

KfK 4511
Februar 1989

Weiträumige Immissionsanalysen für säurebildende und pflanzentoxische Luftschadstoffe

**K.-R. Bräutigam, G. Halbritter, V. Brandl, B. Findling,
B. Fürniß, Ch. Kupsch, G. Sardemann, A. Schuler,
V. Schulz, F.-J. Wiesmann**

Abteilung für Angewandte Systemanalyse

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Abteilung für Angewandte Systemanalyse

KfK 4511

**Weiträumige Immissionsanalysen für säurebildende und
pflanzentoxische Luftschadstoffe *)**

Bräutigam, K.-R.; Halbritter, G.

*Brandl, V.; Findling, B.; Fürniß, B.; Kupsch, Ch.; Sardemann, G.;
Schuler, A.; Schulz, V.; Wiesmann, F.-J.*

*) Die Studie wurde mit finanzieller Unterstützung des Projektes Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung durchgeführt (Förderkennzeichen:83/016/2). Die Arbeiten zu diesem Projekt werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg und der Europäischen Gemeinschaft gefördert.

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Weiträumige Immissionsanalysen für säurebildende und pflanzentoxische Luftschadstoffe

Immissionen von Schwefel- und Stickstoffverbindungen in der Bundesrepublik Deutschland werden hauptsächlich durch inländische Emissionen und die ihrer benachbarten Staaten bestimmt. Für diese Länder wird für das Jahr 1982 die regionale Emissionsverteilung für unterschiedliche Sektoren und Freisetzungshöhen erstellt und deren Entwicklung für einige Staaten bis zum Jahr 1995 abgeschätzt.

Die Rechnungen zum weiträumigen Transport von Schwefelverbindungen werden mit dem Ausbreitungsmodell MESOS für das Jahr 1982 durchgeführt. Für die Bundesrepublik Deutschland wird die regionale Verteilung der Luftkonzentration von SO_2 und SO_4 und die der Schwefeldeposition bestimmt. Die errechneten Schwefeldioxidkonzentrationen stimmen gut mit den entsprechenden Meßwerten überein. Nach Durchführung der geplanten nationalen und internationalen Minderungsmaßnahmen kommt es zu einer deutlichen Abnahme der Immissionsbelastung durch Schwefeldioxid.

Die für die Berechnung von Umwandlung, nasser und trockener Deposition verwendeten Ansätze und Parameter werden diskutiert. Um eine Aussage über die Repräsentativität der Ergebnisse zu erhalten, werden die meteorologischen Bedingungen des Jahres 1982 mit denen anderer Jahre verglichen. An ausgewählten Beispielen wird der Zusammenhang zwischen Großwetterlagen und Immissionswerten dargestellt.

Die Freisetzungen von Stickstoffoxiden werden in der Bundesrepublik Deutschland nicht im gleichen Maße wie die von Schwefeldioxid zurückgehen, da Emissionsreduktionen beim Hauptverursacher Kraftverkehr durch erhöhte Fahrzeudichte und steigende Kilometerleistung weitgehend aufgehoben werden. Dieser Sektor ist nicht nur Hauptemittent von NO_x , sondern auch von Kohlenwasserstoffen. Die besondere Problematik dieser beiden Stoffe, die Schlüsselsubstanzen für die anthropogene Ozonbildung sind, wird für ausgewählte mitteleuropäische Verhältnisse anhand einer Reihe von Modellrechnungen dargestellt. Diese Rechnungen zeigen, daß auch in der Bundesrepublik Deutschland unter bestimmten Randbedingungen der NO_x -Inhibitionseffekt auftreten kann.

Das luftchemische Verhalten von Schwefel- und Stickstoffverbindungen in der Gas- und Flüssigphase wird in einer Kenntnisstandsanalyse ausführlich dargestellt. Dabei werden auch die Mechanismen beschrieben, die zur anthropogenen Ozonbildung führen.

Summary

Analysis of dispersion and deposition of acidifying and phytotoxic air pollutants

Concentration and deposition of sulfur and nitrogen compounds in the FRG mainly result from own emissions and those of the neighbouring countries. For these countries the regional distribution of emissions is established for different sectors and emission heights for 1982. For some of these countries the future development is estimated up to the year 1995.

Calculations of long-range transport of sulfur compounds are performed with the trajectory-model MESOS for the year 1982. The regional distribution of ground-level concentration of SO_2 and SO_4 and of total sulfur - deposition is calculated for the area of the FRG. There is good agreement between calculated and measured values for SO_2 ground-level concentration. The planned national and international emission reduction measures will considerably lessen ground-level concentration and deposition values within the FRG.

The approaches and parameters used for describing transformation and dry and wet deposition processes are discussed. A comparison of meteorological conditions for the year 1982 with those of other years gives some indication of the representativeness of values calculated for 1982. The relationship between "Grosswettertypen" and ground-level concentrations is demonstrated for selected examples.

The fact, that in the FRG nitrogen oxide emissions will not be reduced to the same extent as sulfur oxide emissions is due to continuous high releases from transport because emission reductions will largely be offset by higher traffic density and more driven kilometers. The transport sector is not only the main emitter of nitrogen oxides, but also of hydrocarbons. A number of model calculations for selected central European conditions demonstrates the special relevance of these two compounds which are key substances for the formation of anthropogenic ozone. These calculations show that under special circumstances the NO_x - inhibition- effect can be expected to occur also in the FRG.

The state of knowledge on air chemistry of sulfur and nitrogen compounds during the gas and liquid phases and the mechanisms leading to anthropogenic ozone production are analysed in detail.

Vorbemerkung

Die vorliegende Studie wurde in der Abteilung für Angewandte Systemanalyse (AFAS) des Kernforschungszentrums Karlsruhe im Rahmen des Projektes "Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung" (PEF) durchgeführt. Die Kapitel I - III enthalten die Kurzfassung der Studie, die auch als eigenständiger PEF - Bericht (KfK - PEF 42 vom August 1988) erschienen sind. Sie beinhalten alle wesentlichen Ergebnisse und die daraus hervorgehenden umweltpolitischen Folgerungen. Daran schließen sich die ausführlichen Darstellungen der fachlichen Einzelheiten und der methodischen Vorgehensweise an. Im Anhang wird das für die Berechnung der weiträumigen Ausbreitung der Schwefelemissionen angewandte Rechenmodell beschrieben.

Quantitative Immissionsanalysen werden, abgesehen von Genehmigungsverfahren für Großanlagen, in der Bundesrepublik Deutschland bisher nur in eingeschränktem Umfang als Instrument der praktischen Umweltpolitik genutzt. Da derartige Analysen auf den aus vorliegenden Daten erkennbaren Emissions-Immissions-Zusammenhängen aufbauen sollten, werden solche Zusammenhänge für die Schadstoffe Schwefeldioxid, Stickstoffoxide und Ozon diskutiert und für Schwefelverbindungen anhand von Ausbreitungsrechnungen genauer untersucht. Die immisionsseitigen Auswirkungen von geplanten bzw. bereits im Vollzug befindlichen Emissionsminderungsmaßnahmen für Schwefeldioxid sowie die Bedeutung der luftchemischen Umwandlung von Stickstoffoxiden bei der Bildung sogenannter sekundärer Luftschadstoffe, wie dem Ozon, werden dargestellt. Schließlich werden Folgerungen aus den Ergebnissen im Hinblick auf die Konzeption von Luftreinhaltestrategien gezogen. Neben den in der Bundesrepublik Deutschland freigesetzten Emissionen wurde auch der grenzüberschreitende Schadstofftransport aus benachbarten Ländern berücksichtigt. Auf Wunsch des Projektträgers wurde der Emissions- und Immissionssituation Baden-Württembergs besondere Beachtung geschenkt.

Abschließend möchten wir sehr herzlich den Sekretariatsmitarbeiterinnen der AFAS, insbesondere Frau Kaufmann, Frau Kinsch und Frau Laier, danken, die mit großem Einsatz das Manuskript geschrieben haben. Unser Dank gilt aber auch Frau Otto, die als studentische Hilfskraft die umfangreichen Routinerechnungen für diese Studie mit dem Rechenmodell MESOS durchgeführt hat.

Karlsruhe, Dezember 1988

K.-R. Bräutigam, Dr. G. Halbritter

Studienleiter

Inhaltsverzeichnis

I. Grundsätzliche Bedeutung quantitativer Umweltfolgenanalysen und Ziele dieser Untersuchung	1
I.1 Bedeutung der Immissionsanalysen	1
I.2 Ziele dieser Untersuchung	2
II. Wesentliche Ergebnisse dieser Untersuchung	5
II.1 Energieträgereinsatz und Emissionen ausgewählter europäische Länder: derzeitiger Stand und zukünftige Entwicklung	5
II.1.1 Energieträgereinsatz ausgewählter europäischer Länder	6
II.1.2 Schwefeldioxid- und Stickstoffoxidemissionen ausgewählter europäischer Länder für das Bezugsjahr 1982	7
II.1.3 Ausgewählte Emissionsminderungsmaßnahmen für Schwefeldioxid	9
II.2 Immissionssituation der Bundesrepublik Deutschland für Schwefelverbindungen: derzeitiger Stand und zukünftige Entwicklung	12
II.2.1 Zeitliche Entwicklung von Emissionen und Immissionen in den letzten Jahren	13
II.2.2 Methodische Vorgehensweise bei der Immissionsberechnung	14
II.2.3 Immissionssituation der Bundesrepublik Deutschland für Schwefelverbindungen im Bezugsjahr 1982	16
II.2.4 Überprüfung der errechneten Werte mit Meßwerten der Schwefeldioxidkonzentration	19
II.2.5 Untersuchung der Auswirkungen verschiedener Emissionsminderungsmaßnahmen	20
II.3 Ozonbildung durch anthropogene Stickstoffoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen	22
II.3.1 Interpretation ausgewählter Messungen zur anthropogenen Ozonbildung	23
II.3.2 Modellrechnungen zur anthropogenen Ozonbildung	24
III. Zusammenfassung der Ergebnisse und Folgerungen	28

1. Regionale Verteilungen anthropogener Schwefeldioxid- und Stickstoffoxidemissionen in ausgewählten Teilen Europas	33
1.1 Erfassung und Bestimmungsfaktoren der Emissionen	34
1.1.1 Methodik der Erfassung und Darstellung der Emissionen	37
1.1.2 Bestimmungsfaktoren für die Schwefeldioxid- und Stickstoffoxidemissionen	42
1.2 Schwefeldioxid- und Stickstoffoxid-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland im Jahre 1982	49
1.3 Schwefeldioxid- und Stickstoffoxid-Emissionen in den übrigen Betrachtungsgebieten im Jahre 1982	59
1.3.1 Emissionen der östlichen Nachbarstaaten der Bundesrepublik Deutschland	59
1.3.2 Emissionen der westlichen Nachbarstaaten der Bundesrepublik Deutschland	69
1.4 Strukturelle Unterschiede der Emissionen in den betrachteten Ländern	77
1.5 Ausblick auf die Emissionsentwicklung in der Bundesrepublik Deutschland bis 1995	83
1.5.1 Großfeuerungsanlagenverordnung	83
1.5.2 Novellierung der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft von 1986	89
1.5.3 Zusätzliche Entschwefelung von Heizöl EL und Diesalkraftstoff	91
1.5.4 Zur Emissionsentwicklung des Kraftverkehrs	92
1.6 Ausgewählte Fälle für die Entwicklung der Schwefeldioxid-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland	95
1.7 Ausblick auf die Emissionsentwicklung in den westlichen und östlichen Nachbarstaaten der Bundesrepublik Deutschland	104
2. Untersuchungen zum weiträumigen Transport von Schwefel- emissionen	107
2.1 Zeitliche Entwicklung der Immissionen in den letzten Jahren und die Wetter- und Immissionssituation des Jahres 1982	110

2.2 Untersuchungen zum Zusammenhang von weiträumigem Schadstoff- transport und Kaminhöhe	117
2.3 Regionale Immissionsverteilung für Schwefeldioxid und Gesamt- schwefel für das Bezugsjahr 1982	120
2.3.1 Berechnung der Immissionssituation für die Bundesrepublik Deutschland	120
2.3.2 Zur Immissionssituation von Baden-Württemberg	130
2.3.3 Vergleich der Rechnungen zur Schwefeldioxid-Konzentration mit Meß- ergebnissen an den Reinluftstationen des Umweltbundesamtes	133
2.4 Gesamtschwefelablagerung – Vergleich der Ergebnisse dieser Studie mit denen anderer Modellrechnungen	135
2.5 Hauptverursacher der errechneten Immissionsverteilungen für die Schwefeldioxid- und die Sulfatkonzentrationen in der Atmosphäre und für die Gesamtschwefelablagerung	137
2.6 Gesamtschwefelablagerung für ausgewählte Emissionsminde- rungsmaßnahmen	146
2.7 Qualitative Beschreibung von winterlichen Smogepisoden der Jahre 1982 und 1983	155
3. Die meteorologischen und klimatologischen Voraussetzungen für den Schadstofftransport in Europa unter besonderer Berücksichtigung des Bezugsjahres 1982	167
3.1 Grundsätzliche Aspekte des weiträumigen Schadstofftransports und seiner Modellierung	168
3.1.1 Die atmosphärische Grenzschicht	169
3.1.2 Wolken, Niederschlag und Fronten	174
3.1.3 Die großräumige Zirkulation	181
3.1.4 Modellierung der Meteorologie	184
3.1.5 Ausbreitungsmodelle	187
3.2 Die klimatologischen Bedingungen und das Großwettergeschehen des Jahres 1982 in Europa im Vergleich zu den langjährigen Mittelwerten ..	195
3.2.1 Überblick über die Witterung des Jahres 1982	195
3.2.2 Räumliche und zeitliche Verteilung ausgewählter klimatologischer Parame- ter in Mitteleuropa	199

3.2.3 Charakteristika großräumiger Strömungsverhältnisse des Jahres 1982 im Vergleich zu langjährigen Beobachtungen	205
3.3 Modellrechnungen zur Bestimmung des Einflusses großräumiger Strö- mungsverhältnisse auf den Ferntransport luftgetragener Schadstoffe	220
3.3.1 Jahresmittel der Trajektorieneinzugsgebiete	220
3.3.2 Jahreszeitabhängige Trajektorieneinzugsgebiete	228
3.3.3 Zusammenhang des weiträumigen Transports mit Großwetterlagen	231
3.3.4 Quellorientierte Studien mittels Trajektorienwindrosen	235
4. Kenntnisstand zum luftchemischen Verhalten von Schwefel- und Stickstoffverbindungen	241
4.1 Die Gasphasenreaktionen	244
4.1.1 Der Stickstoffoxid-Ozon-Zyklus	245
4.1.2 Der Zyklus der organischen Verbindungen	250
4.1.3 Der Zyklus der Nachtchemie	256
4.1.4 Die PAN-Chemie und die Stickstoffoxidspeicherung	257
4.1.5 Die Reaktivität von Kohlenwasserstoff-Stickstoffoxid-Gemischen	261
4.1.6 Die Oxidation von SO ₂ in der Gasphase	263
4.2 Flüssigphasenprozesse	265
4.2.1 Darstellung der grundlegenden Phänomene und Zusammenhänge der Flüssigphasenprozesse	271
Transport in der Gasphase zur Tröpfchenoberfläche und Absorp- tion von Gasen in das Tröpfchen	272
Dissoziationsprozesse in der Flüssigkeit	275
Der Transport in der Flüssigphase	279
Oxidationsprozesse im Volumen des Tröpfchens	280
4.2.2 Die Wasserstoff-Sauerstoff-Chemie der wässrigen Phase	280
4.2.3 Oxidation von SO ₂ in der Flüssigphase	284
Oxidation von S(IV) durch O ₃	284
Oxidation von S(IV) durch H ₂ O ₂	285
Oxidation von S(IV) durch O ₂ unter homogener Katalyse von Eisen (Fe) und Mangan (Mn)	286

Oxidation von S(IV) durch O ₂ unter heterogener Katalyse von Kohlenstoff, Eisen und Mangan	287
Oxidation von S(IV) durch NO _x	288
Oxidation von S(IV) durch freie Radikale	289
Vergleich der verschiedenen S(IV)-Oxidationsprozesse	289
4.2.4 Oxidation von NO _x in der Flüssigphase	291
4.2.5 Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Flüssigphase	294
4.2.6 Einfluß der Meteorologie	295
4.2.7 Einige Modellstudien auf Tröpfchen-Ebene unter Umweltbedingungen ...	297
Flüssigphasen-Umwandlungen in offenen und geschlossenen Systemen ...	297
Einfluß der Anfangskonzentrationen von Schadstoffen auf die Oxidationsprozesse	299
Auswaschen von Schadstoffen durch Niederschlag	301
4.2.8 Das Verhältnis von Flüssigphasen- zu Gasphasenprozessen	303
4.3 Luftchemische Reaktionen unter Berücksichtigung spezifischer Umweltbedingungen	307
4.3.1 Tag- und Nachtzyklen	307
Sulfat	307
Stickstoffoxide	307
Ozon	310
4.3.2 Jahreszeitliche Zyklen	310
4.3.3 Städtische, regionale und ländliche Schadstoffepisoden	312
Städtische Schadstoffepisoden	314
Regionale Schadstoffepisoden	317
Chemie abgelegener Gegenden und biogene Ozon-Produktion in ländlichen Gebieten	321
5. Simulationsrechnungen zur anthropogenen Ozonbildung in Ballungsräumen	325
5.1 Die Luftreinhaltepolitik der USA in bezug auf das Photooxidantienproblem	326
5.2 Das Simulationsmodell OZIPM-2 zur Simulation der anthropogenen Ozonbildung	330
5.2.1 Modellbeschreibung	330

5.2.2 Eingabedaten für OZIPM-2	332
5.2.3 Die Reaktionsmechanismen	332
5.2.4 Die Strahlungsintensität	338
5.2.5 Zeitlicher Verlauf der Konzentration der Vorläuferstoffe (Mischungsschichthöhenentwicklung)	338
5.2.6 Der Ozon-Transport in die Schadstofffahne	339
5.2.7 Der Transport der Vorläufer NO_x und NMHC in die Schadstofffahne	340
5.2.8 Die Anfangskonzentrationen von NO_x und NMHC	343
5.3 Die Ozonisoplethendiagramme	346
5.3.1 Beschreibung des Ozonisoplethendiagrammes	346
5.3.2 Übereinstimmung zwischen Messung und Modellberechnung	349
5.3.3 Berechnung von Reduktionsmaßnahmen mit dem Isoplethen- diagramm	350
5.4 Die Übertragbarkeit von EKMA / OZIPM-2 auf europäische Verhältnisse	355
5.5 Ausgewählte Sensitivitätsanalysen zur Ozonbildung für die Bedingungen des Standortes München	358
5.5.1 Der Einfluß der NMHC-Emissionen auf die Ozonentwicklung	358
5.5.2 Sensitivitätsrechnungen zur Reaktivität von NMHC-Gemischen	361
5.5.3 Der Einfluß der Sonneneinstrahlung	373
5.5.4 Der Einfluß der Mischungsschichthöhe	375
5.5.5 Einfluß der Temperatur auf die Ozonbildung	377
5.6 Die Bedeutung der Verkehrsemissionen für die Ozonbildung	378
5.7 Der NO_x-Inhibitions-Effekt	382
5.7.1 Auswirkung auf Reduktionsmaßnahmen	382
5.7.2 Monatsmittelwerte des NMHC/ NO_x -Verhältnisses in der Bundes- republik Deutschland	384
5.7.3 Stundenmittelwerte des NMHC/ NO_x -Verhältnisses in München	392
6. Parametrisierung von Umwandlungs- und Ablagerungs- prozessen	397
6.1 Mechanismen der trockenen Ablagerung	398

6.1.1 Ansätze zur Parametrisierung der trockenen Ablagerung	400
6.1.2 Meßergebnisse für die trockene Ablagerung	403
6.1.3 Berücksichtigung der trockenen Ablagerung im Rechenmodell MESOS ...	408
6.2 Nasse Ablagerungsprozesse	411
6.2.1 Nasse Ablagerungsprozesse für Aerosole	411
6.2.2 Nasse Ablagerungsprozesse für Gase	413
6.2.3 Flüssigphasenreaktion von S(IV) in Wolken- und Regentröpfchen	417
6.2.4 Meßergebnisse zur nassen Schwefeldeposition	418
6.2.5 Abschätzung der Beiträge von SO_2 und SO_4^{2-} zur nassen Deposition	423
6.2.6 Modellierung von nassen Depositionsprozessen	424
6.3 Parametrisierung der Umwandlung von Schadstoffen in der Atmosphäre	428
6.3.1 Parametrisierung der Umwandlung von SO_2 in der Gasphase	429
6.4 Parametrisierung der NO_x-Umwandlung	433
Literaturverzeichnis	435
A. Beschreibung des Modells MESOS	469
A.1 Puff - Development - Module (PDM)	471
A.1.1 Datenbasis	472
A.1.2 Der Transportvektor	474
A.1.3 Die Mischungsschicht	477
A.1.4 Schornsteinüberhöhung	478
A.1.5 Ablagerung und Umwandlung	479
A.2 Pemgrid	482
A.2.1 Grundsätzliche Bemerkungen zum Expositionskonzept	482
A.2.2 Immissionen durch ein einzelnes Schadstoffpaket	485
A.2.3 Immissionen bei kontinuierlichen Emissionen	486
A.2.4 Behandlung des Standortrasters der Emissionsquelle	491
A.2.5 Ausgabe	491

A.3 Verschiedenes	492
A.3.1 Die Transfermatrix	492
A.3.2. Überblick über die Kaminhöhen der Emittenten der betrachteten Länder und die aus ihnen freigesetzten SO ₂ -Emissionen	493

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1.1:	Gebiet der berücksichtigten Staaten mit Unterteilung in A- und B-Länder	36
Abb. 1.2:	Tages-, Wochen- und Jahresgang der Emissionen in den Sektoren Kraftwerke/Industrie und Haushalte/Kleinverbraucher	41
Abb. 1.3:	Sektoraler Vergleich der SO ₂ - und NO _x -Emissionen für 1982	53
Abb. 1.4:	Regionale Verteilung der SO ₂ -Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1982 (alle Emittentengruppen)	54
Abb. 1.5:	Regionale Verteilung der SO ₂ -Emissionen aus hohen Kaminen (>150 m) in der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1982	55
Abb. 1.6:	Prozentuale Verteilung der SO ₂ -Emissionen aus Kraftwerken und Einzel- quellen der Industrie in der Bundesrepublik Deutschland auf verschiedene Kaminhöhen	56
Abb. 1.7:	Regionale Verteilung der NO _x -Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1982	57
Abb. 1.8:	Regionale Verteilung der NO _x -Emissionen aus hohen Kaminen (>150 m) in der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1982	58
Abb. 1.9:	Rastereinteilung für die Länder DDR, CSSR und Polen mit Lage der wichtigsten Städte	65
Abb. 1.10:	Regionale Verteilung der SO ₂ -Emissionen in der DDR, der CSSR und Polen im Jahre 1982	66
Abb. 1.11:	Regionale Verteilung der SO ₂ -Emissionen aus hohen Quellen (>150 m) in der DDR, der CSSR und Polen im Jahre 1982	67
Abb. 1.12:	Regionale Verteilung der Stickstoffoxidemissionen für die Bundesrepublik Deutschland, die DDR und Polen für 1982	68
Abb. 1.13:	Rastereinteilung für die Länder Großbritannien, Frankreich, Belgien, Niederlande und Luxemburg mit Lage der wichtigsten Städte	74
Abb. 1.14:	Regionale Verteilung der SO ₂ -Emissionen für die Benelux-Länder, Frankreich und Großbritannien für 1982	75
Abb. 1.15:	Regionale Verteilung der SO ₂ -Emissionen aus hohen Quellen (>150 m) für die Benelux-Länder, Frankreich und Großbritannien für 1982	76
Abb. 1.16:	Prozentuale Anteile der verschiedenen Energieträger an der Gesamteinsatz- menge in den betrachteten Ländern für das Jahr 1982	79

