup>45</sup> hat 16 verschiedene Schwefel-Formen unterschieden und geschrieben: „Sulphur ist zweyerlei: ein aeusserlicher und innerlicher... Der Schwefel und Sulphur ist und bleibt ein Feindt aller Metalle... aber der Philosophische Sulphur ist lebensmachend“<sup>46</sup>.

Über den Zeitpunkt der Entdeckung und Beschreibung von SO<sub>2</sub> ist nichts bekannt. Die Identifizierung des Gases als SO<sub>2</sub> wird *Priestley* zugeschrieben. *Paracelsus* (1493-1541)<sup>47</sup> erkannte bereits die bleichende Wirkung von SO<sub>2</sub> und *Lavoisier* wies nach, dass die schweflige Säure mit Schwefelsäure verwandt ist, aber weniger Sauerstoff enthält.

<sup>42</sup> riechischer Arzt des 1. Jahrhunderts nach Christus. Er schrieb eine Arzneimittellehre, die noch 1500 Jahre ein maßgebliches Lehrbuch blieb.

<sup>43</sup> Die Chemie kann als Wissenschaft (im Unterschied zur Physik) erst seit dem Ende des 16. Jahrhunderts angesehen werden. Die Kenntnisse, die heute zum Gebiet der Chemie gezählt werden, waren jedoch schon vor über 3000 Jahren erstaunlich. Sie lassen sich bis in das historische Zeitalter für die Kulturkreise, die in Mesopotamien und Ägypten ihre Stätten hatten, zurückführen. Waren Färben, Gerben, Kochen, Metallgewinnung und Keramikbrennen die ersten Prozesse mit chemischen Umwandlungen, rückte bald die Suche nach der Umwandlung unedler Materialien in Gold und Silber (aber auch Ersatzstoffherstellung) in den Vordergrund der zuerst als „heilige Kunst“ bezeichneten Wissenschaft. Die Araber nannten diese Kunst „Al-kîmîya“, vielleicht nach der schwarzen Erde des Niltals (kēmē). Für die Entwicklung der Chemie waren auch die Erfahrungen zu Heil- und Giftwirkungen der tierischen, pflanzlichen und mineralischen Stoffe wichtig. Wurden in frühester Zeit die Erfahrungen nur mündlich überliefert (aus Furcht vor Missbrauch), so wurden im Mittelalter „chymische“ Schriften in einer mystischen blumenreichen Sprache verfasst, gewissermaßen „getarnt“ nur für Kenner. Während um 300 v. Chr. ein Zentrum der „chemischen“ Forschung in Alexandria bestand, wurden die meisten „alchemistischen“ Entdeckungen um 1100 in Süditalien (Salerno) gemacht.

<sup>44</sup> Auch Basil Valentin genannt, ein Benediktinermönch aus Erfurt (angeblich um 1394 geboren). Der Name ist jedoch lediglich das Pseudonym von Johann Thölde (geb. Anfang des 16. Jahrhunderts, Ratskämmerer in Frankenhausen), der diese Schriften verfasst hat. Valentinus wurde neben *Agrippa von Nettesheim* und *Paracelsus* als der bedeutendste Alchemist bezeichnet. Möglicherweise verbergen sich hinter den 48 unter dem Namen *Valentinus* erschienenen Büchern auch weitere Alchemisten.

<sup>45</sup> Martin Ruland der Ältere (1532-1602), Arzt und Lehrer in Lauingen

<sup>46</sup> *Lexicon Alchemiae Sive Dictionarium Alchemisticum: Cum obscuriorum Verborum, et Rerum Hermeticarum, tum Theophrast-Paracelsicarum Phrasium, Planam Explicationem continens.* - Francof.: Palthen, 1612

<sup>47</sup> *Paracelsus* war der erste, welcher in den Lebensvorgängen chemische Prozesse sah und die „Chemie“ in den Dienst der Medizin stellte. Das 16. und 17. Jahrhundert wird daher als das *iatrochemische* Zeitalter bezeichnet.

Wahrscheinlich hat *Lavoisier* um 1777 erkannt, dass es sich beim Schwefel um ein Element handelt. Um 1803 hat *Dalton* Schwefel eindeutig als Element beschrieben<sup>48</sup>.

Schwefelwasserstoff war auch schon im Altertum als „stinkende Schwefelluft“ bekannt.  $H_2S$  wurde von *Libavius*<sup>49</sup> und *Lémery*<sup>50</sup> erstmals bei der Zersetzung von Metallsulfiden beobachtet. Genauere Untersuchungen erfolgten durch *Scheele* um 1776. *Berthollet*<sup>51</sup> zeigte 1796, dass  $H_2S$  als sauerstofffreie Säure aufzufassen ist.

Die Schwefelsäure ist seit dem 13. Jahrhundert bekannt. Man erhielt sie durch sog. trockene Destillation von *Vitriolen* (Erhitzen im Gemisch mit Sand). Man kannte den *grünen Vitriol* ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), den *blauen* ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) und den *weißen* ( $ZnSO_4 \cdot 5H_2O$ ). *Glauber*<sup>52</sup> untersuchte auch die Schwefelsäurebildung genauer und stellte fest, dass bei der trockenen Destillation der verschiedenen Vitriole ein weißer Rauch entwich, der *spiritus vitrioli* (Geist des Vitriols); dieser gab mit etwas Wasser eine dickflüssige, öartige Substanz, *oleum vitrioli* oder auch *Vitriol-Öl* genannt<sup>53</sup>. Heute wissen wir, dass dabei Schwefeltrioxid entsteht, welches bereits in der Luft mit Wasserdampf feinste Schwefelsäuretröpfchen bildet. Um 1650 entstanden nun die ersten größeren Produktionsstätten für Schwefelsäure, zunächst in Nordhausen (Harz), dann im Erzgebirge und im Vogtland. In England begann die Schwefelsäure-Produktion etwa 100 Jahre später. England hatte aber keine Vitriol-Vorkommen. Deshalb führte man elementaren Schwefel aus Sizilien ein und verbrannte ihn. Das dabei entstehende Schwefeldioxid hatte man anfangs durch Zumengen von etwas Salpeter – als zusätzliches Oxidationsmittel – zu Schwefeltrioxid oxidiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann auf Wasser geleitet. Auch dieses Verfahren war seit dem Mittelalter bekannt; es wurde damals jedoch in nur kleinem Maßstab in zerbrechlichen Glasgefäßen durchgeführt. 1746 begann man nun in Birmingham mit der industriellen Nutzung dieses Prozesses als Bleikammerverfahren, wobei man die umständliche und teure Salpeterzugabe vermied, als erkannt wurde<sup>54</sup>, dass auch Stickstoffdioxid das Schwefeldioxid oxidiert, wobei  $NO_2$  zum  $NO$  reduziert, aber durch Luftsauerstoff wieder zum Dioxid oxidiert wird. Die Produktion der *Englischen Schwefelsäure* kam 1830 in eine Krise: Die Kosten für sizilianischen Schwefel stiegen so stark, dass das Verfahren unrentabel wurde. Deshalb wick man auf die riesigen Vorkommen von Schwefelkies (Pyrit,  $FeS_2$ ) aus, die es damals vor allem im benachbarten Irland gab. Dieses Mineral wurde abgeröstet (d.h. unter Luftzufuhr erhitzt) und lieferte dabei das Schwefeldioxid für die Bleikammern. Erst 50 Jahre später gelang die großtechnische Herstellung nach dem Kontaktverfahren aus einem ganz unerwarteten Grund: *Winkler* untersuchte im Zusammenhang mit der Rauchgasentschwefelung intensiv die katalytische Oxidation des  $SO_2$  und entwickelte dabei 1875 die grundlegenden Voraussetzungen zur technischen Durchführung dieses Prozesses. Aber erst 1890<sup>55</sup> nahm die erste Fabrik, die mit dem Kontakt-Verfahren arbeitete, in Ludwigshafen ihren Betrieb auf. Seit dieser Zeit stellt Schwefelsäure einen der wichtigsten Grundstoffe der chemischen Technologie dar (Abb. 6.14).

<sup>48</sup> *History of Chemistry*, Sir Edward Thorpe, Vol. 1, Watts & Co, London, 1914

<sup>49</sup> Andreas Libavius, auch Libau genannt (um 1540 oder 1550 bis 1616), aus Halle stammender Lehrer, Arzt und Chemiker in Rothenburg und Coburg, verfasste das Lehrbuch *Alchemia collecta* (1595), das nicht die Alchemie sondern als erstes die Chemie behandelt.

<sup>50</sup> Nicolas Lémery (1645–1715), französischer Iatrochemiker und Arzt

<sup>51</sup> Claude-Louis Graf von Berthollet (1748–1822), Prof. für Chemie in Paris

<sup>52</sup> Johann Rudolph Glauber (1604–1670), geb. in Hessen, seit 1856 in Amsterdam als *Chymist* tätig

<sup>53</sup> Auch heute noch heißt eine bestimmte, hochkonzentrierte Form der Schwefelsäure *Oleum*.

<sup>54</sup> Gay-Lussac hatte 1827 seine bedeutendste technische Entdeckung gemacht, die effektive  $SO_2$ -Oxidation durch  $NO_2$  in schmalen bleiausgeschlagenen Türmen, *Gay-Lussac-Turm* genannt.

<sup>55</sup> nachdem der BASF-Chemiker Rudolf Knietsch (1854-1906) die verfahrenstechnischen Lösungen gefunden hatte



Schwefel gehört zu den zehn häufigsten Elemente und wird in allen Reservoirs der Natur vorgefunden (s. Tab. 1.18). Er ist neben Kohlenstoff und Stickstoff das wichtigste Element der lebenden Materie. Seine geokosmische Bedeutung geht daraus hervor, dass er in vulkanischen Gasen als  $\text{SO}_2$  die dritt wichtigste Verbindung nach  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  darstellt (s. Tab. 1.6). Abb. 6.15 zeigt die globalen S-Reservoirs und wichtigsten S-Flüsse. Die in der Erdkruste gespeicherten Mengen sind um Größenordnungen höher als die nutzbaren Lager reduzierten Schwefels: aller reduzierter Schwefel ist ein Ergebnis biologischer Aktivitäten (Sulfatreduktion und Entzug aus dem biologischen Kreislauf).

Das anthropogene Problem besteht darin, dass dieser reduzierte Schwefel innerhalb kurzer Zeit (300-500 Jahre) freigesetzt und im Wesentlichen als Abprodukt entweder in die Atmosphäre ( $\text{SO}_2$ ) oder den Boden ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) gegeben wird. Der biogeochemische Kreislauf wird damit wieder geschlossen und die S-Umverteilung in Form einer Erhöhung des ozeanischen Sulfatgehalts analytisch nicht nachweisbar sein. Das Problem war bzw. ist die kurzzeitige Erhöhung der atmosphärischen Konzentration von Schwefeldioxid und Sulfat sowie der Azidität.

### 6.3.1.2 Quellen

Kohle enthält Schwefel in anorganischer Form als Disulfid  $\text{FeS}_2$  (Pyrit oder Markasit) und in geringer Menge auch in Form anderer metallischer Sulfide ( $\text{PbS}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{FeAsS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) sowie als Sulfat ( $\text{Fe-}$ ,  $\text{Ca-}$ ,  $\text{Ba-}$ ) und auch als freien Schwefel. Daneben ist Schwefel in organischer Form meist in der Thiophenstruktur aromatischer und aliphatischer Sulfide vorhanden. Die Verhältnisse zwischen anorganischem und organischem Schwefel können erheblich schwanken (4:1 bis 1:3) und liegen im Mittel bei 2:1. Im Erdöl kommt Schwefel zwischen 20 und 40% elementar und der Rest überwiegend als gelöstes  $\text{H}_2\text{S}$  vor; im Erdgas ebenfalls überwiegend als  $\text{H}_2\text{S}$ . Die S-Gehalte schwanken für Kohle zwischen 0,3 und 4,6% sowie für Rohöl von 0,03 bis 5,9%. Bei der Verbrennung treten in einem radikalischen Oxidationsprozess zahlreiche radikalische Zwischenprodukte auf (vgl. die Reaktionen 6.22 bis 6.26 unter Kap. 6.3.2.2), die schließlich zum  $\text{SO}_2$  führen. Eine  $\text{SO}_3$ - und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Bildung ist mit 1 bis 5% der  $\text{SO}_2$ -Abgaskonzentration eher bedeutungslos. Ein erheblicher Anteil (10-35%) des gebildeten  $\text{SO}_2$  kann (fast nur bei Braunkohle) in der Verbrennungsröhre eingebunden werden, insbesondere, wenn diese alkalische Bestandteile enthält. Als Emissionsfaktor  $f$  bezeichnet man den Proportionalitätsfaktor zwischen der Emission  $Q$  von  $\text{SO}_2$  und verbrannter Stoffmenge (Kohle, Öl):

$$Q(\text{SO}_2) = f \cdot M = 0,02 \cdot s(1 - \alpha)(1 - \beta) \cdot M \quad (\text{in kg SO}_2 \text{ t}^{-1} \text{ Brennstoff}), \quad (6.16)$$

wobei  $s$  Schwefelgehalt (in %),  $\alpha$  Ascheeinbindungsgrad (z.B. 0,15) und  $\beta$  Rauchgasentschwefelungsgrad (z.B. 0,9). Für einen S-Gehalt von 1% folgt so beispielsweise  $f = 0,017$  ohne, bzw.  $f = 0,0017$  mit REA; Tab. 6.20 zeigt verwendete Emissionsfaktoren.

Die Verbrennung von Steinkohle war bis zum Jahr 2000 die dominierende  $\text{SO}_2$ -Quelle (Abb. 6.16). Wie in Kap. 1.3.3 ausgeführt, wird die Kohleverbrennung noch lange Zeit von Bedeutung sein, wohingegen Erdöl und -gas in 50 Jahren aufgebraucht sein werden. Die Verhüttung und Rückgewinnung von Metallen wie Kupfer, Zink und Blei ist mit erheblichen spezifischen Emissionen (Tab. 6.20) verbunden, trägt aber zur globalen Emission wenig bei.

Ältere Prognosen gingen davon aus (Möller 1982d, 1984b, 1985), dass um das Jahr 2000 ein Maximum der globalen  $\text{SO}_2$ -Emission zwischen 100 und 130 Tg  $\text{S a}^{-1}$  erreicht werden würde. Wahrscheinlich lag der Jahr-2000-Wert zwischen 60 und 70 Tg  $\text{S a}^{-1}$  und das Maximum wurde bereits um 1990 erreicht. Neueste Emissionsdaten (GEIA, 2001) zeigen folgende Entwicklung der globalen  $\text{SO}_2$ -Emission (in Tg  $\text{S a}^{-1}$ ):

Jahr:	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Emission:	77,1	74,2	72,2	71,6	70,4	71,0

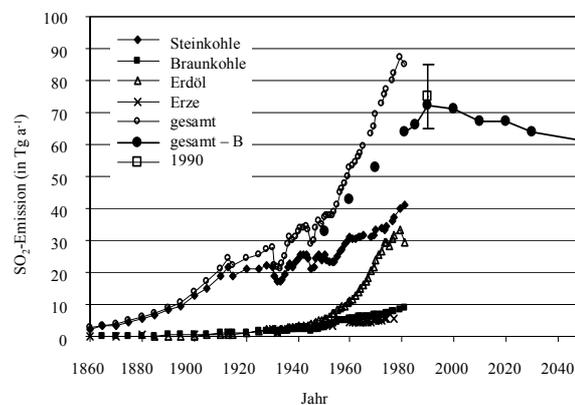
Über den gesamten Zeitraum der Verbrennung fossiler Rohstoffe können etwa folgende SO<sub>2</sub>-Emissionen abgeschätzt werden (in Tg S, Berücksichtigung der Schwefelrückgewinnung und REA; geändert nach Möller, 1985):

bis 1970	1700
1971 bis 2000	1900
2001 bis 2030	1900
2031 bis 2200	1000
nach 2200	500 (?)

**Tab. 6.20** Emissionsfaktoren für SO<sub>2</sub> (in kg SO<sub>2</sub> t<sup>-1</sup> Brennstoff bzw. produziertem Material)

Brennstoff bzw. Produkt	Möller (1985)	Wolf und Hidy (1997)	
		ohne Kontrolle	mit Kontrolle
Steinkohle	35,6 (±5,8)	36-44 <sup>a</sup>	7-9 <sup>a</sup>
Braunkohle	16,8 (±5,2)	-	-
Erdöldestillat	-	2,07	-
Heizöl	21,3 (±5,7)	30	6,3
Zementherstellung	-	0,89	0,71
Cu-Verhüttung	2000	2405	398
Zn-Verhüttung	100	912	21
Papierherstellung	-	2	1

<sup>a</sup> umgerechnet von t Öläquivalent auf t Steinkohlenäquivalent



**Abb. 6.16** Entwicklung der globalen SO<sub>2</sub>-Emission nach verschiedenen Quellen und Gesamtemission. Kurven bis 1981 nach Möller (1985), Kurve „gesamt-B“ aus Abb. 1.20, Wert 1990 (75±10 Tg S a<sup>-1</sup>) nach neuesten Einschätzungen (Smith u. a. (2000), Grübler, 1998); die ab 1960 höheren Gesamtemissionen nach Möller (1985) beruhen wahrscheinlich auf der Nichtberücksichtigung der zunehmenden S-Rückgewinnung aus Erdöl (eine bemerkenswerte Rauchgasentschwefelung setzte erst nach 1985 ein)

Von Beginn der industriellen Revolution an bis zur Gegenwart wurde soviel SO<sub>2</sub> freigesetzt wie wahrscheinlich noch bis 2200 emittiert werden wird. Aus globaler Sicht hat das „SO<sub>2</sub>-Zeitalter“ zwar seinen Höhepunkt erreicht, ist jedoch noch lange nicht beendet! Die Summe aus gesamter anthropogener SO<sub>2</sub>-Emission und REA-Schwefel entspricht dem sich in fossilen Rohstoffen befindlichen Gesamtschwefel von 13000 Tg (Meyer, 1977). Nach den obigen

Schätzungen werden davon 50% als SO<sub>2</sub> emittiert und 50% zurückgehalten (durch REA und Claus-Prozess in der Erdölindustrie) worden sein.

Nach neueren Schätzungen<sup>56</sup> werden die von Meyer (1977) angegebenen Weltreserven an Schwefel (elementar und Sulfiderze) von 1345 Tg trotz einer Jahresproduktion von annähernd konstanten 57 Tg S (deutsche Jahresproduktion 1200 kt S) immer noch mit 1400 Tg S eingeschätzt. Werden derzeit nicht abbauwürdige Reserven hinzugerechnet, erhöht sich die Zahl auf etwa 5000 Tg S.

Ein bemerkenswerter Vergleich bietet sich bzgl. der Bilanz zwischen Schwefel-Produktion und -Emission an. Über alle bisherigen Zeiten wurde der produzierte Schwefel jährlich zu 80% zur Herstellung von Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) verwendet; diese wiederum wird zu etwa 80% zur Herstellung von Phosphat- und Ammonsulfat-Dünger gebraucht (Möller, 1989a, vgl. Abb. 6.14). Die Schwefel- und damit auch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Produktion stieg kontinuierlich von 1920 bis 1980 an und ist seitdem konstant. Bis zum Jahr 2000 wurden insgesamt 2700 Tg S-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und etwa 3400 Tg S produziert. Gegenwärtig beträgt der Anteil der S-Rückgewinnung (zumeist aus Erdöl und Erdgas) etwa 50%; er stieg von 0% (1950) auf 15% (1960), 32% (1970) und 35% (1975). Somit kann abgeschätzt werden, dass bis zum Jahr 2000 etwa 800 Tg S aus fossilen Rohstoffen zurückgewonnen wurden. Seit 1980 wird Schwefel zunehmend durch Rauchgasentschwefelung in Form von Gips (welches der Bauindustrie zugeleitet wird) zurückgehalten. Eine Schätzung ist schwierig (vgl. Tab. 1.46 und 6.16); nur Westeuropa, die USA und Japan waren bisher relevant. Die abgeleiteten globalen Zahlen lassen sich wie folgt zusammenfassen (in Tg S bis 2000):

emittierter Schwefel	3600
produzierter Schwefel aus Lagerstätten	2600
produzierter Schwefel aus fossilen Rohstoffen	800
als Gips aus Rauchgasen zurückgehaltener Schwefel	650
gewonnener natürlicher Gips <sup>57</sup>	700

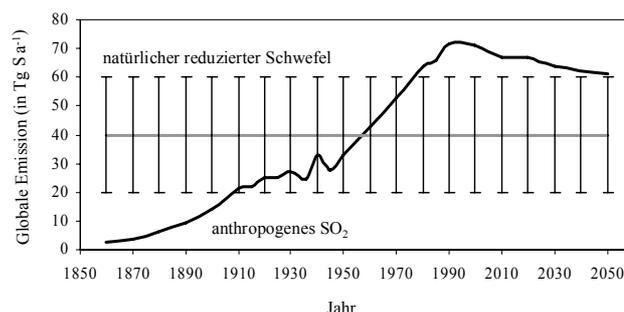
Damit sind 50% des gesamten auf der Welt vorhandenen reduzierten Schwefels aus Lagerstätten aufgebraucht. Für eine volkswirtschaftlich vernünftige, d.h. *nachhaltige* Entwicklung sollte wirtschaftlich notwendiger Schwefel ausschließlich aus fossilen Rohstoffen gewonnen werden und die REA sollte generell zur Gewinnung reduzierten Schwefels führen. Es war eine vertane Chance durch den Gesetzgeber die Luftreinhaltung, in diesem Fall die Verringerung der SO<sub>2</sub>-Emission mit einer Schließung der Schwefellücke, also Wiedergewinnung *nutzbaren* Schwefels zu verbinden. Darüber hinaus liegen erhebliche Einsparpotentiale bei einer Neubewertung der Verwendung von Schwefelsäure zur Düngerproduktion (Möller, 1989a), allerdings steht dem gegenüber eine seit 100 Jahren gewachsene Industrie, die sich *a priori* nicht volkswirtschaftlich strukturieren kann.

Ein Kriterium für globale Veränderungen ist das Verhältnis zwischen anthropogener und natürlicher Emission. Abb. 6.17 zeigt, dass dieses Verhältnis um 1960 einen Wert von 1 erreichte (in Abhängigkeit von der Unsicherheit des Wertes der natürlichen Emission zwischen 1910 und 1980) und auf lange Sicht über 1 liegen wird.

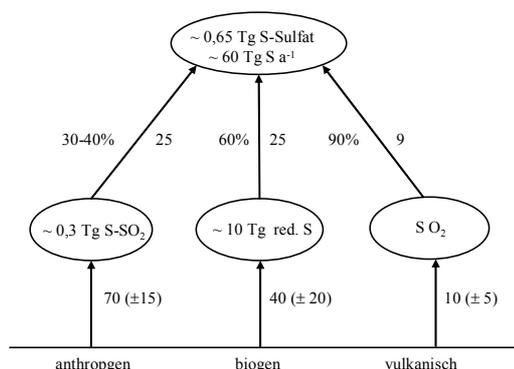
Aus globaler Sicht ist gerade nur das einleitend genannte Klimaproblem, d.h. der negative Klimaantrieb durch gebildetes Sulfataerosol von Interesse, während alle anderen Probleme eine regionale (Azidität) oder nur lokale Skala aufweisen (toxikologische Wirkung). Wie Abb. 6.17 in Verbindung mit Abb. 6.18 zeigt, muss man nicht die „Befürchtung“ haben, dass innerhalb der nächsten 50 Jahre die teilweise Kompensation des anthropogenen Treibhauseffektes durch den Wegfall des Sulfataerosols aufgehoben wird (vgl. Kap. 6.1.3.2 und 6.1.3.3)

<sup>56</sup> U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, Januar 2001

<sup>57</sup> U.S. Bureau of Mines, U.S. Geological Survey (www.usgs.gov)



**Abb. 6.17** Entwicklung und Trend der globalen anthropogenen SO<sub>2</sub>-Emission im Vergleich zur mittleren natürlichen Emission reduzierter S-Verbindungen (40±20 Tg S a<sup>-1</sup>)



**Abb. 6.18** Atmosphärische Schwefelquellen (in Tg S a<sup>-1</sup>) und -reservoirs (in Tg S) sowie Sulfatbildung (in Tg S a<sup>-1</sup>)

**Tab. 6.21** Entwicklung der Emission von SO<sub>2</sub> und NO in Europa (in Tg Element a<sup>-1</sup>) , nach WRI (2001)

Region	SO <sub>2</sub>			NO		
	1980	1990	1996	1980	1990	1996
Europa <sup>a</sup>	25,8	17,7	9,8	6,3	6,8	4,7
europäische FSU <sup>b</sup>	5,9	4,0	1,8	1,0	1,6	1,0
Osteuropa <sup>c</sup>	8,9	7,4	3,9 <sup>e</sup>	1,3	1,3	1,1
Westeuropa <sup>d</sup>	11,0	6,3	4,1 <sup>f</sup>	4,0	4,0	2,6

<sup>a</sup> ohne Rußland und Ukraine (bzw. UdSSR)

<sup>b</sup> Rußland, Ukraine, Belorußland, Moldavien, baltische Republiken

<sup>c</sup> Polen, Tschechien, Ungarn, DDR bzw. „Neue Länder“, Bulgarien, Rumänien, Jugoslawien

<sup>d</sup> EU

<sup>e</sup> für Rumänien, Bulgarien keine Angaben (geschätzt)

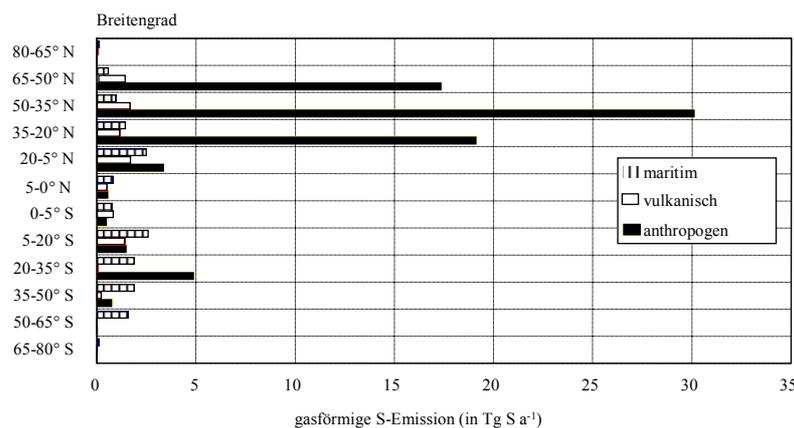
<sup>f</sup> für Spanien, Portugal, Italien, Griechenland keine Angaben (geschätzt)

Die Zielsetzung des Helsinki-Protokolls (vgl. Tab. 6.1), eine 30%-ige Minderung der SO<sub>2</sub>-Emission bis 1994 (gegenüber dem Niveau von 1980), war für ganz Europa bereits früher erreicht worden, da der tatsächliche Rückgang von 1980 bis 1994 nahezu 50% betrug (EUA, 2000), Tab. 6.21 (vgl. auch Tab. 6.23). Die Senkung der SO<sub>2</sub>-Emissionen in Europa zwischen 1980 und 1994 hatte verschiedene Gründe: die Emissionsminderung bei großen Punktquellen durch Einsatz von Kohle mit geringem Schwefelgehalt, die Umstellung der Feuerung auf einen steigenden Anteil von Erdgas bei gleichzeitig sinkendem Kohleeinsatz sowie die Modernisierung von Kraftwerken. Die Rauchgasentschwefelung wurde erst Mitte der 1980er Jahre in Westeuropa signifikant (vgl. Tab. 1.44). Der Zusammenbruch des sozialistischen

Wirtschaftssystems<sup>58</sup> im Jahr 1990 brachte mit Sicherheit den größten Anteil an der Emissionsreduzierung (neben SO<sub>2</sub> auch aller anderen Spurenstoffe) für Europa ein. Von allen Vertragsparteien des UN/ECE/CLRTAP-Übereinkommens<sup>59</sup> wird nun erwartet, dass sie ihre Emissionen noch stärker als vorgesehen senken. Die provisorische SO<sub>2</sub>-Emissions-Höchstgrenze der 15 EU-Länder für das Jahr 2010 liegt bei 2,7 Mt, d.h. einer Reduzierung um 84% im Vergleich zu 1990. Für diese EU-Länder bestand zum Jahr 2000 das Ziel in einer Emissionsminderung um 62% im Vergleich zum Stand von 1980.

### 6.3.1.3 Immission

Wie bei allen reaktiven primären Luftspurenstoffen variiert die Konzentration von SO<sub>2</sub> in weiten Grenzen. Wegen der hohen Bedeutung der atmosphärischen Flüssigwasserphase (Wolken, Nebel, Dunst) bei der Oxidation von SO<sub>2</sub> zum Sulfat (s. Kap. 4.3.3) ist dessen Verweilzeit (und damit der Ausbreitungsbereich) stark abhängig von der Wettersituation. Bei trockenem Wetter kann als wichtigste Senke lediglich die trockene Deposition betrachtet werden (vgl. Abb. 3.3), da die Verweilzeit bezüglich der homogenen Gasphasenoxidation (SO<sub>2</sub>+OH) etwa 5-20 Tage beträgt (s. Tab. 3.10). Hochschornsteine verringern daher effektiv die maximale bodennahe Konzentration, begünstigen aber den Ferntransport. Die Gesamtverweilzeit des SO<sub>2</sub> beträgt 0,5-1 d, d.h. in 300-600 km Entfernung von der Quelle ist die Konzentration um etwa 60% gesunken (vgl. Kap. 2.5.6 zur Verweilzeit).



**Abb. 6.19** Breitenabhängigkeit der verschiedenen Schwefel-Quellen, nach Bates u. a. (1992)

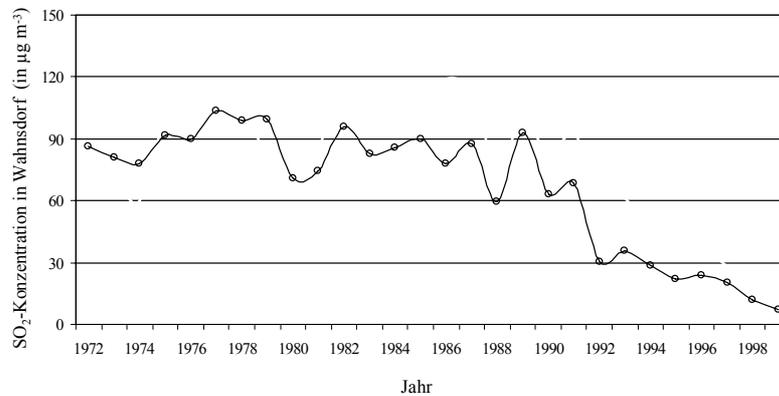
Aus Abb. 6.19 entnimmt man, dass die anthropogene SO<sub>2</sub>-Emission im Wesentlichen ein Problem der mittleren und nördlichen Breiten der Nordhemisphäre darstellt, wobei sich drei regionale Zentren lokalisieren lassen: Nordamerika, Europa (insbesondere Osteuropa) und Südostasien (im wesentlichen China). Während in Nordamerika und vor allem in Europa die Emission seit 1985 signifikant gesunken ist, steigt sie in Asien (noch) weiter an. Beeindruckend zeigt Abb. 6.20, wie sich die SO<sub>2</sub>-Konzentration mit der Emissionsminderung in Deutschland entwickelt hat.

Die mittleren SO<sub>2</sub>-Konzentrationen in Großstädten liegen gegenwärtig bei 20-30 µg m<sup>-3</sup>, in der Nähe von Städten unter 10 µg m<sup>-3</sup> und in ländlichen Gebieten unter 5 µg m<sup>-3</sup> (≤ 2 ppb). Damit wurde eine Verringerung um etwa 90% in den vergangenen 10 Jahren erreicht, die weitgehend der Emissionsreduzierung entspricht (Abb. 6.21). Aus Abb. 6.21 geht hervor, dass die SO<sub>2</sub>-Emission lange vor der Einführung der Rachsagenschwefelung in Westdeutschland

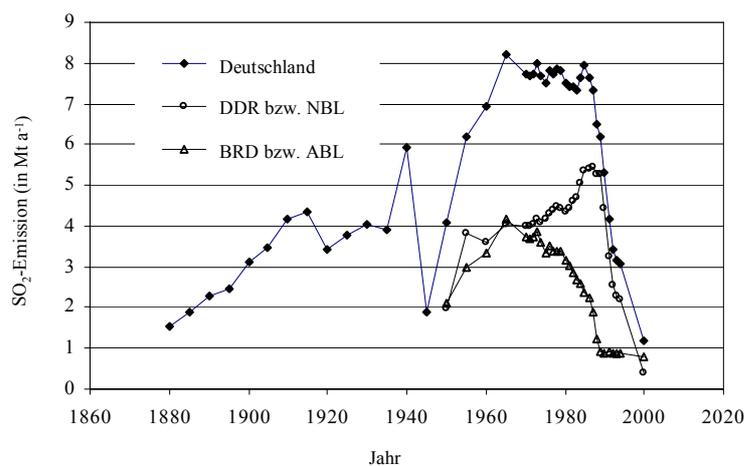
<sup>58</sup> In offiziellen Publikationen *feiner* formuliert mit „Umstrukturierung der Wirtschaft in mittel- und osteuropäischen Ländern“.

<sup>59</sup> *Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP)*, *Economic Commission for Europe (ECE)*, *United Nations (UN)*

sank, im Wesentlichen durch Ersatz von Kohle durch Erdöl und Erdgas sowie technologische Verbesserungen. Diese Entwicklung war typisch für ganz Westeuropa. Langzeitmessungen in Brüssel zeigen, dass die  $\text{SO}_2$ -Konzentration seit 1968 von  $180 \mu\text{g m}^{-3}$  stetig auf  $35 \mu\text{g m}^{-3}$  zurückgegangen ist. 1998 betrug der  $\text{SO}_2$ -Jahresmittelwert in Brüssel  $21 \mu\text{g m}^{-3}$  (für 1998 lag der Wert für London, Paris, Berlin, New York und Tokio zwischen 8 und 11 ppb eng beieinander, für Taipeh nur bei 5 ppb)<sup>60</sup>.



**Abb. 6.20** Jahresmittelwert der  $\text{SO}_2$ -Konzentration (in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) in Wahnsdorf (ehem. meteor. Observatorium) bei Dresden, nach Küchler (1999)



**Abb. 6.21** Entwicklung der  $\text{SO}_2$ -Emission in Deutschland, der DDR und BRD sowie NBL (Neue Bundesländer) und ABL (Alte Bundesländer)

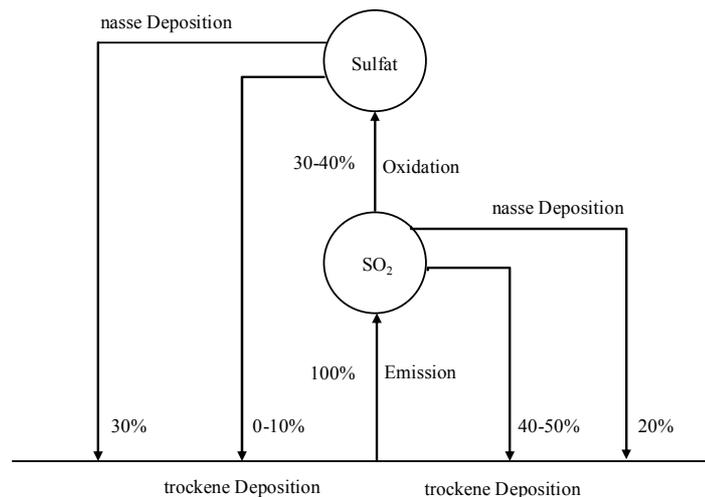
Im Zeitraum 1970-1988, in dem in Westeuropa die  $\text{SO}_2$ -Emission (und Immission) sank, stieg die  $\text{SO}_2$ -Emission in der DDR wegen der fast ausschließlichen Orientierung auf Braunkohle als Energieträger stark an (um mehr als 25%), hingegen wurde kein Anstieg der  $\text{SO}_2$ -Konzentration registriert, der jedoch nicht durch die extrem hohen Schornsteine (bis zu 300 m) zu erklären war. Die Messungen in Wahnsdorf (Abb. 6.20) deuten sogar eine leichte Abnahme seit 1980 an. In dieser Periode stiegen in der DDR die  $\text{NH}_3$ -Emissionen (Kap. 6.3.3) an und es wurde eine verstärkte Umwandlung des emittierten  $\text{SO}_2$  in Ammoniumsulfat angenommen, wodurch sich die  $\text{SO}_2$ -Verweilzeit und damit dessen atmosphärischer Gehalt verringert (Möller und Schieferdecker, 1985).

