

Bildung und Verfrachtung von Ozon und anderen Photooxidantien

Autor(en): **Moser, Werner**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Wasser Energie Luft = Eau énergie air = Acqua energia aria**

Band (Jahr): **78 (1986)**

Heft 5-6

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-940852>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Bildung und Verfrachtung von Ozon und anderen Photooxidantien

Werner Moser

Zusammenfassung

Photooxidantien im Smog sind sekundäre Luftschadstoffe. Das heisst, 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 (-O-H), das Hydroxidradikal $\cdot\text{OH}$ und Peroxide, z.B. HO_2 . 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.

Résumé: Formation et transport de l'ozone et d'autres photooxydants

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 de soleil. Les produits intermédiaires importants et les substances précurseuses sont des représentants du groupe organique hydroxyl (-O-H), le radical hydroxyd $\cdot\text{OH}$ 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 météo-

rologiques typiques, ces concentrations sont actuellement 5-(ozone) – 10-(PAN) fois au-dessus de la valeur de l'air non-pollué.

Summary: 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 (-O-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 5-11, 1984, for instance, 6 kilometers SW from Zurich 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 Zurich 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 Zurich.

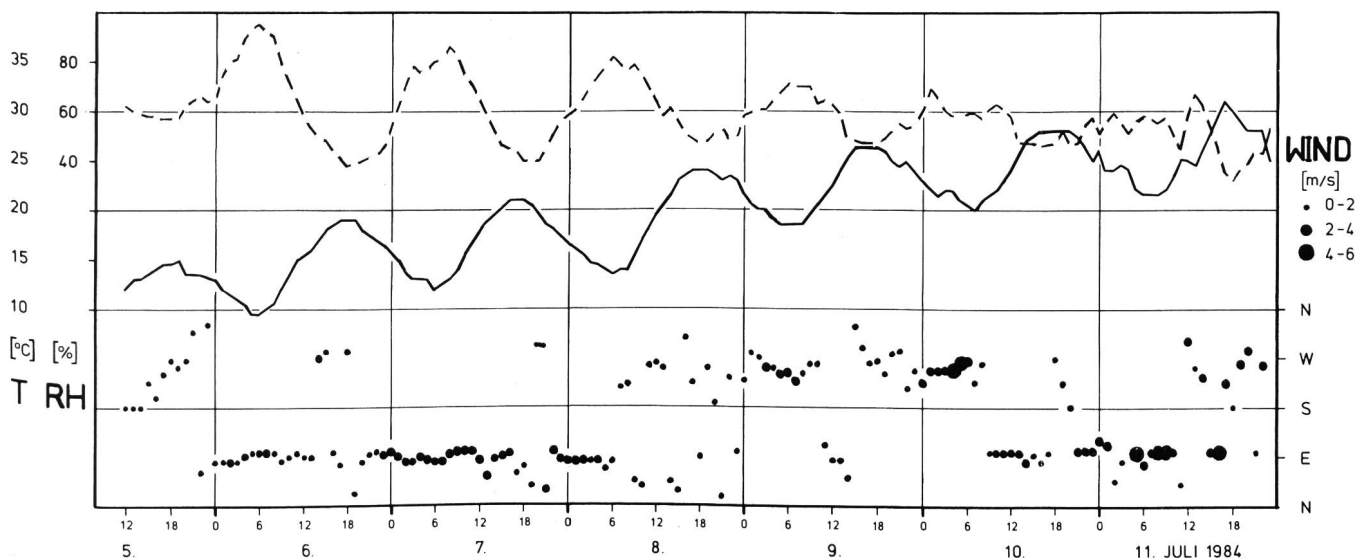


Bild 1. Verlauf von Temperatur (—), relativer Feuchtigkeit (-----) und Wind während der sommerlichen Schönwetter- und Photosmoglage vom 5. bis 11. Juli 1984 auf dem Albis (745 m ü.M.), 6 km südwestlich vom Stadtzentrum Zürich entfernt.

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 zum Beispiel 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 usw.