Abb. 1.17:	SO ₂ - und NO _x -Emissionen pro Einsatzmenge fossiler Energieträger für die betrachteten europäischen Länder	81
Abb. 1.18:	Pro-Kopf - SO ₂ - und NO _x -Emissionen der betrachteten europäischen Länder	81
Abb. 1.19:	Anteil der aus verschiedenen Kaminhöhen freigesetzten SO ₂ -Emissionen für die betrachteten Länder	82
Abb. 1.20:	Abschätzung der Stickstoffoxidemissionen aus dem Kraftverkehrssektor im Zeitraum von 1980 bis 2010	94
Abb. 1.21:	Sektorspezifische Verteilung der SO ₂ -Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1982 und Prognosewerte für das Jahr 1995	100
Abb. 1.22:	Sektorspezifische Verteilung der NO _x -Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1982 und Prognosewerte für das Jahr 1995	100
Abb. 1.23:	Prozentualer Anteil der SO ₂ -Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland in Abhängigkeit von der Kaminhöhe. "Referenzfall 1982"	101
Abb. 1.24:	Prozentualer Anteil der zu erwartenden SO ₂ -Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland in Abhängigkeit von der Kaminhöhe im Fall "Alle Minderungsmaßnahmen 1982"	101
Abb. 1.25:	Regionale Verteilung der SO ₂ -Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland a) Referenzfall 1982 b) Fall "Alle Minderungsmaßnahmen 1982"	102
Abb. 1.26:	Regionale Verteilung der SO ₂ -Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland a) Referenzfall 1982 b) Prognose für das Jahr 1995	103
Abb. 2.1:	Zeitreihen der Emissionswerte für Schwefeldioxid und der Mittelwerte der Schwefeldioxidkonzentrationen für die Meßstationen des UBA im Zeitraum von 1974 bis 1984	112
Abb. 2.2:	Zeitreihen der Emissionswerte für Stickstoffoxide und der Mittelwerte der Stickstoffdioxidkonzentrationen für die Meßstationen des UBA im Zeitraum von 1974 bis 1984	112
Abb. 2.3:	Monatsmittelwerte der Meßwerte der Stickstoffmonoxid-, Stickstoffdioxid- und der Ozon-Konzentrationen an verschiedenen Meßstationen innerhalb und außerhalb des Rhein-Ruhr-Gebietes für den Zeitraum Oktober 1983 bis September 1984	113
Abb. 2.4a:	Jahresgang des übergreifenden 5-Tagemittels der SO ₂ -Konzentrationen an den Reinluftstationen Waldhof und Deuselbach im Jahre 1982	115
Abb. 2.4 b:	Jahresgang des übergreifenden 5-Tagemittels der SO ₂ -Konzentrationen an den Reinluftstationen Brotjacklriegel und Schauinsland im Jahre 1982	115

Abb. 2.5:	Jahresgang des übergreifenden 5-Tagemittels der O ₃ -Konzentrationen an den Reinluftstationen Deuselbach und Schauinsland im Jahre 1982	116
Abb. 2.6:	Noch in der Atmosphäre verbliebener Anteil der Schwefelemissionen in Abhängigkeit von der Transportentfernung (reduzierte Quellstärke) für verschiedene Emissionshöhen und verschiedene Standorte	118
Abb. 2.7:	Anteile der trockenen und nassen Deposition in Abhängigkeit von der Transportentfernung für die Standortregionen um Stuttgart (S) und Hannover (H) a) Emissionshöhe 20 m b) Emissionshöhe 250 m mit 60 MW thermischer Emission	119
Abb. 2.8:	Rasterflächenaufteilung der Bundesrepublik Deutschland	121
Abb. 2.9:	Schwefeldioxid-Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre aus Emissionen innerhalb der Bundesrepublik Deutschland für das Bezugsjahr 1982	122
Abb. 2.10:	Schwefeldioxid-Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre aus Emissionen innerhalb und außerhalb der Bundesrepublik Deutschland für das Bezugsjahr 1982	123
Abb. 2.11:	Schwefeldioxid-Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre für das Sommerhalbjahr 1982	125
Abb. 2.12:	Schwefeldioxid-Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre für das Winterhalbjahr 1982	126
Abb. 2.13:	Gesamtschwefelablagerung (SO ₂ + SO ₄ ⁻) am Boden aus Emissionen innerhalb der Bundesrepublik Deutschland für das Bezugsjahr 1982	128
Abb. 2.14:	Gesamtschwefelablagerung (SO ₂ + SO ₄ ⁻) am Boden aus Emissionen innerhalb und außerhalb der Bundesrepublik Deutschland für das Bezugsjahr 1982 ..	129
Abb. 2.15:	Gesamtschwefelablagerung (SO ₂ + SO ₄ ⁻) am Boden innerhalb Baden-Württembergs aus Emissionen aller betrachteten europäischen Emissionsquellen für das Bezugsjahr 1982	131
Abb. 2.16:	Gesamtschwefelablagerung (SO ₂ + SO ₄ ⁻) am Boden innerhalb von Baden-Württemberg aus Emissionen dieses Bundeslandes für das Bezugsjahr 1982 ..	132
Abb. 2.17:	Meß- und Rechenwerte der Schwefeldioxid-Konzentrationen im Jahresmittel und im Sommer- und Winterhalbjahr 1982 an ausgewählten Stationen ..	134
Abb. 2.18:	Verursacher der Schwefeldioxid- und Sulfatkonzentrationen und der Gesamtschwefelablagerung in der Bundesrepublik Deutschland im Jahresmittel ..	138
Abb. 2.19:	Verursacher der Schwefeldioxid- und Sulfatkonzentrationen und der Gesamtschwefelablagerung in der Bundesrepublik Deutschland im Sommerhalbjahr 1982 (April - September)	139

Abb. 2.20:	Verursacher der Schwefeldioxid- und Sulfatkonzentrationen und der Gesamtschwefelablagerung in der Bundesrepublik Deutschland in den Wintermonaten 1982 (Januar-März und Oktober-Dezember)	140
Abb. 2.21:	Verursacher der Schwefeldioxidkonzentration und der Gesamtschwefelablagerung für die Bundesrepublik Deutschland und Baden-Württemberg im Vergleich im Jahresmittel	142
Abb. 2.22:	Verursacher der Gesamtschwefelablagerung für das Gebiet Baden-Württembergs und die Gebiete um Stuttgart und Freiburg im Jahresmittel	143
Abb. 2.23:	Vereinfachte Import-Export-Bilanz für Schwefel für das Gebiet der Bundesrepublik Deutschland und Baden-Württembergs	144
Abb. 2.24:	Verursacher der Gesamtschwefelablagerung für das Gebiet der Reinluftstation Waldhof im Vergleich zum errechneten Flächenmittelwert für die Bundesrepublik Deutschland und für Stuttgart im Jahresmittel	145
Abb. 2.25:	Gesamtschwefelablagerung ($\text{SO}_2 + \text{SO}_4^-$) am Boden	
a)	Referenzfall Emissionen des Bezugsjahres 1982	
b)	Fall "GFAVO 1982"	147
Abb. 2.26:	Gesamtschwefelablagerung ($\text{SO}_2 + \text{SO}_4^-$) am Boden	
a)	Referenzfall Emissionen des Bezugsjahres 1982	
b)	Fall "Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1982"	148
Abb. 2.27:	Gesamtschwefelablagerung ($\text{SO}_2 + \text{SO}_4^-$) am Boden	
a)	Referenzfall Emissionen des Bezugsjahres 1982	
b)	Fall "Internationale Minderungsmaßnahmen entsprechend dem Helsinki-Protokoll"	149
Abb. 2.28:	Mittlere Schwefelablagerungen und deren Verursacher für die Gesamtfläche der Bundesrepublik Deutschland und die Gebiete um Waldhof und Stuttgart	
a)	für den Fall "Emissionsminderungsmaßnahmen entsprechend dem Helsinki-Protokoll"	
b)	für den Referenzfall der Emissionen des Bezugsjahres 1982	152
Abb. 2.29:	Mittlere Schwefelablagerungen und deren Verursacher für die Gesamtfläche Baden-Württembergs und die Gebiete um Stuttgart und Freiburg	
a)	für den Fall "Emissionsminderungsmaßnahmen entsprechend dem Helsinki-Protokoll"	
b)	für den Referenzfall der Emissionen des Bezugsjahres 1982	153
Abb. 2.30a:	Trajektorieneinzugsgebiet für Waldhof (15.1.-17.1.1982)	160
Abb. 2.30b:	Trajektorieneinzugsgebiet für Hof (15.1.-17.1.1982)	160
Abb. 2.31a:	Rückwärtstrajektorien für Waldhof (Ankunftszeit 15.1.-17.1.1982, jeweils 12 UTC)	161

Abb. 2.31b:	Rückwärtstrajektorien für Hof (Ankunftszeit 15.1.-17.1.1982, jeweils 12 UTC)	161
Abb. 2.32a:	Tagesmittelwerte der SO_2 - und SO_4^{2-} -Konzentration für Waldhof	162
Abb. 2.32b:	Tagesmittelwerte der SO_2 - und SO_4^{2-} -Konzentration für Hof	162
Abb. 2.33a:	Trajektorieneinzugsgebiet für Waldhof (25.2.-27.2.1982)	163
Abb. 2.33b:	Trajektorieneinzugsgebiet für Hof (25.2.-27.2.1982)	163
Abb. 2.34:	Rückwärtstrajektorien für Waldhof (Ankunftszeit 25.2.-27.2.1982, jeweils 12 UTC)	164
Abb. 2.35a:	Tagesmittelwerte der SO_2 - und SO_4^{2-} -Konzentrationen für Waldhof	164
Abb. 2.35b:	Tagesmittelwerte der SO_2 - und SO_4^{2-} -Konzentrationen für Hof	165
Abb. 2.36:	Tagesmittelwerte der SO_2 -Konzentrationen für Waldhof und Hof	165
Abb. 2.37:	Trajektorieneinzugsgebiet für Waldhof (14.12.-16.12.1983)	166
Abb.3.1:	Räumliche und zeitliche Dimensionen meteorologischer Prozesse (Skalendiagramm)	168
Abb. 3.2:	a) Kräftebalance zwischen der Druckgradientenkraft P und der Corioliskraft C , die zum geostrophischen Wind v_g führt b) Ablenkung des geostrophischen Windes durch Reibungseinfluß	170
Abb. 3.3:	Die Ekman-Spirale	170
Abb. 3.4:	Tagesgang der Mischungsschichthöhe zusammen mit dem Tagesgang des sensiblen Wärmeflusses am Erdboden	172
Abb. 3.5:	Häufigkeitsverteilung der beobachteten Bodenwindrichtungen im Vergleich zur Verteilung der Richtung des geostrophischen Windes für Mannheim bei stabiler Schichtung (Zeitraum: 1969-1974)	173
Abb. 3.6:	Idealisierte Zyklone	176
Abb. 3.7:	Prozentuale Aufteilung des Niederschlages auf Ereignisse mit und ohne Zyklonenaktivität in München bzw. Berlin	178
Abb. 3.8:	Zyklonenbahnen in Europa	178
Abb. 3.9:	Kumulative Verteilung aller "trockenen" und "nassen" Episoden in Berlin, aufgetragen gegen die Niederschlagsmenge	179
Abb 3.10:	Regionale Verteilung der mittleren Dauer von Niederschlags- und Trockenperioden für das Gebiet der DDR.	180

Abb. 3.11:	Zirkumpolares 500 hPa-Druckfeld mit vier Wellenstörungen zusammen mit den dazugehörigen Tiefs und Fronten am Boden	181
Abb. 3.12:	Verlauf von Trajektorien innerhalb eines Tiefdruckgebietes	182
Abb. 3.13:	Blockierungsformen in der Atmosphäre über Europa	
a)	split-flow-block	183
b)	Omega-block	
Abb. 3.14:	Mit Hilfe von REWIMET berechnete Bodenwindrosen für das Main-Taunus Gebiet	186
Abb. 3.15:	Eigenschaften von Ausbreitungsmodellen	187
Abb. 3.16:	Einfluß der tages- und jahreszeitabhängigen Variation der Mischungsschichthöhe auf die vertikale Verteilung von Schadstoffen in der Atmosphäre ...	194
Abb. 3.17:	Vergleichende Darstellung der Temperatur- und Niederschlagsverhältnisse in den Jahren 1976 bis 1984	198
Abb. 3.18:	Abweichungen der monatlichen Temperatur und Niederschlagsmittelwerte von den langjährigen Monatsmittelwerten	198
Abb. 3.19:	Klasseneinteilung der Jahresmitteltemperaturen aus der MESOS-Datenbasis im Vergleich zu Klima-Meldungen	200
Abb. 3.20:	Regionale Verteilung der Abweichung der Jahresmitteltemperatur im Jahr 1982 von den langjährigen Mittelwerten	200
Abb. 3.21:	Abweichungen der Januar-Mitteltemperaturen im Jahr 1982 vom langjährigen Mittelwert in Deutschland	201
Abb. 3.22:	Abweichung der Sonnenscheindauer im Jahr 1982 von den langjährigen Mittelwerten in Stunden	203
Abb. 3.23:	Verteilung der nach MESOS mit Hilfe des Bedeckungsgrades berechneten Einstrahlung in Prozent der allein von der Tages- und Jahreszeit abhängigen astronomisch möglichen Einstrahlung	203
Abb. 3.24:	Mit Hilfe der MESOS-Datenbasis berechnete Niederschlagssumme des Jahres 1982. Zum Vergleich sind die Niederschlagswerte aus Klimameldungen eingefügt	204
Abb. 3.25:	Niederschlagssumme des Jahres 1982 im Vergleich zu den langjährigen Mittelwerten	204
Abb. 3.26:	Generalisierte Darstellung von Großwetterlagen	207
Abb. 3.27:	Typische Wetterkarten für die Hochdrucklagen BM und HB	209

Abb. 3.28:	Summenhäufigkeit der täglichen SO ₂ -Konzentrationen auf dem Schauinsland und Brotjacklriegel in Abhängigkeit vom Großwettertyp	211
Abb. 3.29:	Mittlere SO ₂ -Konzentrationen während der in den Jahren 1976 bis 1983 aufgetretenen Südlagen und die dazugehörigen Monatsmittel für Schauinsland und Waldhof	213
Abb. 3.30:	Häufigkeitsverteilung von Großwetterlagen während maximaler Ozonkonzentrationen an den Stationen Deuselbach und Schauinsland im Jahr 1982	214
Abb. 3.31:	Häufigkeit von Großwettertypen in den Jahren 1976 bis 1986. Zum Vergleich wurde der Mittelwert über den Zeitraum 1881 bis 1968 angegeben ..	219
Abb. 3.32:	Trajektorieneinzugsgebiete für das Rezeptorraster um Stuttgart für die Jahre 1982 und 1983	223
Abb. 3.33:	Beeinflussung der Rezeptorrasterfläche durch östlich bzw. westlich davon gelegene Quellraster	
a)	Anzahl der Tage, an denen in den jeweiligen Quellrasterflächen gestartete Trajektorien die Rezeptorrasterfläche erreichen	
b)	Mittlere Anzahl der Trajektorien pro Tag, die zu einer Beeinflussung des Rezeptorrasters führen	
c)	Mittlere Zeit in Stunden, die die Trajektorien bis zum Erreichen des Rezeptors benötigen	224
Abb. 3.34:	Trajektorieneinzugsgebiet für das Rezeptorraster Stuttgart bei Regen im Rezeptorgebiet für die Jahre 1982 und 1983	226
Abb. 3.35:	Trajektorienbezogene Niederschlagsmengen für das Rezeptorraster Stuttgart für die Jahre 1982 und 1983	227
Abb. 3.36:	Trajektorieneinzugsgebiete für die Jahreszeiten des Jahres 1982	229
Abb. 3.37:	Trajektorieneinzugsgebiete für die Jahreszeiten des Jahres 1983	230
Abb. 3.38:	Über die Jahre 1976, 1982 und 1983 gemittelte Trajektorieneinzugsgebiete für die häufigsten Großwettertypen	233
Abb. 3.39:	Abweichungen des prozentualen Anteils der während eines bestimmten Großwettertyps eintreffenden Trajektorien an den während dieser Zeit gestarteten Trajektorien vom Jahresmittelwert für die Jahre 1973/74, 1976, 1982 und 1983	234
Abb. 3.40:	Trajektorienwindrosen am Quellort für das Jahr 1982	237
Abb. 3.41:	Trajektorienwindrosen des Jahres 1982 für unterschiedliche Entfernungsschritte	238
Abb. 3.42:	Trajektorienwindrosen des Jahres 1982 während bestimmter Großwetterlagen	239

Abb. 4.1:	Stickstoff und Stickstoffverbindungen: Quellen und Austausch	243
Abb. 4.2:	Reaktionsschema für die Luftchemie in der Gasphase	246
Abb. 4.3:	Schematische Darstellung des Stickstoffoxid-Ozon-Zyklus	248
Abb. 4.4:	Schematische Darstellung des Reaktionsablaufs in einem bestrahlten NO _x -Luft-Gemisch bei Anwesenheit reaktiver Kohlenwasserstoffe	252
Abb. 4.5:	Reaktionsschema für den Abbau von trans-2-Buten in einer mit NO _x belasteten Atmosphäre	253
Abb. 4.6:	Quellen des OH-Radikals in einer städtischen Schadstofffahne	255
Abb. 4.7:	Monatliche gemittelte PAN-Konzentrationen in Harwell/England	260
Abb. 4.8:	Ozon- und PAN-Entwicklung am 8. Juli 1976 in Bonn	260
Abb. 4.9:	Schematische Darstellung eines wasserhaltigen Aerosols	266
Abb. 4.10:	Größenverteilung der städtischen Aerosole	266
Abb. 4.11:	a) Tröpfchenspektrum einer kontinentalen Cumulus-Wolke b) Tröpfchenspektrum einer maritimen Cumulus-Wolke	267
Abb. 4.12:	Tröpfchenspektrum für Regen in tropischen und gemäßigten Zonen	268
Abb. 4.13:	Pfade zur Bildung von atmosphärischem Sulfat und Nitrat	271
Abb. 4.14:	Wichtige physikalische und chemische Prozesse für die Flüssigphasenumwandlung	272
Abb. 4.15:	Gelöstes H ₂ O ₂ in Abhängigkeit vom Flüssigwassergehalt L für anfängliche Gasphasenkonzentrationen von 1 und 5 ppb H ₂ O ₂	274
Abb. 4.16:	Gelöstes S (IV) im Gleichgewichtszustand, dargestellt als Funktion des pH-Wertes, des Gasphasen-Partialdruckes und der Temperatur	278
Abb. 4.17:	Produktionsrate von H ₂ O ₂ in Wolkenwasser in Abhängigkeit vom pH-Wert im Sommer und im Winter	283
Abb. 4.18:	Schematische Darstellung der Wechselwirkung der wichtigsten Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen in der Flüssigphase	283
Abb. 4.19:	Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation von S(IV) durch Ozon als Funktion des pH-Wertes	285
Abb. 4.20:	Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation durch H ₂ O ₂ als Funktion des pH-Wertes	286
Abb. 4.21:	Abschätzung der S(IV)-Oxidationsrate als Funktion des pH-Wertes	290

Abb. 4.22:	Schematische Darstellung der Wechselwirkung der wichtigsten Stickstoff-oxid-Verbindungen in der wässrigen Phase	293
Abb. 4.23:	Schematische Darstellung der mikrophysikalischen Prozesse in einer Kaltfront	296
Abb. 4.24:	Sulfatanteil in der Flüssigphase für offene und geschlossene Systeme für feste Anfangskonzentrationen der Schadstoffe SO_2 , HNO_3 , NH_3 , O_3 und H_2O_2 ...	298
Abb. 4.25:	pH-Wert der Flüssigphase für offene und geschlossene Systeme für feste Anfangskonzentrationen der Schadstoffe SO_2 , HNO_3 , NH_3 , O_3 und H_2O_2 ..	298
Abb. 4.26:	Beiträge verschiedener Mechanismen zur Sulfatbildung in Abhängigkeit von verschiedenen atmosphärischen Bedingungen	305
Abb. 4.27:	Gemittelter Tagesgang von NO , NO_2 , O_3 , PAN und NMHC für 25 Schönwettertage an der Station Köln-Rodenkirchen	309
Abb. 4.28:	Gesamt-Reaktionsrate für die Bildung von HNO_3 aus NO_2 , tageszeitliche Variation der Beiträge der verschiedenen Reaktionspfade	309
Abb. 4.29:	Jahresgang der Ozonkonzentration an der Meßstation Mannheim-Mitte für das Jahr 1976	311
Abb. 4.30:	Vertikale Profile der Ozonkonzentration im Raum Köln-Bonn	313
Abb. 4.31:	FTS-Konzentrationen an städtischen und ländlichen Meßstationen des Großraumes St. Louis	315
Abb. 4.32:	a) gemittelter Schönwettertagesgang b) gemittelter Schlechtwettertagesgang in Essen, Sommer 1978	317
Abb. 4.33:	Ergebnisse von Modellrechnungen für eine regionale Ozonepisode	320
Abb. 4.34:	Ergebnisse von Modellrechnungen für eine regionale Ozonepisode	320
Abb. 4.35:	Ozon-Episode in Stoddal, Nordwest-England, vom 5. bis 16. Juli 1983	321
Abb. 4.36:	Gemittelte Tagesgänge der Ozonkonzentration für a) Bodenmais b) Arzberg	323
Abb. 5.1:	Schematische Darstellung des OZIPM-2 Simulationsmodells	331
Abb. 5.2:	Reaktivitätsskala der C_2 - C_7 -Kohlenwasserstoffe	333
Abb. 5.3:	Ozonisoplethendiagramm für den Standort München, berechnet mit dem Dodge-Mechanismus	347
Abb. 5.4:	Ozonisoplethendiagramm für den Standort München, berechnet mit dem CB-III-Mechanismus	347

Abb. 5.5:	Vergleich zwischen berechneten und beobachteten Ozonmaxima für die Stadt Philadelphia	350
Abb. 5.6:	Anwendung des Isoplethendiagrammes zur Reduktionsbestimmung	352
Abb. 5.7:	Der Einfluß der Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMHC) auf die Höhe des Ozonpegels	360
Abb. 5.8:	Einfluß des Propylenanteils auf die Ozonbildung	362
Abb. 5.9 a:	Ozonbildungspotential von NMHC-Gemischen	364
Abb. 5.9 b:	Ozonbildungspotential von NMHC-Gemischen	364
Abb. 5.10 a:	Sensitivitätsvergleich Paraffine gegen Aromaten	367
Abb. 5.10 b:	Sensitivitätsvergleich Paraffine gegen Olefine	367
Abb. 5.10 c:	Sensitivitätsvergleich Olefine gegen Aromaten	368
Abb. 5.10 d:	Sensitivitätsvergleich Olefine gegen Äthylen	368
Abb. 5.10 e:	Sensitivitätsvergleich Äthylen gegen Paraffine	369
Abb. 5.10 f:	Sensitivitätsvergleich Aromaten gegen Äthylen	369
Abb. 5.10 g:	Sensitivitätsvergleich Carbonyle gegen Äthylen	370
Abb. 5.10 h:	Sensitivitätsvergleich Carbonyle gegen Olefine	370
Abb. 5.10 i:	Sensitivitätsvergleich Carbonyle gegen Aromaten	371
Abb. 5.10 j:	Sensitivitätsvergleich Carbonyle gegen Paraffine	371
Abb. 5.11:	Sensitivitätsrechnung zur Sonneneinstrahlung	374
Abb. 5.12:	Mittlere stündliche Ozonkonzentration im Tagesverlauf, Juli bis Dezember 1983, in Stodday, England	374
Abb. 5.13:	Sensitivitätsrechnungen zur Mischungsschichthöhe	375
Abb. 5.14:	Einfluß der Veränderung der Mischungsschichthöhe im Winter	376
Abb. 5.15:	Der Temperatureinfluß auf die Ozonbildung im Winter	377
Abb. 5.16:	Ozonisoplethendiagramm für München (mit dem Carbon-Bond-Mechanismus berechnet)	383
Abb. 5.17:	Monatsmittelwerte für München-Stachus	386
Abb. 5.18:	Monatsmittelwerte für München-Effnerplatz	387

