

Stickstoffdioxid und Ozon zum Teil massiv überschritten, obwohl das Messnetz keinesfalls an extremen, sondern eher durchschnittlich belasteten Standorten arbeitet.

Gegenwärtig wird das Messnetz ergänzt durch zwei bis drei Waldstationen, welche im Rahmen eines Nationalfondsprogrammes zur Erforschung der Ursachen der Waldschäden aufgebaut werden. Für kommende Jahre sind zudem Verbesserungen und Erweiterungen der Messprogramme an den bestehenden Stationen vorgesehen, sowie die Errichtung neuer Stationen zur Erfassung bisher noch nicht oder zu wenig berücksichtigter Belastungssituationen in der Schweiz.

Résumé

NABEL, mesures effectuées jusqu'ici, extensions prévues

Depuis environ 6 ans, le réseau national d'observation des polluants atmosphériques (NABEL) mesure les principaux polluants atmosphériques (dioxyde de soufre, oxydes d'azote, ozone, monoxyde de carbone, poussière en suspension, retombées de poussière, précipitations) en 8 lieux de niveaux de pollution différents de la Suisse (Dübendorf, Zurich, Bâle, Sion, Payerne, Lugano, Tänikon, Jungfrauoch). Les limites d'immissions prévues par l'Ordonnance fédérale sur la lutte contre la pollution atmosphérique pour le dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote et l'ozone sont en partie massivement dépassées et ceci bien que les sites retenus pour ce réseau ne soient aucunement représentatifs de situations extrêmes mais bien plutôt de situations moyennes.

Actuellement ce réseau de mesure est en voie d'être complété par deux ou trois stations situées en forêt qui vont être installées dans le cadre du programme national de recherche sur les causes du dépérissement des forêts. Pour ces prochaines années, il est aussi prévu d'améliorer et d'étendre le programme de mesure des stations existantes ainsi que d'installer de nouvelles stations de mesure pour recueillir des données sur des situations de pollution atmosphérique pas ou encore trop peu étudiées en Suisse.

Abstract

NABEL, Immission data and planned extensions of the network

Since 6 years a Swiss national immission monitoring network measures several air pollutants (sulfur dioxide, nitrogen oxides, ozone, carbon monoxide, suspended particulates, particle deposition and precipitations) at 8 sites with different pollution levels (Dübendorf, Zürich, Basel, Sion, Payerne, Lugano, Tänikon, Jungfrauoch). The immission concentrations of sulfur dioxide, nitrogen dioxide and ozone exceed the limit values proposed by federal legislation at several sites, though the monitoring stations are not located at sites with extreme exposure.

At present the network is extended for two or three new stations in forests as a part of a Swiss research programme concerning air pollution and forest damages. A further extension of the NABEL will comprise improvements of the measuring programme at the existing stations as well as new stations.

Bildung und Verfrachtung von Ozon und anderen Photooxidantien

W. Moser Atmosphärenphysik ETH,
Hönggerberg HPP, CH-8093 Zürich

Begriffserklärung: Photooxidantien, Photosmog

Photochemische Oxidantien, kurz *Photooxidantien*, werden durch *sonnenlichtinduzierte* Oxidationsvorgänge in der Atmosphäre aus Vorläufersubstanzen gebildet. Die Vorläufersubstanzen sind vielfach selbst Luftfremdstoffe, die als Spurengase z. B. durch Verbrennungsprozesse (hauptsächlich fossiler Brennstoffe wie Erdöl, Kohle aber auch gegenwärtiger Biomasse wie Holz) direkt in die Atmosphäre emittiert werden. Da auch sie schon auf Mensch, Tier und Pflanzen schädigend wirken können, nennt man sie primäre Schadstoffe. Photooxidantien sind demzufolge sekundäre Luftschadstoffe; durch ihre oft stark oxidierende Wirkung sind sie in manchen Fällen reaktionsfreudiger, aggressiver und somit schädlicher als die primären Schadstoffe NO, CO, C_xH_y, SO₂, etc.