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 Peroxiacetylnitrat (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 unverschmutzter troposphärischer Luft vor, aber bloss in sehr geringen Mischungsverhältnissen von 0,2 bis 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 Ozonschicht, woher durch grossräumige Transportvorgänge ozonreiche Luftmassen durch die Tropopause in die Troposphäre eindringen. Das führt im Sommer in mittleren Breiten zusammen mit dem in Reinluftverhältnissen sonst herrschenden photostationären chemischen Gleichgewicht zwischen NO, NO₂ und O₃ und mit weiteren homogenen photochemischen Gasphasenprozessen zu Ozonmischungsverhältnissen in unverschmutzter Luft von 20 bis 40 ppbv. Damit ist Ozon als Photosmogindikator weniger geeignet als PAN. Über Formaldehyd in Reinluft 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

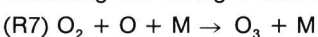
Das aus der Stratosphäre in der Troposphäre vorhandene Ozon kann auf zwei Arten photodissoziiert werden:



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

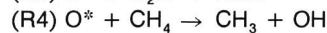
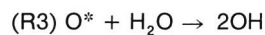


Die atomaren Sauerstoffteilchen (O) bilden zusammen mit molekularem Sauerstoff (O₂) im Dreierstoss (notwendig zur Erhaltung von Energie- und Impulssatz) wieder Ozon.

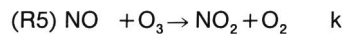


Betrachtet man die Reaktionen (R1), (R2) und (R7), so wird netto durch die Photodissoziation (R1) kein Ozonmolekül aus der Atmosphäre entfernt. Der Nettoverlust eines Ozon-

teilchens kann zum Beispiel durch Reaktionen (R3), (R4) verursacht werden, wo Hydroxidradikale (OH) gebildet werden, die selbst wieder direkt Ozonmoleküle vernichten können.



Wesentlich für das Verständnis der photochemischen Vorgänge in Reinluft ist das Vorhandensein geringer Mengen von Stickstoffmonoxid natürlicher Herkunft (Gewitter, biologische Prozesse im Boden, Verbrennung von Biomasse beispielsweise durch Waldbrände usw.). Denn NO reagiert mit Ozon sehr schnell zu Stickstoffdioxid (NO₂) und Sauerstoff (O₂) (R5), worauf NO₂ seinerseits schnell zu NO und atomarem Sauerstoff photodissoziiert (R6).



(R5), (R6), (R7) 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 (R3) und (R4) hervorgegangenen Hydroxidradikale (OH) konkurrieren nun einige Reaktionen von Methan (CH₄), Kohlenmonoxid (CO) und ihren Folgesubstanzen ebengenanntes schnelles Gleichgewicht zwischen NO, NO₂ und O₃, was zur Umwandlung von NO in NO₂ ohne Zerstörung eines Ozonmoleküls Anlass gibt (*Logan* 1981). Solcherart entstandenes NO₂ kann nun via Photodissoziation (R6) und (R7) zur Nettoproduktion von Ozonmolekülen führen. Es ist klar, dass diese Vorgänge in bezug auf Ozonbildung und -zerstörung in Reinluft abhängig sind von den in die Atmosphäre gebrachten Vorläufersubstanzen NO, CO, CH₄: Beträgt die NO_x-Backgroundkonzentration um die 30 pptv, so sind O₃-Produktion und -Zerstörung etwa ausgeglichen, darüber findet je nach Gehalt an CO, CH₄ und anderen Kohlenwasserstoffen die genannte O₃-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 Reinluft 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 zu je etwa der Hälfte aus stratosphärischem und photochemisch gebildetem Ozon zusammen. Massgebend verantwortlich für die photochemische Ozonbildung in Reinluft sind die ungeraden Sauerstoffteilchen (O, O*, O₃), also insbesondere Ozon aus der Stratosphäre.

Photosmogchemie

Anthropogen stark beeinflusste Gebiete unterscheiden sich von Reinluftgebieten in der Vielzahl neuer Spurengase,