Abb. 5.19:	Monatsmittelwerte für München-Lothstraße	387
Abb. 5.20:	Monatsmittelwerte für Arzberg	388
Abb. 5.21:	Monatsmittelwerte für Nürnberg-Bahnhof	388
Abb. 5.22:	Monatsmittelwerte für Augsburg	389
Abb. 5.23:	Monatsmittelwerte für Burghausen	389
Abb. 5.24:	Tagesgang von NMHC/NO _x - Verhältnissen am 01.06.1982	393
Abb. 5.25:	Tagesgang von NMHC/NO _x - Verhältnissen am 02.06.1982	393
Abb. 5.26:	Tagesgang von NMHC/NO _x - Verhältnissen am 03.06.1982	394
Abb. 5.27:	Tagesgang von NMHC/NO _x - Verhältnissen am 04.06.1982	394
Abb. 5.28:	Tagesgang von NMHC- und NO _x -Immissionen an der Meßstation München Stachus	395
Abb. 5.29:	Tagesgang von NMHC- und NO _x -Immissionen an der Meßstation München Effnerplatz	395
Abb. 5.30:	Tagesgang von NMHC- und NO _x -Immissionen an der Meßstation München Lothstraße	396
Abb. 6.1:	Schematische Darstellung von Prozessen und physikalischen, biologischen und chemischen Oberflächeneigenschaften, die die trockene Deposition von Gasen und Partikeln beeinflussen	399
Abb. 6.2:	Depositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Partikelgröße für verschiedene Schubspannungsgeschwindigkeiten u,	402
Abb. 6.3:	Einfangwahrscheinlichkeit für Aerosole durch Tröpfchen	412
Abb. 6.4:	Mol-Anteile der unterschiedlichen S(IV)-Verbindungen im Wasser für verschiedene pH-Werte; Gleichgewichtswerte bei 25°C	416
Abb. 6.5:	Washout-Verhältnis für SO ₂ für Gleichgewichtsbedingungen für unterschiedliche pH-Werte und Temperaturen	416
Abb. 6.6:	Abhängigkeit der Schwefelkonzentration im Niederschlag von der Niederschlagsmenge für die Station Waldhof für die einzelnen Monate des Jahres 1982	421
Abb. 6.7:	Washout-Verhältnis in Abhängigkeit von der Niederschlagsintensität ...	427
Abb. 6.8:	Jahresgang der Tageswerte für die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von SO ₂ zu SO ₄ ²⁻ in der Gasphase für verschiedene geografische Breiten	431

Abb. 6.9:	Tagesgang der Geschwindigkeitskonstanten der Umwandlung von SO_2 zu SO_4^{2-} in der Gasphase für ausgewählte Tage	432
Abb. 6.10:	Winter-zu-Sommer - Verhältnis der Größe $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ für eine strahlungs- flußabhängige und eine zeitlich konstante Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von SO_2 zu SO_4^{2-} in der Gasphase für den Standort Hannover	432
Abb. A.1:	Der von der MESOS-Datenbasis abgedeckte Bereich	473
Abb. A.2:	Bestimmung des Transportvektors durch Mittelung über die Transportschicht	476
Abb. A.3:	Skizzierung der räumlichen Lage eines Aufpunktes G in bezug zu den durch die Trajektorienbahnen bestimmten Punkten des Quadrupels ABCD	484
Abb. A.4:	Sonderfälle bei der Berücksichtigung von Aufpunkten außerhalb des Quadrupels ABCD, die jedoch innerhalb der halben Puffbreite der Trajektorien liegen	489
Abb. A.5:	Zur Darstellung des Aufpunktes P außerhalb des Quadrupels ABCD	489

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1.1 a:	SO ₂ -Emissionsfaktoren für den Sektor "Kraftwerke, Heizkraftwerke, Heizwerke", Bezugsjahr 1982	44
Tab. 1.1 b:	SO ₂ -Emissionsfaktoren für den Sektor "Industrie" Bezugsjahr 1982	45
Tab. 1.1 c:	SO ₂ -Emissionsfaktoren für die Sektoren "Haushalte und Kleinverbraucher" und "Verkehr", Bezugsjahr 1982	46
Tab. 1.2:	NO _x -Emissionsfaktoren, Bezugsjahr 1982	47
Tab. 1.3:	Einsatz fossiler Energieträger und die entsprechenden SO ₂ - und NO _x -Emissionen für die Bundesrepublik Deutschland 1982	52
Tab. 1.4:	Einsatz fossiler Energieträger und die entsprechenden SO ₂ - und NO _x -Emissionen im Jahre 1982 für die DDR	62
Tab. 1.5:	Einsatz fossiler Energieträger und die entsprechenden SO ₂ - und NO _x -Emissionen im Jahre 1982 für die CSSR	63
Tab. 1.6:	Einsatz fossiler Energieträger und die entsprechenden SO ₂ - und NO _x -Emissionen im Jahre 1982 für Polen	64
Tab. 1.7:	Einsatz fossiler Energieträger und die entsprechenden SO ₂ - und NO _x -Emissionen im Jahre 1982 für Frankreich	71
Tab. 1.8:	Einsatz fossiler Energieträger und die entsprechenden SO ₂ - und NO _x -Emissionen im Jahre 1982 für die Benelux-Staaten	72
Tab. 1.9:	Einsatz fossiler Energieträger und die entsprechenden SO ₂ - und NO _x -Emissionen im Jahre 1982 für Großbritannien	73
Tab. 1.10:	SO ₂ - und NO _x -Emissionen in ausgewählten europäischen Ländern insgesamt und bezüglich der sektorspezifischen Beiträge	80
Tab. 1.11:	Wesentliche Auswirkungen der Großfeuerungsanlagenverordnung auf die SO ₂ - und NO _x -Emissionsgrenzwerte	85
Tab. 1.12:	SO ₂ -Emissionsfaktoren für Feuerungen, die unter die Großfeuerungsanlagenverordnung fallen	86
Tab. 1.13:	NO _x -Emissionsfaktoren für Feuerungen, die unter die Großfeuerungsanlagenverordnung fallen	87
Tab. 1.14:	Auswirkungen der Großfeuerungsanlagenverordnung auf die SO ₂ - und NO _x -Emissionen	87
Tab. 1.15:	Auswirkungen der TA-Luft 1986 auf die SO ₂ -Emissionen	90

Tab. 1.16:	Auswirkungen der weiteren Entschwefelung von Heizöl EL und Diesalkraftstoff auf die SO ₂ -Emissionen	91
Tab. 1.17:	SO ₂ -Emissionen für die untersuchten Fallunterscheidungen	96
Tab. 1.18:	SO ₂ -Emissionen der Bundesrepublik Deutschland und Baden-Württembergs für das Bezugsjahr 1982 und ausgewählte Minderungsmaßnahmen	99
Tab. 1.19:	Emissionsentwicklung von SO ₂ in den A-Ländern	106
Tab. 1.20:	Emissionsentwicklung von SO ₂ in den B-Ländern	106
Tab. 2.1:	Beiträge ausgewählter Länder zur Gesamtschwefeldeposition in der Bundesrepublik Deutschland aus Ergebnissen verschiedener Modellrechnungen basierend auf dem Emissionsdatensatz für das Bezugsjahr 1982 ...	136
Tab. 2.2:	Schwefeldeposition auf der Gesamtfläche der Bundesrepublik Deutschland und auf der Fläche Baden-Württembergs für das Bezugsjahr 1982 und die betrachteten Emissionsminderungsmaßnahmen	154
Tab. 3.1:	Wolkenparameter	175
Tab. 3.2:	Auswahl meteorologischer Modelltypen	185
Tab. 3.3:	Zusammenstellung der in der Klassifikation des Großwettergeschehens verwendeten Zirkulationsformen, Großwettertypen und Großwetterlagen und deren relative Häufigkeit im langjährigen Mittel (1881 - 1968)	206
Tab. 3.4:	Häufigkeit des Auftretens von Großwetterlagen 1982 im Vergleich zu den langjährigen Mittelwerten	216
Tab. 3.5:	Großwetterlagen des Jahres 1982	217
Tab. 3.6:	Summe der von allen Quellrasterflächen gestarteten Trajektorien, Anzahl der das Rezeptorgebiet erreichenden Trajektorien und deren prozentualer Anteil	222
Tab. 3.7:	Vergleich des prozentualen Anteils von Großwettertypen am Großwettergeschehen der Jahre 1973/74, 1976, 1982 und 1983 mit dem Anteil der Trajektorien, die bei den jeweiligen Großwettertypen das Rezeptorgebiet erreichen	232
Tab. 4.1:	Temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten und Lebenszeiten von PAN	258
Tab. 4.2:	Oxidationsmittel und ihr Beitrag zur SO ₂ -Oxidation in der Gasphase	264
Tab. 4.3:	Überblick über Flüssigwassergehalte	267
Tab. 4.4:	Konzentration von Übergangsmetallen in der Atmosphäre	269
Tab. 4.5:	Henry'sche Konstanten atmosphärischer Gase	274

Tab. 4.6:	Beispiele für S(IV)-Oxidationsraten	291
Tab. 4.7:	Sulfat-Niveaus und pH-Werte in einem offenen System für variierte Anfangsniveaus von SO_2 , HNO_3 und H_2O_2 eine Stunde nach Beginn der Oxidation ..	300
Tab. 5.1:	Wertebereiche der Ozonspitzenkonzentration an verschiedenen bundesdeutschen Meßstellen	327
Tab. 5.2:	NMHC-Anteile beim Dodge-Mechanismus	335
Tab. 5.3:	Reaktivitätsklassen des "Carbon-Bond"-Mechanismus III und seine Gültigkeitsbereiche	335
Tab. 5.4:	"Standard"-Werte für die Anteile an Kohlenstoff-Bindungstypen	337
Tab. 5.5:	Die kontinentale Hintergrundbelastung	342
Tab. 5.6:	"Standard"-Kohlenstoff-Fraktionen für oberhalb der Mischungsschicht transportierte NMHC-Gemische	343
Tab. 5.7:	Ortsspezifische Erfordernisse zur Reduktionsbestimmung	354
Tab. 5.8:	Modellparameter für die erste Simulation	359
Tab. 5.9:	Analyse von NMHC-Gemischen	363
Tab. 5.10:	Verhältnisse der Alkylaromaten zu Benzol für München, Berlin, Sidney und Los Angeles	365
Tab. 5.11 a:	Variation der Kohlenstofffraktionen bei konstanter Carbonylfaktion ..	366
Tab. 5.11 b:	Variation der Kohlenstofffraktionen unter Einbeziehung der Carbonylfaktion	366
Tab. 5.12:	Verkehrsbedingte Emissionen entsprechend den Angaben in den jeweiligen Emissionskatastern	380
Tab. 5.13:	NO_x -Anteil der Emittentengruppe Verkehr für einige europäische Länder für das Bezugsjahr 1980	380
Tab. 5.14:	Schätzwerte der OECD für die Emissionen von Stickstoffoxiden und Kohlenwasserstoffen in Europa für das Jahr 1980	381
Tab. 5.15:	Emissionsfaktoren für den innerstädtischen Verkehr von Personen- und Kombinationskraftwagen mit Otto- und Dieselmotoren	381
Tab. 5.16:	Jahresdurchschnittswerte der NMHC/ NO_x -Verhältnisse in Städten Bayerns	385
Tab. 5.17:	NMHC/ NO_x -Verhältnisse entsprechend den Angaben in den jeweiligen Emissionskatastern	386

Tab. 5.18:	Vergleich zwischen berechneten und gemessenen NMHC/NO _x -Verhältnissen	390
Tab. 5.19:	Gemessene und berechnete NMHC/NO _x -Verhältnisse in den USA	391
Tab. 5.20:	Mittelwerte der zwischen 6. ⁰⁰ – 9. ⁰⁰ Uhr gemessenen NMHC- und NO _x -Konzentrationen in München	391
Tab. 6.1:	Depositionsgeschwindigkeiten einiger Luftschaadstoffe	404
Tab. 6.2:	Depositionsgeschwindigkeit von Sulfataerosolen	406
Tab. 6.3:	Depositionsgeschwindigkeit für Stickstoffverbindungen	407
Tab. 6.4:	In MESOS verwendete Depositionsgeschwindigkeiten für stabile Schichtungen	409
Tab. 6.5:	Zusammenstellung von Werten für die Schwefelkonzentration im Niederschlag an Reinluftstationen des Umweltbundesamtes für das Jahr 1982	420
Tab. 6.6:	Parameter zur Bestimmung des Washout-Koeffizienten Λ	427
Tab. A.1:	Die meteorologischen Parameter der MESOS-Datenbasis und daraus abgeleitete Größen	474
Tab. A.2:	Parameter zur Bestimmung der maximalen Überhöhung	478
Tab. A.3:	Empirische Konstanten zur Bestimmung der nassen Ablagerungsrate von SO ₂ und SO ₄ ²⁻	480
Tab. A.4:	Umwandlungsraten von SO ₂ zu Sulfat für Monats- und Jahreszeitenmittel bei Berücksichtigung einer strahlungsflußabhängigen Umwandlung	481
Tab. A.5:	Überblick über die in den verschiedenen europäischen Staaten berücksichtigten Kaminhöhen, die thermische Emission, die jeweilige Anzahl der Emittenten und die Gesamtemissionen von SO ₂ in den einzelnen Höhenklassen	494

I. Grundsätzliche Bedeutung quantitativer Umweltfolgenanalysen und Ziele dieser Untersuchung

I.1 Bedeutung der Immissionsanalysen

Wirkungsorientierte Umweltfolgenanalysen für Luftschadstoffe bedürfen nicht nur emissionsseitiger sondern vor allem auch immissionsseitiger Informationen. Hierzu gehört einmal die flächendeckende Darstellung von Konzentrations- und Depositionsverteilungen. Von besonderem Interesse ist darüberhinaus auch, welchen Beitrag die verschiedenen Emittenten zur vorliegenden und zu der in zukünftigen Jahren zu erwartenden Immissionssituation liefern. Die Kenntnis dieser Emissions-Immissions-Beziehungen ist auch notwendige Voraussetzung für die praktische Durchführung der im Augenblick intensiv diskutierten Umweltverträglichkeitsprüfung. Die Umweltverträglichkeitsprüfung beansprucht, durch die Frühzeitigkeit der Prüfung und eine umweltmedienübergreifende, umfassende Bewertung als ein Vorsorgeinstrument zu dienen. Das läßt sich nur mittels quantitativer Analysen und Prognosen der Auswirkungen umweltbeeinflussender Maßnahmen einlösen. Auch die Bewertung von Emissionsminderungsmaßnahmen, wie sie in den neuen Regelungen zur Luftreinhaltung (GFAVO, TA-Luft 86, Kleinfeuerungsanlagen-Verordnung, ECE-Protokoll zur Reduzierung der Schwefelemissionen) festgelegt sind, muß vor allem immissionsseitig erfolgen.

Quantitative Immissionsanalysen setzen die Verfügbarkeit hinreichend verifizierter Rechenprogramme voraus. Hierzu empfehlen sich insbesondere semiempirische Modelle, die eine relativ einfache Struktur haben, da viele komplexe Zusammenhänge mittels empirischer Beziehungen beschrieben werden. Da mit diesen Rechenmodellen Immissionsprognosen schnell durchgeführt werden können, sind sie ein für die praktische Umweltpolitik einsetzbares Instrument. Besondere Bedeutung haben diese Modelle, wenn Mittelwerte über größere räumliche und zeitliche Bereiche interessieren, kleinräumige und kurzzeitige Phänomene jedoch vernachlässigt werden können. In der Bundesrepublik Deutschland wurden semiempirische Modellansätze bisher nur in geringem Umfange entwickelt und angewandt. In der vorliegenden Studie wird ein vom Imperial College, London, übernommenes und im Rahmen dieser Studie weiterentwickeltes Modell zur Berechnung der weiträumigen Ausbreitung von Schadstoffen und der daraus resultierenden Immissionen eingesetzt.

I.2 Ziele dieser Untersuchung

In früheren Umweltfolgenanalysen der Abteilung für Angewandte Systemanalyse (AFAS) konnte der bereits seit einiger Zeit bekannte Sachverhalt, daß die Immissionssituation außerhalb von Ballungsgebieten hauptsächlich überregional beeinflußt wird, für einige Gebiete mit großen ökologischen Schäden wesentlich differenzierter behandelt werden als in den bis dahin vorliegenden Untersuchungen. In Ergänzung zu den Ergebnissen pauschaler Emissions- und Immissionsanalysen im europäischen Bereich, die für die Bundesrepublik Deutschland eine in etwa ausgeglichene Import-Export-Bilanz für den grenzüberschreitenden Schwefeltransport im Langzeitmittel ergaben, konnte in den detaillierten Analysen der AFAS gezeigt werden, daß für einige Waldschadensgebiete die Langzeitwerte der Schwefel-Immissionen (SO_2 - und SO_4^{2-} -Konzentrationen in der Atmosphäre, Schwefel-Deposition am Boden) bis zu 70 % von ausländischen Emittenten verursacht werden. Weiter wurde gezeigt, daß neuere gesetzliche Regelungen auf nationaler Ebene, wie insbesondere die Großfeuerungsanlagen-Verordnung (GFAVO), trotz erheblicher Emissionsreduktionen nur in begrenztem Umfang zu immissionsseitigen Verbesserungen beitragen können. Im Rahmen des vom "Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen der Luftreinhaltung" (PEF) geförderten Vorhabens "Weiträumige Immissionsanalysen für säurebildende und pflanzentoxische Luftschadstoffe" wurden die Arbeiten fortgeführt, wobei neben Änderungen im Rechenmodell insbesondere die Datenbasen fortgeschrieben und wesentlich verbessert wurden.

Quantitative Abschätzungen zur Emissionssituation und der daraus folgenden Immissionssituation werden für Schwefeldioxid und seine Umwandlungsprodukte, die Sulfate, gegeben. Dabei werden Mittelwerte der Immissionen für Sommer- und Winterhalbjahr und das gesamte Jahr in einer räumlichen Auflösung von $\frac{1}{2}$ Längengrad $\times \frac{1}{4}$ Breitengrad (ca. 900 km²) für das Bundesgebiet errechnet. Es wird versucht, die gemessenen Konzentrationswerte auf der Basis der immisionsbestimmenden Wetterlagen zu interpretieren. Für Kurzzeiteignisse, bei denen stark erhöhte Immissionswerte auftreten, z.B. Smog-Episoden, wird der Einfluß entfernter Quellen qualitativ untersucht.

In dieser Studie wird weiterhin neben dem vorrangig betrachteten Schwefeldioxid (SO_2) auch den Stickstoffoxiden (NO_x) und den Umwandlungsprodukten dieser Stoffe Aufmerksamkeit geschenkt. In diesem Zusammenhang sind auch die Kohlenwasserstoffe, insbesondere die Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMHC), von Bedeutung, da sie zusammen mit den Stickstoffoxiden die Entste-

hung sekundärer Schadstoffe, wie die der Photooxidantien, begünstigen. Auf die ursprünglich vorgesehene Behandlung von Staubinhaltsstoffen, wie den Schwermetallen, wurde zugunsten der intensiven Darstellung der Photooxidantienproblematik verzichtet.

Für die Stickstoffoxide empfehlen sich beim bisherigen Kenntnisstand noch keine gekoppelten Emissions-Immissionsanalysen, da die Aussagesicherheit solcher Rechnungen zu gering ist. Es wird daher besonderer Wert auf die Darstellung des heutigen Wissens zum luftchemischen Verhalten der Stickstoffoxide sowie auf die Bedeutung dieser Stoffe bei der Bildung von Photooxidantien gelegt. Darüber hinaus durchgeführte Rechnungen mit einem in den USA im Auftrag der amerikanischen Umweltbehörde (US-EPA) entwickelten Rechenmodell dienen der Prüfung vorliegender Reaktionsmechanismen, um Prozesse von vorrangiger Bedeutung zu identifizieren, mit denen eine Parametrisierung für semiempirische Modelle ermöglicht werden könnte. Weiterhin werden eine Reihe von Sensitivitätsrechnungen durchgeführt, die interessante und auch für die praktische Luftreinhaltepolitik bedeutsame Ergebnisse liefern.

Bei den quantitativen Analysen werden insbesondere die folgenden Fragestellungen berücksichtigt:

- (1) Von welcher sektoralen und regionalen Emissionsverteilung für Schwefeldioxid und Stickstoffoxide ist in der Bundesrepublik Deutschland und in den benachbarten Staaten auszugehen? Welche Entwicklung ist für diese Emissionen unter Berücksichtigung der in den letzten Jahren in Kraft getretenen gesetzlichen Regelungen zur Emissionsbegrenzung - in der Bundesrepublik Deutschland sind dies die Großfeuerungsanlagen-Verordnung (GFAVO), die novellierte Fassung der Technischen Anleitung zur Reinhal tung der Luft von 1986 (TA-Luft 86) und die geplante Kleinfeuerungsanlagenverordnung - zu erwarten?
- (2) Welcher immissionsseitige Reduktionseffekt ist in der Bundesrepublik Deutschland aus den bereits genannten gesetzlichen Regelungen zur Emissionsminderung zu erwarten?
- (3) Welche grundsätzliche Bedeutung hat der weiträumige Schadstofftransport für die Langzeitwerte der Schwefeldioxidkonzentration und der Ablagerung von säurebildenden Luftschadstoffen in der Bundesrepublik Deutschland?

- (4) Welchen Einfluß haben die Emissionen europäischer Staaten, vor allem die immer noch hohen Schwefeldioxidemissionen der östlichen Nachbarn (DDR, CSSR, Polen), auf die Immissionssituation der Bundesrepublik Deutschland?
- (5) Welche Faktoren sind für die Entstehung von sekundären Luftschadstoffen, wie z.B. dem Ozon, von Bedeutung und welche Rolle ist in dieser Hinsicht den Stickstoffoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen des Kraftverkehrs beizumessen?
- (6) Wie ist die Emissions- und Immissionssituation Baden-Württembergs zu beurteilen?

Darüber hinaus wird auch der Verlauf kurzzeitig erhöhter Schadstoffkonzrationen während einzelner Episoden untersucht (Smogepisoden). Hierauf wird in dieser Kurzfassung jedoch nicht näher eingegangen.