In Kap. 4.4.3 wurde ausführlich die Multiphasenchemie des  $\text{SO}_2$  beschrieben. Aus Sicht der Luftreinheit ist es wichtig, die Umwandlungspfade in ihrer raum-zeitlichen

<sup>60</sup> Information nach Env. Policy Monthly, Taiwan, Vol 3, Issue 5 (2002)

Abhängigkeit zu kennen, um eine Bewertung der SO<sub>2</sub>-Emissionsminderung durchzuführen (oder, was einer *intelligenten* Luftreinhaltung entsprechen würde, deren Strategien festzulegen). Abb. 6.22 fasst die im Einzelnen bereits diskutierten Pfade in mittleren Zahlen zusammen. Wichtige Erkenntnisse bestehen darin, dass

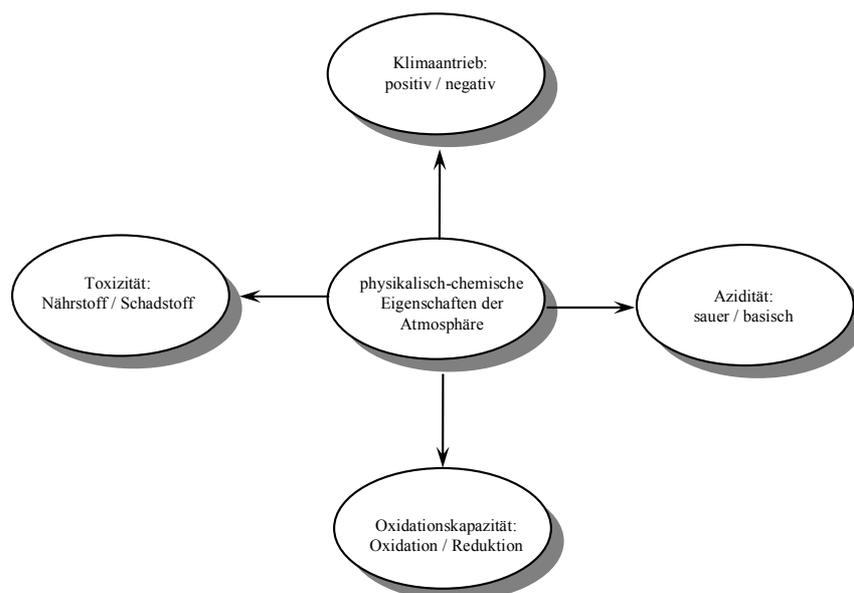
- wahrscheinlich deutlich weniger als 50% des emittierten SO<sub>2</sub> zu Sulfat umgewandelt werden (also klimawirksam werden können) und
- ein nicht vernachlässigbarer Anteil (20%) des emittierten SO<sub>2</sub> mit Niederschlägen als S(IV) aus der Atmosphäre entfernt wird und damit einmal eine geringere atmosphärische Azidität vorliegt und sich zum anderen die Frage der ökotoxikologischen Bedeutung von eingetragenen S(IV) – neben der SO<sub>2</sub>-Trockendeposition – stellt.



**Abb. 6.22** Schema des „Schicksals“ anthropogen emittierten SO<sub>2</sub> bezogen auf europäische Bedingungen

Die Abnahme der SO<sub>2</sub>-Belastung der Atmosphäre führt wieder zu einem Zustand, der von Kossowitsch (1913) bereits als Schwefel-Defizit für die Landwirtschaft beschrieben wurde, d.h. bei der Düngung wird wieder eine Zugabe von Schwefel erforderlich. Es stellt sich somit die Frage, ob eine (kostenintensive) Reduzierung der SO<sub>2</sub>-Emissionen in den industrialisierten Ländern in *diesem* Ausmaß sinnvoll ist. Nach allen vorliegenden Erkenntnissen ist die heutige SO<sub>2</sub>-Belastung der Atmosphäre in Europa weit unterhalb eines toxikologischen Schwellenwertes. Die mit SO<sub>2</sub> verbundene Azidität kann innerhalb eines Multispurenstoffkonzeptes durch NH<sub>3</sub>-Emissionen weitgehend abgepuffert werden; gegenwärtig wird ein „Austausch“ des Sulfates im Aerosol durch Nitrat beobachtet. Diese Überlegung soll zeigen, dass es sinnvoll ist, die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre mit dem Ziel eines optimalen Wirkungspotentials zu kontrollieren, da die atmosphärischen Eigenschaften sich aus Antipoden zusammensetzen (Abb. 6.23). Mit einer *gewissen* SO<sub>2</sub>-Belastung der Luft könnte sowohl eine Düngung als auch eine kompensierende (maskierende) Wirkung zum Treibhauseffekt infolge des negativen Aerosolantriebs erzielt werden.

Betrachten wir abschließend den globalen biogeochemischen Schwefelkreislauf, der inzwischen wesentlich durch den Menschen beeinflusst wurde. Die in der Vergangenheit in Städten verzeichneten extrem hohen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen mit tatsächlichen Gesundheitsschädigungen führten vor 1900 weder zu einem regionalen noch globalen Problem. Ist heute das lokale SO<sub>2</sub>-Problem an vielen Orten als gelöst zu betrachten, so wird doch die globale Belastung (vgl. Abb. 6.17) noch für viele weitere Jahrzehnte ein Problem bleiben.



**Abb. 6.23** Schema der atmosphärischen Wirkungspotentiale

**Tab. 6.23** Vergleich globaler Emissionen von SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und NO und deren atmosphärischer Aziditätsbilanz

Substanz	Emission (in Tg a <sup>-1</sup> als Element)		atmos. Azidität (in Teq a <sup>-1</sup> )	
	natürlich <sup>a</sup>	anthropogen	natürlich	anthropogen
DMS-S	25±5	-	800±160 <sup>d</sup>	-
SO <sub>2</sub> -S	5-10	70 <sup>b</sup>	320-640 <sup>e</sup>	1680 <sup>c</sup>
NO-N	20±2	50 <sup>b</sup>	280±28 <sup>f</sup>	700 <sup>f</sup>
NH <sub>3</sub> -N	25±5	50 <sup>c</sup>	350±70 <sup>d</sup>	700 <sup>g</sup>
Differenz Säuren-Basen	-	-	1490-2330	3080

<sup>a</sup> nach Tab. 1.29

<sup>b</sup> nach Tab. 6.23

<sup>c</sup> s. Text in Kap. 6.3.3.2

<sup>d</sup> 50% Oxidation zu Sulfat

<sup>e</sup> 100% Oxidation zu Sulfat

<sup>f</sup> 100% Oxidation zu einwertigen Säuren

<sup>g</sup> 100% alkalisches Äquivalent

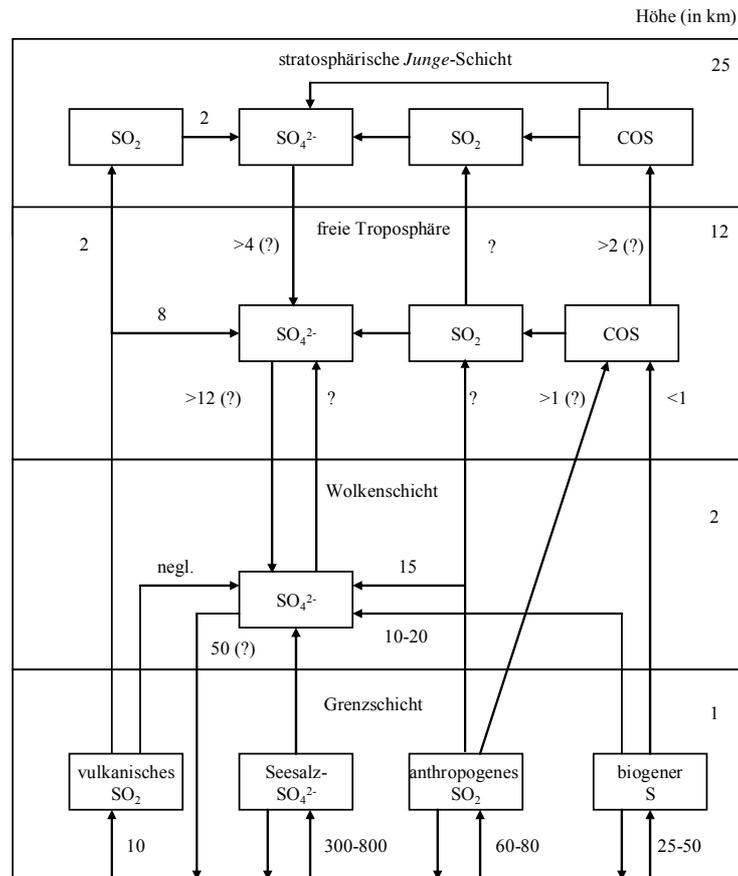
<sup>h</sup> 50% Oxidation zu Sulfat und 50% SO<sub>2</sub> als einwertige Säure

Der Vergleich der globalen atmosphärischen Aziditätsbilanz zwischen Gegenwart und vorindustrieller Zeit ergibt eine Erhöhung um den Faktor 2 (Tab. 6.22). Jedoch macht eine globale Bilanz wenig Sinn, da die regionalen Unterschiede entscheidend sind für die Versäuerung der Umwelt. Allerdings müssten auch alkalische Stäube und organische Säuren Berücksichtigung finden. Der „Sinn“ einer natürlichen atmosphärischen Azidität liegt in der Boden- und Gesteinserosion, die zu einer Nährstofffreisetzung führt.

Der Anstieg der atmosphärischen Ammoniumsulfat-Aerosolmasse im Vergleich zum natürlichen Zustand etwa um den Faktor 3 hat große Bedeutung für den negativen Klimaantrieb (s. Kap. 6.1.3.2).

Ein weiteres mögliches Problem ist die anthropogene Beeinflussung der stratosphärischen Sulfat-(Junge-)Schicht, s. Abb. 6.24. Während noch vor einigen Jahren vermutet wurde, dass insbesondere COS durch Austausch in die Stratosphäre gelangt und dort zu Sulfat oxidiert

wird, nimmt man heute eher an, dass SO<sub>2</sub> (und bereits in der Troposphäre oxidiertes Sulfat) zu einem kleinen Anteil in die Stratosphäre transportiert wird (Möller, 1996).



**Abb. 6.24** Verteilung der S-Emissionen in verschiedenen Höhengichten der Atmosphäre, nach Möller (1995a)

### 6.3.2 Stickstoffoxide

In der klassischen Chemie bezeichnet man als Stickstoffoxide (Stickoxide) alle folgenden Komponenten: N<sub>2</sub>O (Lachgas, Distickstoffoxid, Distickstoffmonoxid), NO (Stickoxid, Stickstoffoxid, Stickstoffmonoxid), NO<sub>2</sub> (Stickstoffdioxid), N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Salpetrigsäureanhydrid, Stickstofftrioxid, Distickstofftrioxid), N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Stickstofftetroxid, Distickstofftetroxid), N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Salpetersäureanhydrid, Stickstoffpentoxid, Distickstoffpentoxid) und NO<sub>3</sub> (Nitrat-Radikal, Stickstofftrioxid<sup>61</sup>). Auch der Name *nitrose Gase* ist gebräuchlich, wofür die Formel NO<sub>x</sub> verwendet wird. In der Luftchemie unterscheiden wir grundsätzlich zwischen N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>), NO<sub>y</sub> (NO<sub>x</sub> + HNO<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub> + NO<sub>3</sub> + N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + org-N + part-N) und NO<sub>z</sub> (NO<sub>y</sub> – NO<sub>x</sub>) = N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+NO<sub>3</sub>+HNO<sub>3</sub> u.a, s. Kap. 4.1.6.

<sup>61</sup> Diese Bezeichnung wurde für N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet, man sollte daher grundsätzlich die exakten, in den Klammern jeweils zuletzt aufgeführten Name benutzen. Die englischen (Trivial-)Bezeichnungen können ebenfalls leicht zu Verwechslungen führen: *nitrous acid* (HNO<sub>2</sub>), *nitrous oxide* (N<sub>2</sub>O), *nitrous anhydride* (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), *nitric acid* (HNO<sub>3</sub>), *nitric oxide* (NO), aber nur *nitrogen dioxide* (NO<sub>2</sub>).

### 6.3.2.1 Historisches und Bedeutung

Salpetersäure hat man schon um 1300 in Italien durch Erhitzen eines Gemisches aus Salpeter, Alaun und Kupfervitriol hergestellt; die beiden letztgenannten Stoffe lieferten beim Erhitzen etwas Schwefelsäure, die den Salpeter zersetzte. Im späteren Mittelalter wurde nach *Glauber* Salpetersäure aus Oleum (konzentrierte Schwefelsäure) und Salpeter (KNO<sub>3</sub>) gewonnen. Dabei bildete sich zunächst ein rotbraunes Gas, der *spiritus nitri* (Geist des Salpeters, Stickstoffdioxid). NO<sub>2</sub> ist nur in der Hitze rotbraun; beim Abkühlen bildet es das farblose N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Lavoisier* und *Priestley* stellten 1784–1786 die Formel der Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) auf. Im Jahr 1807 hatte *Gay-Lussac* seine bemerkenswerten Versuche über das proportionale Verhalten der Gasvolumina gemacht und aus den Stickstoff-Sauerstoff-Verhältnissen die Formeln N<sub>2</sub>O, NO und NO<sub>2</sub> abgeleitet. *Cavendish* und *Priestley* haben schon 1785 bzw. 1788 die Bildung von Salpetersäure in feuchter Luft mit Hilfe elektrischer Entladungen beschrieben. Aber erst 1903 war durch das Verfahren der Norweger *Birkeland*<sup>62</sup> und *Eyde*<sup>63</sup> die technische Durchführung der Luftverbrennung möglich geworden, nachdem sie einen Wechselstromlichtbogen magnetisch zu Flammenscheiben ausgezogen hatten. Die der *Luftverbrennung* zugrundeliegende Gleichung



ist sowohl der Bildungsweg von NO bei Gewittern (s. Kap. 1.2.2.5) und Hochtemperaturprozessen und wird im Detail im nächsten Kapitel beschrieben. In heutiger Zeit wird Salpetersäure fast ausschließlich durch Verbrennung von Ammoniak (*Ostwald-Verfahren*) hergestellt.

N<sub>2</sub>O wurde 1776 von *Priestley* erstmals hergestellt und wurde von *Davy*<sup>64</sup> 1799 als Narkotikum vorgeschlagen. *Davy* hatte bereits um 1800 den Namen *Lachgas* geprägt, später wurde die Verbindung als Stickoxydul (oder Stickstoffoxydul bis in die 1950er Jahre), heute ausschließlich als Distickstoff(mon)oxid bezeichnet.

Für die Entdeckung und Charakterisierung von Stickstoffmonoxid (NO) als zentralem Signalmolekül des Herz-Kreislaufsystems wurde 1998 der Nobelpreis für Medizin an *Robert F. Furchgott*, *Ferid Murad* und *Louis J. Ignarro* vergeben. NO wird in verschiedenen Zelltypen durch Abspaltung und Oxidation eines Stickstoffatoms von L-Arginin unter Entstehung von L-Citrullin produziert. Diese Reaktion wird durch NO-Synthasen (NOS) katalysiert. NO ist lipophil und kann ungehindert durch Zellmembranen diffundieren. Aufgrund seiner Reaktionsfreudigkeit, z. B. mit Sauerstoff oder Hämoglobin, hat NO eine kurze Lebensdauer von nur wenigen Sekunden. Daher wirkt NO vor allem am Ort seiner Produktion. Durch die unterschiedliche Regulation der NOS-Isoenzyme und damit die unterschiedliche NO-Produktion in verschiedenen Zellkompartimenten erklären sich die Vielfalt und manchmal auch scheinbare Widersprüchlichkeit der Wirkungen von NO. Neben den kardiovaskulären Wirkungen hat NO im Organismus noch eine ganz andere Bedeutung: die zyto- und bakteriotoxische Wirkung von NO. Reagiert NO mit einem Superoxid-Anion, so entstehen Peroxonitrit und nach dessen Zerfall OH-Radikale, die zur Abtötung von Mikroorganismen, aber auch zur Gewebsschädigung beitragen (*Stichtenoth*, 1997); s.a. oxidativer Stress (Kap. 6.1.2.1).

<sup>62</sup> Kristian Olaf Berhard Birkeland (1867-1927), Norwegischer Physiker

<sup>63</sup> Samuel Eyde (1866-1940), Norwegischer Chemiker

<sup>64</sup> Sir Humphry Davy (1778–1829), Prof. für Chemie in London

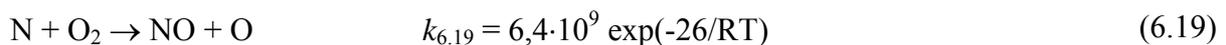
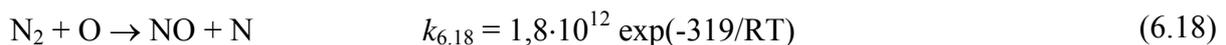
### 6.3.2.2 NO-Bildung und -emission

NO wird auf vier verschiedenen Wegen gebildet:

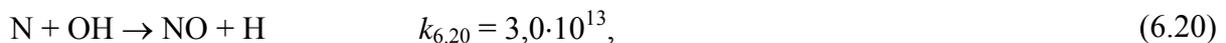
- als Zwischenprodukt bei der Denitrifikation (aus Nitrat) und abiotischen Nitrit-Zersetzung (vgl. Abb. 1.6),
- bei der Verbrennung N-haltiger Substanzen,
- bei hohen Temperaturen in der Reaktion  $N_2 + O_2$  und
- bei stoffumwandelnden Prozessen in der chemischen Industrie.

Die Bildung im biogeochemischen Kreislauf wurde in Kap. 1.2.1.2 behandelt. Kohle enthält zumeist zwischen 0,1 und 3% organisch gebundenen Stickstoff. Die Bildung von NO aus gebundenem N und dem Luftstickstoff bei hohen Temperaturen läuft nach einem komplexen Mechanismus ab, der im Wesentlichen von Zeldovich (1946) aufgeklärt wurde. Heute unterscheidet man zwischen vier Reaktionswegen: thermisch gebildetes NO, *prompt*-NO, den  $N_2O$ -Pfad und Brennstoff-N (Miller und Bowman, 1989; Warnatz u. a. 1996).

Der Begriff „thermisch“ wird benutzt, weil die Reaktion eine sehr hohe Aktivierungsenergie besitzt und daher nachweisbar schnell nur bei sehr hohen ( $\geq 1000$  K) Temperaturen nach Bildung von atomarem Sauerstoff abläuft. Folgende Reaktionen bilden die Grundlage ( $k$  in  $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$ ,  $E_a$  in  $kJ mol^{-1}$ ):



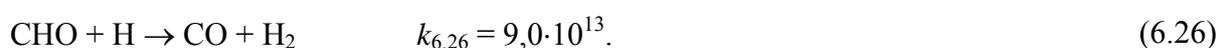
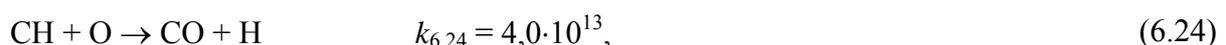
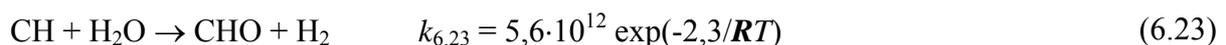
Bei brennstoffreichen Flammen wurde dieser Mechanismus um die Reaktion



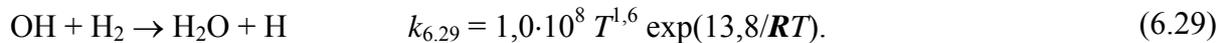
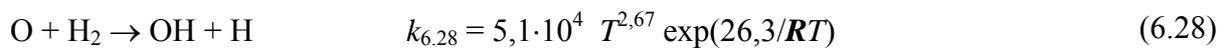
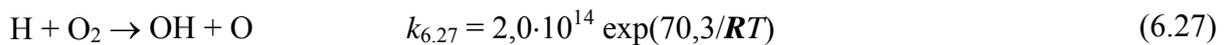
erweitert;  $k$ -Werte nach Baulch u. a. (1980). Mit der Bedingung  $d[N]/dt = 0$  lässt sich einfach ableiten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2 k_{6.18} [O][N_2] \quad (6.21)$$

beschrieben wird. Bei der Verbrennung fossiler Stoffe (C-H-Bindungen) bilden sich zunächst die den Oxidationsprozess bestimmenden Radikale O und H (neben einer Vielzahl weiterer Elementarreaktionen):



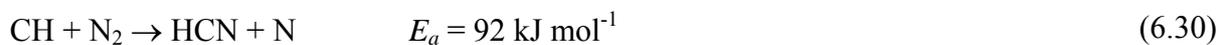
Die wichtigsten Reaktionen zwischen den Radikalen sind<sup>65</sup>:



Bei elektrischen Entladungen (Gewitter und Lichtbogen) kann als Radikalbildungsreaktion die O-Bildung aus dem Luftsauerstoff angenommen werden. Das gebildete NO ist unterhalb 573 K thermodynamisch instabil; wegen der kinetischen Hemmung seines Zerfalls befindet es sich in einem metastabilen Zustand. Damit wird das NO außerhalb der Flammenzone infolge Abkühlung „eingefroren“. Die NO-Konzentration steigt mit dem O<sub>2</sub>-Gehalt, der Temperatur, der Verweilzeit des Gasgemisches im Bereich der hohen Temperaturen und dem Temperaturgradienten der Abkühlung.

Bei Hochtemperaturprozessen (in der Baustoff-, Glas-, metallurgischen und chemischen Industrie) läuft nur die thermische Bildung ab ohne CH-Chemie. Wegen des Sauerstoffüberschusses wird die NO-Bildung trotz im Allgemeinen geringerer Temperaturen im Vergleich zur Verbrennung gefördert. Die geringeren Abgasmengen führen zu höheren NO-Konzentrationen im Abgas.

Wird der Mechanismus entsprechend Gl. (6.17) als Gleichgewicht aufgefasst, so liegt die Reaktion bei 1760 K nur zu 0,64% auf der Seite des NO und bei 2927 K zu 5%. Wird nur der *Zeldovich*-Mechanismus berücksichtigt, so erhält man bei Verbrennungsprozessen fossiler Stoffe zu kleine Reaktionsraten. Man hat deshalb angenommen, dass weitere Reaktionen zur NO-Bildung beitragen (*prompt*-Bildung oder *Fenimore*-Mechanismus). Fenimore (1971) hat weitere N-Verbindungen als Zwischenprodukte vorgeschlagen:



Die Reaktionsprodukte werden schnell zu NO oxidiert. Da die beiden letzten Reaktionen vor der thermischen NO-Bildung (also bei geringeren Temperaturen von etwa 1000 K) einsetzen, ist dieser Mechanismus für die Flammenzone (in der die Temperaturen noch nicht so hoch sind und die reich an RH-Abbauprodukten sind) von besonderer Bedeutung. N und NH werden vor allem durch OH zu NO oxidiert.

Weiter wurde vorgeschlagen, dass N<sub>2</sub>O (welches auch eine primäre Emission bei Verbrennungsprozessen ist) ein Zwischenprodukt bildet:



Distickstoffoxid wird nachfolgend zu NO oxidiert (Malte und Pratt, 1974):



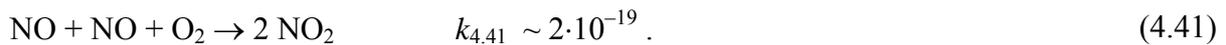
Dieser Mechanismus wurde zumeist wenig beachtet, jedoch können „magere“ Brennstoffe die CH-Bildung vermindern und somit zu weniger *prompt*-NO führen. Desweiteren unterdrücken niedrige Temperaturen den *Zeldovich*-Mechanismus.

<sup>65</sup> Es ist sofort ersichtlich, dass sich im Verbrennungsprozess auch HO<sub>2</sub> und somit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bilden muss (s. Kap. 6.3.5).

Die Oxidation des Brennstoff-Stickstoffs (FBN - *fuel-bound nitrogen*) spielt im Wesentlichen bei Kohle eine Rolle. Gebundener N wird zunächst als HCN und CN freigesetzt und über zahlreiche Zwischenprodukte (HNCO, NCO, NH, NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N)<sup>66</sup> zum NO weiter oxidiert. Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind Rkt. (6.20) und



(Warnatz u. a., 1996). Wir sehen, dass als *primäre* Emission (neben NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O) nur NO entsteht. Messungen in den Rauchgasen haben aber ergeben, dass der NO<sub>2</sub>-Anteil 5-10% beträgt (Kind und Möller, 1988). Dieses als *sekundär* zu bezeichnende NO<sub>2</sub> ist das Ergebnis der langsamen Folgereaktion



Man spricht daher zumeist von NO<sub>x</sub>-Emission, wobei der Emissionswert vereinbarungsgemäß als NO<sub>2</sub> berechnet wird. Mit steigender Temperatur nimmt die NO<sub>2</sub>-Bildung ab. Jedoch kann in der Rauchfahne bei entsprechend hohen NO-Konzentrationen die NO<sub>2</sub>-Bildung nach Gl. (4.41) angenommen werden. Die Bedeutung dieser Reaktion liegt darin, dass *unmittelbar* ein Oxidants (NO<sub>2</sub>) emittiert wird (O<sub>3</sub>-Bildung durch Photolyse von NO<sub>2</sub> ist möglich, s. Kap. 6.3.4.8) ohne dass zuerst NO unter Verbrauch von O<sub>3</sub> oder HO<sub>2</sub> oxidiert werden muss. In der von der Quelle entfernten Atmosphäre kann Rkt. (4.41) völlig vernachlässigt werden. Weiterhin ist die Reaktion



möglich, wenn Wassertröpfchen oder feuchte Oberflächen vorhanden sind; die HNO<sub>2</sub>-Emission durch Kraftfahrzeuge wurde nachgewiesen (Lammel und Cape, 1996), s. Kap. 4.1.6.

Neben den Verbrennungs- und Hochtemperaturprozessen finden sich zahlreiche NO-Quellen bei stoffwandelnden Prozessen in der chemischen Industrie (Salpetersäureherstellung, Salpetersäureanwendung bei Nitrierungsprozessen, anorganische Nitratherstellung, Oberflächenbeizung, Nitratdüngerherstellung)<sup>67</sup>.

Eine NO-Reduktion kann mit sog. *primären* und *sekundären* Maßnahmen erfolgen. Unter primären versteht man alle technischen Möglichkeiten der Beeinflussung der Verbrennung (in stationären und mobilen Systemen), die zu einer Minderung der NO-Bildung führen. Da zumeist konstruktive (geometrische) Änderungen der Anlage erfolgen müssen, ist es schwierig, bestehende Anlagen umzurüsten. Diese Herangehensweise wird daher intensiv bei der Entwicklung neuer Motoren und Verbrennungsanlagen betrieben. Die technischen Konzepte ergeben sich aus dem chemischen Mechanismus der NO-Bildung, der deshalb besonders detailliert untersucht und modelliert wird.

Sekundäre Methoden bestehen in zusätzlichen Einrichtungen zur Reduzierung der bereits entstandenen NO-Emission. Bekanntestes Beispiel ist der katalytische Konverter in Kraftfahrzeugen, wobei NO an einem aus Edelmetallen bestehenden Katalysator zu N<sub>2</sub> reduziert wird (dabei entstehen geringe Mengen N<sub>2</sub>O). Als Reduktionsmittel dienen die gleichzeitig im Abgas vorhandenen Kohlenwasserstoffe und CO, die zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden (3-Wege-Kat). Von hoher Bedeutung ist die Gewährleistung einer nur geringen O<sub>2</sub>-Konzentration. Diese Regelaufgabe übernimmt die λ-Sonde, wobei bei Anwesenheit von O<sub>2</sub> eine Regelung zum Motor erfolgt und der Treibstofffluss erhöht wird und umgekehrt. Für

<sup>66</sup> NH<sub>3</sub> wird bei der Kohleverbrennung (wie ersichtlich nur aus dem Brennstoff-N) emittiert in geringen Mengen, s. Kap. 6.3.3

<sup>67</sup> Über die Bildung von NO bei stillen elektrischen Entladungen wird berichtet. Dieser Prozess könnte auch von Bedeutung bei Elektroabscheidern sein (Kind und Möller, 1986)

stationäre Anlagen wird oftmals eine Kombination eines Katalysators mit  $\text{NH}_3$ -Zugabe gewählt, um eine Reduktion zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu erreichen (DeNO<sub>x</sub>). Die Reduktion durch  $\text{NH}_3$  kann auch ohne Katalysator erfolgen (selektive nichtkatalytische Reduktion). Dabei reagiert  $\text{NH}_3$  mit OH bei hohen Temperaturen zu  $\text{NH}_2$ , welches mit NO zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  reagiert. Ist die Temperatur jedoch zu hoch, wird  $\text{NH}_3$  zu NO oxidiert. Der enge Temperaturbereich (1200-1300 K) begrenzt die Anwendung dieser Methode.

Eine generell aussichtsreiche Methode<sup>68</sup> ist die Vorbehandlung der fossilen Brennstoffe (Kohle und Öl) mit dem Ziel, die CH-Struktur in CO umzuwandeln (beispielsweise durch Kohlevergasung, katalytisches Reformieren). Dadurch wird die dominierende NO-Bildung über den *Fenimore*-Mechanismus ( $\text{CH} + \text{N}$ ) unterdrückt. Zudem erfolgt die Verbrennung von CO zu  $\text{CO}_2$  bei geringerer Temperatur und es entsteht weniger *prompt*-NO.

**Tab. 6.23** Regionale Emissionen von  $\text{SO}_2$ , NO, CO,  $\text{CO}_2$ , NMVOC und  $\text{CH}_4$  (in Tg Element  $\text{a}^{-1}$ ), nach GEIA (2002)

Region	CO		NO		SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NMVOC	CH <sub>4</sub>
	1990	1995	1990	1995	1995	1995	1990	1990
USA	41	39	10	10	9	1521	20	31
OECD	26	21	8	7	8	1014	16	14
FSU	36	18	7	5	8	844	25	35
Lateinamerika	55	54	4	5	5	550	16	25
Afrika	76	79	5	5	3,5	340	19	19
Asien	101	108	9	13	25,5	1900	31	80
Welt	363	369	51	52	71	7350	153	226

Während in Europa eine NO-Reduzierung erreicht wurde (s. Tab. 6.21), wobei eine besonders starke Reduzierung für Deutschland zu verzeichnen ist (vgl. Abb. 1.15 und 1.21), steigt global die NO-Emission an, bedingt durch das Wachstum im asiatischen Raum (Tab. 6.23). Eine Studie aus der Schweiz (Kuebler u. a., 2001) zeigt, dass die Gesamtemission an NO im Zeitraum 1985-1998 um 30% verkehrsbedingt abnahm.

Die Zielsetzung des ersten NO<sub>x</sub>-Protokolls des CLRTAP-Übereinkommens zur Rückführung der Emissionen bis zum Jahr 1994 auf das Niveau von 1987 wurde europaweit erreicht, wenngleich nicht von allen Unterzeichnern des Protokolls. In Europa gingen die NO-Emissionen im Zeitraum 1987-1994 um ungefähr 13 % zurück, wobei die Minderung in den osteuropäischen Ländern (vgl. die Bemerkungen zur SO<sub>2</sub>-Emission) größer ist als in Westeuropa.

**Tab. 6.24** Emission von NO (in kt N) in der DDR (im Jahr 1982), nach Möller u. a. (1985)

Quelle	Emission
Kraftwerke	98
Straßenverkehr	62
Hochtemperaturprozesse	20
Hausbrand	7
chemische Industrie	6
Summe anthropogen	193
Böden (Land- und Forstwirtschaft)	4,4
Waldbrände	0,1

<sup>68</sup> ...die nach Warnatz u. a. (1996) auch zu einer Minderung der CO<sub>2</sub>-Emission führen soll, was dem Autor aber schleierhaft ist, wenn die vollständige Stöchiometrie  $\text{CH} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  betrachtet wird. Möglicherweise ist die Verringerung der spezifischen CO<sub>2</sub>-Emission gemeint, bezogen auf freigesetzter Energie. Aber auch das bedarf einer Bilanzierung, da im Prozess der Brennstoff-Reformierung bereits Energie aufgewendet wurde.

Tab. 6.24 zeigt die verschiedenen NO-Quellen für die DDR im Jahr 1982. Bemerkenswert ist der hohe Anteil der Kraftwerke an der Gesamtemission (in der BRD nur 36%; s. Tab. 1.17). Wegen der Hochschornsteinabführung der Rauchgase wurden große Mengen an NO in Höhen um 500 m emittiert und wesentlich schneller zu NO<sub>y</sub> umgewandelt sowie in den Ferntransport gegeben als bei bodengebundenen Emissionen durch den Straßenverkehr. Ende der 1980er Jahre durchgeführte Flugzeugmessungen an der deutsch-deutschen Grenze ergaben das unerwartete Resultat, dass der Netto-Fluss an Nitrat von Ost nach West höher war als umgekehrt, trotz höherer Emissionen im westlichen Teil Deutschlands<sup>69</sup>.

Ein interessantes Zeitdokument stellt Tab. 6.25 dar, die damals „geheime“ Zahlen einer Prognose der NO-Emission in der DDR zeigt. Von 1960 bis 1980 erfolgte mehr als eine Verdreifachung der NO-Emission aus dem Verkehrsbereich (vgl. Diskussion zur Rolle des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei den neuartigen Waldschäden in 6.3.5.2).

**Tab. 6.25** Entwicklung und Prognose der NO-Emission (in kt N a<sup>-1</sup> für die ehemalige DDR, nach Kind (1985))

Jahr	Gesamtemission	Kraftwerke	Verkehr
1960	161	115	21
1970	196	126	42
1980	243	192	70
1983	215	117	64
1990	214	103	61
2000	205	98	65

### 6.3.2.3 Immission

Gegenwärtig wird dem Stickstoff im Vergleich zu Schwefel als versauerndem und eutrophierendem Spurenstoffeintrag zunehmend mehr Bedeutung beigemessen. Das ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass im Laufe der vergangenen 10-15 Jahre die SO<sub>2</sub>-Emissionen wesentlich stärker zurückgegangen sind als die von NO und NH<sub>3</sub>. In weiten Teilen Europas wird die kritische Belastung durch eutrophierenden Stickstoff weit überschritten. Die vorläufige Höchstgrenze für die Emission von NO, wie sie in der Versäuerungsstrategie der EU zu finden ist, beträgt 4 Tg NO-N im Jahre 2010<sup>70</sup>, d.h. ein Rückgang um 55 % gegenüber 1990. Eine derartige Reduzierung hält der Autor in diesem Zeitraum für nicht realisierbar. In Bezug auf die N-Gesamtbelastung stellt sich das Problem insbesondere durch die kaum mögliche Reduzierung der atmosphärischen NH<sub>x</sub>-Belastung (s.n. Kap.).

Die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen sind an allen Stellen in Europa in den vergangenen 10-15 Jahren zurückgegangen. Eine Studie von Kuebler u.a. (2001) für die Schweiz zeigt, dass die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen an Flachlandstationen mit den Emissionen korrelieren, hingegen hochgelegene Bergstationen keinerlei Zusammenhang zeigen. Gerade für NO<sub>x</sub> zeigen sich sehr große Konzentrationsunterschiede zwischen urbaner und ländlicher Luft (Tab. 6.26). Die in Tab. 6.26 dargestellten Werte wurden etwa 10 km außerhalb Berlins in nordwestlicher Richtung im Sommer 1998 gemessen. Die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen in der Stadt liegen noch wesentlich höher. Beispielsweise wurden für die NO<sub>2</sub>-Konzentration im Juli 1993 für Amsterdam 41±14 µg m<sup>-3</sup> und für Prag 30±16 µg m<sup>-3</sup> angegeben (Lebret u.a., 2000), wobei die Konzentrationen im

<sup>69</sup> pers. Inform. von J. Lelieveld (1993)

<sup>70</sup> Für SO<sub>2</sub> gibt es nur einen Richtwert für 2010 von 2,7 Mt SO<sub>2</sub>-S. Im zweiten Schwefelprotokoll der UNECE wurde eine Reduzierung um 62% bis 2000, bezogen auf den Stand 1980 festgelegt und der Erwartung Ausdruck verliehen, dass die Senkung höher sein wird. Von 1980 bis 1994 wurde die SO<sub>2</sub>-Emission bereits um 55% gesenkt (allerdings zum erheblichen Teil durch den Zusammenbruch des „sozialistischen“ Marktes)

Winter noch um etwa 50% höher liegen. Als typische mittlere NO<sub>2</sub>-Werte (in µg m<sup>-3</sup>) können gelten:

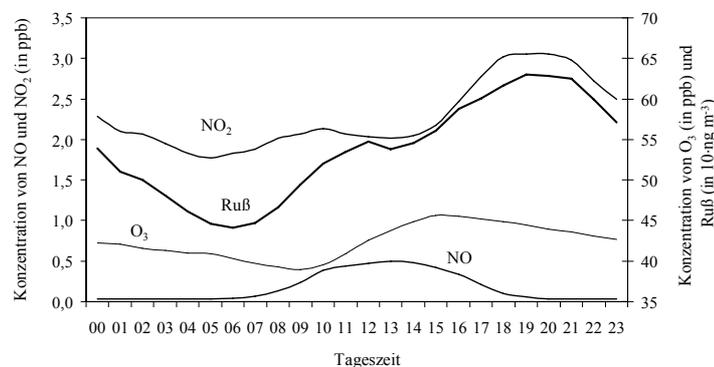
Städtinnen	30-40
Stadtaußen	10-20
Hintergrund	1-2.