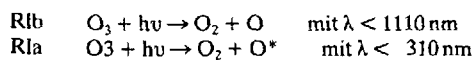
Der *Photosmog* wird durch das Vorhandensein von sekundären Luftschadstoffen, die durch sonnenlichtinduzierte chemische, sogenannte photochemische Reaktionen entstehen, charakterisiert. Bekanntester Vertreter der Photooxidantien im Photosmog ist Ozon (O₃). Andere, hier speziell erwähnte sind Peroxiace-

tylnitrat (PAN) und Formaldehyd (HCHO). Für die Beurteilung des Ausmasses von Photosmog ist die Zunahme (Bildungsfaktor) einzelner Photooxidantien gegenüber Reinluftverhältnissen von massgebender Bedeutung. In dieser Beziehung ist PAN der beste Indikator für Photosmog. PAN kommt zwar nach neueren wissenschaftlichen Erkenntnissen und Vermutungen (Sing and Hanst 1981) auch in unver- schmutzter troposphärischer Luft vor, aber bloss in sehr geringen Mischungsverhältnissen von ca. 0.2–1 ppbv. Dafür wird es im Verhältnis zum Ozon bis zu einem Faktor 10 stärker gebildet. Denn Ozon in der Troposphäre besitzt bereits eine bedeutende natürliche Quelle in der Stratosphäre, der eigentlichen Ozon- schicht, woher durch grossräumige Transportvorgänge ozonreiche Luftmassen durch die Tropopause in die Troposphäre eindringen. Das führt im Sommer in mittleren Breiten zusammen mit dem in Reinluftver- hältnissen sonst herrschenden photostationären chemischen Gleichgewicht zwischen NO, NO₂ und O₃, und mit weiteren homogenen photochemischen Gaspha- senprozessen zu Ozonmischungsverhältnissen in

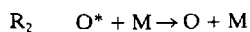
unverschmutzter Luft von 20–40 ppbv. Damit ist Ozon als Photosmog-Indikator weniger geeignet als PAN. Über Formaldehyd in Reinsluft ist noch zu wenig bekannt. Als Photosmogindikator ist es aber kaum geeignet, da es zugleich primärer als auch sekundärer Luftfremdstoff ist. Denn es wird auch durch Verbrennungsvorgänge fossiler Brennstoffe direkt in die Atmosphäre emittiert.

Reinluftprozesse

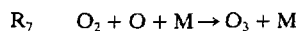
Das aus der Stratosphäre in der Troposphäre vorhandene Ozon kann auf zwei Arten photodissoziiert werden:



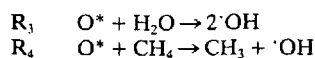
Das bei der energiereicheren Strahlung, bei Wellenlängen kleiner 310 nm entstehende aktivierte Sauerstoffatom O^* kann durch Stossreaktion mit irgendeinem Luftteilchen M desaktiviert werden.



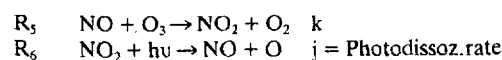
Die atomaren Sauerstoffteilchen (O) bilden zusammen mit molekularem Sauerstoff (O_2) im Dreierstoss (notwendig zur Erhaltung von Energie- und Impulssatz) wieder Ozon.



Betrachtet man die Reaktionen R_1 , R_2 und R_7 , so wird netto durch die Photodissoziation R_1 kein Ozonmolekül aus der Atmosphäre entfernt. Der Nettoverlust eines Ozonteilchens kann z. B. durch Reaktionen R_3 , R_4 verursacht werden, wo Hydroxidradikale ($\cdot OH$) gebildet werden, die selbst wieder direkt Ozonmoleküle vernichten können.



Wesentlich für das Verständnis der photochemischen Vorgänge in Reinsluft ist das Vorhandensein geringer Mengen von Stickstoffmonoxid natürlicher Herkunft (Gewitter, biologische Prozesse im Boden, Verbrennung von Biomasse beispielsweise durch Waldbrände, etc.). Denn NO reagiert mit Ozon sehr schnell zu Stickstoffdioxid (NO_2) und Sauerstoff (O_2) (R_5), worauf NO_2 seinerseits schnell zu NO und atomarem Sauerstoff photodissoziiert (R_6).