Im Vergleich zu den schon erwähnten früheren Immissionsanalysen wurden für die vorliegenden Rechnungen neben programmtechnischen Modifikationen eine Reihe von Verbesserungen vorgenommen, die im folgenden zusammengestellt sind:

- (1) Einheitlicher Bezugszeitraum (1982) für die europäischen Emissionsdaten und die bei den Ausbreitungsrechnungen verwendeten Wetterdaten;
- (2) feinere räumliche Auflösung bei der Emissionsdatenerfassung und den Immissionsanalysen für die Bundesrepublik Deutschland;
- (3) Berücksichtigung des Tages-, Wochen- und Jahresganges der Emissionen;
- (4) Berücksichtigung der Strahlungsabhängigkeit der Umwandlungsrate von Schwefeldioxid zu den Sulfaten.

Die unter (2) genannte feinere räumliche Auflösung ermöglicht auch eine Analyse der Emissions- und Immissionssituation des Bundeslandes Baden-Württemberg.

II. Wesentliche Ergebnisse dieser Untersuchung

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchung, die einen Beitrag zur umwelt-politischen Bewertung der in den letzten Jahren verabschiedeten gesetzlichen Regelungen zur Luftreinhaltung geben, umfassen Aussagen zu den nachfolgend aufgeführten Bereichen:

- (1) Einsatz fossiler Energieträger und die dadurch verursachten Emissionen ausgewählter europäischer Länder, von denen eine besondere immissions-seitige Bedeutung für die Bundesrepublik Deutschland und damit auch für Baden-Württemberg angenommen werden kann; Emissionswerte für Schwefeldioxid und Stickstoffoxide für das Bezugsjahr 1982 werden angegeben; für Schwefeldioxid wird auch die zukünftige Emissionsentwicklung diskutiert (Abschn. II.1 und Kap. 1);
- (2) vorliegende und zu erwartende Immissionssituation für Schwefeldioxid in der Bundesrepublik Deutschland und in Baden-Württemberg durch Emissionen im europäischen Bereich (Abschn. II.2 und Kap. 2);
- (3) anthropogene Ozonbildung durch erhöhte Stickstoffoxid- und Kohlenwas-serstoffkonzentrationen für ausgewählte mitteleuropäische Verhältnisse; besondere Aufmerksamkeit gilt in diesem Zusammenhang den Kraftver-kehrsemissionen (Abschn. II.3 und Kap. 5).

II.1 Energieträgereinsatz und Emissionen ausgewählter europäischer Länder: derzeitiger Stand und zukünftige Entwicklung

Die für diese Studie erstellten regionalen Emissionsverteilungen von Schwefel-dioxid (SO_2) und von Stickstoffoxiden (NO_x) für verschiedene europäische Län-der stellen eine notwendige Voraussetzung für die Ausbreitungsrechnungen dar. Ausgewählt wurden neben der Bundesrepublik Deutschland Länder, von denen angenommen werden kann, daß sie eine besondere Bedeutung für die Immis-sionssituation im Untersuchungsgebiet haben. Dies sind die DDR, die CSSR und Polen als östliche Nachbarstaaten und die Beneluxstaaten (Belgien, Niederlande, Luxemburg), Frankreich und Großbritannien als westliche Nachbarstaaten. Für Schwefeldioxid werden auch die Emissionen der übrigen europäischen Länder

berücksichtigt, allerdings in einer vereinfachten Weise. Da für die genannten Länder eine weitgehende Erfassung des Einsatzes von Energieträgern in den verschiedenen Sektoren wie Kraftwerke, Industrie, Haushalte und Kleinverbraucher (HuK) und Verkehr durchgeführt wurde, gestatten diese Daten auch eine Beurteilung der länderspezifischen Substitutionsmöglichkeiten von Energieträgern und der Minderungsmöglichkeiten von Emissionen. Das Bezugsjahr für die Emissionen und damit auch für die Abschätzung der verschiedenen Minderungsmaßnahmen ist das Jahr 1982.

Die Güte der bisher vorliegenden Emissionsverteilungen ist trotz mehrerer internationaler Projekte, die solche Daten erhoben haben, noch sehr unbefriedigend, da ein Großteil dieser Daten auf den offiziellen Angaben der einzelnen Länder im Rahmen der Meldepflicht an internationale Organisationen beruht. Dabei gehen die verschiedenen Staaten von ganz unterschiedlichen Annahmen und Voraussetzungen aus. Dies betrifft insbesondere die Emissionsfaktoren, die die spezifischen Emissionen pro Energieeinheit des eingesetzten Brennstoffs beschreiben. Speziell für die Stickstoffoxide werden für die gleiche Einsatztechnik von den einzelnen Ländern sehr unterschiedliche Emissionsfaktoren angegeben. In dieser Studie wird daher durch Bezugnahme auf einen einheitlichen Satz von Emissionsfaktoren versucht, eine weitgehend konsistente Gegenüberstellung der länderspezifischen Emissionen zu erreichen.

II.1.1 Energieträgereinsatz ausgewählter europäischer Länder

Grundlage für die hier durchgeführte systematische Zusammenstellung der Emissionsdaten sind für die Bundesrepublik Deutschland das im Auftrag des Umweltbundesamtes erstellte Emissions-Ursachen-Kataster EMUKAT und für die DDR und die CSSR die Erhebungen des Deutschen Instituts für Wirtschaftsforschung, die teilweise als Unteraufträge zu dieser Studie durchgeführt wurden. Zur Bestimmung der Emissionen von Polen wurde ein Unterauftrag an die Polnische Akademie der Wissenschaften vergeben. Die Emissionen der westlichen Nachbarstaaten der Bundesrepublik Deutschland wurden aus eigenen Abschätzungen auf der Basis der Energiestatistiken der EG gewonnen. Bei den Daten für Frankreich und Großbritannien werden darüber hinaus zusätzliche Informationen berücksichtigt. Die Emissionen der übrigen europäischen Staaten wurden Angaben des internationalen EMEP-Projektes entnommen.

Der Einsatz fossiler Energieträger ist in den betrachteten Ländern sehr unterschiedlich strukturiert (Abb. 1.16*). Das betrifft sowohl die Zusammensetzung der gesamten Einsatzmenge aus Steinkohle, Braunkohle, Erdöl und Erdgas als auch ihren spezifischen Einsatz in Kraftwerken, Industrie, Haushalt und Verkehr. So haben die osteuropäischen Staaten in allen Sektoren einen vergleichsweise hohen Kohleanteil. In der DDR handelt es sich dabei fast ausschließlich, in der CSSR zum großen Teil, um Braunkohle mit einem hohen Schwefelgehalt. In der Bundesrepublik Deutschland und ihren westlichen Nachbarstaaten liegt das Hauptgewicht des Einsatzes fossiler Energieträger beim Erdöl. Nur in Großbritannien hat die Steinkohle durch die dort vorhandenen günstigen Förderbedingungen mit 36 % einen recht hohen Anteil. In verstärktem Maße wird in den Staaten der EG Erdgas eingesetzt. Der Verkehr beansprucht in diesen Ländern etwa 20 % der Gesamtmenge der fossilen Energieträger, während in den osteuropäischen Staaten nur ca. 10 % dafür benötigt werden.

II.1.2 Schwefeldioxid- und Stickstoffoxidemissionen ausgewählter europäischer Länder für das Bezugsjahr 1982

Die genannten energiewirtschaftlichen Unterschiede der betrachteten Länder bestimmen auch die Emissionen. Auffallend sind die erheblichen Unterschiede im Verhältnis von Stickstoffoxid- zu Schwefeldioxidemissionen (Tab. 1.10). Für alle betrachteten westeuropäischen Länder und die Bundesrepublik Deutschland liegt dieses Verhältnis höher als für die betrachteten osteuropäischen Staaten. Während in den Benelux-Ländern die Stickstoffoxidemissionen höher als die Schwefeldioxidemissionen sind, machen sie in der DDR nur 13 % der Schwefeldioxidemissionen aus. Die relativ höheren Stickstoffoxidemissionen der Staaten der EG und der CSSR werden hauptsächlich durch den Straßenverkehr im Personen- und Gütertransport verursacht, der in diesen Ländern eine größere Bedeutung hat. Für die Schwefeldioxidemissionen ist in allen betrachteten Ländern, ausgenommen Frankreich, der Kraftwerkssektor der dominierende Emissionsbereich.

Noch deutlicher ist der Unterschied zwischen den betrachteten westlichen und östlichen Ländern bei den emissionsbezogenen Strukturkenngrößen, wie den Schwefeldioxid- und Stickstoffoxidemissionen pro Einsatzmenge fossiler Energie-

*) Die Nummern der referierten Abbildungen und Tabellen beziehen sich auf die entsprechenden Kapitel

träger (Abb. 1.17). Beim Schwefeldioxid liefert die DDR die höchsten Werte, gefolgt von der CSSR und Polen. Die Werte für die betrachteten westlichen Länder liegen deutlich darunter, wobei die Beneluxstaaten den niedrigsten und Großbritannien den höchsten Wert aufweisen. Bei den auf den Energieträgereinsatz bezogenen Stickstoffoxidemissionen zeigen sich keine so großen Unterschiede.

Von besonderer Bedeutung für die Immissionssituation der Bundesrepublik Deutschland ist die Tatsache, daß die Schwefeldioxidemissionen der osteuropäischen Länder zum großen Teil aus sehr hohen Kaminen abgegeben werden. Wie an anderer Stelle näher ausgeführt, wächst damit auch der Anteil der emittierten Schadstoffmenge, der über große Entfernungen transportiert wird. Deshalb sollten bei Immissionsberechnungen die unterschiedlichen Freisetzungshöhen möglichst gut berücksichtigt werden. In der Bundesrepublik Deutschland werden nur 14 % der Schwefeldioxidemissionen aus Kaminen mit über 200 m Bauhöhe emittiert, in der DDR sind dies 44 %, in der CSSR 42 % und in Polen etwa 26 %. In den westlichen Nachbarländern ist in dieser Kaminhöhenklasse nur der Schwefeldioxidemissionsanteil von Großbritannien mit 23% noch relativ hoch (Abb. 1.19).

Die regionalen Verteilungen der Schwefeldioxid- und Stickstoffoxidemissionen in der Bundesrepublik Deutschland sind in den Abbildungen 1.4 und 1.7 dargestellt. Sie zeigen für die Bundesrepublik Deutschland interessante Unterschiede: während die Schwefeldioxidemissionen deutlich die Ballungsraumstruktur abbilden, spiegeln die Stickstoffoxidemissionen auch die bedeutendsten Verkehrswege des Straßennetzes wider. Ballungsräume mit erheblichen Schwefeldioxidemissionen sind in den östlichen Nachbarstaaten der Bundesrepublik Deutschland die Räume um Leipzig und um Karl-Marx-Stadt in der DDR, Nordböhmen in der CSSR und das Gebiet um Kattowitz in Polen (Abb. 1.10). In den westlichen Nachbarstaaten sind Emissionsschwerpunkte vergleichbarer Größenordnung nur noch in Mittelengland zu finden (Abb. 1.14). Die regionale Verteilung der Stickstoffoxidemissionen in der Bundesrepublik Deutschland, der DDR und Polen ist Abbildung 1.12 zu entnehmen.

II.1.3 Ausgewählte Emissionsminderungsmaßnahmen für Schwefel-dioxid

Für die betrachteten Länder wird auch die Emissionsentwicklung nach 1982 diskutiert. Von besonderem Interesse ist die Emissionsprognose für das Jahr 1995, da für diesen Zeitpunkt die volle Wirksamkeit der in der Bundesrepublik Deutschland verabschiedeten bzw. noch in der Diskussion befindlichen Emissionsminderungsmaßnahmen erwartet werden kann. Es werden die folgenden Fälle unterschieden:

- (1) Wirksamkeit der Regelungen der Großfeuerungsanlagen-Verordnung (GFAVO) auf den Anlagenbestand und die Versorgungsstruktur des Bezugsjahres 1982 (Fall "GFAVO 1982");
- (2) Wirksamkeit der Regelungen der Großfeuerungsanlagen-Verordnung, der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft 1986 (TA-Luft 86) und der Kleinfeuerungsanlagen-Verordnung auf den Anlagenbestand und die Versorgungsstruktur des Bezugsjahres 1982 (Fall "Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1982");
- (3) Wirksamkeit der unter (2) genannten Minderungsmaßnahmen auf Anlagenbestand und Versorgungsstruktur des Jahres 1995. Die Entwicklung von Anlagenbestand und Versorgungsstruktur wurde einer im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft erstellten Prognose entnommen (Fall "Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1995");
- (4) Wirksamkeit der unter (3) genannten nationalen Minderungsmaßnahmen für das Jahr 1995 unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Vereinbarungen des Helsinki-Protokolls zur Reduktion von Schwefeldioxidemissionen europäischer und außereuropäischer Staaten (Fall "Internationale Minderungsmaßnahmen gemäß Helsinki Protokoll").

Für die aus den obengenannten gesetzlichen Regelungen resultierenden Verminderungen der Schwefeldioxidemissionen der Bundesrepublik Deutschland wird die folgende Entwicklung angenommen: Die Durchführung der Großfeuerungsanlagen-Verordnung wird die Emissionen aus Großanlagen von 1900 Tsd t im Jahre 1982 auf etwa 330 Tsd t/a vermindern. Die Gesamtemission wird dadurch von etwa 2,8 Mio t/a auf etwa 1,2 Mio t/a zurückgehen. Werden darüberhinaus auch noch die Regelungen der TA-Luft 86 und die der Kleinfeuerungsanlagen-Verordnung berücksichtigt, wobei die letztere im wesentlichen eine weitere Re-

duzierung des Schwefelgehaltes von Heizöl EL und von Dieselkraftstoff vorschreibt, so vermindert sich die Gesamtemission von Schwefeldioxid weiter auf etwa 970 Tsd t/a. Den Hauptbeitrag zu dieser Reduktion erbringt der Sektor Industrie. Erheblich geringer sind die Verminderungen im Sektor Haushalte und Kleinverbraucher, dessen Emissionen von 270 Tsd t/a auf 200 Tsd t/a abnehmen. Die Prognose für das Jahr 1995 ergibt unter Berücksichtigung aller Minderungsmaßnahmen einen Emissionswert für Schwefeldioxid von 880 Tsd t/a. Diese nochmalige Emissionsminderung ist hauptsächlich das Ergebnis von Strukturveränderungen in den Sektoren Industrie sowie Haushalte und Kleinverbraucher, wie zum Beispiel dem zu erwartenden zunehmenden Einsatz von Erdgas in diesem Sektor (Tab. 1.18).

Die Auswertung der regionalen Emissionsverteilung für den Bereich Baden-Württembergs ergibt eine Gesamtemission von Schwefeldioxid von etwa 230 Tsd t im Jahre 1982. Dieser Wert steht in befriedigender Übereinstimmung mit entsprechenden Angaben des Statistischen Landesamtes von etwa 240 Tsd t für diesen Zeitraum. In ähnlicher Weise wie für die Bundesrepublik Deutschland werden auch für Baden-Württemberg die Auswirkungen der laufenden und geplanten Minderungsmaßnahmen abgeschätzt. Die Durchführung der Großfeuerungsanlagen-Verordnung wird die Schwefeldioxidemissionen auf 140 Tsd t/a vermindern. Für die Regelungen der TA-Luft 86 und der Kleinfeuerungsanlagen-Verordnung wurde eine weitere Verminderung auf etwa 108 Tsd t/a abgeschätzt. Die Prognose für das Jahr 1995 schließlich ergibt unter Berücksichtigung aller Minderungsmaßnahmen eine Schwefeldioxidemission von etwa 92 Tsd t/a (Tab. 1.18). Für Baden-Württemberg ist damit ebenfalls bis Mitte des nächsten Jahrzehnts eine erhebliche Emissionsminderung auf etwa 40 % des Wertes des Bezugsjahres 1982 zu erwarten. Diese Reduktion wird jedoch nicht so ausgeprägt sein wie die für die gesamte Bundesrepublik Deutschland, für die im gleichen Zeitraum eine Reduktion auf 30 % des Bezugswertes von 1982 errechnet wird. Dies erklärt sich aus der speziellen Industriestruktur von Baden-Württemberg.

Die nach Wirksamwerden der genannten nationalen Minderungsmaßnahmen noch verbleibenden Schwefeldioxidemissionen werden dann vorzugsweise aus Kaminen mittlerer bis niedriger Höhe freigesetzt werden. In den Abbildungen 1.23 und 1.24 ist das Ergebnis einer entsprechenden Auswertung der mehr als 1000 berücksichtigten Einzelquellen der Bundesrepublik Deutschland dargestellt. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Anzahl der Einzelquellen und die Bauhöhe der zugehörigen Kamine sich nicht verändern.

Die Reduktion der Schwefeldioxidemissionen in der Bundesrepublik Deutschland vollzieht sich im Rahmen der Vereinbarungen des Helsinki-Protokolls, in dem sich neben Kanada und den USA 21 europäische Staaten verpflichtet haben, die Schwefelemissionen oder ihren grenzüberschreitenden Fluß bis 1993 um mindestens 30 % bezogen auf 1980 zu verringern. Die Bundesrepublik Deutschland wird mit der diskutierten Emissionsentwicklung diese Vereinbarungen mit einer über 60-prozentigen Reduzierung der Schwefeldioxidemissionen des Jahres 1980 bei weitem übererfüllen. Frankreich hat eine 50-prozentige Reduktion des Wertes der Schwefeldioxidemissionen von etwa 3,2 Mio t im Jahre 1980 bereits 1985 mit einer Freisetzung von etwa 1,5 Mio t erreicht. Eine 50-prozentige Reduktion kann weiterhin auch für die Benelux-Staaten angenommen werden. Das entspricht einem Rückgang von etwa 1,3 Mio t im Jahre 1980 auf etwa 600 Tsd t im Jahre 1995. Nicht so günstig sind die Verhältnisse für Großbritannien, das sich den Helsinki-Vereinbarungen nicht angeschlossen hat; hier wird nur eine sehr geringe Emissionsminderung von etwa 4,6 Mio t im Jahre 1980 auf etwa 4,0 Mio t im Jahre 1995 angenommen, ein Wert, der bereits im Jahre 1982 erreicht wurde.

Auch die DDR und die CSSR haben das Helsinki-Protokoll unterzeichnet. Daraus würde sich für die DDR die Verpflichtung ergeben, die Schwefeldioxidemissionen von etwa 4,9 Mio t/a auf etwa 3,4 Mio t/a zu vermindern, für die CSSR errechnet sich eine notwendige Verminderung von etwa 3,1 Mio t/a auf etwa 2,2 Mio t/a. Es ist jedoch fraglich, ob diesen Ländern ein termingerechter Vollzug der zugesagten Reduktionen möglich ist. Für weitere im Rahmen dieser Untersuchung betrachtete Länder wie Dänemark, Italien, Schweden, Österreich und die Schweiz, die das Helsinki-Protokoll unterzeichnet haben, wird eine 30-prozentige Reduktion der jährlichen Schwefeldioxidemissionen, bezogen auf das Jahr 1980, angenommen. Für Polen, das sich diesen Vereinbarungen nicht angeschlossen hat, ist sogar zu erwarten, daß mit einer Wiederbelebung seiner Wirtschaft eine Steigerung der Emissionen verbunden sein wird.

Einen Gesamtüberblick der zu erwartenden Entwicklung der Schwefeldioxid- und Stickstoffoxidemissionen der Bundesrepublik Deutschland bis 1995 zusammen mit den jeweiligen sektorspezifischen Emissionsbeiträgen im Vergleich zu den Emissionen des Jahres 1982 geben die Abbildungen 1.21 und 1.22.

Für Stickstoffoxide sind keine so deutlichen Emissionsminderungen zu erwarten wie für Schwefeldioxid, da der Hauptemittent dieser Schadstoffgruppe, der Kraftverkehr, nur begrenzt zur Emissionsminderung beitragen wird. Es ist sogar da-

von auszugehen, daß der in Abbildung 1.22 angegebene Prognosewert von 1,7 Mio t NO₂/a durch die bisher vorgesehenen Minderungsmaßnahmen nicht erreicht werden kann. Die vorliegenden EG-Regelungen für schadstoffarme Pkw legen die Grenzwerte so fest, daß sie nur für den kleinen Teil der Fahrzeuge mit über 2 Liter Hubraum die Anwendung des geregelten Katalysators, der einzigen bisher vorliegenden und wirkungsvollen Minderungstechnik, notwendig machen. Für die anderen Fahrzeuge ist aufgrund der vorliegenden Regelungen keine Emissionsminderung zu erwarten. Für die in Lastkraftwagen vorzugsweise eingesetzten Dieselmotoren, die allein über 20 % der gesamten Stickstoffoxidmenge emittieren, schreiben diese Regelungen nur den heute gegebenen Stand der Technik fest. Es ist zu befürchten, daß der immer noch wachsende Fahrzeugbestand und die immer noch ansteigende Fahrleistung sowie der zunehmende Autobahnanteil an der Gesamtfahrleistung, der mit besonders hohen Stickstoffoxidemissionen verbunden ist, die Emissionsminderung durch Katalysatorfahrzeuge weitgehend aufwiegen wird.

II.2 Immissionssituation der Bundesrepublik Deutschland für Schwefelverbindungen: derzeitiger Stand und zukünftige Entwicklung

Konzeption und Durchführung umfassender quantitativer Immissionsanalysen sollten auf bereits erkennbaren Emissions-Immissions-Zusammenhängen aus vorliegenden Daten aufbauen. Diese Auswertungen, die aufgrund der gegebenen Datensituation nur sehr lückenhaft sein können, werden für die Schadstoffe Schwefeldioxid (SO₂) und Stickstoffoxide (NO_x) durchgeführt. Im Rahmen einer Kurzdarstellung zur methodischen Vorgehensweise wird auch auf den Einfluß der Kaminhöhe auf den weiträumigen Schadstofftransport eingegangen. Die errechneten regionalen Verteilungen der Schwefeldioxidkonzentration und der Schwefelablagerung werden dargestellt und die Beiträge einzelner Länder zur gegenwärtigen und zukünftigen Immissionssituation werden aufgezeigt. Die Güte der Ergebnisse wird anhand eines Vergleichs der Meßwerte der Schwefeldioxidkonzentrationen mit den entsprechenden Rechenwerten diskutiert. Schließlich werden die immissionsseitigen Auswirkungen der ausgewählten Emissionsminderungsmaßnahmen behandelt.

II.2.1 Zeitliche Entwicklung von Emissionen und Immissionen in den letzten Jahren

Emissions- und Immissionsdaten zeigen für die verschiedenen Schadstoffe ganz unterschiedliche zeitliche Entwicklungen. In diesem Zusammenhang ist es von besonderem Interesse, inwieweit sich bereits vollzogene Emissionsminderungen auch immissionsseitig ausgewirkt haben.

Die Emissionen von Schwefeldioxid nehmen bereits seit Mitte der siebziger Jahre ab, für andere Schadstoffe, wie die Stickstoffoxide und die Kohlenwasserstoffe, ist eine solche Entwicklung nicht zu verzeichnen. Im Jahre 1974 betrug die Schwefeldioxidemission noch 3,6 Mio t und verminderte sich über 3,2 Mio t im Jahre 1980 auf 2,6 Mio t im Jahre 1984. Die geschilderte Emissionsentwicklung für Schwefeldioxid lässt einen Trend zu kleineren Immissionswerten erwarten. Innerhalb der meisten Ballungsgebiete erfolgten auch tatsächlich erhebliche Verringerungen der Immissionswerte. So zeigt die Auswertung der Schwefeldioxidkonzentrationen als gleitende Jahresmittelwerte für die Städte Mannheim und Karlsruhe eine eindeutige Tendenz zu geringeren Werten. Während Anfang der siebziger Jahre in beiden Städten noch Werte von etwa $100 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ gemessen wurden, liegen diese Werte inzwischen bei weniger als $50 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$. Außerhalb von Emissionsschwerpunkten ergibt sich jedoch ein vollkommen anderes Bild. Abbildung 2.1 zeigt den über alle Reinluftstationen des Umweltbundesamtes gemittelten Jahresmittelwert der Schwefeldioxidkonzentrationen für verschiedene Jahre, bezogen auf das Jahr 1974. Im Zeitraum von 1974 - 1984 ist keine eindeutige Tendenz zu geringeren Immissionswerten erkennbar. Diese unterschiedliche Entwicklung von Schwefeldioxidemissionen und -konzentrationen für die Gebiete der Reinluftstationen hat vermutlich ihren Grund darin, daß für die Immissionswerte nicht nur inländische Emissionen sondern auch der grenzüberschreitende Transport bestimmend sind. Der genaueren Aufklärung dieses Sachverhalts dienen die in dieser Studie durchgeführten Modellrechnungen zum weiträumigen Transport von Schwefelemissionen.