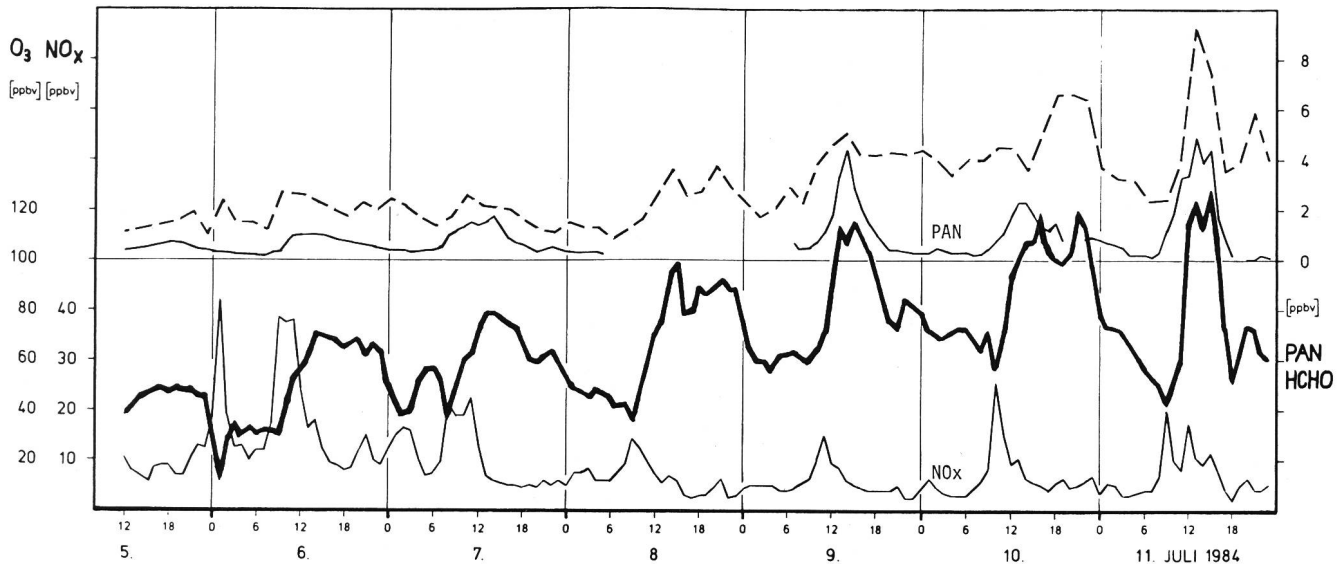
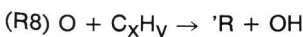


Bild 2. Verlauf von NO_x (—) und typischer Aufbau und Tagesgang der Photooxidantien O_3 (—), PAN (---), HCHO (· · · · ·) während der Photosmoglage vom 5. bis 11. Juli 1984 auf der Messstation Albis (745 m ü.M.), 6 km südwestlich vom Stadtzentrum Zürich entfernt.

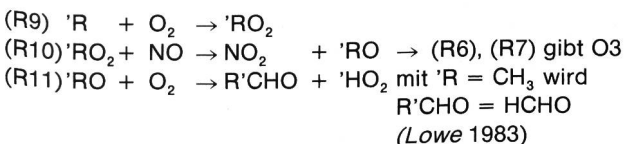
aber auch in den hohen Emissionsraten von primären Substanzen, die ebenfalls in Reinluftgebieten angetroffen werden (NO , SO_2 , CO , C_xH_y). So erreichen beispielsweise die Stickoxide NO und NO_2 in unmittelbarer Nähe starker Quellen, zum Beispiel über Städten, Industriezonen, Hauptverkehrsknoten Mischungsverhältnisse während der zeitlichen Emissionsspitzen von über dem 1000fachen der Reinluftwerte. Durch solche starke 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 (Bild 2), muss man unterscheiden in nächtliche und photochemische, nur tags ablaufende, Sonnenlicht benötigende Prozesse.

Tag

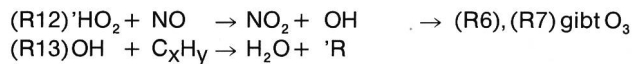
Ausgegangen wird von den für Reinluft typischen Reaktionen (R1) bis (R7). Bei schnell und stark ansteigendem NO - und Kohlenwasserstoff-Gehalt (zum Beispiel während morgendlichen motorisierten Stossverkehrs) wird via (R5) zunächst Ozon zerstört, darauf durch Reaktionen der Kohlenwasserstoffe mit ungeraden Sauerstoffteilchen das herrschende Gleichgewicht zwischen NO , NO_2 und Ozon empfindlich konkurriert. Es entstehen dabei organische, 'R, und OH-Radikale.



Durch eine, je nach Ausgangsstoff des Kohlenwasserstoffs C_xH_y (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 u.v.a.m.), recht beträchtliche Anzahl verketteter Reaktionen wird im Verlauf das Radikal 'R via Peroxiradikale zu einem Aldehyd ($\text{R}'\text{CHO}$) 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 NO_2 .