In London lagen die Jahresmittelkonzentrationen für NO und NO<sub>2</sub> im Zeitraum 1973-1984 bei 40±10 ppb. Die 98%-Quantile (bzw. Perzentile) liegen aber erheblich auseinander: für NO bei 200±50 ppb und für NO<sub>2</sub> bei 100±40 ppb (Williams u. a., 1988).

**Tab. 6.26** Typische Konzentrationen atmosphärischer Spurenstoffe im urbanen Einfluss („Abluftfahne“ Berlins) und im Hintergrund (in ppb), Juni-Juli 1998 (Berlioz-Messkampagne)

Komponente	urbane „Abluft“	ländliche Luft
NO	15-30	< 1
NO <sub>2</sub>	15-40	2-3
NO <sub>x</sub>	2-8	1-2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,5-1	0,5-1
O <sub>3</sub>	40-90	40-90
Alkane C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1-3	0,2-0,5
Benzol	0,5-3	< 0,3
Alkylbenzole	3-10	< 1

Diese deutliche Abnahme der Konzentration vom inner- zum außerstädtischen Bereich und schließlich in den ländlichen Hintergrund ist charakteristisch für die verkehrsbedingten Emissionen wie NO und NMVOC. Die NO<sub>2</sub>-Bildung erfolgt sehr schnell; bereits wenige Meter von viel befahrenen Straßen entfernt werden hohe NO<sub>2</sub>-Konzentration (und kaum O<sub>3</sub>) gemessen, da das primär emittierte NO sofort mit dem O<sub>3</sub> reagiert (es „titriert“). NO<sub>2</sub> wird auch schnell wieder photolysiert zu NO und O, welches augenblicklich wieder O<sub>3</sub> bildet – dadurch stellt sich ein photostationäres Gleichgewicht ein (s. Kap. 4.1.2). Es ergibt sich ein Tagesgang des NO<sub>2</sub>/NO-Verhältnisses mit einem NO<sub>2</sub>-Maximum in der Nacht und Minimum am Mittag sowie umgekehrt für NO. In Quellnähe wird der Tagesgang durch die Intensität des Straßenverkehrs bestimmt; zumeist werden zwei Maxima (morgens und abends) der NO-Konzentration (zugleich gekoppelt mit einem O<sub>3</sub>-„Loch“) beobachtet.



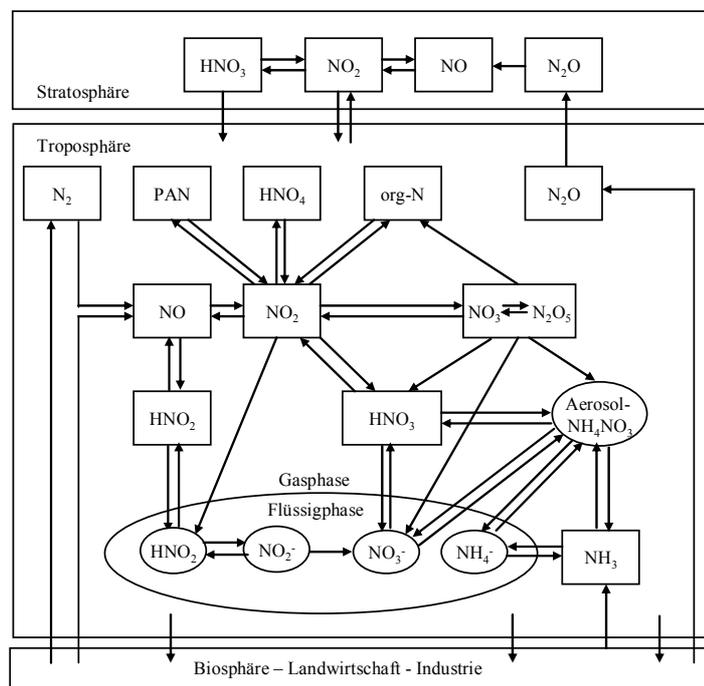
**Abb. 6.25** Langzeitgemittelte Tagesgänge von NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> und Ruß am Hohen Peißenberg, pers. Mitt. von H. Claude, Meteor. Observatorium Hohenpeißenberg des DWD

Das NO-Maximum am Tag wird gut dargestellt vom Tagesgang am Hohen Peißenberg (Abb. 6.25); die NO-Konzentration ist allerdings sehr klein im Vergleich zu NO<sub>2</sub>, so dass das NO<sub>2</sub>-

Minimum am Tag kaum auffällt, zumal der  $\text{NO}_2$ -Tagesgang offenbar wesentlich durch vertikale Austauschprozesse bestimmt wird, wie die Analogie zum Ruß-Tagesgang zeigt (lokale Quellen können vernachlässigt werden).

Mit der Bildung von  $\text{NO}_2$  erfolgt auch die weitere Bildung von  $\text{NO}_z$ , welches leicht abgelagert wird. Mit zunehmendem Alter der Luftfahne (was äquivalent zur Transportdistanz von der Quelle ist) steigt der Anteil an  $\text{NO}_z$  und die Konzentration von  $\text{NO}_x$  verringert sich. Das Verhältnis  $\text{NO}_z/\text{NO}_x$  gilt daher als ein Mass für das Alter der Luftmasse.

Von besonderer Bedeutung ist die Bildung von PAN (s. Gl. 4.64 in Kap. 4.1.6.1), welches als „Speicher“ von  $\text{NO}_x$  und organischen Radikalen gelten kann, da es nur thermisch wieder in die Ausgangsstoffe zerlegt wird ( $\text{NO}_2 + \text{RCO}_3$ ). PAN wird in der Kälte stabilisiert, so dass es vor allem in höheren Schichten über weite Strecken transportiert werden kann und in  $\text{NO}_x$ -armen Gebieten eine  $\text{NO}_x$ -Quelle darstellt (s. Rolle der  $\text{NO}_x$ -Limitierung bei der Ozonbildung in Kap. 6.3.4.8), s. Abb. 6.26.



**Abb. 6.26** Schema der Emission, des Troposphären-Stratosphären-austausches und der chemischen Umwandlungswege von N-Verbindungen

### 6.3.3 Ammoniak

$\text{NH}_3$  ist die einzige basische gasförmige Komponente in der Atmosphäre, wenn einmal von der wesentlich geringeren Emission an organischen Aminen abgesehen wird. Es spielt daher eine eminente Rolle in der Neutralisation des durch die beiden primär emittierten Spurenstoffe  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}$  gebildeten Aziditätspotentials. Bemerkenswert ist auch die dominant unterschiedliche Herkunft dieser drei Spurenstoffe:

$\text{SO}_2$	Kraftwerks- und Industriestandorte (Verbrennung von Kohle und Öl)	90%
$\text{NO}$	urbane Zentren und Autobahnen (Verbrennungskraftmaschinen)	70%
$\text{NH}_3$	landwirtschaftliche Flächen und Stallanlagen (Düngeranwendung, Tiere)	95%

Wie in Kap. 6.2 dargestellt wurde, haben die Maßnahmen der Luftreinhaltung bisher nur beim  $\text{SO}_2$  eine wesentliche Reduzierung bewirkt (30-40%), beim  $\text{NO}$  nur wenig (10-20%) und beim  $\text{NH}_3$  kaum (0-5%). Diese Zahlen beziehen sich auf die vergangenen 10-15 Jahre in Europa. Während beim  $\text{SO}_2$  eine mehr als 90%-ige Reduzierung realisierbar ist, wird beim  $\text{NO}$  (solange das Antriebskonzept von Fahrzeugen auf Verbrennungsmaschinen beruht) nur eine maximale Reduzierung von 50-60% machbar sein. Für  $\text{NH}_3$  wird sich in Europa wahrscheinlich höchstens eine Verringerung um 10-20% erreichen lassen, während global gesehen die  $\text{NH}_3$ -Emission sogar ansteigen (entsprechend dem N-Düngereinsatz) werden.

### 6.3.3.1 Historisches und Bedeutung

$\text{NH}_3$  wurde zuerst von *Pristley* 1774 beschrieben und als „alkalische Luft“ bezeichnet. Die Salze des Ammoniaks sind bereits in der Antike bekannt gewesen. Der Name *Hammoniacus sal* erschien bei *Plinius*<sup>71</sup>. Es ist nicht bekannt ob dieses Salz identisch ist mit der im 13. Jahrhundert als *sal-ammoniac* von *Albertus Magnus*<sup>72</sup> beschriebenen Substanz<sup>73</sup>. Im 14. Jahrhundert zeigte *Basilius Valentinus*, dass Ammoniak durch die Einwirkung von Alkalien auf *sal-ammoniac* erhalten wird (Ammoniumchlorid, Salmiak). Salmiak wurde in Arabien natürlichen (vulkanischen) Ursprungs gefunden. Von *Djabir*, dem legendären arabischen Gelehrten (9. oder 10. Jahrhundert) wurde er als viertes Glied der bis dahin bekannten „Geister“ (Quecksilber, Schwefel, Zarnich<sup>74</sup>) angesehen. Im Jahr 1777 hat *Scheele* gezeigt, dass Ammoniak Stickstoff enthält und etwa 1785 wurde durch *Bertollét* die chemische Formel bestimmt. Vor dem ersten Weltkrieg wurde  $\text{NH}_3$  durch trockene Destillation stickstoffhaltiger Pflanzen und tierischer Produkte, aber auch durch Zersetzung von Ammoniumsalzen durch Alkalien erzeugt. Heute wird  $\text{NH}_3$  nur noch nach dem *Haber-Bosch*-Prozess erzeugt, der von *Fritz Haber*<sup>75</sup> und *Carl Bosch*<sup>76</sup> 1909-1910 entwickelt und in Deutschland großtechnisch im ersten Weltkrieg erstmals angewandt wurde. In heutigen Reaktoren reagieren bei 200 bar und 475-600 °C  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  an eisenhaltigen Katalysatoren zu  $\text{NH}_3$ . Ammoniak ist heute auch die Ausgangssubstanz zur Herstellung von Salpetersäure (Ammoniakverbrennung), s. Abb. 6.27 als Beispiel eines „nationalen“ N-Flusses.

*Friedrich Wöhler*<sup>77</sup> hatte 1828 Harnstoff aus anorganischen Stoffen hergestellt. Hierdurch wurde zum ersten Mal eine organische Verbindung, die nur in Lebewesen vorkommend bekannt war, auf anorganischem Weg hergestellt; die bis dahin strenge Trennung zwischen anorganischer und organischer Chemie wurde damit hinfällig. Harnstoff stellt als ein Zersetzungsprodukt das Bindeglied zwischen organisch gebundenem Stickstoff ( $\text{NH}_2$ -Gruppe) und dem daraus entstehenden  $\text{NH}_3$  dar. Harnstoff ist auch ein wichtiger N-Dünger. Die in Abb. 6.27 dargestellten 614 kt N-Dünger für die Landwirtschaft in der DDR im Jahr 1982 verteilten sich (bezogen auf den N-Gehalt) mit 195 kt auf Harnstoff, 153 kt auf Ammonium-

<sup>71</sup> Plinius der Ältere: Gaius Plinius Secundus (97-23v. Chr.), Autor der Buchserie *Naturalis historia*. Starb beim Ausbruch des Vesuvs.

<sup>72</sup> Wirklicher Name: Graf von Bollstädt (1193-1280), er war – wie auch der Engländer *Roger Bacon* (1214-1294) und der Spanier *Raimundus Lullus* (1235-1294) kein Alchemist. Ihre angeblichen Schriften über Alchemie sind Fälschungen, in denen einfach ihr Wissen mit allerlei Annahmen dargestellt wurde (D'Ans, 1943).

<sup>73</sup> Alle wasserlöslichen Stoffe wurden mit *sal* bezeichnet, unabhängig ob sich um Salze, Säuren oder Basen handelte.

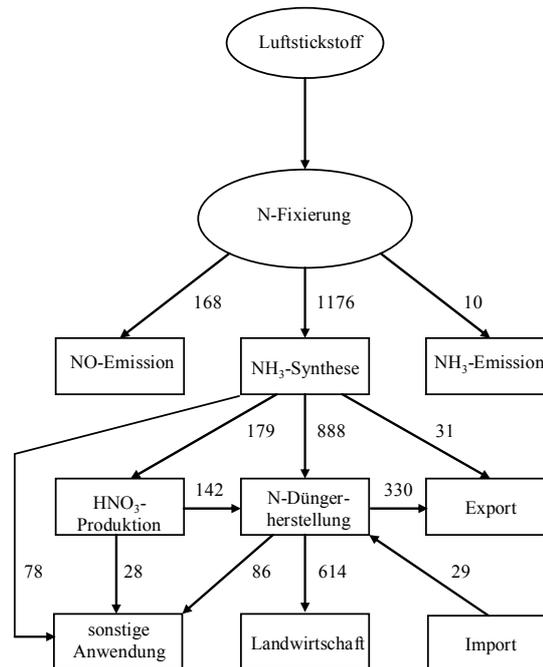
<sup>74</sup> Arsensulfid

<sup>75</sup> Fritz Haber (1868–1934), Prof. für Chemie in Karlsruhe und am Kaiser-Wilhelm-Institut Berlin. Nobelpreis für Chemie 1918.

<sup>76</sup> Carl Bosch (1874–1940), Leiter der BASF. Mitbegründer der I. G. Farben und deren Vorstandsvorsitzender. Chemie-Nobelpreis 1931 (zusammen mit Friedrich Bergius).

<sup>77</sup> Friedrich Wöhler (1800–1882), Prof. für Chemie, Berlin, Kassel, Göttingen

sulfat, 232 kt auf Kalkammonsulfat (Gemisch aus Kalzium- und Ammoniumsulfat) sowie 34 kt sonstige Dünger (Kaliumnitrat, Pikaphos, Kaliumammoniumsulfat).



**Abb. 6.27** Stickstofffluss auf der Basis der anthropogenen N-Fixierung (Hochtemperatur-NO-Bildung und NH<sub>3</sub>-Synthese) der DDR im Jahr 1982, nach Wieprecht (1986)

Global stammen 40% der mit menschlicher Nahrung aufgenommenen Proteine aus dem *Haber-Bosch*-Prozess (Smil, 1999), d.h. aus dem Luftstickstoff über die Kette Ammoniak-Synthese – Düngerherstellung – Düngeranwendung – Nahrungsmittel (Pflanze und Tier). Aber nur 10% des mineralischen Dünger-Stickstoffs gelangen mit der Nahrung in den Menschen. Hierin liegt das Dilemma!

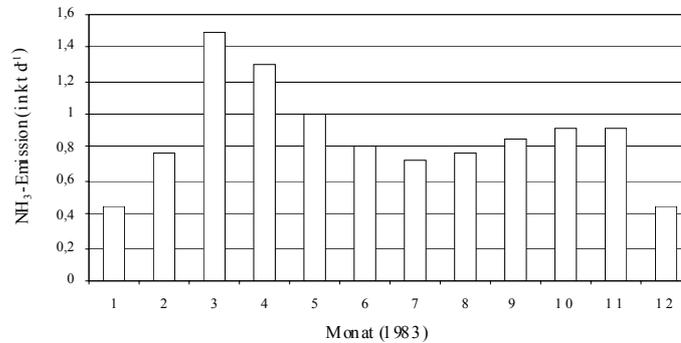
### 6.3.3.2 Quellen

Die Landwirtschaft ist mit einem Anteil von etwa 95% an der NH<sub>3</sub>-Gesamtemission die bedeutendste Quelle. Weitere Quellen sind Deponien, die Verbrennung fossiler Rohstoffe, die chemische Industrie (NH<sub>3</sub>-Synthese und Düngemittelherstellung) und Kraftfahrzeuge<sup>78</sup>.

Im Bereich der Landwirtschaft können wiederum zwei Quellen unterschieden werden: die landwirtschaftlichen Böden (N-Düngeranwendung) und die Tiere (Ausdünstung und Zersetzung ihrer Exkremente). Bei der Tierhaltung unterscheidet man die Stall- und Weidehaltung. Stallanlagen sind Punktquellen, wobei die NH<sub>3</sub>-haltige Abluft direkt aus dem Stall und aus Gülle-Lagertanks abgeführt wird (dabei wäre eine Abluftreinigung möglich). Die Art und Dauer der Güllelagerung beeinflusst wesentlich die NH<sub>3</sub>-Emission. Die Gülle wird schließlich als Dünger auf landwirtschaftliche Böden gebracht; auch die Art der Verteilung und der Zeitpunkt der Ausbringung sind wichtige Faktoren für die NH<sub>3</sub>-Emission. Bei der Weidehaltung wird ein Teil des Exkrement-N wieder in den Bodenkreislauf eingebunden; die NH<sub>3</sub>-Emission stellt hier eine Flächenquelle dar. Wegen der mikrobiell bedingten Zersetzung organischer N-Verbindungen und des Gleichgewichtes zwischen NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

<sup>78</sup> Durch den Einsatz des Dreiwegekatalysators steigt die spezifische NH<sub>3</sub>-Emission von Kraftfahrzeugen um den Faktor 5.

und  $\text{NH}_3$  im Boden einschließlich des Gasaustausches mit der Luft spielen Bodenfeuchtigkeit, pH und Temperatur eine entscheidende Rolle für die Emission. Es existiert ein Tagesgang der (auch gemittelten großräumigen)  $\text{NH}_3$ -Emission mit einem Mittagsmaximum sowie ein Jahresgang mit zwei Maxima (im Frühjahr und Herbst) entsprechend der Düngerausbringung (Abb. 6.28).



**Abb. 6.28** Jahresgang der  $\text{NH}_3$ -Emission in der DDR im Jahr 1983 (Gesamtemission 319 kt), nach Friedrich (1999)

Flächen mit landwirtschaftlichen Kulturen werden intensiv gedüngt (70 bis  $120 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  und mehr). Nichtgedüngte Böden hingegen emittieren kaum  $\text{NH}_3$ . Über eine direkte  $\text{NH}_3$ -Emission von landwirtschaftlichen Pflanzen berichtet Schjøerring (1991).

Viele Autoren vernachlässigen in ihrer Betrachtung den Menschen als  $\text{NH}_3$ -Quelle. Möller und Schieferdecker (1989) haben die bisher höchsten in der Literatur angegebenen Emissionsfaktoren publiziert ( $1,3 \text{ kg Kopf}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ); diese Zahl beruht auf  $5 \text{ kg N-Umsatz Kopf}^{-1} \text{ a}^{-1}$  und 25% Verlust als  $\text{NH}_3$ . Dieser scheint nicht zu hoch zu sein, wenn bedacht wird, dass neben der direkten  $\text{NH}_3$ -Emission durch Atmung und Transpiration Stickstoff vor allem als Harnstoff mit dem Urin ausgeschieden wird und damit ein der Flüssiggülle vergleichbarer Emissionsfaktor angenommen werden kann. Nach neueren Angaben beträgt der mittlere Stickstoffverlust (welcher gleich dem Proteinbedarf von  $54 \text{ g d}^{-1}$  gesetzt wird) eines Menschen etwa  $3 \text{ kg N a}^{-1}$ . Damit reduziert sich der Emissionsfaktor für den Menschen auf  $0,75 \text{ kg Kopf}^{-1} \text{ a}^{-1}$ . Klaassen (1992) und Eggleston (1992) geben lediglich 0,3 bzw.  $0,29 \text{ kg Kopf}^{-1} \text{ a}^{-1}$  an; Klaassen nutzt den von Buisman u. a. (1986) publizierten Wert. Atkins und Lee (1993) geben einen Wert von  $1,0 \text{ kg Kopf}^{-1} \text{ a}^{-1}$  an. Ryaboshapko (2001) argumentiert, dass der von Möller und Schieferdecker (1989) publizierte Wert wahrscheinlicher sei: warum sollte in der N-Bilanz ein Mensch nur soviel  $\text{NH}_3$  emittieren wie ein Huhn? Wenn man die Diskussion bei Battye u. a. (1994) genau verfolgt, fällt auf, dass „nur“ die direkte  $\text{NH}_3$ -Emission des Menschen (Atmung und Transpiration) betrachtet wurde, nicht jedoch die sich aus den Exkrementen ergebende Emission. So ergibt sich eine globale Emission aus dem N-Stoffwechsel der Weltbevölkerung zu  $4,5 \text{ Tg a}^{-1}$ , etwa 10% der ohne diese Quelle abgeschätzten globalen anthropogenen Emission ( $\sim 45 \text{ Tg a}^{-1}$ ).

Zur Ermittlung der Ammoniakemission aus der Landwirtschaft werden Emissionsfaktoren für Dünger (auch unterteilt nach Typ) sowie für Tiere (nach Art und Haltung) bestimmt (Tab. 6.27). Insbesondere Harnstoff hat den höchsten  $\text{NH}_3$ -Verlust (10-20%) im Vergleich zu anderen Düngern (8-16%). Das Verhältnis der  $\text{NH}_3$ -Emission aus der Anwendung mineralischer Dünger zu der aus der Tierhaltung (Summe Stall-, Weidehaltung und Gülleausbringung) beträgt 1:2,4 global (Bouwman u. a., 1997) und betrug 1:3,5 für die DDR im Jahr 1985 (Möller und Schieferdecker, 1989). Eine Diskussion der Probleme bei der Ermittlung von  $\text{NH}_3$ -Emissionsfaktoren findet sich bei Hoek (1998).

**Tab. 6.27** NH<sub>3</sub>-Emissionsfaktoren für verschiedene Tiere und den Menschen

Quelle	A	B	C	D	E	F	G
Kühe	13,64	22,1 <sup>a</sup>	12,5/35,5 <sup>b</sup>	22,9	23,04	14,3/28,5 <sup>b</sup>	5,6/22 <sup>b</sup>
Schweine	3,87	5,2	5,1	4,0/9,2 <sup>c</sup>	5,36	6,4	4,0/4,3 <sup>c</sup>
Geflügel	0,23	0,22	0,18/0,32 <sup>c</sup>	0,18	0,25	0,32	0,2/0,4 <sup>c</sup>
Pferde	-	15,0	12,5	-	12,20	-	-
Schafe	0,46	3,0	2,1	3,4	1,70	1,34	0,6
Haustiere <sup>d</sup>	-	-	-	-	-	0,5	-
Hase	-	-	-	-	-	0,37	-
Renntier	-	-	-	-	-	4,7	-
Mensch	-	1,3	0,3	0,25	-	1,3(±50%)	-

A: Buismann u.a. (1986), B: Möller und Schieferdecker(1989), C: Klaassen (1992), D: Battye u.a. (1992), E: Kallweit (1995), F: Ryaboshapko (2001), G: Misselbrook u.a. (2001)

<sup>a</sup> Milchkühe 35,0, Mastkuh 15,4

<sup>b</sup> sonst. Kühe/Milchkuh

<sup>c</sup> verschiedene Tierhaltung (Mastschwein/Sau, Hahn/Legehennen)

<sup>d</sup> Katzen und Hunde

Eine Reduzierung der NH<sub>3</sub>-Emission kann somit wesentlich durch eine Veränderung der Nahrungsmittelaufnahme zugunsten pflanzlicher Produkte erfolgen. Es werden jedoch vielfältige Maßnahmen zur Emissionsreduzierung untersucht (Brink u. a., 2001), s. Tab. 6.28.

**Tab. 6.28** Möglichkeiten der landwirtschaftlichen NH<sub>3</sub>-Emissionsreduzierung, bezogen auf den jeweiligen Teilbereich, nach Brink u. a. (2001)

Maßnahme	Reduzierung (%)
Harnstoff-Substitution	80-90
verbesserte Gülle-Ausbringung	20-60
geschlossene Gülle-Lagerung (nur bei Flüssiggülle)	40-70
Bauart und Betrieb der Stallanlage	35-50
Reinigung der Stallabluft (Absorption, bakterielle Umsetzung <sup>a</sup> )	80-90
Verringerung des N-Gehalts im Tierfutter	10-20

<sup>a</sup> ist mit einer Erhöhung der N<sub>2</sub>O-Emission verbunden

Aus dem globalen N-Kreislauf und der Nahrungskette (vgl. Abb. 1.16) folgt, dass letztlich der in den NH<sub>3</sub>-Emissionen der bewirtschafteten Böden, Tiere und Menschen enthaltene Stickstoff aus dem Dünger-Stickstoff und dem durch Pflanzen (Leguminosen) fixierten Luftstickstoff entstammt, der zu 175 Tg N a<sup>-1</sup> eingeschätzt wird (davon 50% durch Kulturpflanzen), wobei der Anteil mineralischer Dünger 40% beträgt (Smil, 1999). Aus dem in Abb. 1.16 dargestellten N-Düngerfluss ergibt sich, dass 50% des eingesetzten Düngers in Form verschiedener N-Verbindungen (neben NH<sub>3</sub> als N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> und NO) in die Atmosphäre emittiert wird. Auf der Basis des globalen N-Düngereinsatzes im Jahr 1990 (62 Tg N nach Abb. 1.23) kann man somit schlussfolgern, dass die globale NH<sub>3</sub>-Emission aus diesem biologischen Quellbereich ≤ 30 Tg a<sup>-1</sup> sein muss. Da sie zu etwa 50 Tg a<sup>-1</sup> eingeschätzt wird (diese Zahl kann jedoch mit einem erheblichen Fehler behaftet sein), muss folglich die Luftstickstofffixierung durch landwirtschaftliche Pflanzen einen erheblichen Anteil an der globalen Emission aufweisen (wahrscheinlich > 50%). Dieser durch Pflanzen fixierte Stickstoff wird erst über die Nahrungskette zum Tier und Menschen wieder freigesetzt.

Eine weitere Quelle, die als anthropogen bezeichnet werden muss, ist die Biomasseverbrennung, die neben der Emission zahlreicher anderer Substanzen (s. Kap. 1.2.2.4) auch zur globalen NH<sub>3</sub>-Emission beiträgt: Sie wird von 5 bis 7 Tg a<sup>-1</sup> angegeben (Schlesinger und Hartley, 1992; Galloway u. a., 1995; Friedrich und Obermeier, 2000) und hat damit einen Anteil von etwa 10% an der globalen anthropogenen NH<sub>3</sub>-Emission, die im Bereich von 47 bis 54 Tg a<sup>-1</sup> eingeschätzt wird (Galloway u. a., 1995; Bowmann u. a., 1997). Die anthropo-

gene  $\text{NH}_3$ -Emission übersteigt somit die natürliche um das vierfache (die natürliche Emission beträgt  $10 \pm 3 \text{ Tg N a}^{-1}$ ), s. Kap. 1.2.1.2.

Für Europa kann die prozentuale Verteilung der  $\text{NH}_3$ -Quellen wie folgt angegeben werden (auch nationale Budgets liegen innerhalb dieser Werte):

Quelle:	Kühe	Schweine	Geflügel	Schafe	Pferde	Dünger	Industrie	sonst.
Anteil (%):	45-55	~15	6	5-10	$\leq 1$	15-20	1-2	0-3

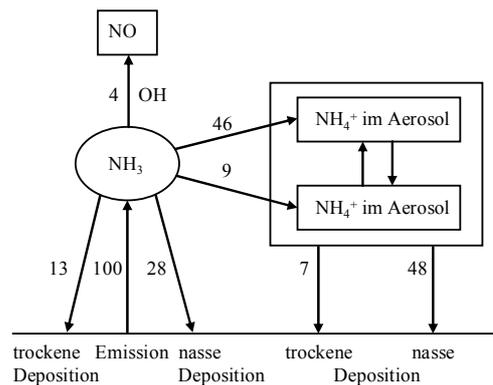
Gegenwärtig gibt es international keine Zielsetzungen für die Minderung von Ammoniakemissionen - weder in der EU noch im Rahmen des CLRTAP. Zwischen 1990 und 1994 gingen die Emissionen geringfügig zurück, was wahrscheinlich dem Rückgang der landwirtschaftlichen Tätigkeit (Viehwirtschaft) zuzuschreiben ist. In die zu erwartende Richtlinie sollen, wie in der Versäuerungsstrategie der EU vorgeschlagen, Höchstwerte für die Emission von Ammoniak in den einzelnen Ländern aufgenommen werden. Das Dokument über die Versäuerungsstrategie führt eine Reihe von kostengünstigen Maßnahmen<sup>79</sup> zur Verringerung der Ammoniakemission auf. Darüber hinaus gehört Ammoniak neben  $\text{NO}_x$  und den VOC zu den Spurenstoffen, die auch bei den laufenden Verhandlungen für ein neues  $\text{NO}_x$ -Protokoll im Rahmen des CLRTAP-Übereinkommens eine Rolle spielen.

### 6.3.3.3 Immission

In Stallanlagen werden  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen im unteren ppm-Bereich gemessen. Über frisch gedüngtem Land liegen die Konzentrationen zwischen 1 bis 10 ppb und in weiterer Entfernung über ungedüngtem Land  $< 1$  ppb sowie über dem Ozean bereits im unteren ppt-Bereich.  $\text{NH}_3$  wird schnell zum Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), insbesondere bei Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  (aber auch  $\text{HNO}_3$ ) durch homogene Nukleation umgewandelt (Abb. 6.29). Ammoniumsulfat stellt das „typische“ Hintergrundaerosol dar. In Europa beobachtet man zunehmend den Austausch des Sulfates durch Nitrat im atmosphärischen Aerosol. Die  $\text{NH}_3$ -Konzentration wird wesentlich durch den Kompensationspunkt der Oberfläche beeinflusst, d.h. die Fähigkeit des Bodens, einmal als Quelle (Emission) und zum anderen als Senke (Trockendeposition) zu wirken. Darüber hinaus ist der Konzentrationsgradient über dem Boden durch die Reaktionen mit  $\text{SO}_2$  und  $\text{HNO}_3$ , vor allem das Gas-Fest-Gleichgewicht  $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3$  beeinflusst. Möller und Schieferdecker (1989) meinen, dass Wälder grundsätzlich als Senke von  $\text{NH}_3$  wirken, wohingegen Langford und Fehsenfeld (1992) aussagen, dass die Quellen-Senken-Rolle von der atmosphärischen  $\text{NH}_3$ -Konzentration abhängt; ist diese niedrig, so kann der Wald als Quelle wirken. In Europa jedoch befinden sich Wälder stets in Nachbarschaft zu landwirtschaftlichen Flächen, so dass im Allgemeinen eine Trockendeposition beobachtet wird (Andersen u. a., 1999; Horváth und Fuhrer, 2001).

Eine weitgehende Ammonium-Partikelbildung begünstigt den Langstreckentransport, da die trockene Depositionsrate des atmosphärischen Aerosols wesentlich kleiner ist als die des gasförmigen  $\text{NH}_3$ . Hohe Emissionen an  $\text{NO}$  und  $\text{SO}_2$  führen deshalb (wie auch umgekehrt als Rolle des  $\text{NH}_3$ ) zu einer Vergrößerung des  $\text{NH}_x$ -Ausbreitungsraumes (Möller und Schieferdecker, 1982b). Mit einer Abnahme der nationalen  $\text{SO}_2$ -Emission in Deutschland sollte eine Veränderung des  $\text{NH}_x$ -Budgets einhergegangen sein, d.h. eine (relative) Erhöhung der landeseigenen Deposition und eine Verringerung des Exportes. Nach Asman (2001) tragen Querllen in Deutschland mit 20% zur  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration im Regenwasser über Deutschland und somit zur nassen Deposition bei.

<sup>79</sup> Dazu gehört in erster Linie die Erhöhung der Güllelagerkapazität (auf 6-9 Monate) und deren Ausbringung entsprechend den Düngennormen (vor allem Vermeidung hoher Temperaturen und grossflächige Verteilung).



**Abb. 6.29** Schema des „Schicksals“ anthropogen emittierten  $\text{NH}_3$  bezogen auf europäische Bedingungen; Zahlenangaben in % bezogen auf Emission

## 6.3.4 Ozon

### 6.3.4.1 Das Problem

Die Europäische Umweltagentur (EUA, 2000) beschreibt die Ozonbelastung der Atmosphäre folgendermaßen scheinbar dramatisch: „Der EU-Grenzwert für Ozon zum Schutz der menschlichen Gesundheit (durchschnittlich  $110 \mu\text{g m}^{-3}$  über 8 Stunden) wird deutlich überschritten. Messungen an städtischen Überwachungsstellen deuten darauf hin, dass 80% der Bevölkerung in den EU-Städten diesen überhöhten Werten an mindestens einem Tag im Jahr (während der Zeit des Sommersmogs) ausgesetzt sind. Im Durchschnitt liegen die Konzentrationen in diesen Städten an ein bis zwei aufeinanderfolgenden Tagen pro Jahr über diesem Grenzwert. Für 1995 wurden Höchstzeiten von fünf bis acht Tagen gemeldet. Auf der Grundlage von Modellrechnungen kann gefolgert werden, dass unter Umständen 66% der Nicht-EU-Europäer mindestens einmal jährlich solchen Werten ausgesetzt sind, die oberhalb der WHO- und EU-Grenzwerte für den Schutz der menschlichen Gesundheit liegen. Der Grenzwert, ab dem die Öffentlichkeit zu unterrichten ist (durchschnittlich  $180 \mu\text{g m}^{-3}$  über 1 Stunde), ist während einer begrenzten Anzahl von Tagen in den Jahren 1995 und 1996 in nahezu allen Mitgliedstaaten überschritten worden. Davon betroffen waren etwa 31 Millionen Bürger (46% der Menschen in Städten, in denen eine Überwachung stattfindet). Überschreitungen des Grenzwerts, ab dem die Öffentlichkeit gewarnt werden muss ( $360 \mu\text{g m}^{-3}$ ), sind 1995 von einem Standort und 1996 von drei Messpunkten gemeldet worden.“

Inzwischen (im Jahr 2000) ist die Anzahl der Tage, an denen eine Überschreitung der Ozonkonzentration  $> 240 \mu\text{g m}^{-3}$  an einer Messstelle in Deutschland registriert wurde, gegen Null gegangen (s.w.u.). In Kap. 6.1.2.3 wurde festgehalten, dass Ozon den Menschen mit großer Wahrscheinlichkeit erst bei Konzentrationen  $> 400 \mu\text{g m}^{-3}$  schädigt<sup>80</sup>. Wo liegt also das Problem? Städtische Überwachungsstellen repräsentieren aber nicht die Hintergrund-Ozonkonzentration. Nur wenige Messstellen der in Deutschland zuständigen Landesbehörden liegen in lokal unbeeinflussten ländlichen Gebieten, wo die Ozonkonzentration wesentlich höher ist. Bei der Wirkungsproblematik ist aber zu bedenken, dass Ozon niemals allein auftritt, sondern als Folgeprodukt photochemischer Umwandlungen immer zusammen mit

<sup>80</sup> Die Reizung bei hohen Konzentrationen ist seit langem bekannt: H. Schiff (Ber. Dt. Chem. Ges. 8, 1875, p. 905) berichtet, dass stark ozonierte Luft bei 20-25 Einatmungen in 15 min. Niesreiz und Entzündung der Schleimhäute hervorruft.

anderen Verbindungen, die oftmals als wesentlich toxischer einzuschätzen sind<sup>81</sup>. Diese Substanzen (z.B. Aldehyde, organische N-Verbindungen, Peroxide) verhalten sich aber keineswegs proportional zur Ozonkonzentration. Sie „besitzen“ eine völlig andere, eigene Entstehungsgeschichte. Es ist daher ein großer Fehler der Luftreinhaltepolitik, sich einzig auf Ozon als Ursache von oxidativen Stress-Wirkungen zu beschränken.