Bei den Stickstoffoxidkonzentrationen entspricht die Zeitreihe der über alle Reinluftstationen gemittelten Jahresmittelwerte in etwa der Entwicklung der Emissionen (Abb. 2.2). Sie stiegen von 2,6 Mio t im Jahre 1974 auf 3,1 Mio t im Jahre 1980 und verblieben seitdem auf gleichem Niveau. Bei den Immissionen ist eine schwach ausgeprägte Tendenz zu höheren Werten erkennbar. Im Vergleich zur Zeitreihe der Schwefeldioxidkonzentrationen zeichnen sich diese Werte durch geringere Unterschiede der einzelnen Jahreswerte aus.

II.2.2 Methodische Vorgehensweise bei der Immissionsberechnung

Die im vorigen Abschnitt diskutierte unterschiedliche Entwicklung von Schwefeldioxidemissionen und gemessenen Immissionen an den Reinluftstationen des Umweltbundesamtes deutet bereits auf den Einfluß des weiträumigen Schadstofftransports hin. Der quantitativen Untersuchung dieses Einflusses sollen die in dieser Studie durchgeführten Modellrechnungen zum weiträumigen Schadstofftransport dienen. Dabei werden für das Bezugsjahr 1982 die Beiträge verschiedener Länder zur Immissionssituation der Bundesrepublik Deutschland abgeschätzt. Darüber hinaus wird die immissionsseitige Wirksamkeit der in Abschnitt II.1.3 aufgeführten unterschiedlichen Emissionsminderungsmaßnahmen beurteilt. Außer auf das methodische Vorgehen bei der Durchführung der Rechnungen wird in diesem Abschnitt auch auf den Einfluß der Kaminhöhe auf den weiträumigen Schadstofftransport eingegangen.

Bei dem angewandten Ausbreitungsmodell handelt es sich um das am Imperial College, London, entwickelte und im Rahmen der Arbeiten zu dieser Studie modifizierte Rechenmodell MESOS. Dieses von seiner Struktur her relativ einfache Modell (Trajektorien-Puff-Modell) berechnet den weiträumigen Schadstofftransport mit Hilfe der bei der routinemäßigen weltweiten Wetterbeobachtung anfallenden synoptischen Wetterdaten. Die wichtigsten physikalischen und chemischen Prozesse, denen die emittierten Schwefelverbindungen in der Atmosphäre unterworfen sind, wie die Umwandlung von Schwefeldioxid zu Sulfat und die trockene und nasse Ablagerung dieser Stoffe, werden durch einfache Parametrisierungen simuliert. Die für diese Ansätze erforderlichen Zeitkonstanten wurden dabei durch Auswertung zahlreicher in der Literatur dargestellter Messungen bestimmt. Eine wichtige methodische Erweiterung des Modells ist insbesondere die Berücksichtigung der chemischen Umwandlung von Schwefeldioxid zu Sulfat durch einen sogenannten pseudo-linearen Ansatz. Die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Umwandlung wird dabei als proportional zum Strahlungsfluß der Sonne, d.h. als abhängig von Sonnenstand, Datum und geographischer Breite beschrieben.

Die errechneten Immissionswerte sind repräsentative Werte für Bezugsflächen von $\frac{1}{2}$ Längengrad $\times \frac{1}{4}$ Breitengrad (ca. 25 km \times 35 km). Diese Auflösung kann als ausreichend angesehen werden, um die Bedeutung des weiträumigen Schadstofftransports und die immissionsseitigen Auswirkungen von Emissionsminderungsmaßnahmen mit hinreichender Genauigkeit abschätzen zu können. Die Betrachtung lokaler, kleinräumiger Immissionsprobleme, wie sie in unmittelbarer Um-

gebung größerer Industrieanlagen, insbesondere auch bei orographisch ungünstigen Bedingungen, auftreten, ist nicht Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen.

Die meteorologische Datenbasis ermöglicht eine zeitliche Auflösung der Immisionswerte in dreistündigem Abstand. Eine derartige Auflösung ist sinnvoll, wenn der Verlauf von Konzentrationswerten während bestimmter Episoden, z.B. winterlicher Smogepisoden, beschrieben werden soll. Im folgenden werden jedoch, entsprechend der Zielsetzung dieser Studie, lediglich Mittelwerte über Jahreszeiten (Sommerhalbjahr April - September bzw. Winterhalbjahr Januar-März und Oktober - Dezember) und Jahresmittelwerte betrachtet.

Um die Immissionen für verschiedene Fälle der Emissionsentwicklung schnell berechnen zu können, wurden für alle betrachteten Freisetzungshöhen Transfermatrizen erstellt. Die Elemente dieser Matrizen geben die Beeinflussung der einzelnen Rasterflächen der Bundesrepublik Deutschland durch die verschiedenen Emittenten an. Durch Multiplikation dieser Matrizen mit den jeweiligen Quellstärken der Emittenten (Emissionsvektoren) ist es möglich, schnell und ohne großen Rechenaufwand die Auswirkungen von Emissionsänderungen im europäischen Bereich auf bestimmte Regionen der Bundesrepublik Deutschland abzuschätzen.

Bei der Berechnung der Immissionen wurden dabei zunächst für alle betrachteten Länder Ausbreitungsrechnungen mit einer normierten Emission durchgeführt, die verschiedene Kaminhöhen und thermische Emissionen berücksichtigen, um das von der Kaminhöhe abhängige Ausbreitungsverhalten von Schadstoffen möglichst realistisch wiederzugeben. Die Anzahl der betrachteten Höhenklassen ist für die einzelnen Länder unterschiedlich. Die feinste Aufteilung mit neun Freisetzungshöhenstufen wurde für den Bereich der Bundesrepublik Deutschland gewählt.

Zum Abschluß dieses Abschnittes soll der Einfluß der Freisetzungshöhe auf die weiträumige Verteilung von Schadstoffen dargestellt werden. Grundsätzlich beeinflussen Emissionen aus hohen Kaminen ein größeres Gebiet als solche aus geringer Kaminhöhe. Um genauere quantitative Aussagen zu erhalten, wurden für einen typischen süddeutschen (Stuttgart-Flughafen) und einen typischen norddeutschen Standort (Hannover-Flughafen) Rechnungen für die beiden Extremfälle 20 m Kaminhöhe ohne thermische Emission der Rauchgase und 250 m Kaminhöhe mit 60 MW thermischer Emission der Rauchgase durchgeführt. Die Be-

deutung unterschiedlicher Kaminhöhen für den weiträumigen Transport wird anhand der reduzierten Quellstärke, d.h. des Anteils der Emission, der sich in bestimmten Entfernungen von der Quelle noch in der Atmosphäre befindet, dargestellt.

Für den 250 m Kamin befinden sich in 420 km Entfernung noch 54 % bzw. 58 % der ursprünglich emittierten Schadstoffmenge in der Atmosphäre, für den 20 m Kamin sind die Werte erheblich niedriger und liegen bei 37 % bzw. 41 %. Sie zeigen aber auch deutlich, daß selbst Emissionen aus geringer Kaminhöhe noch nennenswert zum weiträumigen Schadstofftransport beitragen. Die Ablagerung für den norddeutschen Standort ist, bedingt durch meteorologische Einflüsse, etwas geringer als für den süddeutschen, d.h. die reduzierte Quellstärke weist dort geringfügig höhere Werte auf. Die größten Differenzen zwischen beiden Kaminhöhenklassen treten im ersten betrachteten Entfernungsschritt auf. Hier ist von den Emissionen des 20 m Kamins, dessen Fahne den Erdboden wesentlich früher erreicht, bereits 25 % mehr als von denen des 250 m Kamins deponiert worden (Abb. 2.6).

II.2.3 Immissionssituation der Bundesrepublik Deutschland für Schwefelverbindungen im Bezugsjahr 1982

Die Ergebnisse der Rechnungen zum weiträumigen Transport von Schwefelverbindungen werden im folgenden anhand von zwei Immissionstypen, für die Schadensauswirkungen auf Ökosysteme angenommen werden können, dargestellt und interpretiert:

- (1) die Konzentration von Schwefeldioxid (SO_2) in der bodennahen Atmosphäre als Indikator für potentielle direkte Schadstoffeinwirkungen auf Ökosysteme und
- (2) die Schwefelablagerung am Boden als Indikator für den Eintrag säurebildender Substanzen in Boden und Pflanzen.

Die Verteilung der Schwefeldioxidkonzentration (Abb. 2.10) und der Schwefelablagerung (Abb. 2.14) ist durch einen Bereich erhöhter Werte im mittleren Teil der Bundesrepublik Deutschland gekennzeichnet. Hauptimmissionsgebiete sind das Rhein-Ruhr-Gebiet mit Schwefeldioxidkonzentrationen im Jahresmittel von fast 50 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ und das Grenzgebiet zur DDR zwischen Kassel und Hannover mit

Werten von fast $40 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$. Noch deutlicher prägt sich der Bereich erhöhter Werte im mittleren Teil der Bundesrepublik Deutschland für die Schwefelablage rung aus. Im Rhein-Ruhr-Gebiet liegen die Werte hierfür bei fast $9 \text{ gS}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ und im Grenzgebiet nördlich von Kassel bei fast $6 \text{ gS}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$. Nach Norden und nach Süden hin fallen die Werte für die Schwefeldioxidkonzentration und die Schwefelablagerung ab. Für die Schwefeldioxidkonzentration ergeben sich in diesen Bereichen Werte von unter $20 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ und für die Schwefeldeposition von weniger als $4 \text{ gS}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$. Besonders zu erwähnen ist weiterhin die Immissionssituation im Raum Berlin, für den Schwefeldioxidkonzentrationen im Jahresmittel von etwa $60 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ und Schwefelablagerungen von etwa $9 \text{ gS}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ errechnet werden.

Erhebliche Unterschiede zeigen die jahreszeitspezifischen Verteilungen der Schwefeldioxidkonzentrationen für die Sommermonate 1982 (April-September) und für die Wintermonate 1982 (Januar-März und Oktober-Dezember) (Abb. 2.11 und 2.12). Die Werte für das Winterhalbjahr sind dabei in etwa doppelt so hoch wie die für das Sommerhalbjahr. Ursache für die höheren Winterwerte sind neben meteorologischen Einflüssen, wie z.B. einer geringeren Mischungsschichthöhe, auch die höheren Emissionen, die insbesondere durch die Heizwärmeerzeugung entstehen.

Bei den regionalen Verteilungen der Sulfatkonzentrationen sind die Unterschiede zwischen Sommerhalbjahr und Winterhalbjahr vergleichsweise gering. So beträgt für das Rhein-Ruhr-Gebiet der Winterwert etwa $15 \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{m}^3$, der Sommerwert liegt mit etwa $12 \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{m}^3$ nur geringfügig niedriger. Der relativ geringe Unterschied ist darauf zurückzuführen, daß den geringeren Emissionen von Schwefeldioxid im Sommerhalbjahr eine deutlich höhere Umwandlung von Schwefeldioxid zu Sulfat während dieser Jahreszeit gegenübersteht.

Die regionale Verteilung der Schwefelimissionen zeigt in der vom Modell vorgegebenen räumlichen Auflösung für den Süden der Bundesrepublik Deutschland und speziell für Baden-Württemberg vergleichsweise günstige Werte. In Baden-Württemberg treten die höchsten Werte in den nordwestlichen und die niedrigsten in den südöstlichen Landesteilen auf (Abb. 2.15). Die Schwefelablagerung liegt, abgesehen vom Raum Mannheim, überall unter $4 \text{ gS}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, die Schwefeldioxidkonzentration liegt selbst im Winterhalbjahr überall unter $30 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$.

Mit Hilfe der Modellrechnungen zum weiträumigen Schadstofftransport ist es weiterhin möglich, Beiträge einzelner Emittenten oder bestimmter Emissionsge-

biete zur Immission ausgewählter Regionen anzugeben. Die Kenntnis derartiger Verursacherstrukturen ist von großer Bedeutung für die immissionsseitige Beurteilung von Emissionsminderungsmaßnahmen. Abbildung 2.23 zeigt die Verursacherstruktur der jährlichen Schwefelablagerung für die Bundesrepublik Deutschland und für Baden-Württemberg. Die mittlere Schwefelablagerung für die Bundesrepublik Deutschland beträgt 3,5 gS/(m²·a), das entspricht etwa 900 Tsd t S/a auf der Gesamtfläche. Davon werden 44 % durch inländische Emittenten verursacht, ca. 500 Tsd t kommen aus dem Ausland. Die östlichen Nachbarstaaten (DDR, CSSR und Polen) tragen mit etwa 28 % zur Ablagerung bei, die westlichen Staaten einschließlich Großbritannien liefern 18%.

Für den Bereich Baden-Württembergs ergibt sich eine sehr unterschiedliche Verursacherstruktur im Vergleich zur Bundesrepublik Deutschland. Die mittleren Werte für die Schwefelablagerung liegen hier erheblich niedriger als für das gesamte Bundesgebiet. An der Schwefelablagerung von etwa 90 Tsd t auf der Gesamtfläche Baden-Württembergs ist das Inland mit 39 % beteiligt. Die östlichen Nachbarstaaten besitzen einen Anteil von 19 %. Wesentlich gestiegen im Vergleich zu den Werten für das gesamte Bundesgebiet ist der Anteil Frankreichs mit etwa 14%. Der Anteil der Länder, deren Emissionen nicht detailliert berücksichtigt werden, liegt hier bei ca. 22 %.

Die dargestellten Verursacherstrukturen für die Bundesrepublik Deutschland bzw. für Baden-Württemberg geben nur eine sehr pauschale Information, da sie sich auf die mittleren Werte dieser sehr großen Betrachtungsgebiete beziehen. Hinsichtlich der für die Rechnungen gewählten Flächeneinteilung des Bundesgebietes ergeben sich für die einzelnen Raster entsprechend ihrer Lage zu den verschiedenen Emissionszentren erwartungsgemäß deutliche Abweichungen von obigen Strukturen. So stehen dem inländischen Verursacheranteil für die Gesamtfläche der Bundesrepublik Deutschland von 44 % Werte von 56 % für das Gebiet um Stuttgart und von 30 % für das Gebiet um die Reinluftstation Waldhof, nördlich von Hannover, an der Grenze zur DDR gelegen, gegenüber. Die durch die DDR verursachten Anteile an der Schwefelablagerung betragen für die Gesamtfläche der Bundesrepublik Deutschland 16 %, für das Gebiet um Stuttgart 6,5 % und das Gebiet um Waldhof 40 %. Auch die westlichen Nachbarländer tragen in den verschiedenen Landesteilen unterschiedlich zur Schwefelablagerung bei. So beträgt der Anteil französischer Emissionen für die Gesamtfläche der Bundesrepublik Deutschland 7 %, für das Gebiet um Stuttgart 10 % und das Gebiet um Waldhof nur 3 % (Abb. 2.28).

Eine Schlußfolgerung aus dem eben dargestellten Sachverhalt ist es, daß in Regionen mit noch unbefriedigender Immissionssituation eine Verbesserung nur zu erreichen sein wird, wenn gezielte Emissionsminderungsmaßnahmen durchgeführt werden, die die regional unterschiedlichen Verursacherstrukturen berücksichtigen.

Aus den Rechnungen geht aber auch hervor, daß die Bundesrepublik Deutschland mehr Schwefel exportiert, als hier von ausländischen Emittenten deponiert wird (Abb. 2.23). Von den 1,4 Mio t Schwefel, die im Bezugsjahr 1982 freigesetzt worden sind, sind 1 Mio t außerhalb unserer Landesgrenzen deponiert worden. Von den ca. 900 Tsd t Schwefel, die sich hier abgelagert haben, stammen aber nur 500 Tsd t aus ausländischen Kaminen. In nicht ganz so ausgeprägtem Maße gilt eine ähnliche Bilanz auch für das Bundesland Baden-Württemberg.

II.2.4 Überprüfung der errechneten Werte mit Meßwerten der Schwefeldioxidkonzentration

Um die Aussagekraft der errechneten Immissionswerte zu prüfen, werden die Schwefeldioxidkonzentrationen in der bodennahen Atmosphäre mit entsprechenden Meßwerten verglichen. Dafür eignen sich vorzugsweise die an den Reinluftstationen und Probenahmestellen des Umweltbundesamtes ermittelten Werte. Die geographische Lage dieser Stationen ist meist so gewählt, daß sich in deren näherer Umgebung keine größeren Emissionsquellen befinden. Die dort gemessenen Immissionswerte sind zwar punktuelle Werte für die jeweilige Meßstelle, es ist jedoch davon auszugehen, daß diese als repräsentativ für eine größere Umgebung angesehen werden können. Die errechneten Schwefeldioxidkonzentrationen stellen ebenfalls repräsentative Werte für die jeweiligen Rasterflächen dar. Damit kann der Vergleich der Meßwerte an Reinluftstationen mit den Rechenwerten der Modellrechnungen als geeignete Beurteilungsgrundlage für die Güte der Rechnungen angesehen werden.

Dieser Vergleich ergab folgende Ergebnisse: Die Übereinstimmung von Meß- und Rechenwerten an den betrachteten Stationen bzw. in den entsprechenden Rastern ist zufriedenstellend und bei höheren Werten besser als bei niedrigen (Abb. 2.17). Im Winterhalbjahr sind die Abweichungen relativ gering, während die teilweise extrem niedrigen Werte des Sommerhalbjahres von den Rechnungen nicht so gut wiedergegeben werden. Insgesamt können die durchgeführten Vergleiche

jedoch als Bestätigung der Aussagekraft des gewählten Modells und der dazugehörigen Datenbasis angesehen werden.

Die Aussagekraft der durchgeführten Rechnungen wird außerdem durch den Vergleich mit Ergebnissen ähnlicher Forschungsprojekte im internationalen Bereich überprüft. Auch diese Auswertungen bestätigen die Resultate der vorliegenden Studie. Die in den Jahren 1983 und 1984 in AFAS durchgeführten Rechnungen zum weiträumigen Transport von Schwefelemissionen im europäischen Bereich ergaben für die abgelagerte Schwefelmenge noch keine befriedigende Übereinstimmung mit den entsprechenden Ergebnissen anderer Projekte. Die von AFAS errechnete Schwefelablagerung auf der Fläche der Bundesrepublik Deutschland von 1 Mio t/a lag deutlich unter den Werten des SRI mit etwa 1,5 Mio t S/a und denen der OECD mit etwa 1,3 Mio t S/a. Inzwischen liegen auch weitere Ergebnisse der im Rahmen des internationalen ECE-EMEP-Programms durchgeführten Arbeiten vor. Die Ergebnisse dieser Studien, die mit einem verbesserten Modell und einer verbesserten Datenbasis durchgeführt wurden, liegen nun im Bereich des durch die AFAS-Rechnungen erhaltenen Wertes von ca. 900 Tsd t S/a (Tab. 2.1).

II.2.5 Untersuchung der Auswirkungen verschiedener Emissionsminderungsmaßnahmen

Wie bereits erwähnt, sind auch die unmittelbaren immissionsseitigen Auswirkungen ausgewählter Emissionsminderungsmaßnahmen untersucht worden. Diese Minderungsmaßnahmen umfassen die bereits erwähnten Fälle "GFAVO 1982" (Abb. 2.25), "Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1982" (Abb. 2.26), "Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1995" und "Internationale Minderungsmaßnahmen entsprechend Helsinki-Protokoll" (Abb. 2.27). Referenzfall ist die für das Bezugsjahr 1982 errechnete regionale Verteilung der Schwefelablagerung über der Fläche der Bundesrepublik Deutschland, die erhöhte Ablagerungen bis zu 6 gS/(m².a) im Mittelbereich des Landes aufweist. Die Emissionsminderungsmaßnahmen des Falles "GFAVO 1982" ergeben für diesen räumlichen Bereich Werte unterhalb von 4 gS/(m².a), wie sie schon für den Referenzfall in den nördlichen und südlichen Bereichen des Bundesgebietes errechnet wurden (Abb. 2.26). Nur für den Raum Rhein-Ruhr und einige andere Gebiete (Raum Kassel, Oberpfalz) liegen noch Werte bis 6 gS/(m².a) vor. Für Berlin bleiben auch in diesem Fall die hohen Ablagerungen von ca. 9 gS/(m².a) bestehen. Der in Abbildung 2.26

zusammen mit dem Referenzfall wiedergegebene Fall "Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1982" zeigt kaum einen Unterschied im Vergleich zum Fall "GFAVO 1982". Dieses Ergebnis entspricht auch dem geringen emissionsseitigen Entlastungseffekt durch die beiden weitergehenden Minderungsmaßnahmen. Es ist jedoch zu betonen, daß die hauptsächlichen immissionsseitigen Auswirkungen der durch TA-Luft und Kleinfeuerungsanlagen-Verordnung erfaßten Anlagen mit relativ niedrigen Kaminhöhen im Nahbereich der entsprechenden Quellen auftreten werden. Diese Auswirkungen werden durch die hier gewählte räumliche Auflösung nicht erfaßt.

Eine deutlich erkennbare Verbesserung der Immissionssituation wird für den Fall "Internationale Minderungsmaßnahmen entsprechend dem Helsinki-Protokoll", insbesondere auch für den Raum Berlin, errechnet (Abb. 2.28). Wie schon erwähnt, haben sich die Unterzeichnerländer verpflichtet, bis 1993 die Schwefeldioxidemissionen bzw. deren grenzüberschreitenden Fluß um 30% bezogen auf den Wert des Jahres 1980 zu reduzieren. Für die südlichen und nördlichen Bereiche der Bundesrepublik Deutschland ergeben sich für diesen Fall Schwefelablagerungen unterhalb von 2 gS/(m².a). Für den mittleren Teil, der sich von der Grenze Belgiens bis zur DDR/CSSR erstreckt, werden, abgesehen von einer Rasterfläche des östlichen Ruhrgebietes und des Gebietes um Berlin, Ablagerungen bis 4 gS/(m².a) errechnet. Die Schwefeldeposition auf der gesamten Fläche der Bundesrepublik Deutschland beträgt dann ca. 480 Tsd t/a.

Dieser weitestgehende Reduzierungsfall wird auch bezüglich seiner veränderten Verursacherstruktur untersucht. Die Abbildungen 2.29 und 2.30 stellen die Hauptverursacherstruktur für diesen Minderungsfall und für den Referenzfall Bezugsjahr 1982 für die Schwefeldeposition auf der Fläche der Bundesrepublik Deutschland und Baden-Württembergs dar. Der mittlere Wert für die Fläche der Bundesrepublik Deutschland vermindert sich für den angenommenen Fall von 3,5 gS/(m².a) auf 1,9 gS/(m².a). Für Baden-Württemberg errechnet sich eine Verminderung von 2,5 gS/(m².a) auf 1,4 gS/(m².a). Der Inlandsanteil an der Schwefelablagerung geht für die Bundesrepublik Deutschland von 44% auf 28% und für Baden-Württemberg von 39% auf 25% zurück. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß die hier angegebenen Werte mittlere Werte sind, die die regionalen Unterschiede nicht aufzeigen können.