R_5 , R_6 , R_7 laufen so schnell ab, dass sie tagsüber stets im photostationären Gleichgewicht sind:

$$\frac{(O_3)(NO)}{(NO_2)} = \frac{j}{k} \quad j \text{ ist strahlungsabhängig!}$$

Hauptsächlich initiiert durch die aus R_3 und R_4 hervorgegangenen Hydroxidradikale ($\cdot OH$) konkurrieren nun einige Reaktionen von Methan (CH_4), Kohlenmonoxid (CO) und ihren Folgesubstanzen ebengenanntes

schnelles Gleichgewicht zwischen NO, NO_2 und O_3 , was zur Umwandlung von NO in NO_2 ohne Zerstörung eines Ozonmoleküls Anlass gibt (Logan 1981). Solcherart entstandenes NO_2 kann nun via Photodissoziation R_6 und R_7 zur Nettoproduktion von Ozonmolekülen führen. Es ist klar, dass diese Vorgänge in bezug auf Ozonbildung und Zerstörung in Reinsluft abhängig sind von den in die Atmosphäre gebrachten Vorläufersubstanzen NO, CO, CH_4 : Beträgt die NO_x -Backgroundkonzentration um die 30 pptv, so sind O_3 -Produktion und Zerstörung etwa ausgeglichen, darüber findet je nach Gehalt an CO, CH_4 und anderen Kohlenwasserstoffen die genannte O_3 -Nettoproduktion statt.

Nachts spielen natürlich mangels Sonnenlicht ganz andere Prozesse, vor allem Abbauvorgänge eine Rolle. Durch rein homogene chemische Vorgänge wird Ozon nachts hauptsächlich via verschiedene Stickoxidreaktionsketten entfernt. Infolge der geringen Stickoxidkonzentrationen ist jedoch dieser, im Vergleich zum direkten Abbaumechanismus der «trockenen Deposition» (Ablagerung durch Oberflächenkontakt, läuft Tag und Nacht ab), und im Gegensatz zu verschmutzter Luft, von untergeordneter Bedeutung. Das heisst, dass tageszeitliche Schwankungen des Ozons mit Ausnahme der Schicht in unmittelbarer Bodennähe nicht zu erwarten sind, da die photochemische Halbwertszeit des troposphärischen Ozons zwischen mehreren Tagen bis 3 Monaten beträgt, je nach Höhe und geographischer Breite.

Zusammenfassend lässt sich über den mittleren Ozongehalt in Reinsluft sowohl der planetaren Grenzschicht als auch der gesamten Troposphäre sagen, dass er ohne die homogenen chemischen und photochemischen Gasphasenreaktionen nicht erklärt werden kann. Er setzt sich aus je etwa der Hälfte aus stratosphärischem und photochemisch gebildetem Ozon zusammen. Massgebend verantwortlich für die photochemische Ozonbildung in Reinsluft sind die ungeraden Sauerstoffteilchen (O , O^* , O_3), also insbesondere Ozon aus der Stratosphäre.

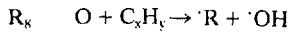
Photosmogchemie

Anthropogen stark beeinflusste Gebiete unterscheiden sich von Reinsluftgebieten in der Vielzahl neuer Spurengase aber auch in den hohen Emissionsraten von primären Substanzen, die ebenfalls in Reinsluftgebieten angetroffen werden (NO , SO_2 , CO, C_xH_y). So erreichen beispielsweise die Stickoxide NO und NO_2 in unmittelbarer Nähe starker Quellen, z. B. über Städten, Industriezonen, Hauptverkehrsknoten Mischungsverhältnisse während den zeitlichen Emissionsspitzen von über dem 1000fachen der Reinsluftwerte. Durch solche starken Verschmutzungszentren von beträchtlicher zeitlicher Variabilität wird die Chemie der bodennahen Atmosphäre stark geprägt. In der Photosmogchemie äussert sich dies vor allem in dem typischen Tagesgang der tags stark erhöhten Sekundärbelastungssubstanzen, die während der Nacht durch Reaktion mit hauptsächlich primären aber auch

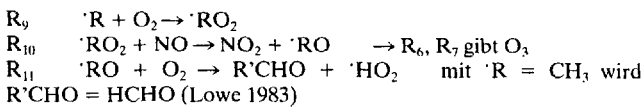
anderen Luftschadstoffen wieder erheblich abgebaut werden. Um den für Photosmoglagen typischen Tagesgang der Luftbelastungssubstanzen, insbesondere der Photooxidantien zu erklären (vgl. Bild 2), muss man unterscheiden in nächtliche und photochemische, nur tags ablaufende, Sonnenlicht benötigende, Prozesse.