Dabei besteht jedesmal durch anschliessende Photodissoziation (R6) des NO_2 -Moleküls und Reaktion (R7) die Möglichkeit, ein Ozonteilchen zu bilden. Das heisst auch, dass damit die Stickoxide NO , NO_2 während der ganzen Zeit nur als Katalysator wirken, selbst also unverändert vorhanden bleiben! Die Kohlenwasserstoffe hingegen werden «verbrannt». Eine mögliche Senke für NO_2 besteht in der Bildung von PAN, das auch aus einer solchen Reaktionskette ($\text{C}_x\text{H}_y = \text{C}_2\text{H}_6 = \text{Ethan}$) via Acetaldehyd CH_3CHO 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 NO_2 . Die dabei entstehenden Folgeprodukte sind NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 . PAN zerfällt thermisch in Abhängigkeit der Temperatur und des Verhältnisses NO_2/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 beschleunigen, wodurch – bei vergleichbaren Emissionen der Primärschadstoffe – gegenüber dem Vortag erhöhte Konzentrationen erreicht werden.

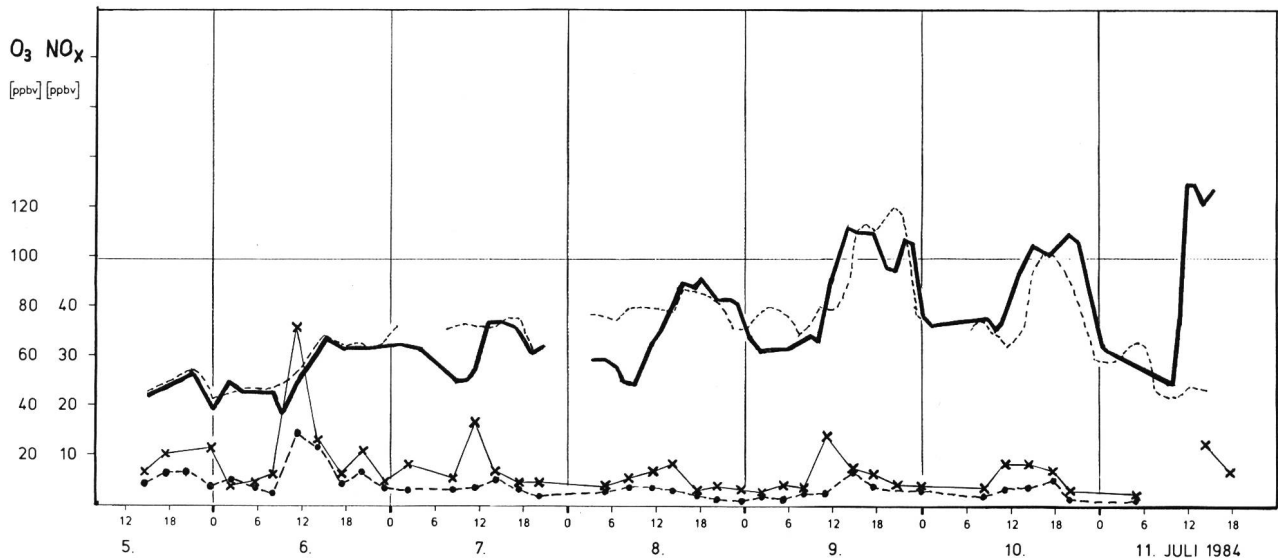


Bild 3. Aus diskreten Proben (● oder ×) approximativer Verlauf von NO_x und auf 1-Stunden-Werte standardisierte Tagesgänge von Ozon auf zwei Höhen über dem Albis während des 5. bis 11. Juli 1984:
 150 m ü. Messstation Albis ×—× NO_x , — Ozon
 600 m ü. Messstation Albis ●—● NO_x , - - - Ozon

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 verschiedener 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 Uhr 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 km Entfernung vom Zentrum der Stadt Zürich, wo auf beiden Höhenniveaus Werte zwischen 100 und 120 ppbv gemessen wurden. Die Tagesgänge von Ozon über dem Albis in drei verschiedenen Höhenschichten zeigen für ihre nachmittäglichen Maximalkonzentrationen oft (vgl. Bilder 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 O_3 , NO_2 , PAN, HNO_3 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).

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

Überarbeitete Fassung eines Vortrags, den der Autor an der Herbsttagung der Schweizerischen Gesellschaft für Sozial- und Präventivmedizin vom 7. und 8. November 1985 in Zürich gehalten hat. Das Tagungsthema lautete: Luftverunreinigung und Gesundheit.

Adresse des Verfassers: Werner Moser, Atmosphärenphysik, ETH Höggerberg HPP, CH-8093 Zürich.