Die Schwefelablagerung vermindert sich für den Reduzierungsfall "Internationale Minderungsmaßnahmen entsprechend dem Helsinki-Protokoll" im Vergleich zum Referenzfall von ca. 900 Tsd t/a auf etwa 480 Tsd t Schwefel pro Jahr. Bei

einem Schwefelausstoß von etwa 440 Tsd t pro Jahr für diesen Minderungsfall ist die Schwefelbilanz für die Bundesrepublik Deutschland dann in etwa ausgeglichen. Das gleiche gilt auch für Baden-Württemberg. Die Schwefelablagerung geht von etwa 90 Tsd t/a auf 50 Tsd t/a zurück. Dies steht einer zu erwartenden Emission von etwa 46 Tsd t Schwefel im Jahre 1995 gegenüber.

Eine Emissionsminderung im internationalen Bereich wird somit bei insgesamt abnehmenden Immissionswerten mit prozentual anwachsenden ausländischen Verursacheranteilen verbunden sein. Das ist von besonderer Bedeutung für Gebiete, in denen noch keine befriedigende Immissionssituation vorliegt, denn eine wirkungsvolle Luftreinhaltepolitik wird dort erst dann die gewünschte Verbesserung erbringen, wenn sie im Rahmen internationaler Vereinbarungen abläuft.

Tabelle 2.2 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die aus den unterschiedlichen Emissionsszenarien resultierende Schwefeldeposition für die Bundesrepublik Deutschland.

II.3 Ozonbildung durch anthropogene Stickstoffoxid- und Kohlenwasserstoffimmissionen

Die Bedeutung der Stickstoffoxide (NO_x) und der Kohlenwasserstoffe, insbesondere der Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMHC), liegt nicht nur in ihren human- und ökotoxischen Eigenschaften, sondern sie sind auch wesentliche Schlüsselsubstanzen für die Chemie der Atmosphäre. Beide Schadstoffgruppen haben Einfluß auf die wichtigsten Spurenstoffzyklen und die Entstehung vieler sekundärer Schadstoffe.

Für die Stickstoffoxide ist weder emissions- noch immissionsseitig eine Trendwende erkennbar (Abb. 2.2). Dem Verkehrssektor als dem größten Stickstoffoxidemittenten ist dabei besondere Beachtung zu schenken, da in diesem Bereich außer Stickstoffoxiden auch Kohlenwasserstoffe emittiert werden. Diese beiden Stoffgruppen gelten als die Vorläuferstoffe für die Bildung von Photooxidantien, insbesondere von Ozon (O_3).

II.3.1 Interpretation ausgewählter Messungen zur anthropogenen Ozonbildung

Bis vor wenigen Jahren wurden als Gebiete für erhöhte anthropogene Ozonbildung hauptsächlich die Ballungsräume in südlichen Ländern angesehen. Die dort herrschende intensive Sonneneinstrahlung begünstigt die Ozonproduktion. Inzwischen bestehen deutliche Anzeichen dafür, daß auch im mitteleuropäischen Bereich durch die dort freigesetzten Stickstoffoxide und Kohlenwasserstoffe Ozon gebildet wird. In einer im Rahmen dieser Studie durchgeführten Kenntnisstandsanalyse zum luftchemischen Verhalten von Schwefel- und Stickstoffverbindungen wird dargelegt, daß im Prinzip zwei unterschiedliche Typen von Ozon-Episoden identifiziert werden können: städtische und regionale Ozonepisoden.

In den städtischen Ozonepisoden liegen die Ozonmaxima der Tages-, Monats- und Jahreswerte im allgemeinen in einer Entfernung von 50 - 100 km vom Stadtzentrum, da zur Bildung von Ozon aus den in Ballungsräumen emittierten Vorläuferstoffen eine von der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmte Zeit erforderlich ist.

Auch die Auswertungen in */Pfeffer, 1985*/* bestätigen den bemerkenswerten Sachverhalt, daß sekundäre Luftschatstoffe eine ganz andere regionale Verteilung besitzen als die primär freigesetzten Vorläuferstoffe. So zeigen die Meßwerte für Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Ozon für das Rhein-Ruhr-Gebiet und das nahegelegene Umland (Eggegebirge, Eifel), daß die Konzentrationen der sekundären Schadstoffe mit wachsender Entfernung vom Ballungsraum zunehmen (Abb. 2.3). Bei dem primären Schadstoff Stickstoffmonoxid werden innerhalb des Rhein-Ruhr-Gebiets erheblich höhere Konzentrationen gemessen als im Umland. Bei Stickstoffdioxid, das als Oxidationsprodukt von Stickstoffmonoxid entsteht, sind die Konzentrationen in den Emissionszentren zwar höher als im Umland, das Verhältnis der Meßwerte von Umland zu Ballungszentrum ist für Stickstoffdioxid jedoch wesentlich größer als für Stickstoffmonoxid. Eindeutig höhere Werte für das Umland im Vergleich zum Ballungsraum erhält man jedoch bei den hier gewählten Mittelungszeiträumen für Ozon.

Auch in */UBA, 1986*/* wird auf diese Besonderheit der regionalen Verteilung der Ozonkonzentration hingewiesen. Während die Verteilungen der Schwefeldioxid- und der Stickstoffoxid - Konzentrationen in etwa die räumliche Verteilung der

*) siehe Literaturverzeichnis zu Kapitel 2

Emissionen widerspiegeln, liegen bei den Ozonkonzentrationen die Maximalwerte des Tages-, Monats- und Jahresmittels außerhalb der Ballungsräume.

Die regionalen Ozon-Episoden spielen sich in ganz anderen räumlichen und zeitlichen Bereichen ab als die städtischen. In Gebieten mit einer räumlichen Ausdehnung bis zu einigen hundert Kilometern können sich bei bestimmten Wetterlagen erhöhte Ozonkonzentrationen über mehrere Tage oder sogar Wochen hinweg aufbauen.

Für die Bildung von Ozon in der Bundesrepublik Deutschland sind ausgeprägte Hochdruckwetterlagen, wie Hoch über Mitteleuropa (HM), Hochdruckbrücke über Mitteleuropa (BM) und Hoch über den Britischen Inseln (HB), von besonderem Einfluß. Diese Wetterlagen sind im allgemeinen durch lange Sonnenscheindauer, starke Einstrahlung und hohe Temperaturen gekennzeichnet. Geringe Windgeschwindigkeiten und Absinkinversionen verhindern zusätzlich die vertikale Durchmischung. Die in Abbildung 3.31 dargestellte Auswertung der Ozontagesmittelwerte an den Reinluftstationen Deuselbach und Schauinsland für das Jahr 1982 bestätigt, daß vor allem die Hochdruckwetterlagen mit hohen Ozonmeßwerten verknüpft sind. Die in den Sommermonaten aufgetretenen höchsten Konzentrationen mit über 70 ppb in Deuselbach und über 80 ppb auf dem Schauinsland liegen zumeist während der Großwetterlage HM vor. Bei den etwas niedrigeren, aber immer noch überdurchschnittlichen Konzentrationen ist die Großwetterlage BM besonders häufig.

II.3.2 Modellrechnungen zur anthropogenen Ozonbildung

Im Rahmen dieser Studie wurde eine Kenntnisstandsanalyse zur Entstehung von Ozon unter mitteleuropäischen Klima- und Umweltbedingungen durchgeführt, und es wurden die Möglichkeiten der modellhaften Beschreibung der dabei ablaufenden Prozesse näher untersucht. Simulationsmodelle zur Ausbreitung und Umwandlung von Stickstoffoxiden in Wechselwirkung mit Kohlenwasserstoffen sind bisher noch Gegenstand intensiver Forschungen. Die Arbeiten konzentrieren sich darauf, Prozesse von vorrangiger Bedeutung in entsprechende Ausbreitungsmodelle umzusetzen. Dabei wurden bereits erhebliche Fortschritte erzielt. Während bis vor wenigen Jahren bei experimentellen und theoretischen Simulationen luftchemischer Prozesse repräsentative Kohlenwasserstoffe herangezogen wurden, wird nun versucht, die Vielfalt der unterschiedlichen Kohlenwasserstoff-

fe realistischer zu modellieren. Mit diesen Modellansätzen, die insbesondere in den USA zur Aufstellung von Luftreinhaltestrategien entwickelt werden, wird versucht, die Vielzahl der Reaktionsabläufe zu typisieren und zu systematisieren, indem strukturelle Einheiten der Kohlenwasserstoffe zu sogenannten Reaktivitätsklassen zusammengefaßt werden.

Für mitteleuropäische Verhältnisse wurden Rechnungen mit einem in den USA im Auftrag der amerikanischen Umweltbehörde (US-EPA) entwickelten Rechenmodell zur Simulation der anthropogenen Ozonbildung durchgeführt. Hierzu wurde ein Bezugsgebiet (Großraum München) gewählt, das durch hohe Emissionen aus dem Kraftverkehr gekennzeichnet ist. Sowohl der Wetterablauf als auch die Stickstoffoxid- und Kohlenwasserstoffkonzentrationen wurden realitätsnah berücksichtigt. Bezugszeitraum war eine strahlungsintensive Periode während einer ausgeprägten Ostwetterlage im Mai 1982 (Großwetterlagen HM und BM). Es wurde ein für die Kraftverkehrsemissionen repräsentatives Kohlenwasserstoffspektrum ausgewählt und in die oben genannte Reaktivitätsklasseneinteilung umgesetzt. Eine Reihe von Sensitivitätsanalysen zeigt die komplexen Reaktionszusammenhänge. Hervorzuheben sind dabei die folgenden Simulationsrechnungen:

- (1) Tagesgänge der Ozonkonzentration für einen ausgewählten Standort (München) für verschiedene Fälle des photostationären Gleichgewichtes
- (2) Abhängigkeit der zu erwartenden Tagesmaxima der Ozonkonzentration von den Verhältnissen der morgendlichen Stickstoffoxid- zu Kohlenwasserstoffkonzentrationen.

Die Tagesgänge der Ozonkonzentration für den ausgewählten Standort München wurden in drei verschiedenen Rechnungen ermittelt. Im ersten Falle liegen zur anthropogenen Ozonbildung nur Stickstoffoxide, in den beiden weiteren Fällen zusätzlich Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe vor. Die beiden letzten Simulationen unterscheiden sich dadurch, daß zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen verwendet werden (Dodge- und Carbon-Bond-Mechanismus). Die Ergebnisse der drei Simulationsrechnungen sind in Abbildung 5.7 (siehe auch Tab. 5.8) wiedergegeben. In allen Fällen stellt sich nach sehr kurzer Zeit (etwa 10 Minuten) ein Gleichgewicht zwischen Ozon und den Stickstoffoxiden, das sogenannte photostationäre Gleichgewicht, ein. Im Tagesverlauf verändert sich dieses Gleichgewicht bei Anwesenheit von Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen in sehr starkem Maße, da das Verhältnis von NO_2 zu NO, welches das photostationäre Gleichgewicht maßgeblich bestimmt, durch photochemische Prozesse verändert wird. Mit

dem Dodge-Mechanismus erhält man ein höheres Ozonmaximum, das auch früher auftritt als beim Carbon-Bond-Mechanismus. Sieht man von diesen, durch die Reaktionsmechanismen bedingten Unterschieden ab, so zeigt sich, daß die Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe ein etwa 20-fach höheres Ozonmaximum hervorrufen gegenüber dem Fall, daß nur Stickstoffoxide vorliegen. Damit bestätigt sich die besondere Bedeutung der Emissionen aus dem Kraftverkehr für die Bildung von Ozon.

Die Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der Zusammensetzung der Umgebungsluft aus Stickstoffoxiden und Kohlenwasserstoffen ist aus Ozonisoplethen-diagrammen ersichtlich (Abb. 5.16). Diese Diagramme stellen das zu erwartende Tagesmaximum der Ozonkonzentration in Abhängigkeit von der morgendlichen Stickstoffoxid- und Kohlenwasserstoffkonzentration dar. Sie zeigen, daß bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen der "Stickstoffoxid-Inhibitionseffekt" auftreten kann. Darunter ist zu verstehen, daß für Konzentrationsverhältnisse von Kohlenwasserstoffen zu Stickstoffoxiden, die für den dargestellten Fall kleiner als etwa 7,5 sind, ein Anwachsen der Stickstoffoxidkonzentrationen zu einer Abnahme der Ozonkonzentrationen führt. Das heißt aber auch, daß für die genannten Bedingungen eine einseitige Minderung von Stickstoffoxidemissionen bei gleichbleibenden Kohlenwasserstoffemissionen zu einer Erhöhung der Ozon-Spitzenwerte führen kann (Reduktion entsprechend Linie 1 - 2 in Abb. 5.16). Dieser Sachverhalt, der auch für mitteleuropäische Verhältnisse als weitgehend bestätigt angesehen werden muß, wird in den Maßnahmen zur Luftreinhaltung in den USA schon seit mehreren Jahren diskutiert. In den Überlegungen zur Luftreinhaltung hierzulande hat er bisher wenig Beachtung gefunden.

Genaue Kenntnisse des Kohlenwasserstoff- zu Stickstoffoxidverhältnisses sind notwendig, um solche Maßnahmen zur Luftreinhaltung durchführen zu können, die den Stickstoffoxid-Inhibitionseffekt vermeiden. Für die hier durchgeföhrten Untersuchungen ist dieses Verhältnis sowohl aus Meßwertreihen als auch aus Emissionskatastererklärungen bestimmt worden. Allerdings stehen nur für wenige Teilbereiche der Bundesrepublik Deutschland Meßwertreihen für diese beiden Stoffe zur Verfügung. Dazu gehören die Daten der Bayerischen Landesanstalt für Immissionsschutz, aus denen die Jahres- und Monatsmittelwerte sowie die Tagesgänge des Kohlenwasserstoff- zu Stickstoffoxidverhältnisses für ländliche und städtische Gebiete Bayerns errechnet wurden. Sowohl die Jahres- als auch die Monatsmittelwerte weisen darauf hin, daß innerhalb größerer städtischer Gebiete Verhältnisse anzutreffen sind, die den Inhibitionseffekt ermöglichen.

chen, während in den betrachteten ländlichen Gebieten erstaunlicherweise ein derart hoher Kohlenwasserstoff-Überschuß vorliegt, daß aufgrund der Meßwerte dieser Effekt ausgeschlossen werden muß. Dies steht jedoch im Widerspruch dazu, daß vom Straßenverkehr, dem größten Emittenten von Stickstoffoxiden und Kohlenwasserstoffen im Außerortsverkehr, Stickstoffoxide in relativ größerer Menge als Kohlenwasserstoffe emittiert werden als im Verkehr in Ballungsräumen. Es ist anzunehmen, daß auch im ländlichen Bereich der Inhibitionseffekt beachtet werden muß. Deshalb sollten die Meßwertreihen der ländlichen Stationen bezüglich ihrer Repräsentativität für andere gleich strukturierte Bereiche überprüft werden.

Eine tagesgangspezifische Auswertung weist für die verschiedenen innerstädtischen Meßstationen in München erhebliche Unterschiede auf; aufgrund der Immissionsverhältnisse könnte jedoch an allen Stationen der Inhibitionseffekt auftreten. Auch die aus Emissionskatastern anderer Ballungsräume hergeleiteten Kohlenwasserstoff- zu Stickstoffoxidverhältnisse zeigen Werte, die den Inhibitionseffekt möglich machen. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß eine unmittelbare Übertragung der Emissions- auf die Immissionsverhältnisse nicht zulässig ist. Die niedrigen Werte für das Kohlenwasserstoff-zu Stickstoffoxid-Verhältnis, wie sie sich aus Emissionserhebungen ergeben, treten immissionsseitig in keinem Fall auf.

Die durchgeführten Untersuchungen können noch nicht den Anspruch auf eine hinreichende Behandlung der komplizierten Umwandlungs- und Ausbreitungsbedingungen bei der Bildung von sekundären Schadstoffen aus Emissionen des Kraftverkehrs erheben. Sie können jedoch bereits dazu dienen, die für die Umwelt wichtigen Zusammenhänge in ihrer grundsätzlichen und großenordnungsmäßigen Bedeutung hervorzuheben.

III. Zusammenfassung der Ergebnisse und Folgerungen

Die Ergebnisse der Studie gestatten eine Reihe von Bewertungen und Folgerungen, die für eine wirkungsvolle Luftreinhaltepolitik von Bedeutung sind:

- (1) Die seit Mitte der siebziger Jahre stattfindende Verminderung der Schwefeldioxidemissionen von etwa 3,6 Mio t im Jahre 1974 auf etwa 2,6 Mio t im Jahre 1984 hat zwar eine erhebliche Verringerung der Immissionswerte innerhalb der Ballungsräume ergeben, außerhalb dieser Gebiete folgen die Immissionswerte jedoch nicht dem Trend der Emissionsentwicklung.
- (2) Das benutzte Modellinstrumentarium zur Untersuchung der weiträumigen Schadstoffausbreitung und die vorliegende Datenbasis können als hinreichend angesehen werden, um Zusammenhänge zwischen verursachenden Emissionen und auftretenden Immissionen zu klären. Damit ist es möglich, umweltpolitische Empfehlungen zur Luftreinhaltung zu geben. Es besteht eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen verschiedener internationaler Projekte auf diesem Gebiet. Zur Berechnung von Langzeitwerten der Immissionen empfehlen sich in besonderem Maße semiempirische Rechenmodelle, die eine relativ einfache Struktur besitzen, da komplexe Zusammenhänge näherungsweise mittels empirisch gefundener Beziehungen beschrieben werden. Der besondere Vorteil des hier benutzten Modells liegt darin, daß zur Simulation des Schadstofftransports nur Eingabedaten benötigt werden, die sich ausschließlich am Umfang der aus den internationalen Wetterbeobachtungen verfügbaren meteorologischen Daten orientieren.
- (3) Für den mittleren Bereich der Bundesrepublik Deutschland liegen Werte für die Schwefeldioxidkonzentrationen vor, die den von der International Union of Forest Research Organisation (IUFRO) für extreme Standorte und empfindliche Pflanzen angegebenen Grenzwert für die mittlere Jahreskonzentration von 25 µg SO₂/m³ überschreiten. Die höchsten Werte innerhalb des Betrachtungsgebietes werden für Berlin mit etwa 60 µg SO₂/m³ errechnet. Außer dem Rhein-Ruhr-Gebiet zeichnet sich als weiterer Immissionsschwerpunkt der grenznahe Bereich zwischen Kassel und Hannover ab. In den nördlichen und südlichen Bereichen der Bundesrepublik Deutschland und damit auch im überwiegenden Teil Baden-Württembergs wird der genannte IUFRO-Wert nicht überschritten.

- (4) Die Langzeitwerte der Schwefelablagerung zeigen eine ähnliche räumliche Verteilung wie die der Schwefeldioxidkonzentration. Im nördlichen und südlichen Bereich der Bundesrepublik Deutschland ist die Ablagerung mit Werten von weniger als $4 \text{ gS}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ erheblich geringer als im mittleren Bereich. Im Rhein-Ruhr-Gebiet werden fast $9 \text{ gS}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ und im Grenzgebiet nördlich von Kassel fast $6 \text{ gS}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ errechnet. Es gibt bisher noch keine Orientierungswerte, um die Auswirkungen der verschiedenen Niveaus der Schwefeldepositionen auf einzelne Ökosysteme beurteilen zu können. Die Problematik eines solchen Orientierungswertes besteht darin, daß er neben Langzeitauswirkungen auch standortspezifische Bodeneigenschaften und unterschiedliche Empfindlichkeiten verschiedener Ökosysteme berücksichtigen müßte. Es muß jedoch betont werden, daß auch kleine Ablagerungsraten säurebildender Luftschadstoffe bei kritischen Bodentypen über lange Zeiträume hinweg zur Bodenversauerung beitragen.
- (5) Die für die Bundesrepublik Deutschland aufgrund der vorliegenden gesetzlichen Regelungen zu erwartende erhebliche Verminderung der Schwefeldioxidemissionen von etwa 2,8 Mio t im Jahre 1982 auf etwa 900 Tsd t im Jahre 1995 und somit auf etwa 30 % des Wertes für das gewählte Bezugsjahr 1982 wird mit einer Immissionsminderung einhergehen, die keineswegs so ausgeprägt ist, wie die Reduktion der Emissionen vermuten läßt. Die durchgeführten Modellrechnungen, die als Grund für diesen Sachverhalt einen hohen Anteil ausländischer Emissionen an den Immissionen der Bundesrepublik Deutschland ergeben, weisen auf die Notwendigkeit von angemessenen Reduktionsmaßnahmen der Nachbarstaaten hin. Nach Durchführung aller nationalen Verordnungen sollten die Reduktionsmaßnahmen des Auslands Priorität vor noch weitergehenden nationalen Maßnahmen haben. Von besonderer Bedeutung für die Bundesrepublik Deutschland sind Emissionsreduktionen der osteuropäischen Staaten.
- (6) Da die Bundesrepublik Deutschland mit einer Schwefeldioxidemission von etwa 2,8 Mio t im Jahre 1982 (das entspricht 1,4 Mio t Schwefel) und einer errechneten Schwefelablagerung von etwa 0,9 Mio t Schwefel noch immer als "Schweflexportland" gilt, dürften die Forderungen nach Emissionsminderungen an die europäischen Nachbarländer erst dann überzeugend vertreten werden können, wenn die Wende zum "Schwefelimportland" vollzogen oder die Bilanz zumindest ausgeglichen ist. Das ist trotz der zugesagten Emissionsminderungen des Auslands für die nächsten Jahre zu erwarten.

- (7) Für das Bundesland Baden-Württemberg werden vergleichsweise niedrige Werte der Schwefeldioxidkonzentration und der Schwefelablagerung errechnet. Die angegebenen nationalen Minderungsmaßnahmen werden für den Großteil der Landesfläche Werte für die Schwefelablagerung ergeben, die kleiner als $2 \text{ gS/(m}^2\cdot\text{a)}$ sind. Bei Durchführung aller internationaler Minderungsmaßnahmen entsprechend dem Helsinki-Protokoll wird dieser Ablagerungswert für die gesamte Landesfläche gelten. Die Schwefelimmisionen dürften damit in absehbarer Zeit für dieses Gebiet nicht mehr von prioritärer Bedeutung für die Luftreinhaltung sein.
- (8) Erheblich kritischer als beim Schwefeldioxid muß die Situation bei den Stickstoffoxiden angesehen werden. So ist bei den Emissionen noch keine Trendwende zu verminderten Freisetzungen erkennbar. Sie stiegen von 2,6 Mio t im Jahre 1973 auf 3,1 Mio t im Jahre 1980 und blieben seitdem auf etwa gleichem Niveau. Die Großanlagen haben nur einen Anteil von 30 % an den Gesamtemissionen des Jahres 1982 und ausschließlich darauf beziehen sich die Regelungen der Großfeuerungsanlagen-Verordnung. Für den größten Emittenten von Stickstoffoxiden, den Kraftverkehr, ist noch keine Tendenz zur Emissionsminderung absehbar. Die gegenwärtigen EG-Regelungen für schadstoffarme Pkw legen Grenzwerte so fest, daß nur für den kleinen Teil der Fahrzeuge mit über 2 Liter Hubraum die Anwendung der einzigen bisher verfügbaren, wirkungsvollen Minderungstechnik, dem gegebenen Katalysator, notwendig ist. Für die anderen Fahrzeuge ist aufgrund der jetzigen Regelungen keine Emissionsminderung zu erwarten. Für die in Lastkraftwagen vorzugsweise eingesetzten Dieselmotoren, die allein über 20 % der gesamten Stickstoffoxide emittieren, schreiben diese Bestimmungen nur den heute gegebenen Stand der Technik fest. Es ist zu befürchten, daß der weiterhin wachsende Fahrzeugbestand und die immer noch ansteigende Fahrleistung sowie der zunehmende Autobahnanteil an der Gesamtfahrleistung, der mit besonders hohen Stickstoffoxidemissionen verbunden ist, die Emissionsminderung durch Katalysatorfahrzeuge weitgehend aufwiegen wird.
- (9) Die besondere Problematik der Emissionen aus dem Kraftverkehr besteht darin, daß außer Stickstoffoxiden auch noch in erheblichem Umfang Kohlenwasserstoffe emittiert werden. Diese beiden Stoffgruppen sind die Voraussetzungen für die Bildung von Ozon. Die im Rahmen dieser Studie durchgeführten Modellrechnungen bestätigen ebenso wie die Zeitreihen vorlie-

gender Messungen, daß auch für mitteleuropäische Klima- und Umweltverhältnisse anthropogene Ozonbildung stattfinden kann. Weitergehende Emissionsminderungsmaßnahmen im Verkehrsbereich über die bisherigen Regelungen hinaus sind daher geboten.