Tag

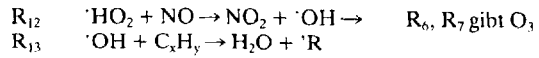
Ausgegangen wird von den für Reingluft typischen Reaktionen R₁ bis R₇. Bei schnell und stark ansteigendem NO- und Kohlenwasserstoffgehalt (z. B. während morgendlichem motorisiertem Stossverkehr) wird via R₅ zunächst Ozon zerstört, darauf durch Reaktionen der Kohlenwasserstoffe mit ungeraden Sauerstoffteilchen das herrschende Gleichgewicht zwischen NO, NO₂ und Ozon empfindlich konkurriert. Es entstehen dabei organische, ·R und OH-Radikale.



Durch eine, je nach Ausgangsstoff des Kohlenwasserstoffs C_xH_y (CH₄, C₂H₆, C₂H₄, u. v. a. m.) recht beträchtliche Anzahl verketteter Reaktionen wird im Verlauf das Radikal ·R via Peroxiradikale zu einem Aldehyd (R·CHO) umgewandelt. Vereinfacht formuliert sei dies hier durch die Reaktionen R₉ bis R₁₁



Einfachster Vertreter der Aldehyde ist das Formaldehyd, HCHO. Weitere Reaktionsfolgen der Peroxiradikale, hier beispielsweise durch den einfachsten Vertreter, nämlich ·HO₂ beschrieben, führen zu weiteren Oxidationen der in diese Reaktionszyklen involvierten Stickstoffmonoxydmoleküle zu NO₂.



Dabei besteht jedesmal durch anschliessende Photo-dissoziation R₆ des NO₂-Moleküls und Reaktion R₇ die Möglichkeit, ein Ozonteilchen zu bilden. Das heisst auch, dass damit die Stickoxide NO, NO₂ während der ganzen Zeit nur als Katalysator wirken, selbst also unverändert vorhanden bleiben! Die Kohlenwasserstoffe hingegen werden «verbrannt». Eine mögliche Senke für NO₂ besteht in der Bildung von PAN, das auch aus einer solchen Reaktionskette (C_xH_y = C₂H₆ = Äthan) via Acetaldehyd CH₃CHO hervorgeht. Insgesamt gibt es eine Vielzahl solcher Reaktionsketten mit einigen 100 verschiedenen Reaktionen, deren Konsequenz letztlich immer ein Anstieg der Photooxidantien und eine leichte (NO_x) und starke (C_xH_y) Abnahme der übrigen primären Schadstoffe sind.

Nacht

Durch das Ausbleiben der Photodissoziation nachts werden die Photooxidantien chemisch nur noch abgebaut. Ozon beispielsweise hauptsächlich durch Reaktion mit NO und NO₂. Die dabei entstehenden Folgeprodukte sind NO₂, NO₃, N₂O₅, HNO₃. PAN zerfällt thermisch in Abhängigkeit der Temperatur und des Verhältnisses NO₂/NO (Edney 1979). Über den Abbau von HCHO ohne Sonnenlicht ist noch recht wenig bekannt.

Länger andauernde Schönwetterperioden führen zu täglich zunehmenden Konzentrationen der Photooxidantien. Denn gewisse Vorläufersubstanzen sowie sie selbst (insbesondere Aldehyde) sind während der Nacht, abgesehen von der trockenen Deposition, recht stabil. Sie können damit den morgendlichen Start der Bildungsprozesse via Dissoziation wesentlich