Die Europäische Umweltagentur hält weiter fest: „Im Jahre 1995 wurde der Grenzwert für die Ozon-Tagesmittelwerte, der zum Schutz der Vegetation festgelegt wurde ( $65 \mu\text{g m}^{-3}$ ) in allen meldenden EU15-Ländern erheblich und häufig überschritten (bis zum Dreifachen). Überschreitungen über einen Zeitraum von mehr als 150 Tagen traten vermutlich in mehr als 27% des Gebietes auf.“

*Hier liegt das Problem!* Die Hintergrund-Ozonkonzentration ist seit 50 Jahren ständig gestiegen. Damit hat sich das Oxidationspotential der Atmosphäre mit seinen luftchemischen Folgen geändert und wir werden in Zukunft den Schwellenwert unmittelbarer phytotoxischer Wirkungen des Ozons überschreiten. Außerdem trägt Ozon zum anthropogenen Treibhauseffekt mit bei.

Die auf Vegetation, Tiere und den Menschen einwirkende bodennahe Konzentration von Ozon ist ein Resultat von unterschiedlichen Transportprozessen sowohl des Ozons selbst als auch seiner Vorläuferkomponenten sowie komplizierter chemischer Prozesse in der Troposphäre. Die prinzipiellen chemischen Bildungsprozesse sind weitgehend verstanden, obwohl im Einzelnen noch offene Fragen nach dem Anteil verschiedener organischer Substanzen, insbesondere aus biogenen Quellen, an der Ozonbildung bestehen. Hingegen ist wesentlich weniger bekannt über chemische, insbesondere heterogene Senkenprozesse. Werden diese nach gegenwärtigem Kenntnisstand quantifiziert, kann das Ozonbudget um bis zu 30% nach unten beeinflusst werden.

Die entscheidende Frage bezüglich einer Ozonminderung ist die nach den bestimmenden Vorläufersubstanzen. Eine effektive Strategie zur Luftreinhaltung muss auf wenigstens regionaler Skala das Budget unter Einschluss von Transport und Chemie beinhalten.

#### 6.3.4.2 Historisches

Der bei Blitzeinschlägen auftretende charakteristische Geruch des Ozons war bereits im Altertum bekannt, wo er als „Schwefelgeruch“ bezeichnet wird<sup>82</sup>. *M. van Marum* beobachtete<sup>83</sup> beim Funkendurchschlag über einem durch Wasser abgesperrten Volumen Sauerstoff neben einer Volumenverminderung einen starken Geruch, den er der „elektrischen Materie“ zuschrieb. Später wird von *W. Cruickshank*<sup>84</sup> auch bei der Elektrolyse von Schwefelsäure ein „chlorähnlicher“ Geruch festgestellt. Der Verdienst der eigentlichen Entdeckung wird jedoch *C. F. Schönbein*<sup>85</sup> im Jahr 1840 zugeschrieben (Schönbein, 1840), der den bei der Wasser-Elektrolyse im Anodengas auftretenden Geruch für identisch hält mit dem bei elektrischen Entladungen und auch Blitzeinschlägen beobachteten und ihn einem elementaren, stark elektronegativen gasförmigen Stoff zuschreibt, den er Ozon nennt (griech:  $\text{o}\xi\epsilon\text{i}\nu$  = nach etwas riechen). Dessen chemische Natur blieb lange Zeit unbekannt. Zuerst glaubte *Schönbein*, dass es sich um eine Verbindung des H-Atoms mit Wasser handelt und schließlich des Stickstoffs, bestehend aus einem Atom Ozon und einem Atom Wasserstoff. 1845 wird von *Schönbein* angenommen, dass es sich um ein höheres Oxid des Wasserstoffs (von  $\text{H}_2\text{O}_2$  jedoch verschieden) handelt; diese Annahme wurde von zahlreichen Autoren geteilt. Später weist

<sup>81</sup> Das ist den meisten „Luftreinhaltern“ bewusst und deshalb dient die (einfache) Messung von  $\text{O}_3$  als eine Leitkomponente der Photooxidantien auch der Einschätzung dieses Zusammenhangs.

<sup>82</sup> Mohr (Pogg. Ann. 91, 1854, pp. 625-627) bezieht sich auf vier Beispiele aus *Homers Odyssee* und *Ilias*.

<sup>83</sup> Beschreibung einer ungemein großen Elektrisiermaschine, Bd. 1, Leipzig 1786, p. 25

<sup>84</sup> Gilb. Ann. 7 (1801) 88-113

<sup>85</sup> Christian Friedrich Schönbein (1799–1868), Prof. für Chemie, Universität Basel.

*Schönbein* aber selbst nach<sup>86</sup>, dass es keinen Wasserstoff enthält. Ebenso findet *T. Andrews*<sup>87</sup>, dass Ozon weder H noch N enthält. Bereits 1845 vertreten *de la Rive* und *C. de Marignac*<sup>88</sup> die Auffassung, dass Ozon Sauerstoff in einem besonderen Zustand sei. Nach anfänglicher Opposition bekennt sich bald danach auch *Schönbein*<sup>89</sup> zu dieser Auffassung, die u. a. auch von *J. Berzelius*<sup>90</sup> vertreten wird. Einige Jahre vergehen, bis Ozon im Jahr 1861 durch *W. Olding*<sup>91</sup> mit der Formel  $O_3$  versehen wird. Zuvor existierte eine Ozon-Antozon-Theorie, wobei sich das Antozon als  $H_2O_2$  herausstellte. 1868 gibt *J.-L. Soret*<sup>92</sup> dem Ozonmolekül eine Dreiecksstruktur  $\Delta$ . *Lewis* hatte 1923<sup>93</sup> in Analogie zum damals bereits als linear angenommenen  $SO_2$ -Molekül für Ozon die Struktur  $O=O=O$  als möglich angesehen. *Linus Pauling*<sup>94</sup> hatte dann 1932 nachgewiesen, dass eine Dreieckstruktur nicht möglich ist, da die danach berechnete Bildungsenthalpie wesentlich größer ist als der beobachtete Wert; *G. Hettner* u.a. schlagen 1933<sup>95</sup> eine Winkelstruktur vor. Erst 1948 wird durch *M. J. S. Dewar*<sup>96</sup> die Ozon-Bindungsstruktur unter Verwendung des neuen Modells molekularer Orbitale als  $\pi$ -Komplex und eines  $\sigma$ -Molekülorbitals quantenchemisch erklärt. Die Resonanzformen zeigen kein ungepaartes Elektron und keinerlei Charakteristik eines freien Radikals. Der Winkel bleibt bis heute „ungewiss“ zwischen  $116^\circ$  und  $127^\circ$ .

Viele Wissenschaftler haben bereits vor mehr als 130 Jahren – bevor andere Luftbeimengungen chemisch explizit bekannt waren – aus teleologischer Sicht<sup>97</sup> ausgedrückt, dass Ozon trotz seiner geringen Menge in der Atmosphäre eine chemische Spezies mit besonderen Eigenschaften ist und eine wichtige Funktion im Erhalt der Natur haben muss (Wilmot, 1998). In einem Brief an *Justus von Liebig* vom 5.9.1853 deutete *Schönbein* schon die wichtige Rolle an, die das Ozon in der Erdatmosphäre spielt<sup>98</sup>:

*Geneigt zu glauben, das atmosphäerische Ozon spiele im Haushalte der Erde eine wichtige Rolle, halte ich es fuer wuensenswerth, dass moeglichst zahlreiche, sowie grosse Zeiträume als bedeutende Laenderstrecken umfassende, untereinander vergleichbare Beobachtungen ueber die Veraenderungen des Ozongehaltes der Atmosphaere angestellt werden...*

*Schönbein* führte eine Nachweismethode ein, nach der ein mit einer Lösung aus Kaliumjodid imprägniertes Testpapier einige Stunden der Luft ausgesetzt wird und anschließend die violette Farbe mit einer Farbskala von 1 bis 10 verglichen wird. Bereits *E. Schöne* hat darauf

<sup>86</sup> Lieb. Ann. 89 (1854) 257-300

<sup>87</sup> Lieb. Ann. 97 (1856) 371-373, Pr. Roy. Soc. 9 (1857/59) 606-608

<sup>88</sup> Jean Charles Galissard De Marignac (1817–1894), Prof. für Chemie, Genf

<sup>89</sup> Denkschrift über das Ozon, Basel 1849, p. 4 und J. prakt. Chem. 51 (1850) 321-338; 53 (1851) 65-86, 56 (1852) 343-349

<sup>90</sup> Jöns Jacob Freiherr von Berzelius (1779–1848), Prof. für Chemie, Stockholm

<sup>91</sup> W. Olding (1861) Manual of Chemistry, London, p. 94

<sup>92</sup> Ann. Chim. Phys. 13 (1868) 247

<sup>93</sup> G. N. Lewis (1923) Valence and the Structure of Molecules, New York, p. 130

<sup>94</sup> JACS 54 (1932) 3581; Linus Carl Pauling (1901-1994), Prof. für Chemie am Caltech, Pasadena (California, USA), Nobelpreis für Chemie 1954 und für Frieden 1962

<sup>95</sup> G. Hettner, R. Pohlmann und H.J. Schumacher (1933) Z. Elektrochem. 41, 524

<sup>96</sup> Michael James Stuart Dewar (1918-1997), Prof. für Org. Chemie, Universität Texas (Austin, USA). Arbeitsgebiete: Theoret. org. Chemie, insbes. MO-Theorie, Molekularstruktur, Reaktionsmechanismus.

<sup>97</sup> Definition: a) Die Doktrin, dass alles ursächlich ist, b) das Studium des Nachweises von Konstrukt und Zweck in der Natur, c) der Glaube, dass Zweck und Konstrukt ein Teil der Natur sind oder in ihr erscheinen und d) die Doktrin, dass Phänomene nicht nur von mechanischen Kräften geleitet sind sondern dass sie sich auch in Richtung eines gewissen Ziels der Selbstrealisation bewegen (Anschauung der Lebensphilosophie).

<sup>98</sup> Justus von Liebig und Christian Friedrich Schönbein: Briefwechsel 1853 – 1868. Hrsg. von Georg W. A. Kahlbaum. Leipzig Barth, 1900. p. 10

hingewiesen, dass diese Methode empfindlich von der Luftfeuchtigkeit abhängt<sup>99</sup>. *Liebreich*<sup>100</sup> schrieb 1880 wörtlich:

*Der erste Fehler beginnt damit, daß man überhaupt Ozonmessungen vornimmt und veröffentlicht, und daß Balneologen von einer ozonreichen Luft sprechen und einen besonderen Wert darauf legen. Es ist zu verwundern, daß sich nicht jemand gefunden hat, der gegen solche Dinge ankämpft.*

Diese Kritik möchte der Autor als ebenso aktuell verstanden wissen und daran erinnern, dass in Kap. 6.1 die Meinung vertreten wurde, dass es *besser ist, keinen als einen falschen Messwert zu haben*.

Die zahlreichen (*Fonrobert* spricht von Millionen) „Messungen“ des 19. Jahrhunderts haben vor allem qualitativen Charakter, obgleich es erfolgreich gelang, einige Messungen zu bewerten und „qualitätszusichern“ (Pavelin u. a., 1999), vgl. auch Abb. 6.30. Durch erste spektroskopische Messungen in der Luft wurde Ozon Ende der 1870er Jahre durch *Day*, *James Chappuis*, *Hartley*<sup>101</sup> und *Schöne*<sup>102</sup> nachgewiesen. Bereits in den 1880er Jahren wurde erkannt, dass meteorologische Faktoren die bodennahe Ozonkonzentration beeinflussen und der Boden als Senke (*Ozonzerfall*) wirkt (s. Zitate in *Fonrobert*, 1915).

An Orten mit starker Wasserverdunstung (Gradierwerke, manche Quellen und Wasserfälle) wurde relativ viel Ozon festgestellt. *Porlezza*<sup>103</sup> fand Ozon in der *Aqua forte della Bagnori* von *Monte Amiata* und glaubt einen Zusammenhang mit dem stark radioaktiven Gehalt des Wassers zu sehen. *P.* und *M. Curie*<sup>104</sup> fanden zuerst<sup>105</sup>, dass die Luft in der Nähe stark radioaktiver Bariumsalze stets Ozon enthält.

Die bleichenden und keimtötenden Eigenschaften des O<sub>3</sub> wurden frühzeitig erkannt, allerdings standen einer umfangreichen Anwendung die komplizierten Herstellungsbedingungen gegenüber, so dass sich zum Bleichen Wasserstoffperoxid durchsetzte (s. Kap. 6.3.5.1). Ozon hat sich zur Wassersterilisation durchgesetzt, nachdem die Fa. *Siemens* und *Halske* 1898 ein Ozonwasserwerk in Martinikenfelde bei Berlin errichtete (*Fonrobert*, 1915). Das schnelle Absterben von Bakterien unter O<sub>3</sub>-Einfluss führte auch zu Versuchen, Ozon sogar als Luftverbesserungsmittel einzusetzen. Dabei fanden *Schwarz* und *Münchmeyer*<sup>106</sup>, dass Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid zum Teil durch Ozon oxidiert werden (!). *Fonrobert* (1915) widmet sich der Frage, ob Ozon schädlich auf den menschlichen Organismus wirkt, mit der Bemerkung:

*Da aber Ozon nachgewiesenermaßen auf Tiere in konzentrierter Form nachteilig einwirkt, so ist nicht recht einzusehen, weshalb nicht beim Menschen dasselbe der Fall sein soll, wenn er auch hier nur geringe Ozonkonzentrationen, aber viel längere Zeit hindurch, einatmet.*

<sup>99</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 13 (1880) 1508-1514

<sup>100</sup> Dtsch. Medizin. Wochenschr. 6 (1880) 24

<sup>101</sup> Walter N. Hartley (1846-1913) Professor in Dublin, Arbeitsfeld: Spektroskopie

<sup>102</sup> Day: Ozone and Antozone, London (1873); Chappuis: Compt. rend. Acad. Sciences 91 (1880) 985 und Ber. Dtsch. chem. Ges. 14 (1881) 105; Hartley: J. chem. Soc. London 39 (1881) 57, 111, Chem. News 42 (1880) 268, 43 (1881) 142; Schöne: J. Russ. phys.-chem. Ges. (in Russ.) (1884 II) 250

<sup>103</sup> Atti Linc. (5) 21 II (1912) 740, Chem. Zentralbl. (1913 I) 955, 1785 und Chem-Ztg. 37 (1913) 129

<sup>104</sup> Marie Curie geb. Skłodowska (1867–1934), geb. in Warschau, verheiratet mit Pierre Curie (1859–1906), beide Professoren für Physik an der Sorbonne Paris, Nobelpreis für Physik 1903 zusammen mit ihrem Mann (verstorben bei einem Straßenbahnunfall) und *Antoine Henry Becquerel* (Doktorvater von Marie Curie) und 1911 alleine den Nobelpreis für Chemie (für die Isolierung des Radium), entdeckte mit ihrem Mann die Elemente Polonium und Radium. Ihre Tochter *Irène Joliot-Curie* (1897-1956) erhielt 1935 zusammen mit ihrem Ehemann *Frédéric Joliot* (1900-1958) den Nobelpreis für Chemie für ihre gemeinsam durchgeführten Synthesen von neuen radioaktiven Elementen.

<sup>105</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 129 (1899) 823, Bull. Soc. chim. France (3) 21 (1899) 1098 und Chem. Zentralbl. (1900 I) 671

<sup>106</sup> Z. Hyg. 75 (1914) 81

Für Ratten, Katzen, Hunde und Ziegen wurde als tödliche Dosis eine Ozonkonzentration von 15-20 ppm angegeben. In geringer Konzentration soll Ozon auf den Menschen erfrischend wirken und bei Lungenkrankheiten wurde es auf Dauer sogar als günstig beurteilt (s. Zitate in Fonrobert, 1915).

Der Einfluss von Ozon auf Pflanzen wurde von *Sigmund*<sup>107</sup> nachgewiesen, wobei eine Abnahme der Wurzelhaare, Flecken an den Blättern und ein völliges Erbleichen im Jungstadium beobachtet wurde. Leider existieren zu diesen Versuchen keine Konzentrationsangaben; es ist anzunehmen, dass mit sehr hohen Konzentrationen gearbeitet wurde. In den 1920er Jahren wurde dabei festgestellt, dass Ozon „bereits“ ab 1 ppm schädigend wirkt; diese Ausdrucksweise lässt erahnen, was man unter „kleinen“ Konzentrationen damals verstand. Es stellte sich bei medizinischen Untersuchungen mit *reinem* Ozon heraus, dass es wesentlich ungefährlicher für den Menschen ist und erst bei > 20 ppm schädlich ist, aber geringe Mengen Stickoxide die Toxizitätsgrenze nach unten verschieben (zu etwa 1 ppm)<sup>108</sup>. Es ist anzunehmen, dass bei allen früheren Versuchen mit Ozon (diese Annahme lässt sich ohne weiteres auch auf die meisten Versuche bis in die Gegenwart übertragen) weitere Spurenstoffe anwesend waren und zu einer synergistischen Wirkung führten. Die Rolle von NO<sub>x</sub> bei der Ozontoxizität wurde kürzlich bei der Reaktion mit einem Lipid festgestellt und dabei dem gebildeten NO<sub>3</sub>-Radikal zugeschrieben (Friedman u. a., 2000). Die Wirkung von Ozon in der Zahnheilkunde wurde günstig beurteilt<sup>109</sup>. Als tödliche Dosis für den Menschen werden 1000 ppm (1 Vol-%) angegeben; der fortgesetzte Aufenthalt in Röntgenlaboren, die etwa 3500 µg m<sup>-3</sup> (etwa 1,25 ppm) Ozon enthielten, hat beim Personal ein schlechtes Allgemeinbefinden aber keinerlei Schädigung der Atmungsorgane hervorgerufen (Gmelin, 1943). Es besteht kein Grund, an diesen historischen Ergebnissen zu zweifeln und es verwundert, dass dem Ozon bei den in der Atmosphäre auftretenden Konzentrationen eine schädigende Wirkung auf den Menschen zugeschrieben wird, obwohl auch moderne klinische Untersuchungen reversible Effekte (Irritationen) erst ab > 400 µg m<sup>-3</sup> nachweisen, wobei es eine Frage der toxikologischen Definition bleibt, dabei bereits von Schädigungen zu sprechen (vgl. Kap. 6.1.2.3).

#### 6.3.4.3 Der historische Anstieg des Ozons in der Troposphäre

Wie erwähnt, wird seit mehr als 150 Jahren bodennahes Ozon gemessen. Marenco u. a. (1994) haben historische Daten vom Pic du Midi (französische Alpen) aus den Jahren 1885 bis 1909 mit gegenwärtigen Messungen verglichen und dabei weitere historische Messwerte verschiedener Bergstationen aus dem Gebiet der Europäischen Alpen hinzugezogen, um einen Trend nachzuweisen (Abb. 6.30). Der exponentielle Anstieg ist beeindruckend signifikant ( $r^2 = 0,97$ ) und zeigt, dass die O<sub>3</sub>-Konzentration jährlich um 1,54% angestiegen ist. In Abb. 6.30 sind jedoch auch andere (zuverlässige) Messwerte (Arosa, Zugspitze über eine längere Zeitperiode) eingetragen, die durchaus Abweichungen vom stetigen exponentiellen Verlauf erkennen lassen. Die *Marenco*-Kurve wurde nicht unkritisch in der Fachwelt diskutiert, sind doch Werte aus den unterschiedlichen Höhen in einem Zusammenhang dargestellt, was aufgrund der starken Höhenabhängigkeit der O<sub>3</sub>-Konzentration kritisch zu sehen ist (s. n. Kap.).

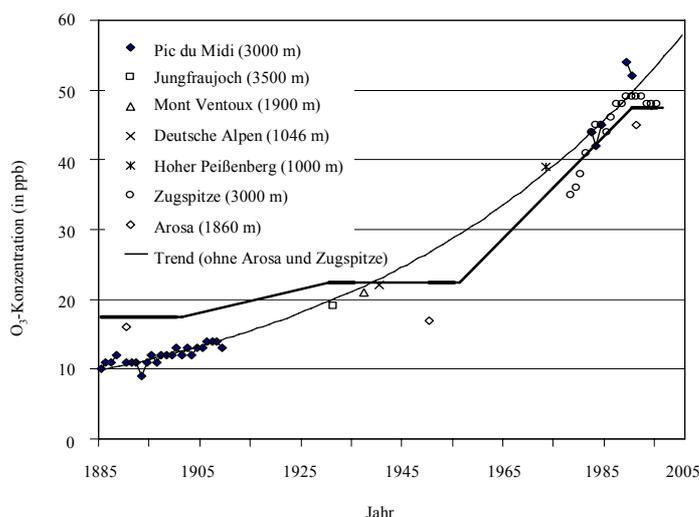
Staehelin u. a. (1994) haben anhand von Messdaten aus der Schweiz gezeigt, dass die Ozonkonzentration in der nordhemisphärischen Troposphäre seit der Jahrhundertwende auf das 2,5-fache anstieg, seit Beginn der 50er Jahre alleine um das zweifache. Eine aus Abb. 6.30 und 6.31 ableitbare Vervierfachung der Ozonkonzentration ist zu hoch; es ist wahrscheinlich, dass die Messwerte vom *Pic du Midi* aus der Periode 1885-1909 mit 10-12 ppb zu

<sup>107</sup> C. Bakt. 14 (1905) 400, 494 und 627; C (105 II) 839

<sup>108</sup> Mit Sicherheit wird die besondere Wirkung von gebildeten NO<sub>3</sub>-Radikalen (NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>) und daraus entstehender HNO<sub>3</sub> ausgehen (s. Kap. 6.1.2.4).

<sup>109</sup> E. A. Fisch (1936) Dtsch. zahnärztl. Wochenschr. 39, 943-946 und 971-976; Zahnärztl. Rdsch. 45, 857-860

niedrig sind. Messwerte vom Ende des 19. und Beginn des 20. Jahrhunderts (Chamonix 1050 m, Grand Mulets 3020 m, Montblanc 1250-4810 m, Alpen 2100 m, Arosa 1900 m) bewegen sich zwischen 17 und 42 ppb (s. Zitate in Gmelin, 1943, p. 102). Ein Wert um  $9 \pm 2$  ppb hingegen ist wahrscheinlich für die Zeit vor 1910 für das Flachland typisch (Beilke, 2000, s. a. Zitate in Gmelin, 1943, p. 102). Wie erwähnt, muss beim Vergleich verschiedener Messorte unbedingt die Höhenabhängigkeit beachtet werden. Es liegen neben den von Marenco u. a. (1994) verwendeten Daten einige weitere zuverlässig erscheinende Messwerte von Bergregionen aus der Zeit von 1930-1937 vor (Sowjetunion, vgl. Abb. 6.35 ; Arosa, vgl. Tab. 6.30 sowie den Alpen, s. Zitate in Gmelin, 1943, p. 102)<sup>110</sup>, welche sich zwischen 17 und 38 ppb bewegen, mit einer gewissen Häufung zwischen 22 und 25 ppb. Es ist also eher anzunehmen, dass zwischen 1885 und 1935 die Ozonkonzentration nur wenig angestiegen ist.

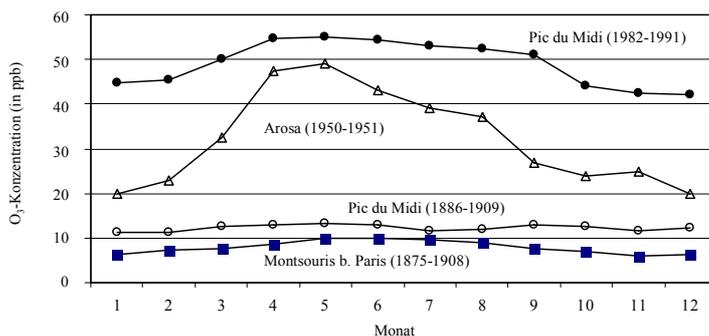


**Abb. 6.30** Historischer Trend der Ozonkonzentration (nach Marenco u. a., 1994), zusätzlich eingezeichnete Ozonmessdaten (nicht in der Trendkurve enthalten) von Arosa (nach Staehelin u. a., 1993) und der Zugspitze (nach UBA, 2000). Trend:  $[O_3] = 9,67 \cdot \exp(0,0154 \cdot x)$ , x Anzahl der Jahre (Anfangsjahr 1885 mit  $x = 0$ ),  $r^2 = 0,99$ . Sog. wahrscheinliche Werte (starke Linie) s. Erläuterungen im Text

<sup>110</sup> Im Gmelin (1943) ist dem Bearbeiter der Fehler unterlaufen, die bemerkenswerten Daten von Konstantinova-Schlesinger, welche in  $g\ l^{-1}$  in der Originalliteratur (K.-S. 1937a, b, 1938) angegeben werden, ohne Berücksichtigung von  $T$  und  $p$  in ppb umzurechnen. Leider werden von Konstantinova-Schlesinger nur für die Höhe 9650 m  $T$  und  $p$  sowie  $T$  für die Höhen 13 und 14 km angegeben. In folgender Tabelle werden die Werte in ppb unter Annahme *plausibler* Werte für  $T$  und  $p$  umgerechnet (vgl. Abb. 6.35). Für größere Höhen ergeben sich erhebliche Abweichungen zwischen den  $p, T$ -korrigierten und unkorrigierten ppb-Werten:

Höhe (km)	0,1	2,2	4,3	9,6	13	14
$[O_3]$ in $10^{-8}\ g\ l^{-1}$ (nach Konstantinova-Schlesinger)	< 0,2	5,7	7,3	8,7	9,8	10,0
$[O_3]$ in ppb (nach Gmelin)	9	27	34	40	45	46
$[O_3]$ in ppb (umgerechnet nach Möller)	9	32	58	119	152	158
$T$ (°C)	(-5)	(-12)	(-15)	-33	-47	-54
$p$ (Torr)	(760)	(600)	(420)	221	(190)	(180)

*Konstantinova-Schlesinger* hatte ein Fluoreszenzverfahren ausgearbeitet und ein Luftprobenahmesystem verwendet (am Ballon), wobei 3 l Luft (unter vorherrschenden  $p, T$ -Bedingungen) nach Einlass in ein Glassystem chemisch mit Dihydroakridin in schwefelsaurer Lösung zu einem Farbkomplex reagieren. Parallel wurden 3 l Luft nach Passieren eines  $MnO_2$ -Filters (zum selektiven Zerstören von  $O_3$ ) chemisch behandelt, um evtl. Farbreaktionen (Querempfindlichkeiten) durch andere Substanzen zu erfassen.



**Abb. 6.31** Jahrgang der Ozonkonzentration (gemittelt aus Tagesmittelwerten), Observatorium Montsouris bei Paris 1875-1908 (nach Gmelin, 1943), Pic du Midi (3000 m 1886-1909 und 1981-1984 sowie 1990-1991 (nach Marengo u. a., 1994) und in Arosa (1860 m) nach Götz und Volz (1951)

Als wahrscheinliche Werte der Ozonkonzentration in einer Höhe von 2000±1000 m (aus Tab. 6.30 folgt, dass die O<sub>3</sub>-Konzentration um 5 ppb mit 1000 m Höhenunterschied ansteigt) werden hier angegeben (in ppb), s. Abb. 6.40:

1885-1900	15-20
1930-1935	20-25
1950-1955	20-25
1990-1995	45-50

Es scheint, als ob zwischen 1935 und 1950 ein Stagnieren der Ozonkonzentration eintrat (Abb. 6.30); allerdings zeigt Tab. 6.30 auch eine bemerkenswerte Veränderung im Verhältnis der Konzentrationen zwischen Winter und Sommer, wodurch die Jahresmittelwerte beeinflusst werden. Aus Abb. 6.31 geht hervor, dass man früher (wahrscheinlich vor 1930) keinen oder einen vernachlässigbaren Jahrgang der Ozonkonzentration bzgl. der photochemischen Bildung annehmen muss (s. weitere Diskussion).

**Tab. 6.29** Jahreszeitlicher Vergleich von Ozonkonzentrationen in verschiedenen Zeitperioden in der Umgebung von Arosa, Daten nach Staehelin u. a. (1994)

Periode	Winter (in ppb)	Sommer (in ppb)	Anstieg (in ppb)	Anstieg als Faktor	Verhältnis Sommer/ Winter
1889-1891	~ 15	15-20	-	-	1,2
1950-1951 und 1954-1958	10-12	20-25	5	1.3	~ 2
1989-1991	35-40	45-50	25	2.2	1,3

**Tab. 6.30** Höhenabhängigkeit der Ozonkonzentration während zwei verschiedener Zeitperioden in der Umgebung von Arosa, Daten nach Staehelin u. a. (1994)

Höhe (in m)	[O <sub>3</sub> ] 1930er Jahre	[O <sub>3</sub> ] 1980er Jahre
800	17,5	47
1850	22,5	51
3450	27,5	57
Korrelation	[O <sub>3</sub> ] = 12,5 + 5·z	[O <sub>3</sub> ] = 41,7 + 5·z
r <sup>2</sup>	1,00	0,99

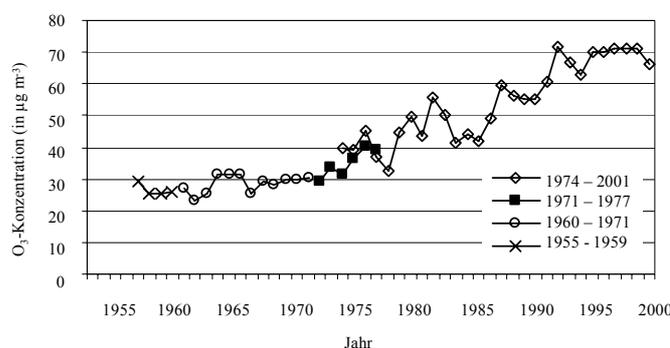
Es ist als zweifelsfrei anzusehen, dass der Anstieg der troposphärischen Ozonkonzentration eine Folge menschlicher Aktivitäten ist. Berechnungen mittels globaler Chemie-Transport-Modelle zeigen eine Verdopplung der globalen Ozonproduktion seit der vorindustriellen Zeit (Tab. 6.31).

**Tab. 6.31** Troposphärische globale Ozon-Quellen (in Tg a<sup>-1</sup>)

Quelle	Crutzen (1999)		Wang u. a. (1998)
	Gegenwart	vorindustriell	
Photochemie	3940	1780	4100
Stratosphäre	480	480	400
Summe	4420	2260	4500

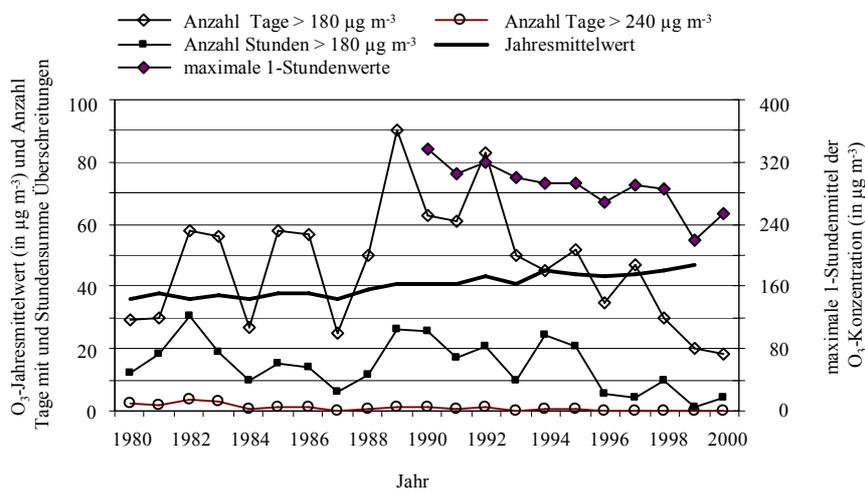
Beobachtungen der letzten 20 Jahre zeigen, dass die Ozonkonzentration um etwa 1% a<sup>-1</sup> in der Nordhemisphäre angestiegen ist (WMO, 1991). Die bodennahe Ozonkonzentration im Osten Deutschlands stieg zwischen 1955 und 1985 im Mittel gar um 2% a<sup>-1</sup> an (Feister und Warmbt, 1987). Am ehem. Meteorologischen Observatorium Wahnsdorf (246 m ü. NN, b. Dresden) wurde 1952 mit der kontinuierlichen Messung von O<sub>3</sub> begonnen nach einer nasschemischen jodometrischen Messmethode nach *H. Cauer*, bei der leider SO<sub>2</sub> stark störte und zu einer erheblichen Verminderung der Messwerte gegenüber den „wahren“ Werten führte. So wurde zwischen 1952 und 1971 eine „Konstanz“ des Ozons (8±2 ppb) registriert, die durch offensichtlich steigende atmosphärische SO<sub>2</sub>-Konzentrationen vorgetäuscht wird. Erst ab 1967 wurde eine konstante SO<sub>2</sub>-Konzentration beobachtet und nach Einführung eines SO<sub>2</sub>-Vorfilters ab 1972 können die Messwerte als repräsentativ angesehen werden (Abb. 6.32). Nur die an der Station Arkona (Rügen) seit 1956 bestehende Messreihe kann wegen der sehr geringen SO<sub>2</sub>-Belastung als homogen angenommen werden. Warmbt (1979) gibt für Arkona an (1956 bis 1977), in µg m<sup>-3</sup>, x Jahreszahl mit Beginn 1956 (x = 0):

Sommerhalbjahr (April bis September)	[O <sub>3</sub> ] = 33,6 + 1,29·x
Winterhalbjahr (Oktober- März)	[O <sub>3</sub> ] = 22,4 + 0,67·x
Sommer (Juni bis August)	[O <sub>3</sub> ] = 35,2 + 1,36·x
Winter (Dezember bis Februar)	[O <sub>3</sub> ] = 20,7 + 0,60·x

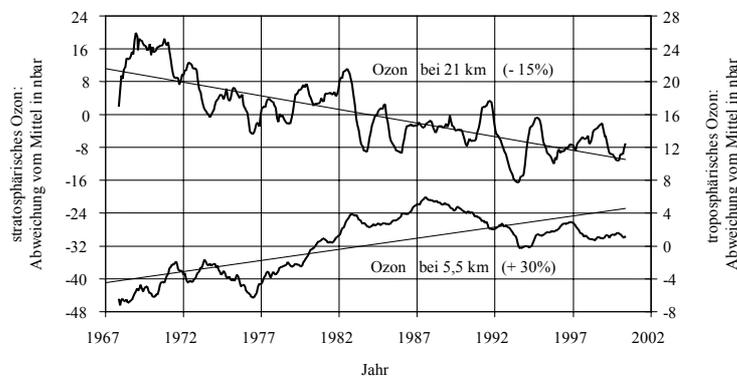


**Abb. 6.32** Trend der O<sub>3</sub>-Konzentration in Radebeul-Wahnsdorf (bei Dresden), 1994-2001: Mittelwert des Sommerhalbjahres, Regression: [O<sub>3</sub>] = 34,1 + 1,4·x, x = 3 für 1974, r<sup>2</sup> = 0,80 (nach LFUG, 2001), Jahresmittelwerte in drei verschiedenen Messreihen nach Warmbt (1979): 1972-1977 (jodometrische Methode mit SO<sub>2</sub>-Filter), 1960-1971 (ohne SO<sub>2</sub>-Filter, korrigiert mit Faktor 1,74 durch Möller), 1956-1959 (korrigiert mit Faktor 4,1 nach Möller); Werte 1952-1955 wegen Unglaubwürdigkeit weggelassen

Seit Beginn der 1990er Jahre kann die weitere Entwicklung der Ozonkonzentration in Deutschland als „widersprüchlich“ angesehen werden. Einige Stationen zeigen ein Stagnieren der Jahresmittelwerte (beispielsweise die Zugspitze), andere Stationen zeigen einen weiteren Ozonanstieg. Die Analyse der Ozondaten von der Brocken-Messstation hat ergeben, dass sich seit 1992 vor allem die Häufigkeitsverteilung verschiedener Konzentrationsklassen verändert hat: hohe und niedrige Ozonwerte nahmen ab, wohingegen mittlere Werte anstiegen. Offensichtlich scheint zu sein, dass die Anzahl der Überschreitungen hoher Ozonkonzentrationen ( $> 180 \mu\text{g m}^{-3}$ ) seit Mitte der 1990er Jahre in Deutschland signifikant zurückgegangen ist. Ebenfalls offenkundig ist, dass trotz einer starken Reduzierung von Vorläufersubstanzen (VOC und NO), insbesondere durch die Einführung von Automobilkatalysatoren, keine Minderung der mittleren Ozonkonzentration eingetreten ist. Im Zeitraum 1992-2000 ist das 90%-Perzentile der  $\text{O}_3$ -Konzentration im Mittel von 15 Stationen in den Niederlanden im Sommer um  $1,1 \text{ ppb a}^{-1}$  gesunken, im Winter hingegen um  $0,26 \text{ ppb a}^{-1}$  gestiegen, insbesondere in urbanen Gebieten (Roemer, 2002). An Hintergrund-Stellen wurde generell ein Anstieg beobachtet; die Emissionen von NO und NMVOC sanken im Zeitraum 1980-1999 um 20-40% bzw. 40% in Mittelwesteuropa.