(10) Für die Entstehung von Ozon ist besonders das Verhältnis der Kohlenwasserstoff- zu Stickstoffoxidkonzentrationen von Bedeutung. Auswertungen von gemessenen Konzentrationen beider Stoffe und ebenfalls durchgeführte Modellrechnungen zeigen, daß einseitige Reduktionen der Stickstoffoxidemissionen bei gleichbleibenden Kohlenwasserstoffkonzentrationen zur Erhöhung der Ozonspitzenwerte führen können. Diesem Sachverhalt, der bei Überlegungen zur Luftreinhaltung in den USA schon seit längerem diskutiert wird, sollte auch bei uns Beachtung geschenkt werden. Es sollten daher umgehend Immissionsgrenzwerte für Ozon, die bisher in der TA-Luft nicht vorgesehen sind, festgelegt werden.

Da die Einhaltung eines solchen Grenzwertes gegenwärtig aus den oben genannten Gründen als schwierig anzusehen ist, wäre es empfehlenswert, den Grenzwert erst zu einem späteren Zeitpunkt als verbindlich anzusehen. Diese Vorgehensweise, die in den USA praktiziert wird, hätte den Vorteil, daß immissionsbedeutsame Planungsmaßnahmen bereits heute entsprechende Festlegungen berücksichtigen müßten.

1. Regionale Verteilungen anthropogener Schwefeldioxid- und Stickstoffoxidemissionen in ausgewählten Teilen Europas

Die im Rahmen dieser Studie erstellten regionalen Emissionsverteilungen für Schwefeldioxid (SO_2) und für Stickstoffoxide (NO_x) stellen eine notwendige Voraussetzung für die nachfolgenden Ausbreitungsrechnungen dar. Darüber hinaus gestatten die erhobenen Emissionsdaten auch eine Beurteilung der länderspezifischen Substitutions- und Minderungsmöglichkeiten in ausgewählten Teilen Europas, da eine weitgehende Erfassung der Emissionsverursacher bezüglich Brennstoffeinsatz und Brennstoffspezifikation durchgeführt wurde. Das Jahr 1982 dient als Bezugsjahr für die Abschätzungen. Die Güte der Emissionsverteilungen ist trotz mehrerer internationaler Projekte, in deren Rahmen solche Daten erhoben wurden, noch sehr unbefriedigend, da ein Großteil dieser Daten auf offiziellen Angaben der einzelnen Länder im Rahmen der Meldepflicht an internationale Organisationen beruht, die von ganz unterschiedlichen Annahmen und Voraussetzungen ausgehen. Dies betrifft insbesondere die sogenannten Emissionsfaktoren, die die spezifischen Emissionen pro Energieeinheit des eingesetzten Brennstoffs beschreiben, und hierbei wiederum besonders diejenigen für Stickstoffoxide. In dieser Studie wurde daher durch Bezugnahme auf einen einheitlichen Satz von Emissionsfaktoren eine weitgehend konsistente Gegenüberstellung der länderspezifischen Emissionen angestrebt.

1.1 Erfassung und Bestimmungsfaktoren der Emissionen

Die Ermittlung von räumlich differenzierten SO₂- und NO_x- Emissionen besteht aus drei Teilschritten:

- Bestimmung der räumlichen Verteilung der Brennstoffeinsatzmengen bzw. Prozeßmengen;
- Bestimmung der Emissionsfaktoren entsprechend der Aufgliederung der Emissionsursachen;
- Bestimmung der Freisetzungshöhen für die Emissionen (Freisetzungshöhe, thermische Emission).

Die Art und Weise der Datenerfassung für ein bestimmtes Land hat sich als Kompromiß aus der jeweiligen Datenverfügbarkeit und einem angemessenen Arbeitsaufwand hinsichtlich der Zielsetzung der Emissionserhebung ergeben.

Der zu erwartenden immissionsseitigen Bedeutung für das Gebiet der Bundesrepublik Deutschland entsprechend werden zwei Ländergruppen unterschieden, deren Emissionsstruktur mit unterschiedlichem Detaillierungsgrad erfaßt wird. Eine detaillierte kaminhöhenspezifische Erfassung der Emissionen wird für die Bundesrepublik Deutschland und ihre unmittelbaren Nachbarstaaten DDR, CSSR, den Niederlanden, Belgien, Luxemburg, Frankreich sowie weiterhin für Polen und Großbritannien (A-Länder) durchgeführt. Für diese Länder existieren getrennte Einzelquellen- und Flächenquellenkataster. In den Einzelquellenkatastern werden neben den Emissionsdaten auch andere anlagenspezifische Informationen erfaßt, wie der Anlagentyp, die Standortkoordinaten, die Anzahl und Höhen der vorhandenen Kamine sowie Angaben über die Art und Menge der eingesetzten Brennstoffe und deren Emissionsfaktoren. Für die Bundesrepublik Deutschland wurden dabei die Informationen aus dem im Auftrag des Umweltbundesamtes erstellten Emissionskataster EMUKAT *Löblich, 1985/*, die für das Jahr 1980 gelten, überarbeitet und auf das Jahr 1982 übertragen. Die Tages-, Wochen- und Jahresgänge der Emissionen werden ebenfalls berücksichtigt.

Die Emissionen der anderen europäischen Länder, wie Dänemark, Schweden, UdSSR, Spanien, Italien, Jugoslawien, Griechenland, Türkei, Bulgarien, Ungarn, Schweiz und Österreich werden in pauschaler Weise erfaßt (B-Länder). Die Gesamtemissionen dieser Länder werden den Hauptemissionsgebieten, die zumeist größere Industriegebiete sind, zugeordnet. Für die Ausbreitungsrechnungen ist für diese Emissionen eine einheitliche Freisetzungshöhe von 80 m und eine thermische Emission von 5 MW zugrundegelegt worden. Für eine Reihe von

Ländern, für die die Heizwärmeerzeugung von Bedeutung ist, wurden darüberhinaus 20 % der Emissionen der Kaminhöhenklasse 20 m zugeordnet. Ein Überblick über die Aufteilung der Ländergruppen in A-Länder und B-Länder wird in Abbildung 1.1 gegeben.

Für beide betrachteten Ländergruppen wird auch die Emissionsentwicklung im Zeitraum nach 1982 diskutiert. Von besonderem Interesse ist die Emissionsprognose für das Jahr 1995, da für diesen Zeitpunkt die volle Wirksamkeit der verabschiedeten bzw. noch in der Diskussion befindlichen Emissionsminderungsmaßnahmen erwartet werden kann. Für die Bundesrepublik Deutschland sind dies im wesentlichen die sogenannte Großfeuerungsanlagenverordnung /*BMI, 1983; UMK, 1984/ und die novellierte Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft von 1986 /*BMI, 1986/*. Die hier diskutierte Emissionsprognose bezieht sich im wesentlichen auf Daten der energiewirtschaftlichen Prognose von PROGNOS /*Prognos, 1984/ und einer Emissionsabschätzung gemäß vorliegender Verordnungen. Für die Nachbarländer der Bundesrepublik Deutschland wird von Schwefel- emissionsreduktionen gemäß dem Helsinki-Protokoll vom Juli 1985 ausgegangen, in dem sich die Unterzeichnerstaaten zu einer Verminderung dieser Emissionen bzw. ihres grenzüberschreitenden Transports um mindestens 30 % gegenüber den Werten von 1980 verpflichtet haben /Deutscher Bundestag, 1986/.**

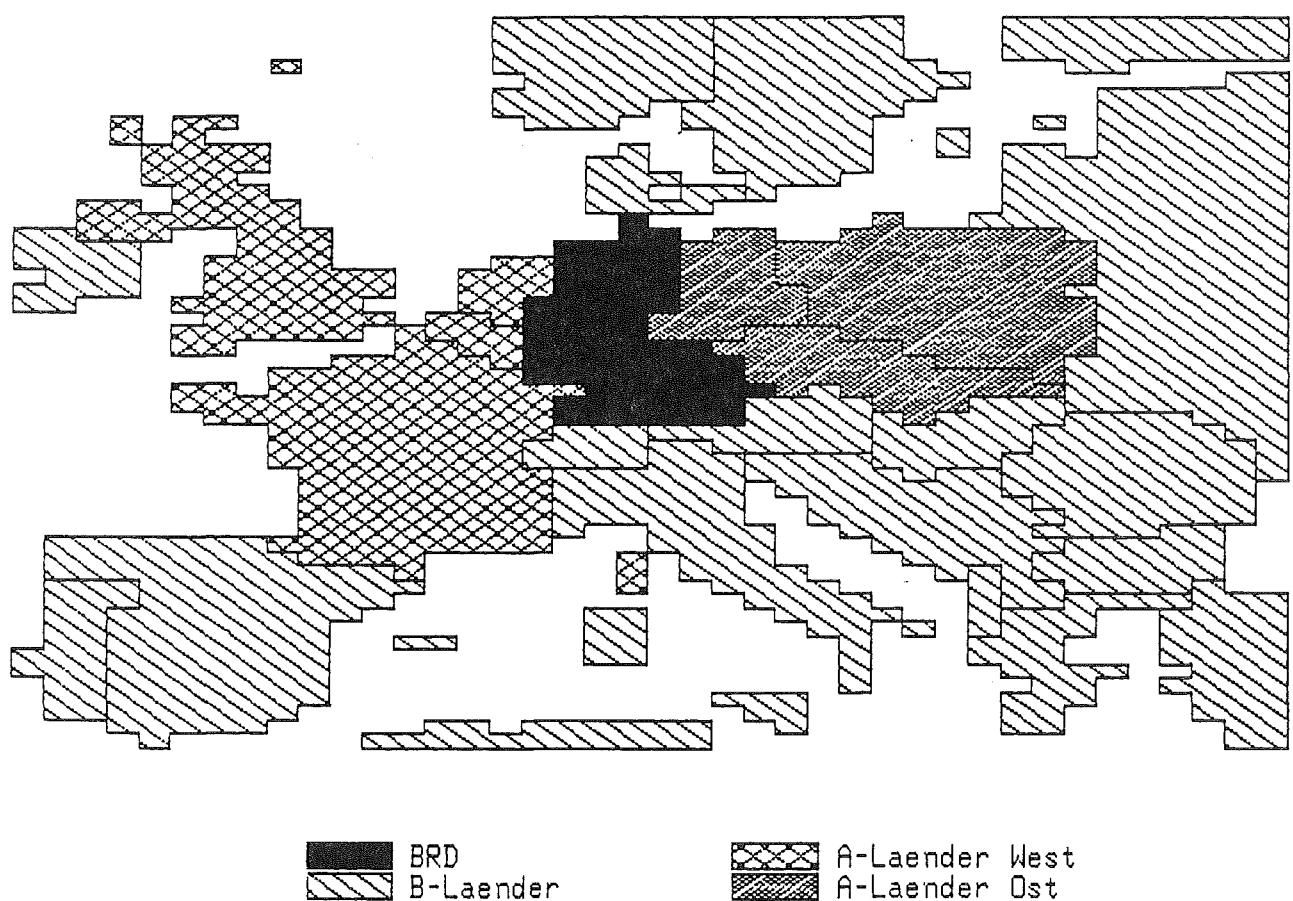


Abb. 1.1: Gebiet der berücksichtigten Staaten mit Unterteilung in A- und B-Länder

1.1.1 Methodik der Erfassung und Darstellung der Emissionen

Die Datenbasis soll neben Informationen über Art und Menge der eingesetzten Energieträger, deren Emissionsfaktoren und den dazugehörigen Emissionen auch Angaben über den Typ der Emissionsquelle, ihrer Standort-Koordinaten und Freisetzungshöhe enthalten. In Anbetracht der Vielzahl der Emittenten (in der Bundesrepublik ca. 50 000 Industriebetriebe, ca. 10 Mio Gebäude und ca. 30 Mio Kraftfahrzeuge) ist eine Zusammenfassung von Emittenten oder Emittentengruppen notwendig, die sich nach der Zielsetzung einerseits und dem Verfahren der Ausbreitungsrechnung andererseits richtet. In den Energiestatistiken ist die sektorale Aufteilung in die Emittentengruppen Kraftwerke, Industrie, Haushalte und Kleinverbraucher (HuK) und Verkehr allgemein üblich; daher wird diese Unterteilung auch bezüglich der Schadstoffemissionen angewandt. Sie bietet insbesondere einen Orientierungsrahmen für die Freisetzungsbedingungen (Kaminhöhe und thermische Emission).

Ihrem räumlichen Charakter nach lassen sich die Emittenten einteilen in

- Punktquellen (z.B. Kraftwerke),
- Linienquellen (z.B. Kfz-Verkehr auf Autobahnen),
- Flächenquellen (z.B. Emissionen des HuK-Bereichs).

In Ausbreitungsrechnungen lässt sich meist nur mit Punktquellen arbeiten. Dies stellt jedoch kein prinzipielles Problem dar, weil Linien- und Flächenquellen zu meist hinreichend durch eine bestimmte Anzahl von Punktquellen in einem mehr oder weniger feinmaschigen Raster beschrieben werden können. Die Mittelpunkte der Rasterflächen (oder die Flächenschwerpunkte der Emissionen) stellen dann Punktquellen dar, die die wesentlichen Eigenschaften der durch sie repräsentierten Quellen im Raster besitzen.

Auch wenn rechentechnisch Raster von beliebiger Auflösung erzeugt werden können, sollte die Darstellung der Emissionen unbedingt die zugrundeliegende Genauigkeit der Informationsbasis berücksichtigen. Die Methodik der Emissionserhebung besteht im wesentlichen darin, aus den Informationen über die Emissionsursachen mittels Emissionsfaktoren die Emissionen zu bestimmen. Direkte Emissionserhebungen, z.B. durch Betreiberangaben, haben zumindest zahlenmäßig nur eine untergeordnete Bedeutung. Die Emissionsursachen wiederum lassen sich bei der räumlichen Auflösung oft nur über Schlüsselzahlen bestimmen, wie beispielsweise die Aufteilung des Energieträgereinsatzes im Sektor HuK über die Einwohnerzahlen. Diese Vorgehensweise hat zur Folge, daß klein-

räumige Besonderheiten der Schadstoffemissionen nivelliert werden, so daß die so berechneten regionalen Emissionsverteilungen nur für die Modellierung von weiträumigen Ausbreitungsphänomenen geeignet sind. Eine Genauigkeit, wie sie zum Beispiel bei Emissionskatastern in Belastungsgebieten verlangt wird, kann hier also nicht erwartet werden.

Die Qualität der Informationen über die Emissionen ist für die einzelnen Staaten sehr unterschiedlich. Die Emissionen der Bundesrepublik Deutschland wurden am detailliertesten erfaßt. Hier wurde auf die Erhebung EMUKAT zurückgegriffen. Dieses Kataster wurde für das Bezugsjahr 1980 im Auftrag des Umweltbundesamtes erstellt */Löblich, 1985/*. Es ist im Prinzip als Emissions-Ursachen-Kataster aufgebaut, d.h. über die Fixierung der räumlichen Verteilung der Schadstoffemissionen SO₂ und NO_x hinaus werden die zugehörigen Brennstoffe nach Art und Menge oder die Produktmenge (bei prozeßbedingten Emissionen) und deren Einsetzungsbedingungen dargestellt.

Die EMUKAT-Datei besteht aus einer Einzelquellendatei und einer Flächenquellendatei. Als Einzelquellen sind erfaßt:

- sämtliche Kraftwerke der öffentlichen Versorgung,
- sämtliche Bergbaukraftwerke,
- sämtliche Raffinerien,
- sämtliche Kokereien, Hochöfen und Sinteranlagen,
- eine Vielzahl weiterer Industriebetriebe mit unterschiedlicher Branchenzugehörigkeit.

Der Gesamtausstoß der erfaßten Einzelquellen an SO₂ betrug 1982 rund 2,2 Mio t bei einer Gesamtemission von 2,8 Mio t SO₂.

Als Flächenquellen sind in EMUKAT aufgeführt:

- Industriebetriebe und Fernheizwerke, soweit sie nicht als Einzelquellen erfaßt sind;
- die Emissionen der Bereiche HuK und Verkehr.

Die Informationen für die Flächenquellen basieren einerseits auf Energieverbrauchsstatistiken auf der Ebene von Bundesländern, Regierungsbezirken sowie Stadt- und Landkreisen und andererseits auf der Bevölkerungsstatistik, was eine Umrechnung auf Rasterflächen ermöglicht.

Die Fortschreibung auf das Jahr 1982 erfolgte in Zusammenarbeit mit DORNIER-SYSTEM */Dornier, 1985/* anhand von Energie- und Produktionsstati-

stiken. Das Emissionskataster EMUKAT umfaßt ca. 1000 Einzelquellen (Kraftwerke und Industriebetriebe) in der Bundesrepublik Deutschland mit den zugehörigen Emissionen und Emissionsbedingungen. Die relativ genaue Erfassung der Emissionen für 1980 geht bei der Fortschreibung auf 1982 teilweise verloren, da bei vielen Emittenten anlagenspezifische Änderungen der Emissionen nicht berücksichtigt werden können. Für die wichtigsten SO₂-Emittenten, nämlich die Kraftwerke und Raffinerien, wurde jedoch eine Neuerhebung des Energieverbrauchs auf der Basis von allgemein zugänglichen Statistiken durchgeführt. Für Braunkohlenkraftwerke erfolgte zusätzlich eine Erhebung der Emissionsfaktoren /Katzer, 1986/, so daß die Erfassung der SO₂-Emissionen für 1982 als zufriedenstellend angesehen werden kann.

Für die Rechnungen wird als räumliche Auflösung eine Rasterung von $\frac{1}{2}$ Längengrad und $\frac{1}{4}$ Breitengrad gewählt, dies entspricht einer Ausdehnung von etwa 35 km x 25 km. Die Einzelquellen werden bei den hier durchgeföhrten Rechnungen dem Mittelpunkt des Rasters, in dem sie liegen, zugeordnet, auch wenn ihre Standortkoordinaten exakt erfaßt sind.

Für die Emissionserhebungen für die als A-Länder bezeichneten Staaten wurden verschiedene Bezugsquellen herangezogen. Die Emissionen von Großbritannien wurden vorliegenden Emissionsstatistiken entnommen. Es konnte dabei auf Informationen eines detaillierten Emissionskatasters von 10 km x 10 km Rastereinteilung zurückgegriffen werden, das im Warren Springs Laboratory /Warren Springs Lab., 1987/ erstellt wurde. Für die Zwecke dieser Studie wurden diese Daten sehr pauschal zusammengefaßt. Dazu werden acht Hauptemissionsstandorte ausgewählt, denen alle Emissionen aus Großanlagen aus einem größeren Umkreis zugeordnet werden, die genauen Standortkoordinaten der Großanlagen bleiben also unberücksichtigt. Zwei Drittel dieser Emissionsmenge wird der Freisetzungshöhe 100 m und einer thermischen Emission von 20 MW zugeordnet, ein Drittel der Freisetzungshöhe 250 m mit der thermischen Emission von 65 MW. Die Hauptemissionsgebiete sind die Großräume von

- London,
- Southampton,
- Newport/Bristol,
- Birmingham,
- Leeds/Sheffield,
- Liverpool/Manchester,

- Newcastle,
- Glasgow.

Die Emissionen für Frankreich wurden anhand von Untersuchungen der CITEPA /CITEPA, 1983, 1986/ für die Jahre 1981 und 1983 mittels der Energiestatistik für 1982 /EUROSTAT, 1983/ interpoliert. Die sektorale Einteilung erfolgte dabei in

- Kraftwerke der EdF und CdF;
- Raffinerien;
- sonstige Industrie;
- Haushalte und Kleinverbraucher;
- Verkehr.

Die Angaben der CITEPA gelten für Departments; für Kraftwerke und Raffinerien ist hieraus eine Zuordnung zu Standortkoordinaten möglich, die Leistungen dieser Anlagen sind im Jahrbuch für Bergbau, Energie, Mineralöl und Chemie /Brecht et al., 1983/ enthalten.

Für die Niederlande, Belgien und Luxemburg basiert die Emissionsschätzung auf den Energiestatistiken dieser Länder /EUROSTAT, 1983/, den Standorten der Großemittenten (Kraftwerke, Raffinerien) und der Bevölkerungsverteilung auf die einzelnen Provinzen. Die Emissionsfaktoren, insbesondere für schweres Heizöl, werden im wesentlichen anhand von ECE-Tagungsunterlagen eines westeuropäischen Expertentreffens /OECD, 1986/ bestimmt.

Die Emissionsverteilungen in der DDR und in der Tschechoslowakei wurden vom Deutschen Institut für Wirtschaftsforschung /DIW, 1988a, 1988b/ erarbeitet, für die DDR im Auftrag des Umweltbundesamts und für die CSSR als Unterauftrag zur vorliegenden Studie. Hierfür wurden eine Vielzahl von Informationen über Anlagen, Energieverbrauch und Emissionsfaktoren (besonders für die einzelnen Braunkohlenabbaugebiete) ausgewertet und katastermäßig aufbereitet.

Die Emissionserfassung für Polen wurde im Unterauftrag der vorliegenden Studie vom Institut für Grundlagen-Technologie-Forschung, Abteilung Energie, der Polnischen Akademie der Wissenschaften erstellt /Cofala, Bojarski, 1987/.

Für Staaten, deren Freisetzungen sich wegen ihrer Lage oder Menge nur gering auf die Immissionen in der Bundesrepublik Deutschland auswirken, wurden die Jahresemissionen Angaben des EMEP-Projekts /Dovland, 1986/ entnommen.

In den Ausbreitungsrechnungen werden die Emissionen zeitabhängig berücksichtigt. Aus empirisch erhobenen Daten /Bartholomäi, 1985/ wurde ein typischer Tages-, Wochen- und Jahresgang der Emissionen in den Sektoren Kraftwerke/Industrie und Haushalte/Kleinverbraucher festgelegt. Die in Abbildung 1.2 dargestellten Verläufe zeigen für die betrachteten Sektoren ausgeprägte Strukturen in den Tages- und Jahrestagen. So läßt sich zum Beispiel ablesen, daß im Sektor HuK die Emissionen im Januar doppelt so hoch sind wie im April. Der Wochengang ist dagegen nur für den Sektor Kraftwerke/Industrie von Bedeutung.