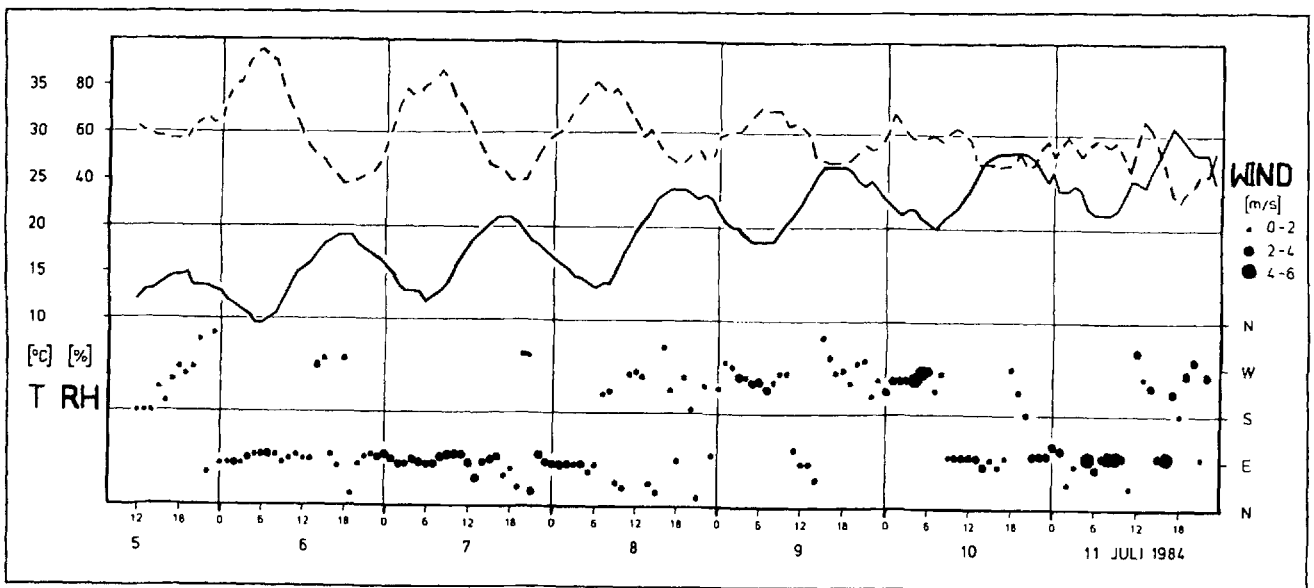


Bild 1. Verlauf von Temperatur (—), relativer Feuchtigkeit (----) und Wind während der sommerlichen Schönwetter- und Photosmoglage vom 5. bis 11. Juli

1984 auf dem Albis (745 m ü. M.), 6 km südwestlich vom Stadtzentrum Zürich entfernt.

beschleunigen, wodurch – bei vergleichbaren Emissionen der Primärschadstoffe – gegenüber dem Vortag erhöhte Konzentrationen erreicht werden.

Verfrachtungserscheinungen

Die Zeitskala der Vorgänge in der Photochemie ist zwar im Vergleich zu Reinluftverhältnissen stark verkürzt, beträgt aber immer noch einige Stunden. Das führt nun einerseits zu einem beachtlichen Tagesgang der verschiedenen Substanzen. Andererseits ergibt sich aber auch eine Verlagerung der Konzentrationsmaxima verschiedenen Photooxidantien vom Emissionsort der primären Schadstoffe weg je nach herrschenden Windverhältnissen in ländliche Gegenden. So zeigen Messdaten von Ozon, die von einem Motorsegelflugzeug aus aufgenommen wurden, über dem schweizerischen Mittelland beispielsweise während der über sechs Tage dauernden sommerlichen Schönwetterperiode vom 5. bis 11. Juli 1984 (Bild 1) oftmals über der Stadt Zürich in verschiedenen Höhen niedrigere Werte als in der näheren und weiteren Umgebung in entsprechenden Höhen (kein Bild). Diese Messungen bestätigen auch die Vermutung, dass die Photooxidantien, insbesondere Ozon über weite Distanzen (über 100 und mehr Kilometer) transportiert werden und überall vergleichsweise sehr hohe Mischungsverhältnisse aufweisen können. So erreichte beispielsweise das Ozon am 9. Juli 1984 nachmittags zwischen 14 und 16 Uhr auf der ganzen Strecke von Baden nach Biel sowohl auf 800 wie auch auf 1200 m ü. M. Konzentrationen um die 70 ppbv, mit einem Maximum von über 80 ppbv über Rapperswil, das zwischen Baden und Olten liegt. Abends zwischen 18.30 und 21.30 desselben Tages wurden im Gebiet südlich von Zürich bis zum Zugersee und in der west-östlichen Ausdehnung vom Hallwilersee bis zum Pfäffikersee gar generell Werte von über 80 ppbv Ozon festgestellt,