**Abb. 6.33** Anzahl der Tage sowie Stundensummen mit Überschreitungen ( $> 180 \mu\text{g m}^{-3}$  und  $> 240 \mu\text{g m}^{-3}$ ) an mindestens einer Station und Jahresmittelwert aller Stationen Deutschlands sowie maximaler 1-Stundenwert der Ozonkonzentration (Stationsanzahl 1990: 201 und 1999: 368); nach Beilke (2000) und UBA (2001)



**Abb. 6.34** Relative Änderung der Ozonkonzentration vom Mittelwert 1967-2001 in zwei Höhengschichten am Hohen Peißenberg, pers. Mitt. von H. Claude, Meteor. Observatorium Hohenpeißenberg des DWD

Eindrucksvoll zeigt Abb. 6.34 zusammenfassend das Ozontrendproblem mit einer Abnahme in der Stratosphäre und einer Zunahme in der freien Troposphäre aus der Langzeitmessreihe von Ozonsondenaufstiegen am Hohen Peißenberg. Nach IPCC (2001) ist der Gesamtgehalt an Ozon in der Troposphäre seit 1950 um 36% gestiegen, wodurch ein positiver Klimantrieb von  $+0,35 \text{ W m}^{-2}$  erzeugt wird.

#### 6.3.4.4 Höhenabhängigkeit der Ozonkonzentration

Die jährlich und jahreszeitlich gemittelten Werte der Ozonkonzentration zeigen eine Abhängigkeit von der Höhe der Messstation über dem Meeresspiegel. Kley u. a. (1994) fanden eine lineare Regression (Höhenbereich 0,9 bis 2,4 km) für die um die „Mittagszeit gemittelte Konzentration des Ozons im Sommer“ (in ppb,  $z$  Höhe in km):

$$[\text{O}_3] = 44 + 3,8 \cdot z. \quad (r^2 \text{ nicht angegeben}) \quad (6.35)$$

Einen Anstieg der Konzentration mit der Höhe hatte man schon früher gefunden (Wolff u. a. 1987; Feister und Warmbt, 1987). Aus Daten von Staehelin u. a. (1994) ergibt sich (Tab. 6.30)

$$[\text{O}_3] = 41,7 + 5 \cdot z \quad (r^2 = 0,99), \quad (6.36)$$

also ein etwas höherer Anstieg (Höhenbereich 0,8 bis 3,45 km). Historische Daten zeigen einen wesentlich höheren Anstieg  $d[\text{O}_3]/dz$  von  $11 \text{ ppb km}^{-1}$ . Das muss auch erwartet werden, wenn als troposphärische Ozonquelle in der Vergangenheit fast ausschließlich stratosphärisches Ozon („Höhenquelle“) auftrat und in der Gegenwart zusätzlich anthropogen verursachtes Ozon („Bodenquelle“) hinzukommt.

Aus Daten von *Konstantinova-Schlesinger* (Abb. 6.35) ergibt sich eine lineare Regression über den gesamten Höhenbereich von 0,1 bis 14 km (erst ab 13 km zeigt sich ein beginnendes nichtlineares Verhalten):

$$[\text{O}_3] = 9,5 + 10,9 \cdot z \quad (r^2 = 0,99). \quad (6.35)$$

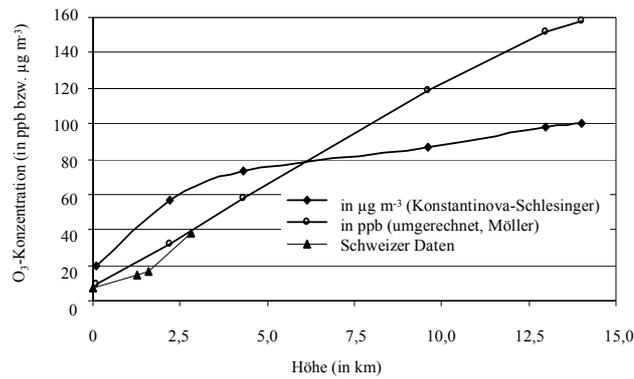
Bemerkenswert ist die Analogie der Höhenabhängigkeit der historischen Schweizer Daten mit

$$[\text{O}_3] = 3,5 + 11,0 \cdot z \quad (r^2 = 0,90). \quad (6.36)$$

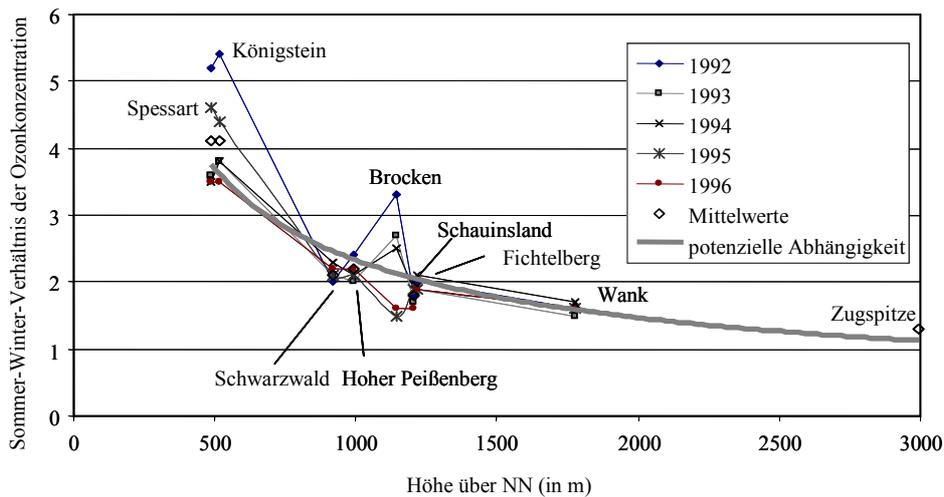
Wie aus Abb. 6.35 hervorgeht, nimmt der absolute Gehalt an Ozon nur in geringen Höhen stark zu; am besten lässt sich der Verlauf als Exponentialfunktion darstellen:

$$[\text{O}_3] = 43,1 \cdot z^{0,32} \quad (r^2 = 1,0). \quad (6.39)$$

Möller u. a. (1999) haben bei der Analyse des Sommer-Winter-Verhältnisses (jahreszeitliche Amplitude) der Ozonkonzentration deutscher Bergmessstationen einen signifikanten Zusammenhang gefunden (Abb. 6.36). In dieser Ozonamplitude spiegelt sich einmal die Höhenabhängigkeit der Konzentration und zum anderen die das Ozon-Budget bestimmenden jahreszeitlichen Unterschiede wider (s. Diskussion weiter unten).



**Abb. 6.35** Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der Höhe aus historischen Daten, gemessen in der Sowjetunion (Dezember 1935 in Moskau 100 m, Sommer 1935 und 1936 am Elbrus in 2200 und 4300 m sowie mittels Ballon in 9620, 13000 und 14000 m) nach Konstantinova-Schlesinger (1937a, b, 1938); zusätzlich eingezeichnet Messdaten aus der Schweiz von 1930 (Genf 400 m, Zermatt 1650 m, Rochers de Naye 2045 m und Gornergrat 3200 m), jedoch normiert auf Höhe über Boden, d.h. Genf = 0 m



**Abb. 6.36** Abhängigkeit des Sommer-Winter-Verhältnisses der Ozonkonzentration (jahreszeitliche Amplitude) von der Höhe der Messstation für verschiedene Jahre, Daten (außer Brocken) nach UBA (1999). Potentregression aus den über alle Jahre gemittelten Werten jeder Station:  $y = 227,3 \cdot x^{-0,66}$  ( $r^2 = 0,92$ )

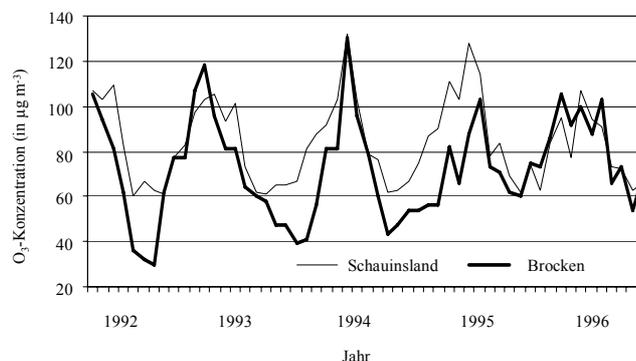
### 6.3.4.5 Jahrgang der Ozonkonzentration und gegenwärtiger Trend

In Abb. 6.31 wurden bereits Jahrgänge gezeigt. Abb. 6.37 zeigt den monatsgemittelten Jahrgang am Brocken und Schauinsland, wie er typisch für Bergstationen ist. Gleichzeitig ersieht man aus Abb. 6.38, dass in einzelnen Jahren erhebliche Unterschiede auftreten, die grundsätzlich durch die Verteilung der sog. *Großwetterlagen* bedingt sind. Der Jahrgang 1993 zeigt ein Maximum im Frühjahr, was offenbar durch einen erhöhten Anteil stratosphärischen Ozons entstand. Das weiter in Kap. 6.3.4.10 diskutierte Frühjahrsmaximum des Ozons (welches bisher nur in der Nordhemisphäre und insbesondere in den mittleren Breiten gefunden wurde) kann auch als Folge des Jahrganges der Tropopause, welche ihr Minimum im Januar hat, erklärt werden (Fiedler, 2002). Durch das anschließende Ansteigen der Tropopause entsteht eine vertikale Vermischung der Troposphäre, wobei zunächst Ozon aus höheren Schichten der

Troposphäre nach unten transportiert wird („Maximum“) und sich anschließend die „konstante“ troposphärische Ozonmenge über eine höhere Troposphäre als Gradient verteilt („Minimum“). Monks (2000) gibt einen Überblick über Beobachtungen zum Frühjahrsmaximum und stellt die Frage nach einer anthropogenen Ursache.

Das Jahr 1994 mit einem heißen Sommer zeigte europaweit erhöhte Ozonwerte (typische photochemische Smogepisoden) mit einem Maximum im August. Der Jahresgang mit einem Sommermaximum ist durch den Anteil des photochemisch gebildeten  $O_3$  in der unteren Troposphäre bedingt. Mittlere Ozonwerte korrelieren ausgezeichnet mit der mittleren Temperatur und mittleren Sonnenscheindauer (Treffeisen, 2000) als Ausdruck für die photochemische Aktivität der betrachteten Zeitperiode.

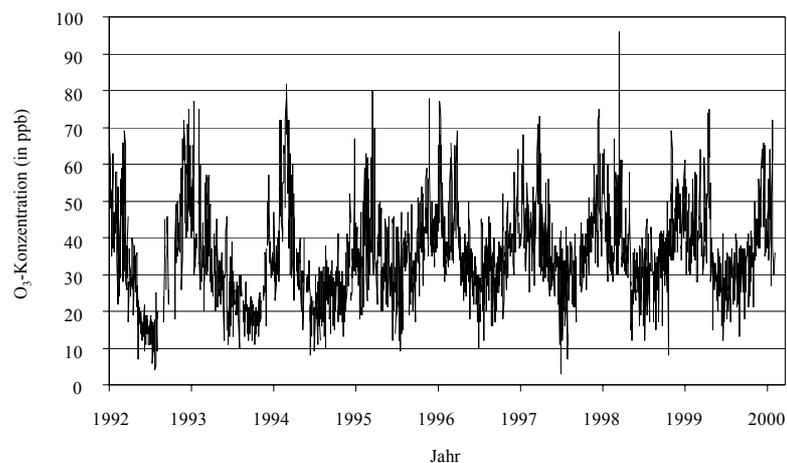
Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der Ozonkurvenverläufe zwischen dem Brocken und Schauinsland (mit den Ausnahmen der Winter 1992 bis 1995, s. Diskussion in Kap. 6.3.4.7), was ein Ausdruck der großräumigen Skala der die mittlere Ozonkonzentration bestimmenden Prozesse ist (vgl. auch Abb. 6.42). Wird der zeitliche Verlauf hingegen bis auf Tagesmittelwerte aufgelöst (Abb. 6.38), so erkennt man die erheblichen Ozon-Variationen, die im Mittel einen Konzentrationsbereich von 25 ppb ausmachen; der Mittelwert über die dargestellte Periode beträgt  $35,6 \pm 12,7$  ppb. Der Konzentrationsbereich aller Tagesmittel bewegt sich von weniger als 10 bis zu mehr als 90 ppb. Die Variationsbreite wird größer, wenn man im Flachland gelegene Stationen betrachtet, da alleine die Tagesvariation infolge vertikaler Austauschprozesse (s. n. Kap.) große Konzentrationsschwankungen hervorruft. Aus der Sicht der Luftreinhaltung ist nur die (anthropogen verursachte) photochemische Bildung von Interesse, da Transportprozesse nicht beeinflussbar sind. Umgekehrt ist aber die Quantifizierung des Einflusses von Transportprozessen auf die Ozonkonzentration sehr wichtig, um diese von den chemischen Einflüssen zu trennen. Insbesondere der vertikale Transport von Ozonvorläufern in die freie Troposphäre erhöht deren Verweilzeit (damit den Bereich des Langstreckentransports) und vor allem die  $O_3$ -Produktion, da Senkenprozesse (Wolken, trockene Deposition) in höheren Schichten das Budget kaum negativ beeinflussen.



**Abb. 6.37** Monatsmittelwerte der  $O_3$ -Konzentration (in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) am Brocken und Schauinsland (nach UBA, 2001)

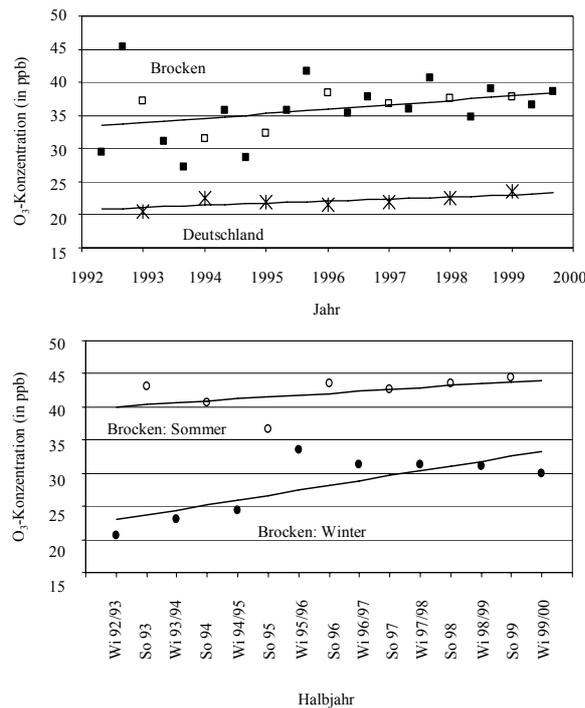
Vor 1950, als das Ozon-Budget noch wenig durch photochemisch gebildetes  $O_3$  bestimmt wurde, waren die Jahresgänge weniger ausgeprägt und mit einem deutlichen Frühjahrsmaximum durch stratosphärischen Ozoneintrag gekennzeichnet. Die sehr große Variation in Arosa (Abb. 6.31) scheint durch lokal bedingte Austauschprozesse bedingt gewesen zu sein. Auch heute noch zeigen die meisten in Reinluftgebieten gelegenen Messstationen der Nordhemisphäre (beispielsweise Reykjavik, Mace Head, Mauna Loa) ein Frühjahrsmaximum (Oltmans und Levy, 1994). Die schwedische Station Åreskutan ( $63,4^\circ \text{ N}$ ,  $13,1^\circ \text{ E}$ , 1250 m ü. NN) zeigt ausschließlich ein Frühjahrsmaximum ( $48 \pm 5$  ppb), wohingegen in den Monaten Juli bis Dezember eine gleichbleibende Konzentration von  $35 \pm 4$  ppb (Mittel 1987-

1993) registriert wurde (Bazhanov, 1994). Nun ist es interessant die Frage zu beantworten, welche Konzentration die „mittlere Hintergrundkonzentration“ des Ozons repräsentiert. Aus den vorangegangenen Kapiteln ist deutlich geworden, dass man sich dabei auf eine Zeitperiode und eine Höhe festlegen muss. Wir wollen daher die atmosphärische Grenzschicht (also die Schicht 0 bis 1 km) und die Periode 1990 bis 1997 als „Referenz“ festlegen. Selbstverständlich ist unter Hintergrundkonzentration ein Wert zu verstehen, der nicht von unmittelbaren Emissionen beeinflusst wird. Beck und Grennfelt (1994) fanden, dass nur vier europäische Flachland-Stationen (Mace Head, Svanvik, Jergul, Strath Vaich) als „Referenzstellen“ für die Grenzschicht-Hintergrundkonzentration in Betracht kommen. Diese Stationen zeigen einen geringen Tagesgang (Amplitudenverhältnis weniger als 1,4) und sind alle am westlichen und nordwestlichen Rand Europas lokalisiert und somit nicht durch verschmutzte europäische Luftmassen beeinflusst. Die mittlere Ozonkonzentration dieser Stationen beträgt als Sommertagesmittel  $32 \pm 2,8$  ppb, das Tagesmittel im Winter  $31 \pm 2$  ppb. Das ist ähnlich der mittleren Konzentration an der schwedischen Station Åreskutan außerhalb stratosphärischer Ozonepisoden ( $35 \pm 4$  ppb) und dem Langzeitmittel am Brocken ( $34,2 \pm 3$  ppb). Wird zudem berücksichtigt, dass die mittlere Ozonkonzentration am Brocken mit  $31,1 \pm 5$  ppb (im Winter bei Nichtvorhandensein von Wolken, d.h. Ausschluss von Ozonabbauprozessen, s. Kap. 6.3.4.7) den zuerst genannten Werten für die „Referenzstellen“ sehr ähnlich ist, so kann man zu der Schlussfolgerung kommen, dass ein Wert von ca. 32 ppb den großräumigen Ozon-Hintergrund darstellt. Dieser Wert ist im Wesentlichen durch natürliches (stratosphärisches) Ozon, etwas aus biogenen VOC und vor allem aus langlebigen Ozonvorläufer (CO und CH<sub>4</sub>) gebildetes Ozon gegeben (s. a. Diskussion in Kap. 6.3.4.10).



**Abb. 6.38** Tagesmittelwerte der O<sub>3</sub>-Konzentration an der Brocken-Messtation (in ppb) vom 1.6.1992 bis 30.6.2000

Eine Mittelung der Ozonkonzentration über größere Zeiten verringert den witterungsbedingten Einfluss auf den Ozonwert. Insbesondere die Unterscheidung zwischen Sommer- und Winterhalbjahreswerten (Abb. 6.39) zeigt den photochemischen Beitrag, der im Mittel 18 ppb ausmacht (vgl. Tab. 4.13 und Kap. 6.3.4.10). In Mitteleuropa kann man davon ausgehen, dass im Winter der lokale troposphärisch-photochemische Beitrag vernachlässigbar ist, allerdings darf dabei nicht der großräumige Transport von Ozon, welches Tausende Kilometer entfernt gebildet wurde, vergessen werden. Die Jahres- und Halbjahresmittelwerte zeigen einen signifikanten Trend (Abb. 6.39).



**Abb. 6.39** Trend der der O<sub>3</sub>-Konzentration an der Brocken-Meßstation (in ppb). Oberes Diagramm: Halbjahresmittelwerte, (01-06, 07-12) sowie Jahresmittelwerte ■ ,  $[O_3] = 33,2 + 0,22 \cdot x$  ( $x = 0$  für 1993,  $r^2 = 0,21$ ) und Jahresmittelwerte aller deutschen Meßstationen,  $[O_3] = 20,8 + 0,11 \cdot x$  ( $x = 0$  für 1993,  $r^2 = 0,55$ ). Unteres Diagramm: Halbjahresmittelwert für Sommer (1.4. bis 30.9.),  $[O_3] = 39,8 + 0,29 \cdot x$  ( $x = 0$  für 1992,  $r^2 = 0,21$ ) und Winter (1.10. bis 31.3.),  $[O_3] = 22,2 + 0,74 \cdot x$  ( $x = 0$  für 1993,  $r^2 = 0,58$ )

### 6.3.4.6 Tagesgang der Ozonkonzentration

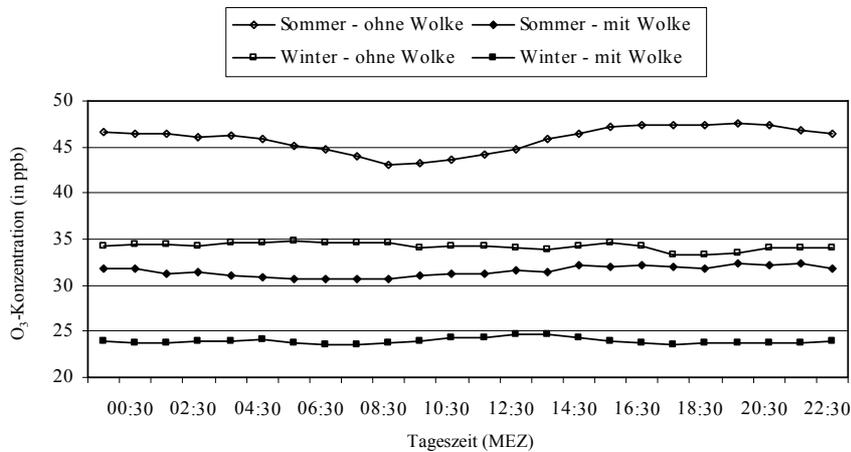
Auf dem Brocken – wie an allen Bergstationen – zeigt sich kein Tagesgang (Abb. 6.40) wie er als „typisches“ Muster an im Flachland gelegenen Stationen gefunden wird (Abb. 6.41). Bemerkenswert ist in Abb. 6.42 die Übereinstimmung der Tagesmaxima in Harzgerode mit dem mittleren Verlauf der Ozonkonzentration auf dem Brocken, die während einer Sommersmogperiode gemessen wurden. Die Übereinstimmung der Tagesmaxima an weit auseinandergelegenen Stationen (Eichstädt<sup>111</sup> und Brocken in Abb. 6.41) deutet darüber hinaus ein großräumiges Verhalten der die Ozonkonzentration bestimmenden Prozesse an.

Auffällig sind die signifikanten Unterschiede zwischen Sommer und Winter (s. voriges Kap.) und zwischen wolkenfreier und bewölkter Situation (s. n. Kap.). Nur im Sommer an wolkenfreien Tagen wird ein leichter Tagesgang am Brocken mit einem flachen Maximum zwischen 17 und 21 Uhr sowie einem Minimum zwischen 9 und 11 Uhr beobachtet, was sich kaum auf photochemische sondern vielmehr auf vertikale Transportprozesse zurückführen lässt. In einzelnen Tagesgängen werden Kurzzeitvariationen beobachtet; sie können auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden:

- a) Spitzen und Täler mit charakteristischen Zeiten zwischen Minuten und einer Stunde infolge vertikaler turbulenter Transportprozesse (Beyrich u. a., 1996),
- b) Lücken („Ozonloch“) mit durchziehenden Wolken infolge wolkenchemischer Prozesse (Acker u. a., 1995),
- c) Tag-zu-Tag-Anstieg als Folge einer großräumigen photochemischen Periode („Sommermog“) (Möller u. a., 1995),

<sup>111</sup> 10 km nordwestlich von Berlin gelegen.

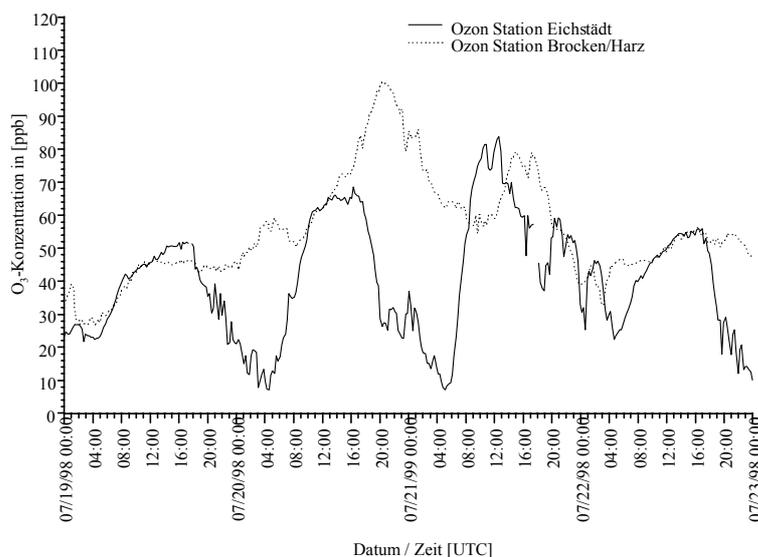
d) Plötzlich sich änderndes Konzentrationsniveau als Folge einer sich ändernden Luftmasse (Möller u. a., 1993).



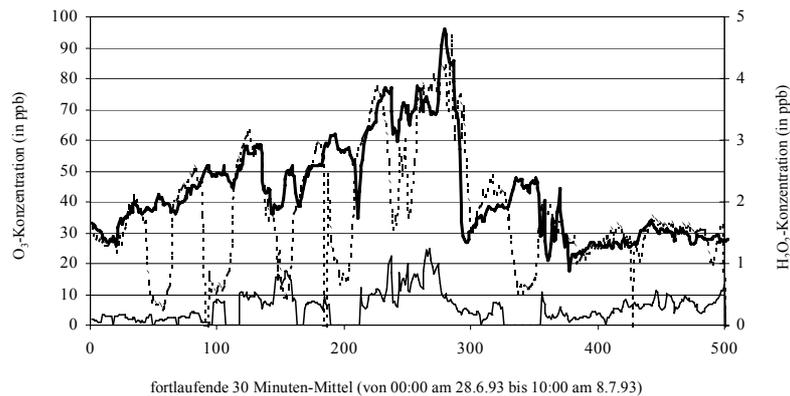
**Abb. 6.40** Mittlere Tagesgänge der Ozonkonzentration am Brocken für die Periode 1.6.1992 bis 15.10. 1998 (in ppb). Sommerhalbjahr 16. April bis 15. Oktober, Winterhalbjahr 16. Oktober bis 15. April, Tagesgänge für Situation „ohne Wolke“ und „mit Wolke“

An Flachlandstationen tritt der unter b) genannte Effekt nicht ein, dafür aber – während Schönwetterperioden – der dem Jahresgang ähnliche Verlauf (Abb. 6.41):

e) Nächtliches Minimum infolge Ausbildung einer Inversionsschicht und Verarmung der Ozonmenge durch trockene Deposition und (in urbanen Gebieten) Umwandlung des  $O_3$  durch  $NO$  in  $NO_2$  („Titrationseffekt“) sowie nach morgentlichem Aufbrechen der Sperrschicht schneller Ozonanstieg infolge vertikalen Transports aus der sog. *Reservoirschicht* (auch als *Residualschicht* bezeichnet) zum Boden.



**Abb. 6.41** Tagesgänge der  $O_3$ -Konzentration in Eichstädt bei Berlin und an der Brocken-Meßstation (in ppb) während der BERLIOZ-Meßkampagne (19.6. bis 23.6.1998)



**Abb. 6.42** Variation der Konzentration von  $O_3$  am Brocken (starke dunkle Linie), in Harzgerode bei 430 m Höhe (gestrichelte Linie) und  $H_2O_2$  am Brocken (untere Linie); unterste Kurve  $H_2O_2$  - keine  $H_2O_2$ -Daten bedeutet Datenausfall (28.6. bis 8.6.1993)

Während Schlechtwetterperioden (Niederschlag, Bewölkung) werden auch an Flachlandstationen keine ausgeprägten Tagesgänge gefunden. Der durch Bodeninversionen entstandene Tagesgang ist bereits in wenigen Hundert Metern Höhe nicht mehr zu finden, wie es Vergleichsmessungen auf dem Frohnauer Turm (324 m) mit einer Bodenstation in Berlin zeigen. Die in Abb. 6.43 dargestellte Photolyserate  $j(NO_2)$  der *in-situ*-Ozonbildung bestimmt *nicht* den  $O_3$ -Tagesgang, wie vielleicht zu vermuten wäre. Er ist korreliert mit der Solarstrahlung und dem Tagesgang der Temperatur sowie der lokalen Windgeschwindigkeit, welche wiederum die Stabilität der bodennahen Luftschicht bestimmen. Das Profil des SODAR-Rückstreusignals<sup>112</sup> zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Struktur der Ozonvariation.

Vertikale Transport- bzw. Austauschprozesse sind ebenfalls von großer Bedeutung für die lokale  $O_3$ -Konzentration. Das Aufbrechen einer nächtlichen Bodeninversion führt in den Vormittagsstunden zum beobachteten  $O_3$ -Anstieg; die *in-situ*-chemische Bildung ist dagegen klein. Kurzzeitige Ozonspitzen sind nahezu ausschließlich auf den Vertikaltransport ozonreicher Luft zurückzuführen (Beyrich u.a. 1996). Das Ozon befindet sich in der Speicherschicht, zumeist in einem Höhenbereich zwischen 1 und 2 km (Dietze, 1991). Die Struktur der vertikalen und horizontalen  $O_3$ -Verteilung ist stark inhomogen, wie mittels LIDAR-Messungen festgestellt wurde.

In der Tag-zu-Tag-Variation bemerkt man einen Anstieg der Tagesmaxima der Ozonkonzentration um  $10-20 \text{ ppb d}^{-1}$ , wie er im gleichen Zeitraum auch auf dem Brocken gefunden wurde (Abb. 6.42). Dieser, in Kap. 6.3.4.8 näher diskutierte Anstieg ist der Beitrag der photochemischen Ozonbildung (Akkumulation in der Reservoirschicht). Aus Abb. 6.41 ersieht man auch wieder, dass auf dem Brocken kein Tagesgang gefunden wird, der Ozonverlauf aber ausgezeichnet mit dem Verlauf der Maximalwerte bei Berlin (260 km entfernt) übereinstimmt, was wiederum ein Zeichen für die *Großräumigkeit* der ozonbildenden Prozesse ist. Diese an wenigen Beispielen dargestellten Zusammenhänge lassen sich verallgemeinern und durch mannigfaltige Untersuchungen im Rahmen des TOR-Projektes<sup>113</sup> bestätigen.

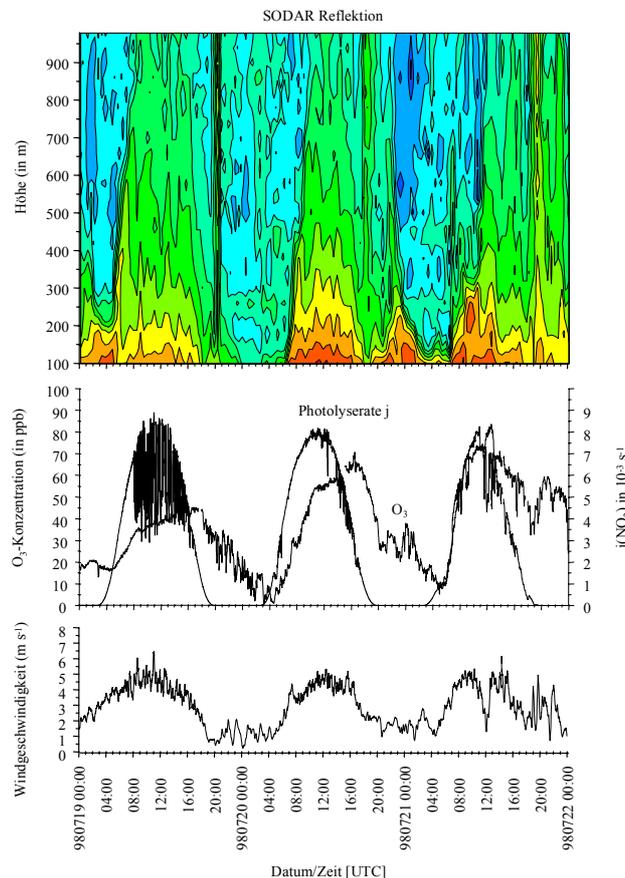
Bezüglich der Überwachung der Ozonkonzentration kann aus den Tagesgängen und ihren Ursachen abgeleitet werden, dass Flachlandstationen generell ungeeignet sind für ein langfristiges Monitoring zur Trendermittlung und zur Ursachenanalyse aus der Sicht der

<sup>112</sup> SODAR (**S**ound **D**etektion and **R**anging) ist ein akustisches Sondierungsverfahren, mit dem verschiedene Stabilitätsparameter der atmosphärischen Grenzschicht (bis etwa 1000 m Höhe) gewonnen werden.

<sup>113</sup> Tropospheric Ozone Research, Unterprojekt des europaweiten EUROTRAC-Programmes (1989-2000), Hov (1997).

Luftreinhaltung. Natürlich stellen sie die *lufthygienisch* relevanten Konzentrationen in Bezug auf die human- und phytotoxikologische Wirkung dar.

Kley u. a. (1994) haben zum grossräumigen Vergleich von Bergstationen nur den engen Bereich um das Ozon-Tagesmaximum verwendet, womit lokale kleinskalige Einflüsse weitgehend ausgeschlossen werden können. Sie fanden einen bemerkenswert engen Bereich der mittleren O<sub>3</sub>-Konzentrationen von 4 deutschen Bergstationen ( $51,0 \pm 3,5$  ppb, Höhe  $1730 \pm 765$  m) und an 6 US-Bergstationen ( $48,2 \pm 3,8$  ppb, Höhe  $1200 \pm 420$  m).



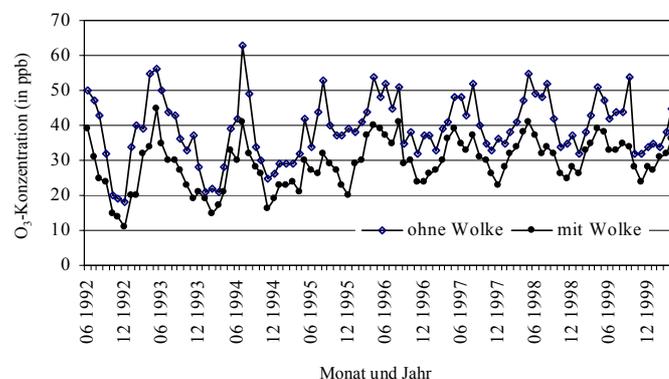
**Abb. 6.43** Tagesgang der O<sub>3</sub>-Konzentration (in ppb), der j(NO<sub>2</sub>)-Photolyserate (in 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>), der Windgeschwindigkeit (in m s<sup>-1</sup>), gemessen durch BTU Cottbus und des Rückstreusignals der SODAR-Sondierung (qualitativer Parameter für den Turbulenzzustand) in Abhängigkeit von der Höhe (in m s<sup>-1</sup>), gemessen durch das Institut für Troposphärenforschung Leipzig (IfT) während einer Sommersmogperiode (19.6. bis 22.6.1998) in Eichstädt bei Berlin (BERLIOZ-Meßkampagne)

#### 6.3.4.7 Der Effekt von Wolken auf die Ozonkonzentration

In mehreren Publikationen (Möller und Mauersberger, 1992; Acker u. a., 1995; Xiaohong u. a., 1997) wurde modelltheoretisch und experimentell gezeigt, dass Wolken sowohl einen direkten als auch indirekten Einfluss auf das Ozonbudget haben (s. Kap. 4.4.1):

- Verringerung der photochemisch relevanten Solarstrahlung und somit der lokalen O<sub>3</sub>-Bildung,
- vertikale Umverteilung von Ozon in konvektiven Wolkensystemen,
- Abbau von Ozon in der Flüssigphase der Wolken durch unterschiedliche chemische Prozesse in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Die große Häufigkeit des Auftretens von Wolken auf dem Brocken, wie es keine andere deutsche Bergmessstation auch nur annähernd zeigt, erlaubt nach nunmehr 10 Jahren Dauermessungen die statistische Analyse der Ozonvariation auf unterschiedlichen Zeitskalen. Bereits die in Abb. 6.40 dargestellten Tagesgänge lassen sowohl im Sommer als auch im Winter eine gleichmäßige Absenkung der O<sub>3</sub>-Konzentration erkennen. Abb. 6.44 zeigt den Verlauf der Ozonkonzentration basierend auf Monatsmittelwerten bei An- und Abwesenheit von Wolken (interstitielle Konzentration). Der prinzipielle Jahresgang und Zeitverlauf sind ähnlich (was auch zu erwarten ist), deutlich ist jedoch der Konzentrationsunterschied (s. a. Tab. 4.13). Für eine vergleichende Analyse mit anderen Bergstationen, welche wenig oder kaum durch Wolken beeinflusst werden ist es daher wichtig, diese Unterschiede zu beachten und den Wert „ohne Wolke“ zu verwenden. Wird die Formel (Gl. 6.35) der Höhenabhängigkeit der O<sub>3</sub>-Konzentration von Kley u. a. (1994) angewandt, ergibt sich für den Brocken ein Wert von 48,3 ppb für das mittlere Tagesmaximum im Sommer. Das aus Messwerten abgeleitete Langzeitmittel wurde für den Sommer „ohne Wolke“ zu 47 ppb bestimmt (Tab. 4.13), wieder ein Hinweis, dass mittlere Ozonwerte von Bergstationen weiträumig *klimatologisch* repräsentativ sind<sup>114</sup>.



**Abb. 6.44** Variation der O<sub>3</sub>-Konzentration an der Brocken-Messstation (in ppb) auf der Basis von Monatsmittelwerten für die Perioden „mit Wolke“ und „ohne Wolke“ vom 1.6.1992 bis 30.6.2000

In Kap. 6.3.4.9 werden wir bei der Analyse des Ozonbudgets auf die Prozesse der Quellen und Senken des Ozons noch näher eingehen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass Wolken ein *Ozonabbaupotential* besitzen, das zusammen mit dem *Ozonbildungspotential* die aktuelle Ozonkonzentration ergibt.

Für die *Kernfrage* der Luftreinhaltung, *wodurch* kann die Ozonkonzentration verringert werden, folgt somit, dass auch ozonabbauende Prozesse berücksichtigt werden müssen. Aus den in Tab. 4.13 zusammengefassten Daten ergibt sich, dass Wolken im langfristigen Mittel ein Ozonabbaupotential von 10 ppb (Winter) und 14 ppb (Sommer) besitzen, vgl. auch Abb. 6.44. Eine Detailanalyse muss durchgeführt werden, um dabei den meteorologischen und strahlungsbedingten vom flüssigphasenchemischen Anteil zu trennen. Unter dem Aspekt einer Vernachlässigung der photochemischen Prozesse im Winter kann der Winterwert von 10 ppb wahrscheinlich weitgehend auf wolkenchemische Prozesse zurückgeführt werden. Im Sommer hingegen tritt die Situation „mit Wolke“ um 50% seltener auf, so dass die 13 ppb

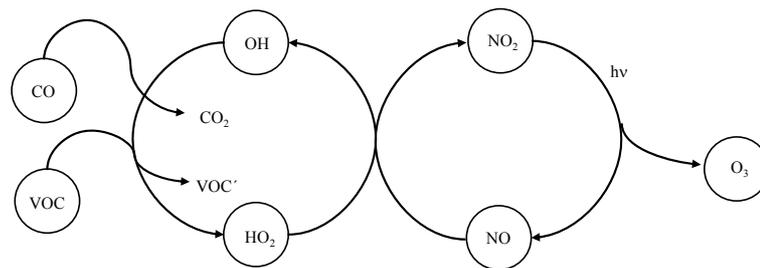
<sup>114</sup> Wird Gl. (6.35) genutzt (Jahresmittelwert), ergeben sich 47,9 ppb im Vergleich zum gemessenen Langzeitjahresmittelwert von 34,2 ppb bzw. 37,4 ppb (ohne Wolken). Dieses Beispiel soll zeigen, dass in Langzeitmittelwerten viele Prozesse erfasst werden, die durchaus lokale Besonderheiten darstellen können und nur bedingt geographische Vergleiche zulassen.

Ozonabbaupotential überwiegend auf eine Reduzierung der photochemischen Gasphasen-Ozonbildungsprozesse zurückgeführt werden können. Wir werden in Kap. 6.3.4.9. sehen, dass diese Betrachtung ausschließlich für den Ozonbeitrag aus reaktiven NMVOC wichtig ist, hingegen den *Sockelbetrag* nicht oder kaum beeinflusst.

### 6.3.4.8 Photochemische Bildung von Ozon und limitierende Parameter

*Lenard*<sup>115</sup> fand 1900 als erster, dass ultraviolettes Licht eine Ozonbildung aus Sauerstoff veranlasst. *Warburg*<sup>116</sup> und *Regener* fanden<sup>117</sup>, dass UV-Strahlung (am wirksamsten fanden sie den Bereich 185-300  $\mu\text{m}$  heraus) das gebildete Ozon auch größtenteils wieder zersetzt.

Die chemische *in-situ* Bildung erfolgt grundsätzlich über die Reaktion zwischen dem  $\text{O}(^3\text{P})$  und einem  $\text{O}_2$ -Molekül. Einzige bekannte Quelle des  $\text{O}(^3\text{P})$  in der Troposphäre ist die  $\text{NO}_2$ -Photolyse (Abb. 6.45). Infolge der schnellen  $\text{O}_3$ -Photolyse stellt sich ein photostationäres Gleichgewicht ein. Die  $\text{NO}$ -Konzentration bestimmt zunächst lediglich, ob Ozon photochemisch abgebaut wird (bei etwa  $\leq 10$  ppt  $\text{NO}$ ) oder photostationär existiert. Erst die Anwesenheit weiterer Komponenten, die in der Lage sind, einen Transfer  $\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$  zu ermöglichen (u. a.  $\text{VOC}$ ,  $\text{CO}$  aber auch  $\text{SO}_2$ ), führt zu einer Netto-Bildung von  $\text{O}_3$ . Denn nur so wird  $\text{NO}$  ohne Verbrauch von Ozon zu  $\text{NO}_2$  oxidiert und steht damit für die weitere Ozonbildung zur Verfügung (s. Darstellung der chemischen Einzelschritte in Kap. 4.1.1. bis 4.1.3)



**Abb. 6.45** Photochemischer Ozon-Bildungskreislauf unter Beteiligung von  $\text{NO}_x$  und der Ozonvorläufer  $\text{VOC}$  und  $\text{CO}$

An dieser Stelle sollen die Geschwindigkeit (oder Rate) der Ozonbildung und die Stöchiometrie zu den Vorläufersubstanzen (Ausgangsstoffen) dargestellt werden, um zu verstehen, wie die Ozonkonzentration „kontrolliert“ (Maßnahmen der Luftreinhaltung) werden kann. Die Begriffe *geschwindigkeitsbestimmender Schritt*, *Reaktionsgeschwindigkeit* (Reaktionsrate) und *spezifische Geschwindigkeit* wurden in Kap. 2.5.2 erläutert.

Die Rate der Ozonbildung (beispielsweise in  $\text{ppb h}^{-1}$ ) der chemischen *in-situ*-Bildung hängt stark von der verfügbaren Strahlung (die natürlich ein Maximum im Tages- und Jahresgang erreicht) und der Konzentration und Reaktivität der einzelnen Vorläufersubstanzen ( $\text{VOC}$ ,  $\text{CO}$ ) ab, s. Abb. 6.45 Die Nettorate der Ozonbildung wird durch

<sup>115</sup> Ann. Phys. 1 (1900) 486

<sup>116</sup> Emil Gabriel Warburg (1846–1931), Vater von Nobelpreisträger Otto H. Warburg, Prof. für Physik in Freiburg, Präsident der physikalisch-chemischen Reichsanstalt (PTR) in Berlin

<sup>117</sup> Berliner Akad. Ber. (1904) 1228; Chem. Zentralbl. (1910 II) 1277 ; Regener : Ann. Phys. 13 (1906) 1033, Chem. Zentralbl. (1906 II) 1470

$$R(\text{O}_3) = \left( \frac{d[\text{O}_3]}{dt} \right) = P(\text{O}_3)^+ - S(\text{O}_3)^- + T(\text{O}_3) \quad (6.40)$$

bestimmt, wobei die Terme auf der rechten Seite der Gleichung der Reihenfolge nach die chemische Bildungsrate (Produktion), die chemische Abbaurate (Senke) und den Netto-Transportterm (Zufluss minus Abfluss) bedeuten. Die Bildungsrate lässt sich in verschiedenen Herangehensweisen ausdrücken. Wird die Elementarreaktion Rkt. (4.17) als schnellster Schritt angesehen, ergibt sich

$$P(\text{O}_3)_{\text{Photolyse-limitiert}}^+ = j_{4.17} [\text{NO}_2], \quad (6.41)$$

d.h. die photochemische Ozonbildung ist proportional der Solarstrahlung und wird Null, wenn  $j \rightarrow 0$  (Sonnenuntergang). Wie in Kap. 4.1.2 erläutert, führt die (annähernd)<sup>118</sup> ebenso schnelle  $\text{O}_3$ -Photolyse jedoch zu einem stationären Zustand, d.h. keiner Netto-Ozonbildung. Als *in-situ*-Bildungsrate wird (Volz-Thomas u. a., 1997)

$$P(\text{O}_3)_{\text{NO}_x\text{-limitiert}}^+ = k_{4.16} [\text{NO}][\text{HO}_2] + \sum k_{4.30}^i [\text{NO}][\text{RO}_2^i] \quad (6.42)$$

angesehen. Die schnelle nachgelagerte  $\text{NO}_2$ -Photolyse ist (wenn  $j > 0$ ) nicht geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtprozess. Aus Gl. (6.42) ergeben sich leicht Bildungsraten von  $100 \text{ ppb h}^{-1}$ , wie sie niemals beobachtet werden. Deshalb muss entsprechend des in Abb. 6.45 dargestellten Zyklus der *langsamste* Schritt für die Bestimmung der Ozon-Bildung herangezogen werden, welcher in der radikalischen OH-Attacke an den Vorläufersubstanzen besteht (Hought und Derwent, 1987):

$$P(\text{O}_3)_{\text{VOC-limitiert}}^+ = k_{4.26} [\text{CO}][\text{OH}] + \sum k_{4.28}^i [\text{VOC}][\text{OH}]. \quad (6.43)$$

Wegen des extrem kleinen  $k$ -Wertes für  $\text{CH}_4$  ist es sinnvoll, VOC grundsätzlich in  $\text{CH}_4$  und NMVOC zu differenzieren:

$$P(\text{O}_3)_{\text{VOC-limitiert}}^+ = (k_{4.26} [\text{CO}] + k_{4.61} [\text{CH}_4] + \sum k_{4.28}^i [\text{NMHC}])[\text{OH}] \quad (6.44)$$

mit  $k_{4.61} = 6,86 \cdot 10^{-15} \text{ Moleküle cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (s. Anhang I) und  $k_{4.26} = 2,4 \cdot 10^{-13} \text{ Moleküle cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Daraus ergeben sich unter Berücksichtigung mittlerer Konzentrationen von OH, CO und  $\text{CH}_4$  Bildungsraten von  $0,5\text{-}2 \text{ ppb d}^{-1}$  durch CO und  $0,5 \text{ ppb d}^{-1}$  durch  $\text{CH}_4$ . Es ist deutlich, dass diese chemischen Bildungsraten zu langsam sind, um zu kurzzeitig messbaren Ozonvariationen zu führen. Somit sind CO und  $\text{CH}_4$  für den Anstieg des Ozons während Sommersmog-Perioden nicht relevant (außer CO in urbanen Gebieten bei sehr hohen Konzentrationen). Für die schnelle Ozonbildung sind deshalb vor allem die reaktiven NMVOC, insbesondere Alkene und substituierte Aromaten verantwortlich (Tab. 6.32).

Nur die um viele Größenordnungen höheren Konzentrationen und Verweilzeiten von CO und  $\text{CH}_4$  im Vergleich zu den NMVOC führen großräumig (regional bis global) zu einem signifikanten Beitrag zum Ozon-Budget. Wir werden sehen, dass er global sogar dominierend ist. Diesen aus CO und  $\text{CH}_4$  gebildeten Anteil sowie den Transportanteil aus stratosphärischem Ozon wollen wir als *Socketozon* bezeichnen.

<sup>118</sup>  $j_{4.17}[\text{NO}_2] = j_{4.1}[\text{O}_3]$  wenn  $[\text{O}_3]/[\text{NO}_2] \approx 18$ , was außerhalb urbaner Gebiete meist zutrifft.

**Tab. 6.32** Ozon-Bildungspotential verschiedener VOC und CO im Großraum London (nach Hough und Derwent, 1987)

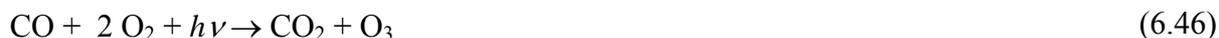
Komponente	spez. P(O <sub>3</sub> ), bezogen auf CH <sub>4</sub> (= 1) <sup>a</sup>	abs. P(O <sub>3</sub> ) in % an der Gesamtbildung
CO	29	18
CH <sub>4</sub>	1	7
C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -Alkane	361	9
C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -Alkene	50830	22
Toluol und Benzol	43460	26
HCHO	531	5
sonstige	-	13

<sup>a</sup> Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{OH}$

Während „typischer“ Sommersmog-Episoden steigt die Ozonkonzentration von im Mittel 30-40 ppb auf 80-100 ppb innerhalb von 3 bis 5 Tagen an. Aus verschiedenen Feldmessungen (Möller u. a., 1995) und Messungen während der Berlioz-Kampagne 1998 lässt sich ein mittlerer Wert von 15 ppb d<sup>-1</sup> ableiten. Beck und Grennfelt (1994) haben die Ozon-Produktion während des Sommers (April bis September, 09:00-21:00) durch vergleichende Analyse gemittelter Tagesgänge von luftbelasteten und Reinluft-Referenzgebieten für Mitteleuropa zu 10-15 ppb d<sup>-1</sup> berechnet. Im Winter (Oktober bis März) hingegen fanden diese Autoren einen Ozon-Abbau von 5-10 ppb d<sup>-1</sup>.

Globale Modellsimulationen ergeben über einen Monat gemittelte Werte der photochemischen Netto-Ozonbildung von 1-5 ppb d<sup>-1</sup> in Abhängigkeit von der Jahreszeit und der geographischen Breite (Wang u. a. 1998). Mittlere Bildungsraten sind wesentlich kleiner als *in-situ*-Bildungsraten, weil der Tag-Nacht-Zyklus und der Bewölkungszustand, welcher erheblich zu einer Reduzierung von  $j(\text{NO}_2)$  führen kann, berücksichtigt werden. In der Netto-Rate der Ozonbildung müssen die verschiedenen Ozon-Abbauprozesse nach Gl. (6.40) Berücksichtigung finden, wodurch die zeitliche Ozon-Konzentrationsänderung im Allgemeinen geringer und sogar negativ werden kann (Ozon-Abbau). Der dritte Term in Gl. (6.40), der die Ozon-Konzentrationsänderung durch Transportprozesse angibt, kann erhebliche Werte annehmen. Im bodennahen Ozon geht in diesen Term auch die trockene Deposition als bedeutende Senke mit ein.

Betrachten wir das stöchiometrische Verhältnis zwischen Ozonvorläufer und Ozon, so gelten die folgenden *Brutto*-Gleichungen, welche auch die maximale Stöchiometrie darstellen. An dieser Stelle sei noch einmal betont, dass ein *Ozonvorläufer* sich dadurch auszeichnet, dass er den Übergang  $\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$  bewirkt.



Daraus folgt, dass die Anzahl der pro Zeiteinheit oxidierten VOC- bzw. CO-Moleküle die Bildungsrate des Ozons (Moleküle O<sub>3</sub> pro Volumen und Zeit) bestimmen. Dabei ist zu beachten, dass die Produkte der VOC-Oxidation wiederum in den Kreislauf eingehen können und oftmals sogar mit einer höheren Geschwindigkeit reagieren. Theoretisch ergibt jedes C<sub>n-1</sub>-Atom eines NMVOC zwei Moleküle O<sub>3</sub> und alle übrigen C-Atome ein Molekül O<sub>3</sub>.

Allerdings werden viele Zwischenprodukte nicht vollständig oxidiert (zum  $\text{CO}_2$ ), sondern vorher aus der Atmosphäre ausgeschieden.

$\text{SO}_2$  ergibt eine Stöchiometrie wie  $\text{CO}$ , wurde aber bisher aufgrund seiner relativ kleinen Geschwindigkeitskonstanten nie in Modellen betrachtet. Für die ehemals  $\text{SO}_2$ -hochbelasteten Gebiete Osteuropas (und immer noch in Asien) war das eine nicht zulässige Vernachlässigung, wenn berücksichtigt wird, dass das spezifische Ozonbildungspotential von  $\text{SO}_2$  etwa 300 beträgt und damit vergleichbar ist mit dem der Summe der Alkane in einem Ballungsgebiet (Tab. 6.32). Für die globale Troposphäre ist allerdings der maximale  $\text{SO}_2$ -Beitrag zur Ozonbildung mit maximal  $25 \text{ Tg a}^{-1}$  vernachlässigbar.

Für die Netto-Ozonbildung gilt als Voraussetzung, dass zunächst eine Mindestmenge an  $\text{NO}$  vorhanden sein muss, um den in Abb. 6.45 dargestellten Zyklus bis zur  $\text{O}_3$ -Bildung in Gang zu setzen. Der erste Kreislauf wird vom zweiten getrennt, wenn  $\text{HO}_2$  nicht mehr überwiegend mit  $\text{NO}$  zum  $\text{NO}_2$  sondern mit  $\text{O}_3$  zurück zum  $\text{OH}$  reagiert. Dadurch wird nicht nur kein  $\text{O}_3$  gebildet sondern es wird abgebaut (s. Gl. 4.11 bis 4.13). Wie globale Modelle zeigen, ist das die größte  $\text{O}_3$ -Senke (vgl. Tab. 6.33). Als Kriterium für dieses Ozonabbauregime lässt sich aus den beiden konkurrierenden Reaktionen (Gl. 4.8 und 4.16) ableiten:

$$K = \frac{k_{4.8}[\text{O}_3]}{k_{4.16}[\text{NO}]} > 1 \quad (6.49)$$

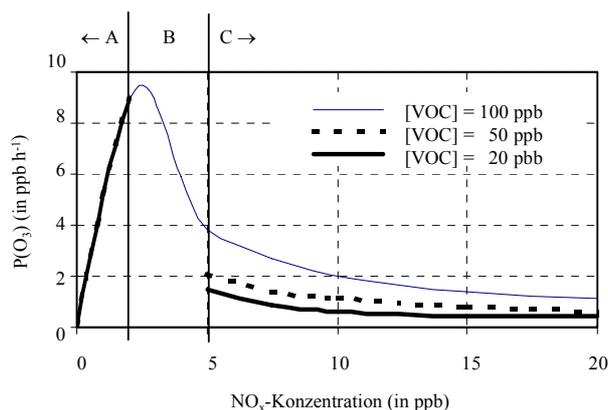
Das Kriterium ist erfüllt, wenn  $[\text{O}_3]/[\text{NO}] \geq 4000$ , was etwa  $[\text{NO}] \approx 10 \text{ ppt}$  entspricht. Umgekehrt spielt die Rezyklierung des  $\text{HO}_2$  im ersten Kreislauf keine Rolle mehr, wenn  $K \ll 1$ , was etwa  $[\text{NO}] \approx 1 \text{ ppb}$  entspricht. Mit anderen Worten, für  $[\text{NO}] < 1 \text{ ppb}$  hängt  $P(\text{O}_3)^+$  linear von der  $\text{NO}$ -Konzentration ab (Abb. 6.46); dieser Bereich wird als  *$\text{NO}_x$ -limitiert* bezeichnet, weil nicht jedes  $\text{HO}_2$ -Radikal (und  $\text{RO}_2$ ) mehr  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  (und damit  $\text{O}_3$ -Bildung) überführt. Mathematisch dominiert für  $P(\text{O}_3)$  die Abhängigkeit von  $[\text{NO}_x]$ :

$$P(\text{O}_3) = f([\text{NO}_x]).$$

Mit weiter steigenden  $\text{NO}$ -Konzentrationen (und zwangsläufig auch  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen) sinkt  $P(\text{O}_3)$  wieder wegen der Reaktionen von  $\text{NO}_x$  mit  $\text{OH}$  und  $\text{O}_3$ , die zu einem Abbruch des Zyklus nach Abb. 6.45 führen. Hier zeigen sich dieselben Beziehungen wie zwischen  $\text{NO}_x$  und  $\text{OH}$ . Im Bereich  $[\text{NO}_x] > 1 \text{ ppb}$  befindet man sich im Allgemeinen im *VOC-limitierten* Regime, d.h.

$$P(\text{O}_3) = f([\text{VOC}]).$$

In diesem Bereich, wie Abb. 6.46 zeigt, führt eine Verringerung von  $[\text{VOC}]$  zu einer Verminderung der Ozon-Produktion; eine Verringerung von  $[\text{NO}_x]$  führt sogar zu einer Erhöhung der Ozon-Produktion. In einem Übergangsbereich hängt die Ozon-Produktion von beiden Komponenten ab. Es ist daher wichtig, regional die Gebiete bzgl. ihrer  $\text{NO}_x$ - oder  $\text{VOC}$ -Limitierung zu charakterisieren, da davon erheblich die Effektivität einer Ozon-Verminderungsstrategie abhängt.



**Abb. 6.46** Näherung des Ozonbildungspotentials (in  $\text{ppb h}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der  $\text{NO}_x$ - und VOC-Konzentration (in ppb). A: *low*  $\text{NO}_x$ , B: Übergangsbereich, C: *high*  $\text{NO}_x$ , nach Sillman und Samson (1993)

Da schließlich die Photolyse von  $\text{NO}_2$  die direkte Vorläuferreaktion der Ozonbildung ist, ist es wichtig, die Frage zu beantworten, wieviel Ozonmoleküle aus einem  $\text{NO}_x$ -Molekül entsprechend des im Abb. 6.45 gezeigten Kreislaufes gebildet werden, bevor es anderweitig reagiert oder entfernt wird. Für Europa hat man sowohl aus Messungen als auch durch Modellrechnungen 4 bis 6 Moleküle  $\text{O}_3$  auf ein  $\text{NO}$ -Molekül ermittelt (Volz-Thomas u. a., 1997; Derwent und Davies, 1994). Diese Zahl hängt stark von der  $\text{NO}_x$ -Konzentration selbst ab. Unter 1 ppb werden 20 Moleküle  $\text{O}_3$  gebildet. Wird die globale troposphärische Ozonproduktion (Tab. 6.31) auf die globale  $\text{NO}$ -Emission ( $40 \text{ Mt N a}^{-1}$  anthropogen und natürlich) bezogen, so ergeben sich 29 Moleküle  $\text{O}_3$ . Infolge der zahlreichen Konkurrenzreaktionen, die den Kreislauf (Abb. 6.45) stören, verändert sich nicht nur die Rate der Ozonproduktion sondern auch die Ausbeute (Stöchiometrie), bezogen auf die Ozonvorläufer-substanzen.

#### 6.3.4.9 Ozon-Senken

In allen Modellen wird bisher als chemische Senke von Ozon lediglich die Gasphasenphotochemie mit den Reaktionen  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HO}_x + \text{O}_3$  angenommen ( $x = 1, 2$ ). Obwohl nur etwa 1% des photolysierten  $\text{O}_3$  zur Bildung von OH führt, ist dieser Weg infolge des katalytischen Abbaucharakters über OH und  $\text{HO}_2$  (Bruttoreaktion  $2 \text{ O}_3 \rightarrow 3 \text{ O}_2$ ) eine sehr effektive  $\text{O}_3$ -Senke, wenn  $[\text{NO}]$  sich unterhalb des Schwellenwertes von etwa 10 ppt befindet. Es gibt keine Möglichkeit, diesen Abbauweg auf einfache stöchiometrische Weise abzuschätzen. Seine Größe wird übereinstimmend von Modellierern für die globale Troposphäre zwischen  $3200$  und  $3700 \text{ Tg a}^{-1}$  berechnet (Tab. 6.33).

Als Differenz zur Quellsumme ( $800\text{-}1300 \text{ Tg a}^{-1}$ ) wird die trockene Deposition angegeben, Tab. 6.33. Damit wird ein ausgeglichenes Budget erzielt, da die mittlere Verweilzeit des Ozons wesentlich kleiner als ein Jahr ist. Letztlich wird jedes aus der  $\text{O}_3$ -Photolyse gebildete OH/ $\text{HO}_2$ , welches nicht im Kreislauf nach Abb. 6.45 zyklisiert, über die Kette

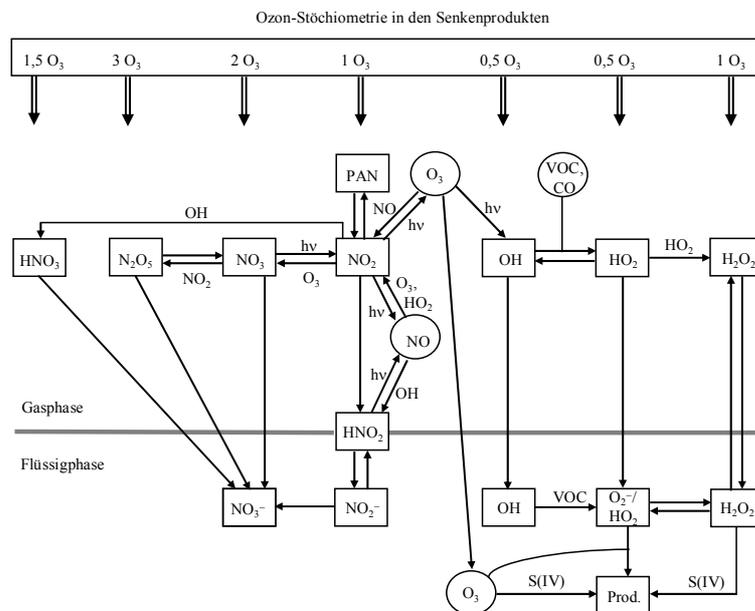


wieder abgebaut; vgl. auch Abb. 4.5, welche den Kreislauf des *odd*-Sauerstoff-Atoms zeigt.

**Tab. 6.33** Troposphärische globale Ozon-Senken (in Tg a<sup>-1</sup>)

Quelle	Crutzen (1999)		
	Gegenwart	vorindustriell	Wang u. a. (1998)
Photochemie	3120	1630	3700
Trockendeposition	1300	670	800
Summe	4420	2300	4500

Eine wesentliche Störung der in Abb. 6.45 dargestellten Ozonbildungskreisläufe erfolgt durch NO<sub>x</sub> selbst, im *NO-armen* Bereich nach den bereits beschriebenen Reaktionen und im *NO-reichen* Bereich (dieser kann nicht so genau angegeben werden, er beginnt bei etwa > 5 ppb) durch die Bildung von NO<sub>z</sub>, s. Abb. 6.46. Viele NO<sub>z</sub>-Komponenten werden nass und trocken effektiv abgelagert. PAN nimmt eine Schlüsselstellung für den Langstreckentransport von NO<sub>x</sub> in Gebiete ohne NO-Quellen ein und kann dort durch Rückbildung von NO<sub>x</sub> zu einer O<sub>3</sub>-Nettobildung führen, aber auch – was für das O<sub>3</sub>-Budget viel wichtiger ist – durch Erreichen von [NO] > 10 ppt ein ehemals *ozonabbauendes* Gebiet in ein *ozonbildendes* Regime umzuwandeln.



**Abb. 6.47** Schema der chemischen Ozonsenken in der Gas- und Flüssigphase mit Angabe der in den verschiedenen Produkten „gepeicherten“ O<sub>3</sub>-Moleküle

Abb. 6.47 kann man entnehmen, dass die sog. Ozonvorläuferkomponenten (NO, VOC, CO) bei Vorliegen der entsprechenden Konzentrationsbereiche O<sub>3</sub> auch abbauen. Wie beschrieben, spielen dabei die HO<sub>x</sub>-Radikale und NO<sub>z</sub>-Komponenten eine entscheidende Rolle, wobei der Anwesenheit einer Flüssigphase (Wolken) besondere Bedeutung zukommt.

Als zweiter wichtiger Senkenweg wird die trockene Deposition angesehen (s. Tab. 6.33). Aus dem Abfall der Konzentration nach Erreichen des Tagesmaximums von O<sub>3</sub> kann die Depositionsgeschwindigkeit ermittelt werden, wenn angenommen werden kann, dass keine anderen Abbau- und Transportprozesse auftreten. Diese Situation war für das gezeigte Beispiel (Abb. 6.41 und 6.42) am 19.6. und 20.6.1998 (18:00-24:00) gegeben (stabile Schichtung). Es gilt

$$\frac{d \ln[\text{O}_3]}{dt} = \frac{1}{2,3} \frac{1}{\tau_d} \equiv \frac{1}{2,3} \frac{v_d}{h} \quad (6.50)$$

$h$  = Mischschichthöhe,  $\tau_d$  Verweilzeit der Trockendeposition,  $v_d$  Trockendepositionsgeschwindigkeit. Aus der logarithmischen Darstellung der Kurvenverläufe ( $\lg c = f(t)$ ) ergibt sich  $\tau \approx 5,8$  h (Entfernungsrate  $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) für  $\text{O}_3$ . Unter Annahme einer Mischungsschichthöhe von 100-200 m folgt  $v_d \approx 0,5\text{-}1,0 \text{ cm s}^{-1}$ , ein mit Literaturwerten übereinstimmender Wert. Die trockene Deposition stellt eine wesentliche Senke für Ozon in Bodennähe dar. Bei stabilen Schichtungen am Nachmittag und Abend bestimmt sie den Tagesgang der Konzentration. Mit einer globalen mittleren  $\text{O}_3$ -Depositionsgeschwindigkeit von  $0,8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  folgt für die globale kontinentale Deposition (Annahme von 20 ppb  $\text{O}_3$  und einer Depositionsschicht von 800 m) eine Trockendeposition von etwa  $1300 \text{ Tg a}^{-1}$ , ein mit Modellergebnissen übereinstimmender Wert<sup>119</sup>.

Bisher ungenügend oder nicht sind folgende  $\text{O}_3$ -Abbaureaktionen in globalen CT-Modellen berücksichtigt worden:

- a) Olefin-Ozon-Reaktion in der Gasphase
- b) S(IV)-Oxidation in wässriger Phase
- c) radikalischer Ozonabbau in wässriger Phase ( $\text{O}_3 + \text{O}_2^-$ )
- d) katalytischer Ozonabbau an Oberflächen, insb. Aerosol

Verbindungen mit Doppelbindungen (Olefine, Isopren, Terpene) sind die einzigen VOC's, die mit Ozon reagieren (Ozonolyse). Die Bedeutung dieser Reaktion in urbanen Gebieten bezüglich der Bildung von Radikalen und Peroxiden wird gegenwärtig neu diskutiert (Moortgat, pers. Mitt. 1999). Da die Reaktion mit OH wesentlich schneller ist, werden am Tage nur weniger als 10% mit  $\text{O}_3$  reagieren. Nachts hingegen ist die Ozonreaktion bedeutend, allerdings ist dann die natürliche Emission von Isopren und Terpenen wesentlich geringer als am Tage. Auf diesem Wege könnten vielleicht  $200\text{-}300 \text{ Tg O}_3 \text{ a}^{-1}$  abgebaut werden.

In einer NO-reichen Atmosphäre wird Ozon über die Bildung von  $\text{NO}_z$  abgebaut (Abb. 6.47). Viel wichtiger als der (infolge der Stöchiometrie begrenzte)  $\text{O}_3$ -Abbau ist jedoch die Reduzierung der  $\text{O}_3$ -Nettobildung infolge Störung des Bildungskreislaufes (Abb. 6.45). Wird eine Senke bezüglich NO von je 50%  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_2$  angenommen, so werden global etwa  $50 \text{ Tg O}_3 \text{ a}^{-1}$  auf diesem Weg entfernt (vgl. Abb. 6.47). Das ist global gesehen nicht viel, aber, da anthropogene NMVOC zusammen mit NO emittiert werden, etwa ein Drittel des aus anthropogenen NMVOC gebildeten  $\text{O}_3$ . Insbesondere unter Bedingungen geringer  $\text{O}_3$ -Bildung (in und unterhalb von Wolken, im Winter) dürfte dieser Senkenweg erheblich zur  $\text{O}_3$ -Abnahme beitragen.

Die Oxidation von gelöstem  $\text{SO}_2$  (S-IV) an feuchten Aerosolen (z.B. Seesalzpartikeln) und in Wolkentropfen durch  $\text{O}_3$  trägt etwa zu 50% zur Sulfatbildung<sup>120</sup> bei (Möller, 1995). Global werden auf diesem Weg etwa  $90 \text{ Tg O}_3 \text{ a}^{-1}$  entfernt.

Ein weiterer wichtiger Ozon-Abbauweg ist die bereits beschriebene Reaktion  $\text{O}_3 + \text{O}_2^-$  (Möller und Mauersberger 1992). Diese Reaktion ist das Analogon zum Gasphasenabbau:  $\text{O}_3 + \text{HO}_2$ . Als erste haben Lelieveld und Crutzen (1990) den Einfluss dieser wolkenchemischen Reaktion auf das globale Ozon-Budget berechnet und fanden, dass in NO-reicher Atmosphäre die  $\text{O}_3$ -Konzentration um bis zu 40% verringert werden könnte. Liang und Jacob (1997) argumentieren, dass dieser Wert zu hoch ist und geben einen Wert von nur 3% bezüglich einer Ozonstörung an. Matthijsen u. a. (1997) hingegen zeigen, dass die mögliche Ozonreduzierung lokal in Wolken sogar bis zu 100% betragen kann (bezogen auf Bildung), der

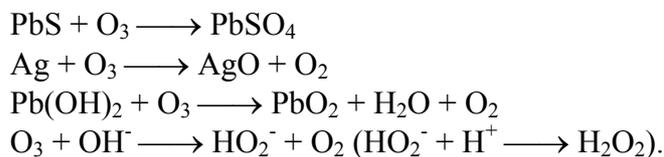
<sup>119</sup> Für den Ozean wurde nach Bultjes u. a. (1998)  $v_d = 0$  angenommen, obwohl das sicherlich nicht korrekt ist.

<sup>120</sup> Der Rest erfolgt überwiegend durch Oxidation mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Gesamteffekt aber stark von wolkenstatistischen Parametern und der chemischen Zusammensetzung der Wolke abhängig sei. Auf regionaler europäischer Skala könnte der radiative Effekt in der gleichen Größenordnung liegen wie der direkte Wolkeneffekt. Acker u. a. (1995) haben experimentell gezeigt, dass in Wolken die mittlere Ozonkonzentration um etwa 30% gegenüber dem wolkenfreien Zustand reduziert ist. Monod und Carlier (1999) zeigen, dass der pH eine entscheidende Größe ist und geben Ozonreduzierungen von 15% (pH = 3) und 77% (pH = 6) an. Aufgrund des insgesamt geringen Anteils von Wolken während eines Jahres in der Troposphäre wird der Bruttoeffekt natürlich wesentlich kleiner ausfallen. Der globale Gehalt an O<sub>3</sub> könnte durch wolkenchemische Prozesse um 10-30% reduziert werden nach Johnson und Isaksen (1993).

Es ist gegenwärtig nicht möglich, den Effekt von Wolken global auf a) den flüssigphasenchemischen Ozonabbau und b) die Reduzierung der Nettoproduktion von Ozon quantitativ gesichert anzugeben. Er macht sicherlich wenigstens 300 Tg O<sub>3</sub> a<sup>-1</sup> aus. Bei der gegenwärtigen Unzulänglichkeit globaler Modelle, explizit wolkenchemische Prozesse zu beschreiben, bleibt es eine Spekulation, „genauere“ Zahlen anzugeben.