mit Maxima von über 150 ppbv auf 800 m ü. M. über dem Pfäffikersee und auf 1250 m ü. M. über dem Albis in 6 Kilometer Entfernung vom Zentrum der Stadt Zürich, wo auf beiden Höhenniveaux Werte zwischen 100 und 120 ppbv gemessen wurden. Die Tagesgänge von Ozon über dem Albis in 3 verschiedenen Höhenschichten zeigen für ihre nachmittäglichen Maximalkonzentrationen oft (vgl. Bild 2 und 3: 8., 9., 10. Juli) keine wesentlichen Unterschiede. Allgemein ist aber der Tagesgang in den bodennächsten Luftschichten ausgeprägter als weiter oben. Auf eine detailliertere Diskussion dieser Messungen muss leider an dieser Stelle verzichtet werden.

Zum Abschluss sei noch auf die Senke für Luftschadstoffe durch die «trockene Deposition» hingewiesen. Grob verhalten sich die trockenen Depositionsraten von O₃, NO₂, PAN, HNO₃ im Mittel etwa wie 4:1:2:10. Besonders in hügeligem Gelände kommt ihr zusammen mit speziellen Windverhältnissen (Lokalwindzirkulationen, ausgeprägte Inversionslagen) eine besondere Bedeutung infolge effizienterer Abbaumechanismen zu (Broder 1985).

Zusammenfassung

Photooxidantien im Smog sind sekundäre Luftschadstoffe. D. h. sie werden aus den primären Luftschadstoffen wie NO_x und C_xH_y bei Anwesenheit von Sonnenlicht gebildet. Wichtige Zwischenprodukte und Vorläufersubstanzen sind Vertreter aus der Hydroxylgruppe (-OH), das Hydroxidradikal ·OH, und Peroxide, z. B. HO₂. NO_x wirken hauptsächlich katalytisch, wogegen die C_xH_y gewissermassen als «Brennstoffe» dienen. Die Bildungsmengen sind abhängig von der Sonnenlichtintensität, Sonnenscheindauer, Temperatur, Anfangs- resp. Restkonzentration und von den Konzentrationen der Primärschadstoffe. Die Maximalkonzentrationen der Photooxidantien treten oft in gewisser Entfernung von den Primärschadstoffquellen auf (je nach Wind). Sie betragen bei uns im schweizerischen Mittelland bei entsprechenden Wetterlagen gegenwärtig das 5- (Ozon) bis 10- (PAN)fache der Reinluftwerte.