Darüber hinaus sind zahlreiche Oberflächenreaktionen bekannt, bei denen O<sub>3</sub> abgebaut wird, teilweise unter katalytischem Einfluss, beispielsweise:



Die zuletzt aufgeführte Reaktion (vgl. 4.188 in Kap. 4.4.1) ist als Interferenz bei der Probenahme von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> an Glasflächen bekannt. An leicht alkalischen Medien (Ozeanwasser, Seesalz, Bodestaub) könnte sie eine Rolle spielen. Insbesondere an Ruß wurde ein Ozonabbau nachgewiesen (Fendel u. a. 1995, Kamm u. a. 1999).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Mindestgröße bisher nicht berücksichtigter Ozon-Abbauwege bei 500 Tg O<sub>3</sub> a<sup>-1</sup> liegt. Das sind nur 10-15% des globalen Ozonbudgets, eine Größenordnung, die kleiner als der Fehler globaler Modellrechnungen ist. Weiter unten wird diskutiert, dass wahrscheinlich ein erheblicher Anteil der noch nicht berücksichtigten Abbauwege signifikant in regionale Ozonbudgets eingeht.

Wie bereits erwähnt, haben Beck und Grennfelt (1994) die Ozon-Produktion während des Sommers (April bis September, 09:00-21:00) durch vergleichende Analyse gemittelter Tagesgänge von luftbelasteten und Reinluft-Referenzgebieten für Mitteleuropa zu 10-15 ppb d<sup>-1</sup> berechnet. Im Winter (Oktober bis März) fanden diese Autoren hingegen einen Ozon-Abbau von 5-10 ppb d<sup>-1</sup>. Die Ratendifferenz zwischen Sommer (Bildung) und Winter (Nichtbildung und Abbau) beträgt 15-25 ppb d<sup>-1</sup>; sie kann direkt als Konzentrationsdifferenz ausgedrückt werden (vgl. Kap. 6.3.4.5).

### 6.3.4.10 Ozonbudget

Das Ozonbudget an einem gegebenen Ort in der Atmosphäre (mathematisch ein Punkt oder im Sinne der Modellierung das kleinste aufgelöste Gitterelement) hängt ganz wesentlich von dessen Position auf der vertikalen Achse ab. Inzwischen kann als gesichert gelten, dass die freie Troposphäre Hauptproduzent von Ozon ist. In der oberen Troposphäre erfolgt die globale Vermischung des Ozons, sowohl des photochemisch in der Troposphäre gebildeten als auch des aus der Stratosphäre eingetragenen Ozons. Die Grenzschicht wird das Gebiet des effektivsten Ozonabbaus sein (Trockendeposition, heterogene Prozesse).

Betrachten wir eine Region (im Sinne einer nichtaufgelösten Box), so spielen Import und Export von Luftmassen eine große Rolle. Bezüglich des prozentualen Anteils der photoche-

mischen Bildung und der verschiedenen Vorläuferkomponenten am Quellterm ist die Boxgröße ein entscheidendes Kriterium. Ergebnisse von Modellstudien können daher nur auf gleicher Größenskala miteinander verglichen werden. Je kleiner die zu betrachtende Box (Region) wird, umso mehr bestimmen Transportprozesse das Ozonbudget. In der bodennahen Schicht wird die Ozonkonzentration durch die vertikalen Transportprozesse (Trockendeposition und vertikales Einmischen) bestimmt. Bodennahe Ozonmessungen sind daher prinzipiell ungeeignet für Budgetbetrachtungen und Trendergebnisse sowie regional vergleichende Aussagen. Abhilfe schafft eine Konzentrationsmittelung ausschließlich bezogen auf die Mittagsstunden (maximal durchmischte Grenzschicht).

Die photochemische Ozonbildung ist ein relativ langsamer Prozess und erst bestimmte meteorologische Situationen (Ausbreitungsbedingungen) führen zu einer Akkumulation. An einem gegebenen Ort in der Atmosphäre sind immer zwei Quellen des Ozons zu unterscheiden, die *in-situ*-Bildung und der Ozontransport (vertikal und horizontal). Die atmosphärische Verweilzeit des Ozons, die von den Senken (s. voriges Kap.) bestimmt wird, ist sehr stark variabel. Sie beträgt wenige Tage in der bodennahen Schicht und bis zu mehrere Monate in der oberen Troposphäre. Deshalb kann Ozon in der freien Troposphäre über weite Strecken transportiert werden. Der Antransport von Ozon ist somit auch die wichtigste Quelle für die an einem gegebenen Ort beobachtete  $O_3$ -Konzentration. Zum Verständnis der Konzentrationsvariabilität ist es daher sehr wichtig, eine *Ozon-Klimatologie* der Luftmassen zu erfassen.

Einzigste troposphärische Ozonquelle, die nicht in der photochemischen Bildung aus Vorläufersubstanzen besteht, ist der Transport von stratosphärischem Ozon, welches in der Stratosphäre unmittelbar über die  $O_2$ -Photolyse gebildet wird und durch verschiedene Austauschprozesse in die Troposphäre eingetragen wird (Ebel u. a. 1993). Dieser stratosphärische Ozonanteil erreicht oftmals im Frühjahr ein Maximum und wird daher als Ursache für das in nördlichen Breiten im Frühjahr angefundene Jahresmaximum angesehen (Bazhanov, 1994). Wang u. a. (1998) zeigen mittels Modellierung, dass dieses Jahresmaximum, welches auch in Reinluftgebieten bodennah außerhalb der Tropen gefunden wird, durch die Überlagerung stratosphärischen Ozons (welches im späten Winter in die Troposphäre transportiert wird) und in der freien Troposphäre gebildeten Ozons (das ein Maximum im späten Frühjahr hat) entsteht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass lokal gemessenes Ozon im Wesentlichen seine Quelle in der photochemischen Bildung an anderen Orten (und damit während eines Transportprozesses) hat. Der dafür notwendige Raum kann eine horizontale Ausdehnung von einigen Hundert bis zu wenigen Tausend km haben. Diese Feststellung hat eine erhebliche Konsequenz für die Luftreinhaltung, da lokale Maßnahmen keinen messbaren Effekt auf eine Verringerung der  $O_3$ -Konzentration haben.

**Tab. 6.34** Maximale globale Bildung von Ozon aus verschiedenen Ozonvorläuferkomponenten, in  $Tg O_3 a^{-1}$

Ozonvorläufer	max. $O_3$ -Bildung
CO (einschl. $CH_4$ - und NMVOC-Oxidation)	3600
CO (nur primäre Emission)	1600
$CH_4$	2000
$CH_4$ (einschl. sekundäre Produkte)	3000
NMVOC	400-600
Isopren und Terpene	> 3000 (??)
Summe	> 9000

Im Weiteren wird diskutiert, welche Vorläuferkomponenten welchen Anteil an der Ozonbildung haben (Tab. 6.34). Unter Berücksichtigung der gegenwärtig bekannten

Emissionen (in Tg C a<sup>-1</sup>; CO: 900, CH<sub>4</sub>: 490, NMVOC: 100-150, Isopren und Terpene: > 800), wobei der anthropogene Anteil an CO, CH<sub>4</sub> und NMVOC bei 50% liegt, lässt sich eine einfache Berechnung der maximalen Ozonbildung auf der Basis der in den Gln. (6.45) bis (6.47) dargestellten Stöchiometrie durchführen (Tab. 6.34).

CH<sub>4</sub> bildet dabei im ersten Oxidationsschritt Formaldehyd HCHO, das sehr schnell entweder photolytisiert wird oder mit OH zu CO reagiert (845 Tg CO bzw. etwa 35% der CO-Gesamtemission nach Lelieveld u. a. 1998), welches wiederum wesentlich schneller mit OH reagiert als CH<sub>4</sub>. Trotz der simplen Rechnung ist das Ergebnis größenordnungsmäßig konsistent mit den Ergebnissen globaler Modellrechnungen (Tab. 6.31), wonach 4000 Tg pro Jahr gebildet werden. Zunächst kann davon ausgegangen werden, dass die natürliche O<sub>3</sub>-Bildung aus Isopren und Terpenen wesentlich geringer ist als oben „berechnet“ (< 1000 Tg a<sup>-1</sup>). Dann kann angenommen werden, dass mindestens 50% der C-Atome nicht Ozon bilden, sondern direkt abgelagert und/oder zunächst in einer NO-armen Atmosphäre oxidiert werden (letzteres ist gleichbedeutend mit Ozonabbau). Dabei kann davon ausgegangen werden, dass wahrscheinlich CO vollständig oxidiert wird und CH<sub>4</sub> zu 50% abgelagert wird. Somit können größenordnungsmäßig die in Tab. 6.35 zusammengestellten Beiträge zur globalen Ozonbildung abgeschätzt werden.

**Tab. 6.35** Anteile verschiedener Ozonvorläufer an der globalen Ozonbildung

O <sub>3</sub> -Vorläufer	O <sub>3</sub> -Bildung (in Tg a <sup>-1</sup> )	Anteil (in %)
primäres CO	1600	40
CH <sub>4</sub> und Produkte	1500	37,5
NMVOC	500	12,5
Isopren und Terpene <sup>a</sup>	400	10
Summe	4000	100

<sup>a</sup> als Differenz zwischen Summe u. a. Vorläufer

Bereits Seiler und Fishman (1981) sowie Logan u.a. (1981) haben konstatiert, dass CO und CH<sub>4</sub> die „Brennstoffe“ der Ozonbildung in der freien Troposphäre sind. Somit sind überwiegend CH<sub>4</sub> und CO für die langfristig angestiegene Ozonmenge in der Troposphäre verantwortlich.

50% der Ozonproduktion werden auf anthropogene Vorläufersubstanzen zurückgeführt (Crutzen u. a., 1999), also etwa 2000 Tg a<sup>-1</sup>. Mit 100-150 Tg a<sup>-1</sup> (50% von 50% von 400-600) könnten NMVOC daran einen Anteil von weniger als 10% haben. Modellrechnungen von Wang u. a. (1998) zeigen, dass die Ozonkonzentration in der freien Troposphäre lediglich um 15% zurückgeht, wenn ohne NMVOC gerechnet wird.

Wir betrachten nun verschiedene Ozonquellen in ihrem Beitrag zur mittleren Ozonkonzentration (bzw. zum Budget) in der Grenzschicht (bezogen auf 1995±5 Jahre). Gehen wir von einem mittleren Hintergrundozonwert (Jahresmittelwert) von 32 ppb (s. Diskussion in Kap. 6.3.4.5) aus, so tragen bei:

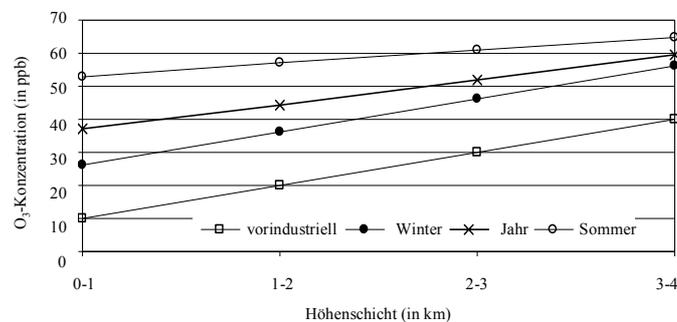
- 10±2 ppb stratosphärisches Ozon
- 6±2 ppb „natürliches“ Ozon aus biogenen Vorläufern (0-12 ppb jahreszeitliche Variabilität)
- 16±2 ppb „anthropogenes“ Ozon aus CO und CH<sub>4</sub>.

Dieser *Sockelbetrag* von 32 ppb zeigt eine jahreszeitliche Variabilität von zwischen 26 ppb (Winter) und 38 ppb (Sommer). Der anthropogene Anteil beträgt im Mittel 50%. Auf diesen Ozonsockel muss ein Beitrag von

- 5 ppb „anthropogenem“ heißen Ozon aus NMVOC-Vorläufern addiert werden mit einer jahreszeitlichen Variabilität von 0-15 ppb und einer Kurzzeitvariabilität von 0-70 ppb (und mehr).

Somit ergibt sich ein mittlerer *typischer* Ozonwert zu 37 ppb (als Jahresmittelwert) mit einer jahreszeitlichen Variabilität von zwischen 26 ppb (Winter) und 47 ppb (Sommer). Abb. 6.48 zeigt schematisch die Höhenabhängigkeit dieser Beträge, abgeleitet aus den in Kap. 6.3.4.4 gezeigten Abhängigkeiten. Deutlich werden die unterschiedlichen Anstiege, die sich aus den „bodengebundenen“ biogenen und NMVOC-Beiträgen ergeben.

Im Sommer können bei den für Smogperioden typischen Wetterbedingungen 10-15 ppb d<sup>-1</sup> aufaddiert werden. Nimmt man eine maximale Periode von 6 Tagen an, so können sich Werte von 100-140 ppb ergeben, die aber als seltene Maximalwerte anzusehen sind. Die Bedeutung von Maximalwerten hat in Deutschland seit 1990 drastisch abgenommen (Abb. 6.33), was auf die Reduzierung der NMVOC-Emission um etwa 50% zurückzuführen ist. Deutlich zeigt Abb. 6.33 aber, dass der Mittelwert (über alle Stationen) von 37 µg m<sup>-3</sup> (1980) auf 48 µg m<sup>-3</sup> (1999) angestiegen ist. Dieser Mittelwert (ca. 24 ppb) kann keinesfalls mit dem oben diskutierten *typischen* Ozonwert von 37 ppb verglichen werden, da er sich überwiegend aus in urbanen Gebieten gelegenen Messstellen zusammensetzt.



**Abb. 6.48** Schematische Darstellung der Höhenabhängigkeit der vorindustriellen Ozonkonzentration (stratosphärischer Ozonbeitrag) und des Sockelbetrages als Jahresmittel, Winter- und Sommerwert

Da aber die Emission der langsam reagierenden Ozonvorläufer (CH<sub>4</sub>, CO) stetig zugenommen<sup>121</sup> hat (und weiter zunehmen wird), kann die mittlere Ozonkonzentration nicht gesunken sein, sondern steigt sogar weiter an, wie es verschiedene Messstationen in Europa zeigen: Fichtelgebirge (Klemm, 1999), Wahnsdorf (Abb. 6.32), Katowice (Godzik, 1999). Für Europa wird eine Zunahme der O<sub>3</sub>-Konzentration bis 2030 um 10 ppb im Sommer und des *typischen* Ozonwertes um 5 ppb berechnet (Stevenson, 2001). Dem steht eine Zunahme der Ozonkonzentration von 1955 bis 1995 um 20 ppb gegenüber (vgl. Abb. 6.32 und Kap. 6.3.4.3). Es scheint, dass die zukünftige Ozonzunahme sich wesentlich verlangsamt.

Selbst eine drastische Senkung der Emission von NMVOC<sup>122</sup> wird die mittlere Ozonkonzentration kaum merklich beeinflussen. Ein spürbar „positiver“ Effekt wird es aber sein, dass

<sup>121</sup> Die CH<sub>4</sub>-Emission stagnierte zwischen 1990 und 1995, wahrscheinlich wegen der ökonomischen Veränderungen in der früheren Sowjetunion (Reduzierung der Erdgasförderung und Abdichtung der Pipeline-Lecks). Aus noch unbekanntem Gründen nahm die globale mittlere CO-Konzentration von 1991 bis 1998 von 95 auf 75 ppb (d.h. um 21%) ab (P. Crutzen, pers. Mitt., 2001). Langfristig und zukünftig wird eine erhebliche Zunahme der Emissionen erwartet (Stevenson, 2001), von 1990 bis 2030 in Tg a<sup>-1</sup>: 335 CH<sub>4</sub>, 370 CO, 81 NMVOC, 32 NO.

<sup>122</sup> Die NMVOC-Emissionen wurden im Zeitraum 1990-1994 auf dem Territorium der EU und Europas insgesamt reduziert, und zwar in ganz Europa um 14 % und im Bereich der EU15 um 9 %. Der Rückgang fiel in den MOE-Ländern wesentlich höher aus als im EU15-Raum, was sich vermutlich teilweise auf den Strukturwandel in der Wirtschaft dieser Länder zurückführen lässt. Da die einzelnen Richtlinien, die für die EU-Mitgliedstaaten von Belang sind (beispielsweise die Lösemittel-Richtlinie, Emissionsgrenzwerte für Personenkraftwagen gemäß "Auto Oil I", die Stufe-I-Richtlinie über die Lagerung und Verteilung von Erdöl, die IPPC-Richtlinie) vor dem Jahr 2000 nicht vollständig greifen werden, bleibt ungewiss, ob das Ziel einer

die *heiße* Ozonbildung zurückgehen wird und damit die „Sommermogepisoden“ an Bedeutung verlieren.

Zu berücksichtigen ist aber für die Ozonbilanz auch eine mögliche Beeinflussung der Senkenprozesse. Es wurde gefunden, dass die mittlere Winterkonzentration am Brocken von 1991 bis 1994 um den Faktor 2 (!) angestiegen ist, was auf eine negative Rückkopplung infolge abnehmender heterogener Ozonsenken zurückgeführt wurde (Möller u. a. 1999).

Eine Berechnung des Ozonbudgets (Quantifizierung der Quellen und Senken) an einem Ort oder in einem Gebiet ist somit wesentlich wichtiger als die Darstellung der Ozonkonzentration für Maßnahmen der Luftreinhaltung. Für gänzlich unwichtig hält der Autor die Kurzfristprognose der Ozonkonzentration (sie ist vom Gesetzgeber gefordert), da es keine kurzfristigen Gegenmaßnahmen gegen überhöhte Ozonkonzentrationen gibt. Wichtig ist die Langfristprognose (10-50 Jahre) des Budgets, um Ursachen von Trends darstellen zu können und daher auch langfristig wirksame Maßnahmen durchführen zu können. Langzeitmessungen an Bergstationen sowie vertikale Ozonprofile (Radiosonden, Lidar) sind unerlässlich, um eine *Ozonklimatologie* zu erstellen. Darunter soll eine statistisch mittelfristig abgesicherte Aussage über die Variation der Ozonkonzentration in Abhängigkeit von der Witterung (als physikalische und chemische Luftmassencharakteristik) verstanden werden.

#### 6.3.4.11 Schlussfolgerungen

In der letzten Dekade sind mehr als 600 Millionen US-Dollar in mehr als 30 große Feldstudien in Nordamerika und Europa geflossen, um die troposphärische Ozonchemie verstehen zu lernen und Schlussfolgerungen für ein Management der Luftreinhaltung ableiten zu können. Solomon u. a. (2000) haben daraus folgende Hauptergebnisse abgeleitet, dass:

1. troposphärisches Ozon ein multiskalares Phänomen ist, welches sich bis zu kontinentalen Bereichen ausdehnt,
2. aeronomische Bedingungen in der oberen Troposphäre wichtig sind für das bodennahe Ozon,
3. biogene Quellen einen signifikanten Beitrag zu VOC- und NO<sub>x</sub>-Emissionen bilden,
4. Emissionsfaktoren die größte Unsicherheit aller Parameter in Modellen der Ozonprognose darstellen<sup>123</sup>,
5. die Zirkulation von Luftmassen über komplexem Gelände und großen Wasserflächen eine wichtige Komponente bei der Anreicherung bodennahen Ozons bildet,
6. Nichtlinearitäten zwischen Ozonkonzentration und Vorläuferemissionen einen hohen Freiheitsgrad im Management der Luftreinhaltung bilden – VOC- und NO<sub>x</sub>-Sensitivitäten sind veränderlich in urbanen und ländlichen Gebieten und erschweren ein Emissionsmanagement,
7. Messmethoden für viele Komponenten substanziell verbessert wurden und
8. zusätzliche Analysen und Interpretationen der existierenden Daten einen erheblichen Mehrwert bei geringen Kosten erbringen könnten.

Die Arbeitsgruppe des Autors hat an drei größeren Messkampagnen teilgenommen (1993/94 Photosmog in Sachsen-Anhalt, 1998 BERLIOZ in Berlin-Brandenburg und 2001 ESCOMPTE im Gebiet von Marseille) und dabei ca. 1 Million DM verbraucht. Besonders die letzte Schlussfolgerung von Solomon u. a. (2000) muss unterstrichen werden. Weitere Feldmesskampagnen bringen kaum neue Erkenntnisse. Auch die in der Arbeitsgruppe des Autors gespeicherten Daten wurden nur bruchteilhaft ausgewertet, weil (bisher) alle Förderprogramme eine zu knappe Finanzierung gewähren und vorzugsweise auf *Aktionismus*, also ausschließlich auf die Messkampagne ausgerichtet waren. Eine wesentliche Erfahrung von

---

30%igen Verminderung von NMVOC-Emissionen (ausgehend von den Werten des Jahres 1990) zu verwirklichen ist (UBA, 2001).

<sup>123</sup> Auf dem letzten EUROTRAC-Symposium im März 2002 in Garmisch-Partenkirchen wurde festgestellt, dass die Unsicherheit vieler NMVOC-Emissionen einen Faktor von 3-5 aufweist. An dieser Stelle sollte man sich fragen, welchen Sinn ein Modell zur (tatsächlichen) Ozonberechnung haben soll. Damit wird nicht der nützliche Sinn eines Modells zur Simulation (Prozessstudien) in Frage gestellt.

Messkampagnen besteht darin, dass hochqualitatives und komplexes luftchemisches Langzeitmonitoring an repräsentativen Stationen wesentlich mehr Erkenntnisgewinn bringt.

Im Folgenden werden aus Sicht des Autors die wesentlichen Erkenntnisse zusammengestellt.

- a) Der Jahresmittelwert der O<sub>3</sub>-Konzentration hat sich zwischen 1900 und 1995 verdoppelt, 80-90% der Zunahme (20 ppb) lagen zwischen 1955 und 1995.
- b) Ursache der Zunahme sind angestiegene Emissionen von CO, CH<sub>4</sub>, NMVOC und NO. Während NO eine katalytische Rolle spielt, stellen die anderen Substanzen die „Brennstoffe“ dar.
- c) CO und CH<sub>4</sub> bilden (mit stratosphärischem O<sub>3</sub>) im wesentlichen den Sockelbetrag des Ozons. Wegen der daraus resultierenden langsamen O<sub>3</sub>-Bildung tragen sie kaum zum „Sommersmog“-Ozon bei. Aufgrund der weiter erwarteten Zunahme ihrer Emissionen muss mit einem weiteren Anstieg des Sockel-Ozons gerechnet werden (5-10 ppb in den nächsten 30 Jahren).
- d) NMVOC sind schnellbildende Ozonvorläufer und verantwortlich für das Auftreten von Maximalwerten. Zum Hintergrund-Ozon tragen sie nur mit 10-15% bei.
- e) Die Reduzierung von NMVOC insbesondere durch Einführung der katalytischen Abgaskonverter hat erheblich die Bedeutung der O<sub>3</sub>-Maximalwerte reduziert, hatte aber keinen Einfluss auf den Ozon-Mittelwert.
- f) Die lokale maximale photochemische Ozonbildung (im Sommer) beträgt etwa 2 ppb h<sup>-1</sup> mit einer maximalen Tagesbildungsrate von 10-15 ppb d<sup>-1</sup>.
- g) Wolken reduzieren die Ozonkonzentration um 10-13 ppb. Diese Prozesse können noch nicht quantifiziert werden, können aber das Ozonbudget wahrscheinlich um bis zu 10% auf globaler Skala negativ beeinflussen; regional und insbesondere lokal können erhebliche Ozonminderungen auftreten.
- h) Ein starker Jahresgang der Ozonkonzentration wird mit etwa 20 ppb Differenz zwischen Sommer und Winter beobachtet. Diese Amplitude ist abhängig von der Höhe.
- i) Ein Tagesgang der Ozonkonzentration wird nur im Flachland beobachtet. Er wird bestimmt durch vertikales Einmischen von Ozon aus der Reservoirschicht nach Aufbrechen der Inversion am Vormittag und durch Ozonverlust infolge trockener Deposition am Spätnachmittag, wenn sich eine Inversionsschicht ausbildet.
- j) Advektion (insb. sich ändernde Luftmassen) und vertikale Transportprozesse (atmosphärische Stabilität) bestimmen im wesentlichen die lokale Ozonkonzentration.
- k) Die Ozonkonzentration zeigt eine Abhängigkeit mit der Höhe.
- l) In verschmutzter (z.B. urbaner) Luft werden erheblich geringere Ozonkonzentrationen gefunden als in ländlichen Gebieten, da insb. erhöhte NO-Emissionen zu einer O<sub>3</sub>-Abnahme führen.
- m) Eine humantoxikologische Wirkung des Ozons unter atmosphärischen Umweltbedingungen ist nicht gegeben. Im Zusammenhang mit erhöhten Ozonkonzentration berichtete Wirkungen auf den Menschen müssen auf andere Substanzen (möglicherweise Peroxide) zurückgeführt werden.
- n) Gegenwärtige mittlere und weiter ansteigende Ozonkonzentrationen in Gebirgen liegen aber bereits im Bereich phytotoxischer Wirkungen. Es muss einer umfassenden Wirkungseinschätzung vorbehalten bleiben, welches Konzentration-Zeit-Verhalten des Ozons tolerierbar ist.

### 6.3.5 Wasserstoffperoxid

Erinnern wir uns (s. Kap. 4.1.1), dass Wasserstoffperoxid und Ozon über die beiden Radikale OH und HO<sub>2</sub> in einer vom O<sub>3</sub> ausgehenden Reaktionskette miteinander verknüpft sind:



Wasserstoffperoxid ist damit ein Abbauprodukt des Ozons; wegen seiner oxidierenden Eigenschaften gehört es zu den Photooxidantien und wegen seiner relativen Stabilität in der Luft

(Langstreckentransport) sowie seines möglichen toxischen Charakters zu den Spurenstoffen, die Beachtung bei der Luftreinhaltung finden müssen.

### 6.3.5.1 Historisches

Wasserstoffperoxid (vor 1960 auch als Wasserstoffsuperoxid und Wasserstoffhyperoxid bezeichnet) wurde von *Thénard*<sup>124</sup> im Jahr 1818 beim Behandeln von Bariumperoxid mit Schwefelsäure entdeckt. Im selben Jahr erkannte er die Verbindung als „oxidiertes Wasser“ (Wasserstoffhyperoxid). Frühzeitig wurde erkannt, dass in dieser Verbindung ein O-Atom nur lose gebunden ist und das Molekül leicht zerfällt. Den scheinbaren Widerspruch, dass man selbst mit dem stärksten Oxidationsmittel Wasser nicht zu Wasserstoffperoxid oxidieren konnte, erklärte Schönbein (*Antozontheorie*) damit, dass der Sauerstoff in drei verschiedenen Modifikationen vorkomme: negativ aktiv (Ozon), positiv aktiv (Antozon) und als gewöhnlicher inaktiver Sauerstoff, welcher aus der Verbindung beider entstehen solle. Wasserstoffperoxid bezeichnete Schönbein als Antozonid (HO). Metalldioxyde waren seiner Auffassung nach Ozonide. *Weltzien*<sup>125</sup> war der erste, welcher diesen Anschauungen entgegentrat und meinte, dass die Reaktionen der Ozonide und Antozonide untereinander durch doppelte Zersetzung bei Annahme gewisser Lagerungen der Atome im Molekül zustande kommen (Machu, 1951). Er fand auch, dass H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduzierende Eigenschaften aufweist. Erst eingehende Untersuchungen<sup>126</sup> von *M. Traube*<sup>127</sup> widerlegten die Antozontheorie und brachten den Nachweis, dass H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> keine höhere Oxidationsstufe des Wassers, sondern im Gegenteil das Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls ist. *G. Meissner*<sup>128</sup>, ein Vertreter der Schönbein-Theorie, behauptete 1863 noch, dass Wasserstoffperoxid nicht in Dampfform existieren könne. *Schönbein*<sup>129</sup> stellte jedoch fest, dass es sich beim Kochen seiner wässrigen Lösung verflüchtigt.

Bereits 1873 gelang die erste fabrikmäßige Darstellung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei der Fa. *E. Schering* in Berlin<sup>130</sup> nachdem dessen Eigenschaft zum Bleichen von Federn und Frauenhaar erkannt worden war. Eine grosstechnische Erzeugung setzte sich erst 1905 durch, nachdem ein Verfahren zur elektrochemischen Oxidation von Schwefelsäure und Destillation der gebildeten Peroxoschwefelsäure im Vakuum entwickelt war. Es wird seit dieser Zeit weitverbreitet zum Bleichen verschiedenster Materialien und zur Entkeimung von Trinkwasser eingesetzt. Im zweiten Weltkrieg stellte Deutschland höchstkonzentriertes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur Anwendung als Treibmittel in Torpedos, Hochgeschwindigkeits-U-Booten, Düsenflugzeugen und Raketen her (Machu, 1951). Gegenwärtig wird H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als möglicher Raketentreibstoff der Zukunft, auch unter dem Aspekt der Umweltverträglichkeit angesehen. Seine antiseptischen und desinfizierenden Eigenschaften wurden bereits 1856 von *C. W. Richardson* erkannt (Schumb u. a., 1955). 1996 betrug die (stetig ansteigende) Weltproduktion 1,3 Mt (100%iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Die erste Feststellung, dass H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Gewitterregen vorkomme, kommt von *Meissner* im Jahr 1863<sup>131</sup>, welcher es auf elektrische Entladungen beim Gewitter zurückführte. *Schönbein* bestätigte diese Beobachtung<sup>132</sup> und *H. Struwe* gelang der Nachweis von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Schnee<sup>133</sup>.

<sup>124</sup> Louis-Jacques Thénard (1777–1857), Prof. für Chemie, Paris

<sup>125</sup> Ann. Chem. Phys. 122 (1860) 115

<sup>126</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15 (1882) 222, 659, 2421, 2423; 18 (1885) 1881, 1894; 19 (1886) 1111, 1115; 22 (1889) 1496, 1515; 26 (1893) 1476

<sup>127</sup> Moritz Traube (1826–1894), Vater des Chemikers Wilhelm Traube, Weinhändler u. Privatgelehrter in Ratibor und Breslau. Arbeitsgebiete: Oxidationsvorgänge im tierischen u. pflanzlichen Organismus, oxidierende u. reduzierende Wirkung von Enzymen und Wasserstoffperoxid.

<sup>128</sup> Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover (1863) p. 276

<sup>129</sup> Journ. prakt. Chem. 98 (1866) 67

<sup>130</sup> berichtet von v. Schrötter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7 (1874) 980

<sup>131</sup> Göttinger Nachrichten v. J. 1863, p. 264

<sup>132</sup> Journ. prakt. Chem. 106 (1868) 272

<sup>133</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 8 (1869) 315; 11 (1872) 28

Wie in Kap. 4.4.2 ausführlich beschrieben, wurde  $\text{H}_2\text{O}_2$  von *E. Schöne* in Regen, Schnee und der Luft 1872 eingehend untersucht. Die dabei gefundenen Ergebnisse wurden von *Kern*<sup>134</sup> bestätigt. Die Information, dass  $\text{H}_2\text{O}_2$  in geringen Mengen im Regen und Schnee zu finden ist, fand sogar Eingang in ältere Lehrbücher der Chemie (Smith-D'Ans, 1943; Jander und Spandau, 1952). *Schönes* Vermutung, dass die Einwirkung von Sonnenstrahlung (auf Wasser in der Atmosphäre) die Ursache des Vorfindens von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist, wurde durch Beobachtungen von *Thiele*, *A. Tian*, *W. Chlopin* und *M. Kernbaum* bestätigt<sup>135</sup>.

Bereits im Zeitraum 1875 bis 1890 glaubten mehrere Autoren,  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Pflanzen nachgewiesen zu haben, jedoch wurde die Richtigkeit aufgrund unzulänglicher Analysemethoden bezweifelt (Machu, 1951). *Bach* und *Chodat* sowie *Gallagher* gelang der Nachweis von Peroxiden in der lebenden Pflanze und *Tanaka*<sup>136</sup> konnte Wasserstoffperoxid als Primärprodukt des Atmungsprozesses nachweisen. Die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Zwischenprodukt von biologischen Oxidationsvorgängen war damit bewiesen.

Die bereits von *Schönbein* und *Traube* beobachtete  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung bei der *Autoxidation*<sup>137</sup> zahlreicher Stoffe, insbesondere organischer Substanzen, ist ein ebenfalls auf die Atmosphäre übertragbarer Mechanismus mit einer Analogie zu der in Kap. 4.3.2 beschriebenen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung bei der Bestrahlung von Chromophoren. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung bei der stillen elektrischen Entladung in Luft und Wasserdampf wurde Anfang des 20. Jahrhunderts nachgewiesen<sup>138</sup>. Die Existenz eines derartigen Bildungsweges bei Gewittern lässt die bereits frühere Beobachtung des Vorhandenseins von erhöhten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen im Gewitterregen erklären. Es gibt keinen Grund zur Annahme, dass bei Gewittern kein  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet wird, zumal eine direkte Bildung bei Verbrennungsprozessen nachgewiesen wurde (Lee u. a., 1997)<sup>139</sup>. Der mit Gewitterregen verbundene starke Anstieg der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration im Niederschlag wurde kürzlich von Zuo und Deng (1999) beobachtet.

Die atmosphärische Rolle von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde zuerst von Hoffmann und Edwards (1975) als Oxidationsmittel bei der Sulfid-Oxidation erkannt. Heute ist man der Ansicht, dass etwa 40(±20)% der anthropogen emittierten Menge an  $\text{SO}_2$  in der Atmosphäre oxidiert werden, davon im Sommer und Winter etwa 80% bzw. 30% durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  (s. Kap. 4.4.3). In diesem Zusammenhang – also  $\text{SO}_2$ -Oxidation aus der Sicht der Luftbelastung bzw. Sulfatbildung als Klimafaktor – werden seit vielen Jahren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Messungen in der Gas- und Flüssigphase durchgeführt. Erhebliche analytische Probleme (Probenahme, Stabilität, Messverfahren, personeller und Kostenaufwand) haben bis jetzt verhindert, dass  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Routinebetrieb (obwohl das sehr wünschenswert wäre) erfasst wird. Wahrscheinlich hat auch die nahezu ausschließliche Konzentration auf Ozon als „Leitkomponente“ der Photooxidantien verhindert,  $\text{H}_2\text{O}_2$  in ein längerfristiges Messprogramm mit einzubeziehen. Dabei wurde bereits 1978 erkannt (Kok u. a. 1978), dass  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein Index der *Hydroperoxyl*-Konzentration ( $\text{HO}_2$ ) ist und damit wesentlich besser die Oxidationskapazität der Atmosphäre repräsentiert als  $\text{O}_3$ . In diesem Kapitel soll die Dynamik des  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter dem Aspekt der Luftreinhalte betrachtet werden.

<sup>134</sup> Chem. News. 37 (1878) 35, 201

<sup>135</sup> Thiele: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 (1908) 4914; Tian: Compt. rend. Acad. Sciences 152 (1910) 1483, 155 (1912) 141, Chem. Ztrbl. (1910 II) 22621, (1912 II) 798; Chlopin: Ztschr. anorgan. allg. Chem. 71 (1911) 198; Kernbaum: Anz. Akad. Wiss. Krakau (1911) 583, Chem. Ztrbl. (1912 II) 1966

<sup>136</sup> A. Bach und Chodat: Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 (1902) 2466; P. H. Gallagher: Biochemical J. 17 (1923) 515; K. Tanaka: Biochem. Ztschr. 157 (1925) 425

<sup>137</sup> Unter Autoxidation wird die langsame Oxidation eines Stoffes durch Luftsauerstoff verstanden. Die Reaktion verläuft zumeist radikalisch und Peroxide werden als Produkte gefunden.

<sup>138</sup> Finlay: Ztschr. Elektrochem. 12 (1909) 129; F. Fischer und O. Ringe: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 (1908) 950

<sup>139</sup> Die bedeutende  $\text{NO}$ -Bildung bei Gewittern wurde in Kap. 1.1.2.5 beschrieben.

### 6.3.5.2 Konzentration und deren zeitliche Variabilität

Es sind nur wenige Jahrgänge des gasförmigen  $\text{H}_2\text{O}_2$  bekannt. Ein erster in der Antarktis gewonnener Jahrgang wurde kürzlich publiziert (Riedel u. a., 2000). Er weist einen ähnlichen Verlauf wie kontinentale Jahrgänge auf. Alle zeigen eine der Intensität der Sonnenstrahlung analoge Variation (s. Abb. 6.50). Leider sind bisher keine wiederholten Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt worden, die systematische Änderungen (z.B. Trends) charakterisieren könnten. Nahezu alle publizierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Messungen beziehen sich auf Kurzzeitmessungen während Kampagnen in der Gasphase (z.B. Martin u. a., 1997; Tremmel u. a. 1993; Dollard u. a., 1989; Heikes, 1992) und/oder Flüssigphase (z.B. Noone u. a., 1991; Kok, 1980; Kelly u. a., 1985)<sup>140</sup>. Einige großräumige Flugzeug- und Schiffsmessungen (Jacob und Klockow, 1992; Perros, 1993; Tremmel u. a., 1993; Watanabe u. a., 1995) erlauben Aussagen zur interhemisphärischen und vertikalen Verteilung. Zusammenfassend kann festgestellt werden:

- die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration ist in der Grenzschicht generell niedriger ( $< 2$  ppb) als in der freien Troposphäre (2-8 ppb), bodennahe „typische“ Konzentrationen im Sommer: 0,2 bis 0,8 ppb,
- sie nimmt vom Nordpol zum Äquator zu und steigt dabei am Äquator und über Afrika stark an,
- sie nimmt in der Gasphase bei Niederschlag und innerhalb von Wolken (*interstitial air*) stark ab,
- in der Nähe von Wolken wurde öfter eine erhöhte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration gefunden,
- in Reinluftgebieten gibt es einen unterschiedlich stark ausgeprägten Tagesgang mit einem Maximum zwischen den frühen Abendstunden und Mitternacht<sup>141, 142</sup>,
- im Winter ist die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration wesentlich geringer (Faktor  $\geq 15$ ) als im Sommer,
- die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration korreliert mit der UV-Strahlung,
- in NO-armen Gebieten besteht eine Antikorrelation zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$  (im Tagesgang, nicht im Jahrgang),
- die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration ist in Städten geringer als in ländlichen Gebieten,
- in der Flüssigphase wird eine Antikorrelation zum S(IV)-Gehalt beobachtet.

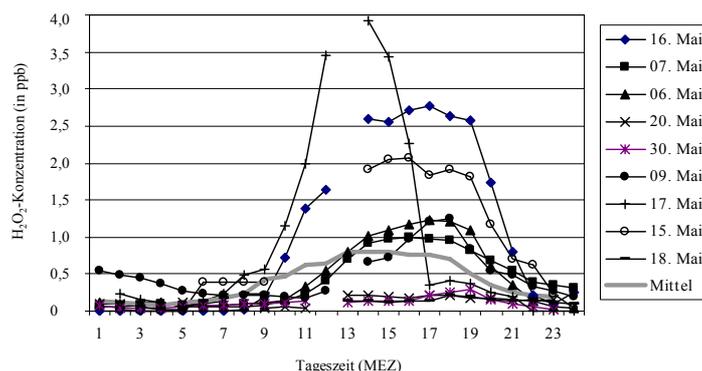
Weitere Literaturzitate findet man in einem Übersichtsartikel von Lee u.a. (2000). Der Tagesgang von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im kontinentalen Flachland ist in völliger Analogie zum Ozon fast ausschließlich durch Vertikaltransport zum Boden nach Aufbrechen der Inversionschicht nach Sonnenaufgang (die radikalische Gasphasenbildung ist zu langsam um die Konzentrationszunahme auch nur annähernd zu erklären) und durch Verarmen der bodennahen Schicht am Spätnachmittag infolge trockener Deposition bedingt, s. Abb. 6.49. Allerdings werden häufiger keine charakteristischen Tagesgänge beobachtet.

Eine wichtige Senke für das bodennahe  $\text{H}_2\text{O}_2$  stellt deshalb die trockene Deposition dar. Unter Anwendung von Gl. (6.26) auf die Abnahme der abendlichen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration während des Berlioz-Experimentes (s. Disk. in Kap. 6.3.4.9) ergeben sich mit  $\tau \approx 2$  h (Entfernungsrates  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $v_d(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 3 \cdot v_d(\text{O}_3)$  plausible Werte. Über dem Ozean wurden geringere Entfernungsrates von  $1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  gemessen (Martin u. a., 1997).

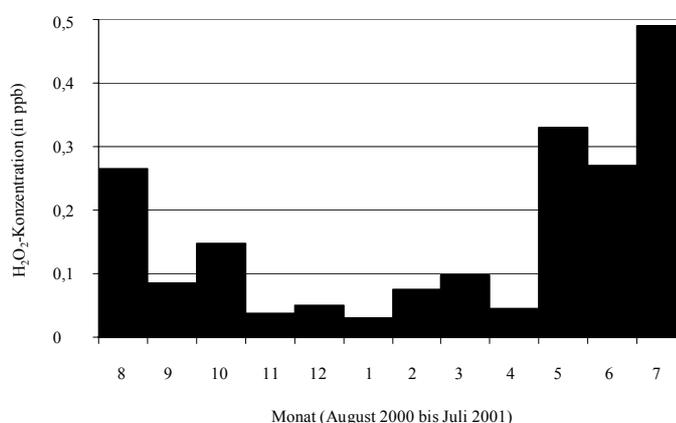
<sup>140</sup> Weitere Messergebnisse und Literaturangaben vor 1988 findet man bei Gunz und Hoffmann (1990).

<sup>141</sup> Jacob u. a. (1990) fanden Tagesgänge in Dortmund und Brasilien sowie Tanner und Schorran (1995) im Grand-Canyon-Gebiet (USA) mit einem Maximum in den späten Nachmittagsstunden und einem Minimum in den frühen Morgenstunden; möglicherweise beeinflusst die effektive, aber sehr variable Trockendeposition von  $\text{H}_2\text{O}_2$  den Tagesgang (Dommen u. a. (1995) nehmen  $v_T = 2 \text{ cm s}^{-1}$  tagsüber und  $0,4 \text{ cm s}^{-1}$  nachts an, wobei die Art der Oberfläche großen Einfluss hat). Bei einer „reinen“ photochemischen Gasphasenbildung kann der Tagesgang wesentlich von der  $\text{HO}_2$ -Konzentration bestimmt werden (Maximum am Tag, Minimum nachts). Hohe NO-Konzentrationen unterdrücken allerdings die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung (ein von lokalen Emissionen unbeeinflusster Tagesgang zeigt ein NO-Maximum Mittags). Die weitere Diskussion wird zeigen, dass das  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Budget stark von lokalen Quellen- und Senkentermen abhängt und lokale Messungen keineswegs auf andere Orte übertragbar sind. Siehe auch weiter unten die Darstellung eigener Messergebnisse.

<sup>142</sup> Ray u. a. (1993) fanden bei vertikalen Konzentrationsprofilen (Flugzeugmessungen) über Zentralarkansas zu allen Jahreszeiten nachts wesentlich höhere Konzentrationen (Faktor 2-3) als tagsüber.



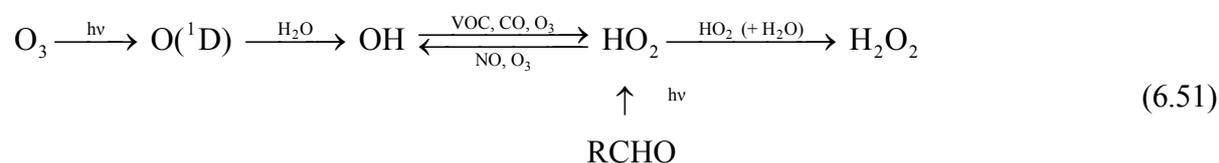
**Abb. 6.49** Variation der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration in Berlin-Adlershof, Tagesgänge für Mai 2001



**Abb. 6.50** Jahrgang der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration (basierend auf Monatsmittelwerten) in Berlin-Adlershof, August 2000 bis Juli 2001

### 6.3.5.3 Budget: Bildung und Abbau von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

In Kap. 4.4.2 (Multiphasenchemie) wurde die chemische Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Wechselspiel zwischen Gas- und Flüssigphase beschrieben, vgl. Abb. 4.21. Während Ozon als die Ausgangssubstanz aller reaktiven Photooxidantien charakterisiert wurde, stellt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ein Endprodukt der photochemischen Reaktionskette dar (s. Kap. 4.1.1 und Abb. 4.3):



In der Gasphase spielt es chemisch kaum eine Rolle, wird aber aufgrund seiner hohen Löslichkeit bei Wolken- und Niederschlagsereignissen fast vollständig aus der Atmosphäre ausgewaschen und auch effektiv trocken abgelagert. In der Flüssigphase hingegen ist H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine reaktive Verbindung und vor allem „verantwortlich“ für die Oxidation von S(IV), d.h. gelöstem SO<sub>2</sub>. Wie in Kap. 4.3.2 beschrieben, werden aus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Flüssigphase Radikale (OH, HO<sub>2</sub>) gebildet, womit eine Vielzahl weiterer Reaktionen ausgelöst wird. Im oxidativen Stress spielt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine wesentliche Rolle; seine Phytotoxizität wurde direkt nachgewiesen (Masuch u. a., 1985).

Für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gilt (wie für jeden Spurenstoff), dass die atmosphärische Konzentration durch die Bilanz der Quellen und Senken bestimmt wird. Folgende Quellen können zusammenfassend festgehalten werden:

- a) Biomasseverbrennung als einzige bisher bekannt gewordene primäre Emission (Lee u. a., 1997),
- b) Photochemisch initiierte Bildung über das HO<sub>2</sub>-Radikal als Folgeprodukt der Photolyse von O<sub>3</sub> und Aldehyden; HO<sub>2</sub> kann entweder in der Gasphase oder auch nach Phasenübergang in der Flüssigphase zum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rekombinieren,
- c) thermische (also strahlungsunabhängige) Bildung in der Reaktion zwischen Ozon und Alkenen (Ozonolyse),
- d) Zerfall von O<sub>3</sub> in wässriger Lösung (ebenfalls ein strahlungsunabhängiger Bildungsweg) unter schwach sauren bis alkalischen Bedingungen,
- e) photochemische Bildung in wässriger Phase durch Elektronentransfer auf gelöstes O<sub>2</sub> (Photokatalyse) bei Anwesenheit sog. Chromophore.

Außer der erst kürzlich gefundenen direkten Emission bei der Biomasseverbrennung (einschließlich der Holzverbrennung zu Heiz- und Kochzwecken) – deren möglicherweise sehr große Bedeutung noch nicht eingeschätzt werden kann<sup>143</sup> – wird die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als eine Folge der Photolyse und thermischer Reaktionen von O<sub>3</sub> gesehen. Dabei kommt dem HO<sub>2</sub> in der Gasphase und dem O<sub>2</sub><sup>-</sup> in der Flüssigphase eine Schlüsselstellung zu (s. Kap. 4.1.1, 4.3.2 und 4.4.1). Eine weitere, nicht zu vernachlässigende Quelle ist die Photolyse von Aldehyden, welche direkt zur HO<sub>2</sub>-Bildung führt. Auch der photokatalysierte Elektronentransfer zum O<sub>2</sub> in der Flüssigphase ist von der Strahlung abhängig. Eine nichtradikalische oder letztendlich völlig strahlungsunabhängige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung ist nicht bekannt. In gewissem Sinne lokal strahlungsunabhängig (infolge der höheren Verweilzeit von O<sub>3</sub>) ist jedoch die Ozonolyse von Alkenen und Terpenen, die im Wesentlichen nachts verläuft (wegen der tagsüber starken Konkurrenzreaktion OH+Alken).

Wegen der Konkurrenz zwischen



und



wird unter „Reinluft“-Bedingungen ( $[\text{O}_3] > 800 \cdot [\text{HO}_2]$ ) jedoch eine Antikorrelation zwischen O<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gefunden (Ayers u. a., 1996). Weiterhin ist die Wasserdampfkonzentration ein sensibler Parameter für die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Stockwell, 1995). Wegen der Konkurrenz zwischen Rkt. (4.9) mit



wird mit einem Anstieg der NO-Konzentration eine Erniedrigung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration gefunden (Gilge u. a., 2000). Die optimalen Bildungsbedingungen für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Gasphase sind somit relativ eingegrenzt.

Jedoch wurde unter mitteleuropäischen Bedingungen während sog. Sommersmog-Episoden ein Anstieg der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration mit dem des O<sub>3</sub> beobachtet (vgl. Abb. 6.42). Diese

<sup>143</sup> Es ist folglich auch denkbar, dass H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei der Verbrennung fossiler Stoffe (Kohle, Gas, Öl) gebildet wird. Die früher angenommene direkte Emission von Sulfat aus fossil geheizten Kraftwerken bzw. die schnelle Bildung von Sulfat in der Rauchfahne in unmittelbarer KW-Nähe (Möller, 1982) könnte damit eine Folge des Rauchgas-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sein, welches einen Teil des emittierten SO<sub>2</sub> in der kondensierten Phase des Rauchgases bzw. der Rauchfahne oxidiert.

Koinzidenz ist aber kein Ergebnis einer lokalen Photochemie, sondern ein Konzentrationsverhalten, welches im Wesentlichen durch Transport und dabei erfolgreicher Akkumulation beider Komponenten durch Überwiegen der Quellen gegenüber den Senken zu sehen ist.

Der chemische Zerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Gasphase (Photolyse und Reaktion mit OH) ist langsam ( $\tau > 10$  d), so dass es im Unterschied zu seinen radikalischen Vorgängern akkumuliert und transportiert werden kann. Daher dürften meteorologische Prozesse eine große Rolle bei der Konzentrationsverteilung spielen – analog wie für Ozon. Aus Messungen vertikaler  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Profile geht hervor, dass die Konzentration in der freien Troposphäre wesentlich größer ist als in der Grenzschicht, wobei ein lokales Maximum in der Inversionschicht gefunden wird (Tremmel u. a., 1993), das möglicherweise mit dem starken Abfall des Taupunktes mit zunehmender Höhe zusammenhängt (die Rate der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung hängt stark vom  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck ab). Allerdings ist auch nicht ausgeschlossen, dass das Maximum zwischen 1 und 2 km Höhe (Wolkenschicht) mit einer Flüssigphasenproduktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zusammenhängt. Die Abnahme in der Grenzschicht hängt offenbar mit dem Anstieg der  $\text{NO}$ -Konzentration und mit der Zunahme weiterer Senkenprozesse (Trockenablagerung, S-IV-Oxidation) zusammen.

Ausgangspunkt ist stets die  $\text{O}_3$ -Photolyse, welche zur Bildung von OH führt. Die Anwesenheit von CO beschleunigt die Umwandlung  $\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$  und damit die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung. VOC (bei Abwesenheit von NO) hingegen verhindern eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung und begünstigen die Entstehung organischer Peroxide (ROOH), s. Schema (4.22), was zu einer Verminderung der Stöchiometrie bzgl.  $\text{H}_2\text{O}_2$  führt. Die Reaktion  $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$  ( $k \sim 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) wird jedoch kaum von Bedeutung sein im Vergleich zu  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$  (organische Peroxidbildung,  $k \leq 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Gleichfalls wird die Reaktion  $\text{RO}_2 + \text{O}_3$  ( $k \sim 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) im Vergleich zu  $\text{RO}_2 + \text{NO}$  ( $k \leq 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) in der unteren Troposphäre völlig vernachlässigbar sein (Atkinson und Lloyd, 1984).

Bei Anwesenheit von NO läuft



ab und somit über die sich anschließende  $\text{NO}_2$ -Photolyse eine Netto- $\text{O}_3$ -Bildung:

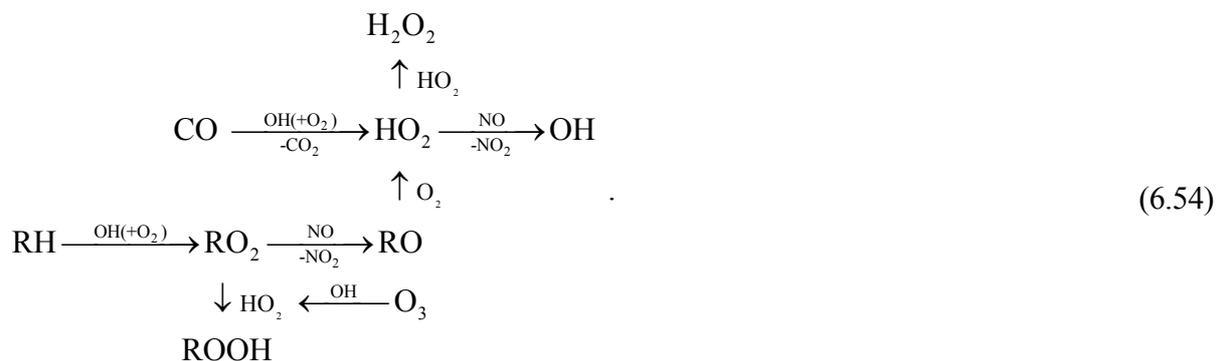


Das RO-Radikal bildet aber auch  $\text{HO}_2$ -Radikale zurück, aus denen dann  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht. Erst wenn NO in sehr hohen ( $> 1$  ppb) Konzentrationen anwesend ist, dominiert die  $\text{HO}_2 \rightarrow \text{OH}$  Umwandlung durch NO. Eine „optimale“ Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird also durch hohe CO-Konzentrationen, mittlere VOC- und geringe NO-Konzentrationen begünstigt; es folgt die Bruttogleichung



Beide Beziehungen sind Extremfälle, welche nur eine theoretische Stöchiometrie charakterisieren sollen. Nicht berücksichtigt wurden die vielen Konkurrenz-Reaktionen. Insbesondere spielt  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) eine entscheidende Rolle als OH-Radikalsenke. Deshalb wird die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung in der Gasphase besonders empfindlich abhängig von  $\text{NO}_x$  sein, was auch

durch Feldmessungen bestätigt wird<sup>144</sup>. Nachfolgendes Reaktionsschema fasst die diskutierten Wege zusammen:



Wie schon mehrfach erwähnt, wird  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei Vorhandensein einer flüssigen Phase nahezu vollständig und schnell ausgewaschen. Ist die atmosphärische  $\text{SO}_2$ -Konzentration jedoch hoch, so ist ausreichend  $\text{S(IV)}$  in der Flüssigphase vorhanden und reagiert sehr schnell mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wodurch dessen Verweilzeit auf wenige Minuten in Wolken (und Niederschlag) begrenzt wird. Erst wenn in der Gasphase  $[\text{SO}_2] < 1$  ppb, so überwiegt die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Flüssigphase den Abbau und es wird akkumuliert, d.h. die Flüssigphase stellt eine Netto-Quelle dar.

Ein interessanter Bildungsmechanismus in der Gasphase, der außerdem der einzige Prozess ohne erforderliches Sonnenlicht ist (folglich auch in der Nacht abläuft), stellt die Ozonolyse von Alkenen dar (s. Kap. 4.1.6.2). Während vor einigen Jahren dabei als notwendiges Zwischenprodukt die Bildung von  $\text{HO}_2$  angenommen wurde, zeigen neuere Untersuchungen auch eine direkte Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Sauer u. a., 1999). Da Alkene noch wesentlich schneller mit OH reagieren, sind gerade Reaktionsbedingungen, bei denen eine sehr geringe oder vernachlässigbare OH-Konzentration angenommen werden kann (nachts, starke Bewölkung) eine Voraussetzung zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung. Schließlich stellt die atmosphärische Flüssigphase ein Reservoir zur Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach den o. g. Bildungswegen (b), (d) und (e) dar.

Alkene (als Isopren und Terpene) werden in großen Mengen von der Vegetation (s. Kap. 1.2.1.6), insbesondere Wäldern emittiert. Sie reagieren am Tag sehr schnell und überwiegend mit OH (zu weniger als 10% mit Ozon) unter Bildung von zahlreichen Produkten, darunter Ozon, Partikeln und vielen reaktiven NMVOC. In der Nacht (die biogene Alkenemission sinkt allerdings um ein Vielfaches gegenüber der am Tag) erfolgt eine Oxidation mit  $\text{NO}_3$  in Analogie zum OH ebenfalls zu Partikeln und reaktiven NMVOC und darüber hinaus mit  $\text{O}_3$  zu Radikalen und  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die pflanzenphysiologische Bedeutung (wenn eine solche überhaupt existiert) dieser Luftchemie ist unbekannt.

#### 6.3.5.4 Langzeitverhalten (Trend)

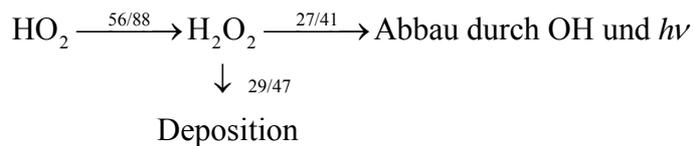
Mit einem Anstieg der  $\text{O}_3$ -Konzentration, wie er langfristig beobachtet wurde (s. Kap. 6.3.4.3), muss auch eine Zunahme der entsprechenden Reaktionswege mit  $\text{O}_3$  angenommen werden. Ob dabei tatsächlich erstens  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet wird und zweitens dessen Konzentration

<sup>144</sup> Es erhebt sich die Frage, inwieweit eine drastische Reduktion der NO-Emission (z.B. Dreiwege-Katalysator bei Kfz) sinnvoll ist (m.E. ist das Erreichen eines „optimalen“ NO/VOC-Verhältnisses sinnvoller), begrenzt  $\text{NO}_x$  doch erheblich die Peroxidbildung in der Atmosphäre und führt darüber hinaus zu einer effektiven  $\text{O}_3$ -Senke über die Deposition von  $\text{NO}_y$ -Verbindungen. Darüber hinaus stellt  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$  ein wichtiger Pool fixierten Stickstoffs dar. Eine neue Bewertung der Situation im Spannungsfeld „Schaden-Nutzen“ erscheint mir dringend geboten. Aber der Dreiwege-Kat reduziert ja gerade NO und  $\text{VOC}+\text{CO}$  und zwar im stöchiometrischen Verhältnis. Wo ist das Problem?

zugenommen hat, bleibt spekulativ. Messungen von Jacob u. a. (1987) zeigten, dass in Waldgebieten eine höhere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration gefunden wurde als in urbanen Gebieten. Allerdings kann dieser Befund auch mit der erwähnten Antikorrelation zum NO erklärt werden.

Modellrechnungen von Derwent und Hough (1987) zeigen, dass mit einer NMVOC-Erhöhung die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration wesentlich mehr ansteigt als die von  $\text{O}_3$ . Aus den Modellergebnissen folgt, dass ein Anstieg der NMVOC-Emission um 25% eine Erhöhung der  $\text{O}_3$ -Konzentration um 8% bewirkt wohingegen die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration um 48% ansteigt. Umgekehrt bewirkt ein Anstieg der NO-Konzentration eine überproportionale Abnahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den späteren Beobachtungen (Gilge u. a., 2000). Aus diesen Fakten und Argumenten lässt sich schlussfolgern, dass die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration im Zeitraum 1955 bis 1980 wesentlich stärker angestiegen sein könnte als die  $\text{O}_3$ -Konzentration, vor allem aufgrund der starken Zunahme der NMVOC-Emission aus dem Verkehrsbereich (vgl. Abb. 1.15 und Tab. 1.40 in Kap. 1.3.2.1). Inwieweit dabei auch eine Relevanz der Ozon-Alken-Reaktion unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu berücksichtigen ist, bleibt ebenfalls spekulativ.

Lelieveld (2001) hat mit einem globalen Modell berechnet, dass die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung aus  $\text{HO}_2$  in der Gasphase seit der vorindustriellen Zeit um 60% angestiegen ist, und als Konsequenz auch dessen Deposition (Zahlen in  $\text{Tmol a}^{-1}$  vorindustriell/gegenwärtig):



In diesem Modell sind aber weder andere Bildungs- noch Abbauege über die Flüssigphase berücksichtigt worden.

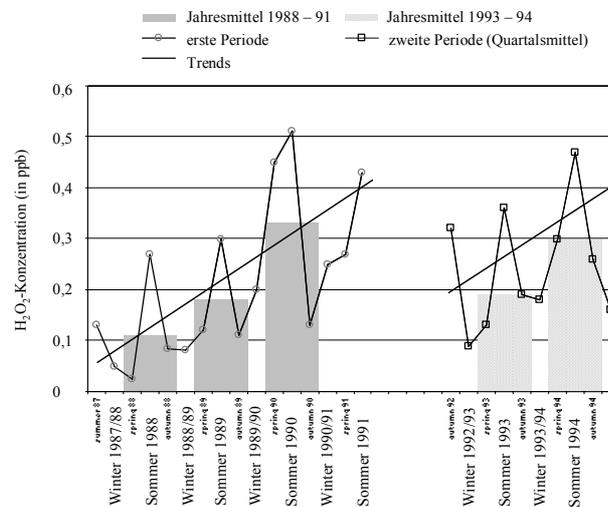
Thompson (1992) berechnete auf der Basis eines globalen Gasphasen-Oxidantienmodells einen Anstieg der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration um 50% zwischen 1980 und 2030, allerdings ohne Berücksichtigung der Flüssigphasen-Schwefelchemie. Die Unsicherheit solcher Berechnungen ersieht man daran, dass Thompson u. a. (1991) für den globalen Anstieg lediglich 22% berechneten (bei Annahme eines weiteren Anstiegs der Emissionen von  $\text{CH}_4$  und CO um 1%  $\text{a}^{-1}$ ), wobei in der urbanen Grenzschicht ein  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Anstieg von bis zu 100% angegeben wird. Gleichzeitig sollen sich die globalen Konzentrationen von  $\text{O}_3$  und  $\text{HO}_2$  um 13 bzw. 8% erhöhen, hingegen die von OH um 10-15% vermindern. Die Relationen sind plausibel und auch das Ergebnis, dass die Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mehr ansteigt als die von  $\text{O}_3$ .

Messungen existieren nicht, um diese Aussagen zu stützen. Die einzigen bekannten Messungen über mehrere Jahre (1988 bis 1994) wurden in Harwell (England) durchgeführt (Abb. 6.51). Diese Zeitperiode betrifft allerdings bereits die Sättigungsphase bzgl. der NMVOC-Emission (zumindest in Westeuropa), aber auch die Phase der Einführung der Rauchgasentschwefelung.

Leider wurden die Messungen 1992 unterbrochen und offensichtlich erfolgten dabei Änderungen in der Messanordnung (in der Originalliteratur finden sich dazu keine Angaben), da der Mittelwert der zweiten Periode geringer ist als der von der ersten Periode 1988-1991, obwohl in beiden Perioden ein positiver Trend beobachtet wurde. Dollard und Davies (1993) geben für 1988 bis 1991 einen Anstieg der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von 0,15 auf 0,3 ppb mit  $+0,028 \text{ ppb a}^{-1}$  ( $r^2 = 0,83$ ) an, d.h. eine Verdopplung innerhalb von nur 4 Jahren.

Die in Harwell (1990 bis 1994) gemessenen Konzentrationsbereiche (Abb. 6.51) liegen im gleichen Bereich wie 2000 bis 2002 in Berlin-Adlershof gemessene mittlere Konzentrationen (Abb. 6.50):

Winter: 0,1-0,2 ppb  
Sommer: 0,3-0,5 ppb



**Abb. 6.51** Trend der  $H_2O_2$ -Konzentration (als Dreimonatsmittelwert), nach Dollard und Davies (1993)

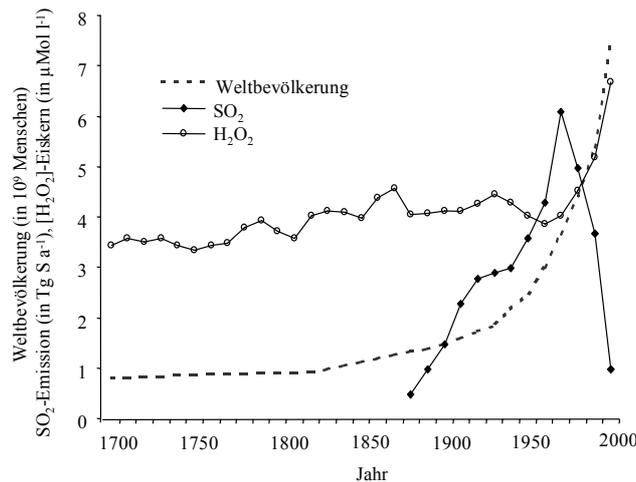
Eines der spektakulären Forschungsergebnisse der letzten Zeit ist der in Grönländischen Eisbohrkernen gefundene Anstieg der  $H_2O_2$ -Konzentration um etwa  $60 \pm 12\%$  in den letzten 150 Jahren (Sigg und Neftel, 1991; Anklin und Bales, 1997). Allein der Anstieg in der Periode 1975 bis 1995 macht 80% der gesamten Zunahme aus. Allgemeine anthropogene Aktivitäten, welche unmittelbar die  $H_2O_2$ -Bildung beeinflussen könnten (Strahlung,  $CO$ - $CH_4$ -Chemie) können diesen dramatischen Anstieg (Abb. 6.52) nicht erklären. Möller (1999, 2002) hat eine Erklärung für den beobachteten Anstieg unter Betrachtung der Quellen und Senken im Multiphasensystem gegeben und die Rauchgasentschwefelung – aufgrund des fehlenden  $SO_2$  als Hauptsenke für atmosphärisches  $H_2O_2$  – für den Anstieg verantwortlich gemacht.

Um den dramatischen Anstieg des  $H_2O_2$  im Eis erklären zu können, werden folgende Beziehungen unter Beachtung aller bekannten Quellen- und Senkenwege des  $H_2O_2$  als wahrscheinlich betrachtet:

- Die globalen Vorläuferemissionen ( $CO$ ,  $VOC$ ) sind proportional zur Weltbevölkerung, wenn keine alternativen Technologien und Kontrollmaßnahmen eingesetzt werden,
- atmosphärisches  $H_2O_2$  steigt mit Zunahme dieser Vorläufer (über  $O_3$ ) an,
- atmosphärisches  $H_2O_2$  steigt mit Biomasseverbrennung (einschließlich Holzverbrennung) an,
- atmosphärisches  $H_2O_2$  wird photochemisch sowohl in der Gas- als auch Flüssigphase gebildet,
- atmosphärisches  $SO_2$  verbraucht  $H_2O_2$  über Flüssigphasenprozesse,
- jahreszeitliche Schwankungen des atmosphärischen  $H_2O_2$  (Sommermaximum) und der  $SO_2$ -Emission (Wintermaximum) sind antikorreliert, jedoch ist die Amplitude für  $SO_2$  wesentlich kleiner,
- $H_2O_2$  in Eiskernen repräsentiert den atmosphärischen Gehalt an  $H_2O_2$ .

Der in Abb. 6.52 dargestellte Anstieg der  $H_2O_2$ -Konzentration kann nunmehr, unabhängig von der Komplexität des Stoffübergangs aus der Gas- in die Eisphase (s. dazu Neftel, 1996; Conklin u. a., 1993; Neftel u. a., 1995), proportional zur atmosphärischen Konzentration angenommen und in folgende Teilabschnitte untergliedert werden:

- langsamer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Anstieg (etwa  $0,2\% \text{ a}^{-1}$ ) von  $3,6 \pm 0,3 \text{ mmol l}^{-1}$  im Jahr 1750 proportional zur Weltbevölkerung auf etwa  $4 \text{ mmol l}^{-1}$  im Jahr 1850,
- Konstanz oder geringe Abnahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration ( $4,0 \pm 0,6 \text{ mmol l}^{-1}$ ) infolge der „Maskierung“ durch  $\text{SO}_2$ , welches bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe zwischen 1850 und 1975 emittiert wird (man muss beachten, dass Grönland vorzugsweise von Luftmassen Nordamerikas und Westeuropas beeinflusst wird),
- Zusammenfall des Maximums der  $\text{SO}_2$ -Emission um das Jahr 1975 mit dem Minimum des  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Grönland-Eis,
- starker Anstieg der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration (etwa  $5\% \text{ a}^{-1}$ ) zwischen 1975 und 1995 (auf  $6-7 \text{ mmol l}^{-1}$ ) infolge der zunehmenden Anwendung der Rauchgasentschwefelung und damit verbundenen Abnahme des atmosphärischen  $\text{SO}_2$ -Gehalts.



**Abb. 6.52** Vergleich zwischen den 10-jährigen Mittelwerten der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration im Grönland-Eisbohrkern (vor 1988 nach Sigg und Neftel, 1991; 1988 bis 1995 nach Anclin and Bales, 1997) in  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , der Sulfat-Konzentration im Grönland-Eisbohrkern in  $\text{ng g}^{-1}$  (nach Delmas, 2002), letzter Wert 1990-1992; der Weltbevölkerung in  $10^9$  Menschen und der Summe der  $\text{SO}_2$ -Emission Nordamerikas (nach Gschwandtner u. a., 1986) und Westeuropas (nach Mylona, 1996) in  $10^7 \text{ t S a}^{-1}$  (letzter Wert 1990-1995). Typische Fehlerbreiten:  $\pm 10\%$  für die Konzentration im Eisbohrkern,  $\pm 20\%$  für die  $\text{SO}_2$ -Emission vor 1990,  $\pm 50\%$  für den Wert von 1990-1995; in der Eiskern-Sulfat-Kurve führten folgende Vulkaneruptionen zu Erhöhungen gegenüber dem Hintergrund: Tambora (Indonesien) 1815, Cosiguina (Nikaragua) 1835, Santa Maria (Guatemala) 1902, Katmai (Alaska) 1912

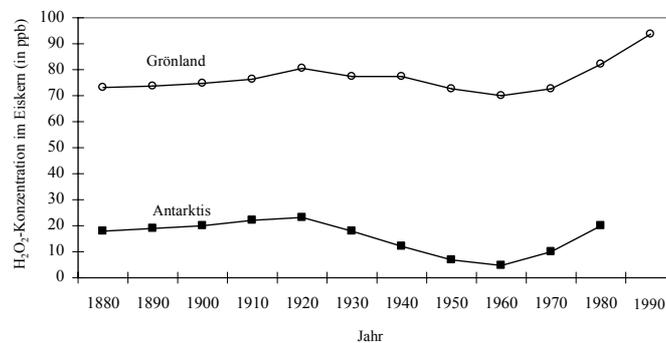
Eine Zunahme von  $5\% \text{ a}^{-1}$  ist wesentlich größer als die Änderungsrate jeder ökonomischen Aktivität, welche eine Zunahme von primären Vorläuferkomponenten der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung betrifft. Bei allen Bildungsmechanismen des  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Atmosphäre müssen die Ozonvorläuferemissionen (VOC und CO) sowie organische Stoffe mit chromophoren Eigenschaften (z.B. huminartige Stoffe) als ursächliche Emissionen betrachtet werden.

Eine langfristige Zunahme der atmosphärischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration über den gesamten Zeitraum ist wahrscheinlich. Ein Anstieg von VOC und CO war in vorindustrieller Zeit mit der Biomasseverbrennung (Holz als dominierender Energieträger) verbunden; hypothetisch kann damit auch eine direkte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Emission angenommen werden. Der im grönländischen Eis gefundene Anstieg des  $\text{H}_2\text{O}_2$  zwischen 1750 und 1880 ist proportional zum Anstieg der Weltbevölkerung und kann einfach durch die zunehmende Holzverbrennung in dieser Periode erklärt werden.

Ab 1880 wurde hingegen zunehmend Kohle verbrannt (s. Kap. 1.3.1) und  $\text{SO}_2$  emittiert, womit – neben einer durchaus weiter ansteigenden spezifischen Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  – ein effektiver  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Abbaumechanismus auftrat und die Brutto-Bildung gewissermaßen

zunehmend „maskierte“. Erst mit der Reduzierung der  $\text{SO}_2$ -Emissionen in den westlichen Ländern der Nordhemisphäre zu Beginn der 1970er Jahre und vor allem mit der Einführung der Rauchgasentschwefelung Ende der 1980er Jahre verlor dieser  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Senkenprozess an Bedeutung. Folglich musste die Netto-Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ansteigen, was sich in zunehmenden Konzentrationen ausdrückt.

Es ist bemerkenswert, dass auch im antarktischen Eis ein ähnlicher Zeitverlauf der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration gefunden wurde (Watanabe u. a., 1998) wie im grönländischen Eis, allerdings mit um den Faktor 4 geringerer Konzentration und (noch) keiner Erhöhung der Konzentration über das Niveau von 1880 (Abb. 6.53). Die Antarktis wird nicht vom luftchemischen Geschehen der Nordhemisphäre berührt, wenn die davon betroffenen Spurenstoffe eine Verweilzeit von weniger als einem halben Jahr aufweisen (interhemisphärische Mischzeit, vgl. Abb. 2.2 und 2.21). Somit werden die nordhemisphärischen Emissionen von  $\text{SO}_2$  und NMVOC die Antarktis kaum beeinflussen. Es kann sich im antarktischen Eis auch um einen natürlich verursachten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zeitzyklus handeln.



**Abb. 6.53**  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration (in ppb) in Eisbohrkernen Grönlands (nach Sigg und Neftel, 1991 sowie Anklin and Bales, 1997; vgl. Abb. 6.52) und der Antarktis (nach Watanabe u. a., 1998)