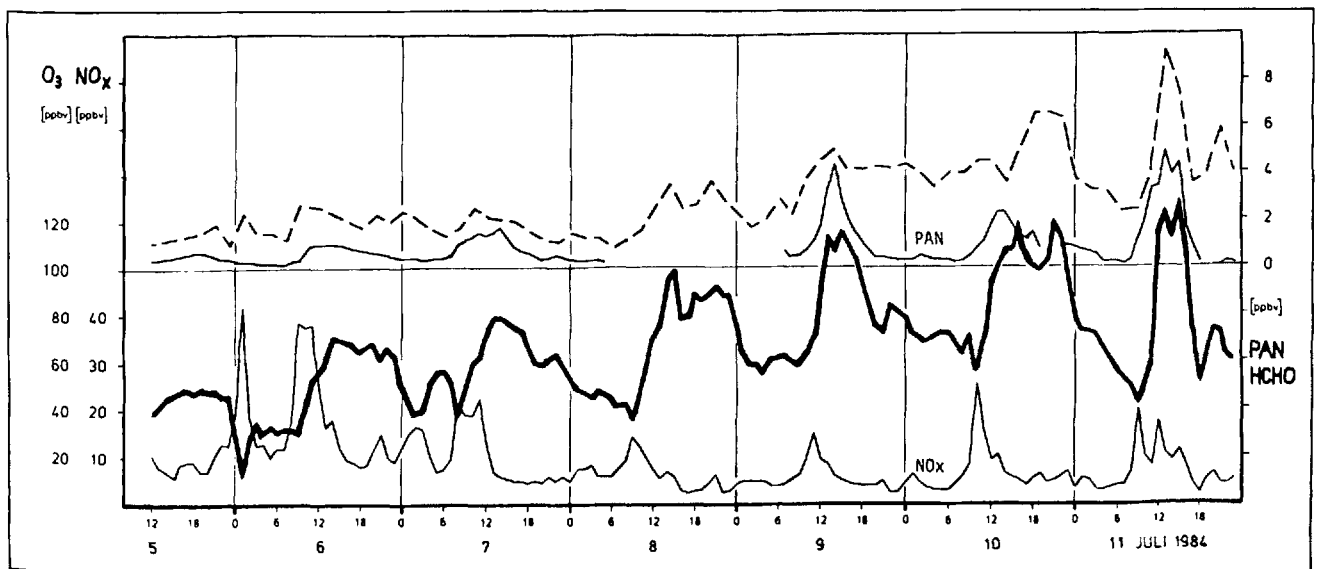


Bild 2. Verlauf von NO_x (---) und typischer Aufbau und Tagesgang der Photooxidantien O₃ (—), PAN (· · ·), HCHO (- · - ·) während der Photosmoglage vom

5. bis 11. Juli 1984 auf der Messstation Albis (745 m ü. M.), 6 km südwestlich vom Stadtzentrum Zürich entfernt.

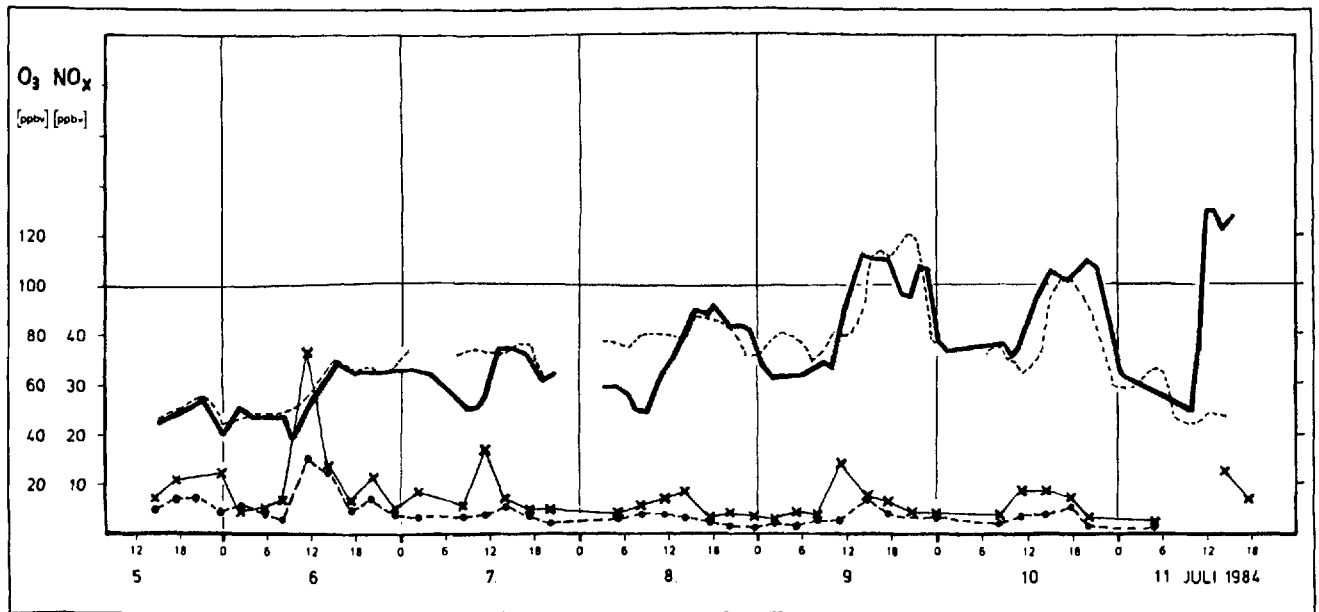


Bild 3. Aus diskreten Proben (• oder ×) approximierter Verlauf von NO_x und auf 1-Stundenwerte standardisierte Tagesgänge von Ozon auf zwei Höhen über dem Albis während dem 5. bis 11. Juli 1984:

150 m ü. Messstation Albis ×—× NO_x , ——— Ozon
600 m ü. Messstation Albis •----• NO_x , ---- Ozon

Résumé

Formation et transport de l'ozone et d'autres photo-oxydants

Les oxydants photochimiques du smog sont des polluants secondaires. Cela veut dire qu'ils sont créés par des polluants primaires (NO_x et C_xH_y) sous l'influence de la lumière du soleil. Les produits intermédiaires importants et les substances précurseurs sont des représentants du groupe organique hydroxyle ($-\text{O}-\text{H}$), le radical hydroxyde $\cdot\text{OH}$ et des peroxydes, par exemple HO_2 . Généralement les NO_x agissent catalytiquement tandis que les C_xH_y servent comme «combustibles». Les quantités produites dépendent de l'intensité et de la durée de la lumière du soleil, de la température, des concentrations des polluants au début de la phase active et de la proportion relative des émissions de polluants primaires. Les concentrations maximums des oxydants photochimiques apparaissent souvent à une certaine distance des sources des polluants primaires (dépendant du vent). Sur le Plateau suisse dans des conditions météorologiques typiques, ces concentrations sont actuellement 5 (ozone) à 10 (PAN) fois au-dessus de la valeur de l'air non pollué.

Formation and Transport of Ozone and Other Photochemical Oxidants

Photochemical oxidants (O_3 , PAN, HCHO) are the typical pollutants in photochemical smog. They can be formed as the result of the sunlight induced oxidation of precursor pollutants emitted into the atmosphere (NO_x , C_xH_y). Other important precursor substances and reactive intermediates are compounds of the organic hydroxyl group ($-\text{O}-\text{H}$, for instance the methoxy radical CH_3O), hydroxyl radical $\cdot\text{OH}$, hydroperoxy radical HO_2 , and singlet oxygen O . For the production of photochemical oxidants in smog, especially ozone, NO_x primarily act as catalysator. But C_xH_y serve as "combustibles". The quantities of the several formed photooxidants are mainly dependent on intensity and duration of daily sunshine, temperature, oxidant concentrations at the beginning of a build-up period, and on emission rates and concentrations of primary pollutants (NO , C_xH_y). Maximum mixing ratios of secondary pollutants often occur at

certain distances downwind of primary pollutant sources, dependent on meteorological conditions (wind velocity, rel. humidity, etc.) and on rate constants for oxidant formation cycles.

During the period of July 5 to 11, 1984, for instance, 6 kilometers SW from Zürich we found maximum ground-level mixing ratios of about 150 ppbv ozone, 4 ppbv PAN and 9 ppbv formaldehyde, that is 5 (ozone) to 10 (PAN) times above the supposed oxidant concentrations of unpolluted continental air. The increase in ozone in the late morning and early afternoon is accompanied by an increase in PAN and HCHO and by a decrease in NO_x . This shows that in this case HCHO originates from photochemical reactions rather than being emitted directly to the atmosphere from vehicles. At this episode aircraft observations of ozone at altitudes of 400 to 800 meters above ground and up to 100 kilometers far from Zürich show a continuous daily increase in the mixing ratio during the afternoon. From the beginning of the measuring period (July 5) with 50 ppbv it increased up to 80 ppbv (July 9). In the afternoon of the same 9th of July the maximum O_3 value of above 160 ppbv was reached 10 km downwind of Zürich.

Literaturverzeichnis

- Broder B., Gygas H.A., 1985, The influence of locally induced wind systems on the effectiveness of nocturnal dry deposition of ozone, Atmospheric Environment 19, 1627–1637.
Edney E., Spence J., Hanst P., 1979, Synthesis and thermal stability of Peroxyalkyl Nitrates, J. of Air Poll. Control. Assoc. 29, 741–743.
Logan J.A., Prather M.J., Wofsy S.C., McElroy M.B., 1981, Tropospheric Chemistry: A global perspective, J. of Geo. Res. 86, 7210–7254.
Lowe D.C., Schmidt U., 1983, Formaldehyde (HCHO) measurements in the nonurban atmosphere, J. of Geo. Res. 88, 10844–10858.
Singh H., Hanst P., 1981, PAN in the unpolluted atmosphere, an important reservoir for Nitrogen Oxide, Geo. Res. Letters 8, 941–944.