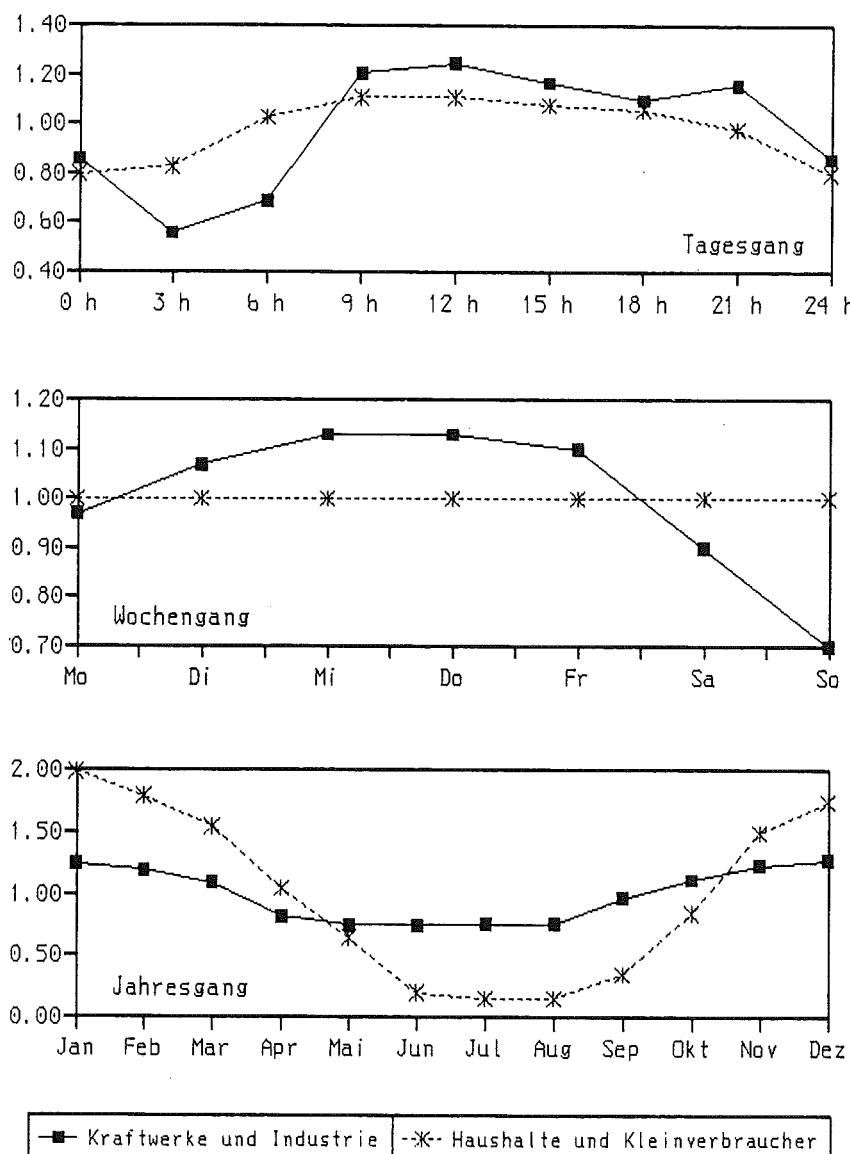


Abb. 1.2: Tages-, Wochen- und Jahresgang der Emissionen in den Sektoren Kraftwerke/Industrie und Haushalte/Kleinverbraucher

1.1.2 Bestimmungsfaktoren für die Schwefeldioxid- und Stickstoffoxidemissionen

Die Emissionen von Schwefeldioxid und Stickstoffoxiden werden weitgehend durch die energetische Verwendung fossiler Brennstoffe verursacht. Für diese beiden Luftschadstoffe (bzw. Luftschadstoffgruppen) bestehen gravierende Unterschiede bezüglich ihrer Verursachergruppen. Hauptverursacher der SO₂-Emissionen sind kohlegefeuerte Kraftwerke, Großanlagen der Mineralölverarbeitung und der Chemie sowie weitere Großbetriebe vor allem in der Grundstoffindustrie. Der überwiegende Anteil der NO_x-Emissionen stammt aus Verbrennungsmotoren; damit ist der Straßenverkehr der Hauptverursacher. Hohe Stickstoffoxidemissionen weisen aber auch Steinkohlekraftwerke mit Schmelzkarbonfeuerung auf.

Die SO₂-Emissionen aus Verbrennungsanlagen werden durch folgende Einflußgrößen bestimmt:

- Menge des eingesetzten Brennstoffs;
- Schwefelgehalt des Brennstoffs;
- brennstoffabhängiger Einbindungsgrad in Verbrennungsrückständen;
- prozeßabhängiger Einbindungsgrad;
- Rückhaltegrad bei Abgasreinigung.

Derzeit werden die SO₂-Emissionen überwiegend durch die Menge und die Eigenschaften der eingesetzten Energieträger bestimmt. Prozeßabhängige hohe Einbindungsgrade bestehen zum Beispiel in Hochöfen und Zementwerken. Rauchgasentschwefelungsanlagen waren 1982 in Europa nur in einigen Großkraftwerken installiert; die Gasreinigung erfaßte meist nur einen Teilstrom der Rauchgasmenge der betreffenden Kraftwerke. Im Rahmen von nationalen und internationalen Bestrebungen zur Reduzierung der SO₂-Emissionen kommt der Abgasreinigung zukünftig ein hoher Stellenwert zu, so daß vor allem die entsprechenden Vorschriften bzw. Vereinbarungen einen zunehmenden Einfluß haben werden. Prozeßbedingte SO₂-Emissionen entstehen durch die Verarbeitung schwefelhaltiger Substanzen, hierunter fällt die Produktion von Schwefel und Schwefelsäure sowie die Erzaufbereitung. Ein Großteil der SO₂-Emissionen entfällt auf relativ wenige Großemittenten, während die große Anzahl der Kleinemittenten – im Bereich der Haushalte, öffentlichen Einrichtungen, Dienstleistungsunternehmen, Klein- und Mittelindustrie und im Verkehrssektor – insgesamt von deutlich geringerer Bedeutung für diese Emissionen sind.

In Tabelle 1.1 sind die SO₂-Emissionsfaktoren für die verschiedenen Sektoren und Energieträger angegeben. Die Werte sind hauptsächlich aus dem Emissions-Ursachen-Kataster EMUKAT */Löblich, 1985/* entnommen. Sie werden durch Werte aus anderen Quellen ergänzt, so für den Einsatz der Braunkohle */Katzer, 1986/* und der Steinkohle aus dem Saarland */Schütz, 1986/*. Anzumerken ist, daß in EMUKAT teilweise sehr ausgeprägte anlagenspezifische Differenzierungen vorliegen, die im Rahmen dieser Tabelle nicht berücksichtigt werden konnten.

Bei der Bildung von Stickstoffoxiden in Verbrennungsvorgängen wird je nach Reaktionsmechanismus unterschieden in

- NO_x-Bildung durch Oxidation von Stickstoffverbindungen, die im Brennstoff enthalten sind (Brennstoff-NO_x);
- NO_x-Bildung durch Oxidation des Stickstoffs der Verbrennungsluft (thermisches NO_x);
- NO_x-Bildung über Radikale (promptes NO_x).

Die Bildung von NO_x hängt von den Parametern des Verbrennungsvorgangs ab: Temperaturverlauf in der Brennkammer, Verweilzeit, örtliches Brennstoff-Luft-Verhältnis. Daher besteht - im Gegensatz zur SO₂-Bildung - eine starke Lastabhängigkeit der NO_x-Emission pro umgesetzter Energieeinheit. Besonders hoch sind die spezifischen NO_x-Emissionen bei Verbrennungsmotoren, so daß die Kraftfahrzeuge für die NO_x-Emissionen eine dominierende Rolle spielen. Entsprechend ist die räumliche Verteilung der Stickstoffoxidemissionen deutlich anders als diejenige der Schwefeldioxidemissionen. Neben den verbrennungsbedingten NO_x-Emissionen treten in geringem Umfang bei der Herstellung von Salpetersäure auch prozeßbedingte Emissionen auf.

Bei der Bestimmung der NO_x-Emissionen aus dem Kraftverkehr wird die folgende Differenzierung vorgenommen

- Innerortsverkehr und Landstraßen
 - PKW Benzin,
 - PKW Diesel,
 - LKW Diesel.
- Autobahnen
 - PKW Benzin,
 - PKW Diesel,
 - LKW Diesel.

Tab. 1.1 a: SO₂-Emissionsfaktoren für den Sektor "Kraftwerke, Heizkraftwerke, Heizwerke", Bezugsjahr 1982

Brennstoff	kg SO ₂ /TJ
Steinkohle	
• Ballaststeinkohle NRW (ohne Entschwefelung)	990
• Ballaststeinkohle Saar (ohne Entschwefelung)	770
• Vollwertsteinkohle ohne Entschwefelung	650
• Vollwertsteinkohle mit Entschwefelung (bezogen auf den entschwefelten Anteil der Rauchgase)	100
Braunkohle	
• Rheinische Braunkohle	440
• Helmstedter Braunkohle	2990
• Borkener Braunkohle	3890
• Wölfersheimer Braunkohle	330
• Schwandorfer Braunkohle	4900
• Tschechische Hartbraunkohle	900
Heizöl S	
• Heizöl S, Stromerzeugung ohne Entschwefelung	930
• Heizöl S, Stromerzeugung mit Entschwefelung	120
• Heizöl S, Fernwärmeerezeugung	490
Gase	
• Erdgas (außerhalb der Fördergebiete)	1
• Schwachsäures Erdgas (Leangas)	100
• Kokereigas, Raffineriegas	10
• Gichtgas	2
Sonstige Brennstoffe	
• Müll, Klärschlamm	280
• Dieselkraftstoff	120
• Heizöl EL	130

Tab. 1.1 b: SO₂-Emissionsfaktoren für den Sektor "Industrie" *)
Bezugsjahr 1982

Brennstoff	kg SO₂/TJ
Steinkohle	650
Braunkohle	440
Mineralölprodukte (außer gasförmige)	
• Heizöl S, Raffinerien	1460
• Heizöl S, sonstige Industrie	930
• Heizöl EL	130
• Petrolkoks (nur Raffinerien)	1700
• Dieselkraftstoff	120
Gase	
• Erdgas	1
• Kokereigas, Koksofenunterfeuerung	210
• Kokereigas, sonstige Industrie; Raffineriegas	10
• Gichtgas (nur Koksofenunterfeuerung), Flüssiggas	2
Prozeßemissionen	
• Clausanlagen (Schwefelerzeugung)	30 - 62 kg SO ₂ /t
• Sinteranlagen der Eisenerzeugung	0,35 kg SO ₂ /t
• Schwefelsäureherstellung	3,2 kg SO ₂ /t
• NE-Metallhütten	Keine pauschale Angabe möglich

*) Dieser Bereich umfaßt hier sowohl den Endverbrauchssektor als auch den Umwandlungssektor (Raffinerien, Kokereien). Ausgenommen sind aber die industrielle Elektrizitätserzeugung (in Kraftwerken enthalten) sowie die Steine-Erden-Industrie und die Eisenschaffende Industrie (in dominierenden Teilbereichen sehr hohe Einbindungsgrade)

Tab. 1.1 c: SO₂-Emissionsfaktoren für die Sektoren "Haushalte und Kleinverbraucher" und "Verkehr", Bezugsjahr 1982

Brennstoff	kg SO₂/TJ
Steinkohle	500
Braunkohle (Briketts)	230
Mineralölprodukte (außer gasförmige)	
● Heizöl S	490
● Heizöl EL	130
● Diesalkraftstoff	120
● Motorenbenzin	12
Gase	
● Erdgas	1
● Kokereigas	10
● Stadtgas (aus Ortsgaswerken), Flüssiggas	2

Tab. 1.2: NO_x-Emissionsfaktoren (als NO₂ gerechnet), Bezugsjahr 1982

Wirtschaftssektor	kg NO ₂ /t	kg NO ₂ /TJ
Kraftwerke (mittlere Emissionsfaktoren)		
• Steinkohle, Trockenfeuerung		350
• Steinkohle, Schmelzfeuerung		460
• Braunkohle		180
• Heizöl S		240
• Gase		240
Industrie		
• Steinkohle		330
• Braunkohle		240
• Heizöl S		180
• Heizöl EL		100
• Gase		170
• Zementproduktion	2,1	
• Roheisenproduktion (inklusive Sinter)	0,36	
• Salpetersäureproduktion	6,5	
• Glasproduktion	15,0	
Haushalte und Kleinverbraucher (ohne Kraftstoffe)		
• Steinkohle		100
• Braunkohle		100 *)
• Heizöl S		180
• Heizöl EL		50
• Gase		50
Kraftstoffe		
• Benzin		975
• Diesel		1120

*) Information /UBA, 1987/, der ursprüngliche EMUKAT-Wert beträgt 15 kg NO₂/TJ

Für diese Kategorien werden die Verkehrsflüsse, die spezifischen Treibstoffmengen und die spezifischen Emissionsfaktoren ermittelt. Die Zuordnung der Emissionen zu Rasterflächen erfolgt über das zugehörige Verkehrsaufkommen. Für die anderen Emittenten ist die Vorgehensweise analog zu SO₂. Die NO_x-Emissionsfaktoren sind in Tabelle 1.2 angegeben.

Für die Erstellung der vorliegenden Emissionsdatenbasis können die ausgewerteten Quellen hinsichtlich der SO₂-Emissionen als einigermaßen verlässlich angesehen werden. Bezuglich der NO_x-Emissionen für die betrachteten Länder sind erhebliche Unterschiede bei den angewandten Emissionsfaktoren festzustellen. Diese Unterschiede zeigen sich besonders bei den NO_x-Emissionen im Verkehrsbereich. Daher sind für die Länder, für die von einer ähnlichen Motorentechnik der Fahrzeuge wie bei uns ausgegangen wird, Neuberechnungen mit den EMUKAT-Emissionsfaktoren durchgeführt worden. Dies gilt nicht für die DDR mit ihrem hohen Anteil an Pkw mit Zweitaktmotoren. Für unbegründet stark abweichende oder nicht vorhandene Emissionsfaktoren für SO₂ oder NO_x werden die entsprechenden Werte nach EMUKAT übernommen.

1.2 Schwefeldioxid- und Stickstoffoxid-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland im Jahre 1982

Die hier betrachteten Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen SO_2 und NO_x zeichnen sich durch unterschiedliche Hauptemittenten und damit durch eine unterschiedliche regionale Verteilung sowie durch eine unterschiedliche zeitliche Entwicklung der Emissionen aus. Die Unterschiede werden im folgenden auf der Grundlage des Einsatzes an fossilen Energieträgern in den einzelnen Sektoren und den sich daraus ergebenden regionalen Verteilungen der Emissionen diskutiert.

Die Emissionen von Schwefeldioxid sind in der Bundesrepublik Deutschland seit 1970 kontinuierlich gefallen /UBA, 1986/. Lag der Emissionswert 1970 noch bei knapp 4 Mio t SO_2 , so ist er bis 1984 auf etwa 2,6 Mio t abgesunken. Bis Mitte der neunziger Jahre wird nach Abschätzungen des Umweltbundesamtes /Beck, Rosolski, 1986/ eine Jahresemission von nur noch 1,1 Mio t SO_2 erwartet; die Reduzierung erfolgt vor allem durch die Rauchgasentschwefelung von Kraftwerken. Eigene Berechnungen, die in Abschnitt 1.5 erläutert werden, ergeben für 1995 SO_2 -Emissionen, die um ca. 20 % unter den angegebenen UBA-Werten liegen. Im Jahre 1982 wurden etwa 2,8 Mio t SO_2 emittiert, vorwiegend aus der Stromerzeugung mit einem Anteil von rund 60 %; der industrielle Bereich hatte einen Anteil von rund 25 %, der Bereich der Haushalte und Kleinverbraucher einen Anteil von knapp 10 %, im Verkehrssektor fielen lediglich 3 % der Gesamtemissionen an.

Obwohl auch die NO_x -Emissionen (als NO_2 -Emission gerechnet) weitgehend durch energetische Umsetzung entstehen, weisen sie hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung und der sektoralen Aufteilung eine deutlich andere Struktur auf. Von 1970 bis 1978 erfolgte ein kontinuierlicher Anstieg von etwa 2,5 Mio t auf rund 3 Mio t NO_2 . Dieser Wert galt auch 1984 noch, aber bis Mitte der neunziger Jahre wird mit einer Abnahme auf etwa 1,7 Mio t gerechnet, wobei davon ausgegangen wird, daß hierzu die Entstickung von Kraftwerken und die Einführung von Katalysatoren in Pkw zu etwa gleichen Teilen beitragen werden. Insbesondere was den Reduktionsanteil des Kraftverkehrs anbelangt, sind aufgrund der vorliegenden EG-Beschlüsse und der bisherigen Einführungspraxis von schadstoffarmen Fahrzeugen erhebliche Zweifel angebracht. Von den rund 3 Mio t NO_2 im Jahre 1982 hatte der Benzin- und Dieselverbrauch im Verkehrssektor sowie in der Landwirtschaft und bei den militärischen Dienststellen einen Anteil von über 50 %. Auf die Kraftwerke entfielen knapp 30 %, auf die Industrie 12 % und auf den HuK-Bereich (ohne Benzin- und Dieselverbrauch) nur 4 %. Diese sektoralen

Unterschiede zwischen den SO₂-Emissionen und den NO_x-Emissionen schlagen sich auch deutlich in der räumlichen Verteilung der Emissionen nieder.

Tabelle 1.3 gibt einen Überblick zum Einsatz fossiler Energieträger und zu den daraus resultierenden SO₂-und NO_x-Emissionen in den verschiedenen Sektoren. Die meisten Energieträger werden mit etwa 2900 PJ im Sektor Kraftwerke, Fernheizwerke eingesetzt. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Stein- und Braunkohle. Es folgt der Sektor Haushalte und Kleinverbraucher (HuK) mit etwa 2200 PJ. Hier wird vor allem Heizöl EL eingesetzt. Die Sektoren Industrie und Verkehr stellen mit Werten von 1400 PJ bzw. 1600 PJ ähnliche Anteile am Gesamteinsatz fossiler Energieträger. Die Emissionen entsprechen dem Energieträgereinsatz nur in sehr begrenztem Maße. Zwar ist der Sektor Kraftwerke, Fernheizwerke mit dem höchsten Energieeinsatz auch der größte Emittent für SO₂; jedoch hat der nach der Höhe des Energieeinsatzes folgende Sektor HuK, nur relativ geringe SO₂-Emissionen. Besonders disproportional ist die Situation bei den NO_x-Emissionen; dort hat der Verkehrssektor, der einen vergleichsweise geringen Energieeinsatz aufweist, die höchsten Emissionen. Die SO₂-Emissionen des Energieträgers Gas sind fast vernachlässigbar, wie die niedrigen Emissionsfaktoren der Tabellen 1.1a - 1.1c leicht erkennen lassen.

Schlüsselt man die SO₂-Emissionen nach Energieträgern auf, so kommen 39 % auf die Steinkohle, 28 % auf die Braunkohle, 22 % auf schweres Heizöl (mit unterschiedlichem Schwefelgehalt) und 9 % auf Heizöl EL und Diesel. Die Gase haben zusammen lediglich einen Anteil von 0,5 %, wobei der Hauptanteil auf die rein energiemengenmäßig weniger bedeutenden Arten "Leargas" und "Kokereigas" entfällt. In Abbildung 1.3 sind die sektorspezifischen Emissionen nochmals grafisch dargestellt.

Die räumliche Verteilung der SO₂-Emissionen ist vor allem durch die Lage der Großemittenten, insbesondere der Großkraftwerke, geprägt. Insgesamt ergeben sich 124 Großemittenten, die mehr als 3 Tsd t SO₂/a emittieren, pro Anlage also mehr als 1 % der gesamten SO₂-Menge, von denen 77 Großkraftwerke (öffentliche Kraftwerke, Bergbaukraftwerke, Industriekraftwerke) sind. Die zugehörige SO₂-Emission betrug 1,746 Mio t SO₂, und weist folgende räumliche Schwerpunkte auf:

- das rheinisch-westfälische Industriegebiet zwischen Aachen und Dortmund, Köln und Duisburg;
- das Saargebiet;
- der Raum Karlsruhe-Mannheim;
- der Raum mittlerer Neckar;
- das Rhein-Main-Gebiet;
- Südniedersachsen.

Weitere flächenmäßig kleinere Emissionsschwerpunkte sind Bevölkerungs- und Industriezentren in Bayern (Nürnberg, Ingolstadt), an der Küste (Hamburg und Bremen) sowie Berlin (West). Bedingt durch die Förderung und Verarbeitung von Braunkohle und Erdgas kommen noch Emissionsschwerpunkte in Hessen und Bayern (Braunkohlenabbau mit anschließender Verstromung) und ferner in den Erdgasfördergebieten Niedersachsens hinzu.

Die besondere Rolle des rheinisch-westfälischen Industriegebiets für die SO₂-Emissionen ist aus folgenden Zahlenrelationen ersichtlich: Von insgesamt 124 Großemittenten (mit Emissionen über 3 Tsd t SO₂/a) liegen 53 Anlagen in diesem Gebiet. Die SO₂-Emissionen dieser Großanlagen betrugen 876 Tsd t SO₂, also fast die Hälfte der Emissionen der Großanlagen.

Die Verteilung der SO₂-Emissionen der Mittel- und Kleinemittenten entspricht in etwa der Bevölkerungsverteilung. Abbildung 1.4 zeigt die SO₂-Emissionsverteilung der Bundesrepublik Deutschland für 1982, zusammengefaßt für alle Emittenten, in Abbildung 1.5 sind die SO₂-Emissionen aus hohen Kaminen (>150 m) dargestellt.

In EMUKAT sind für die als Einzelquellen erfaßten Emittenten genaue Angaben über die Kaminhöhe enthalten. Für die als Flächenquellen erfaßten Kleinemittenten der Industrie wird pauschal eine Kaminhöhe von 50 m angenommen; diese Höhe gilt auch für die Emissionen aus Fernheizwerken. Dem HuK-Sektor und dem Verkehrsbereich wird für SO₂ eine Freisetzungshöhe von 20 m zugeordnet. Hierbei wird wegen der Geringfügigkeit der Verkehrsemissionen auf eine gesonderte Behandlung mit geringerer Freisetzungshöhe verzichtet. Die Verteilung der SO₂-Emissionen der Einzelquellen auf die Freisetzungshöhen ist in Abbildung 1.6 dargestellt, aus der auch eine relativ große Streuung der Kaminhöhen zu erkennen ist. Der über die SO₂-Emissionen gemittelte Wert der Freisetzungshöhe liegt bei ca. 150 m.

Tab. 1.3: Einsatz fossiler Energieträger und die entsprechenden SO₂- und NO_x-Emissionen für die Bundesrepublik Deutschland 1982

Wirtschaftssektor	Brennstoff-einsatz PJ	SO ₂ -Emissionen Tsd t	NO _x -Emissionen Tsd t
Kraftwerke, Fernheizwerke (einschl. Industriekraftwerke)			
• Steinkohle	1223,6	860,0	514,0
• Braunkohle	980,5	700,0	177,0
• Heizöl S	163,8	140,0	40,0
• Gase (gesamt)	460,0	10,0	110,0
• Sonstige Brennstoffe	62,0	10,0	10,0
Summe	2889,8	1720,0	851,0
Industrie *)			
• Steinkohle (o. Hochofenkokks)	118,0	80,0	39,0
• Braunkohle (o. Steine-Erden)	30,0	10,0	7,0
• Heizöl S	392,0	420,0	71,0
• Heizöl EL	137,0	20,0	14,0
• Gase (gesamt)	725,0	10,0	123,0
• Sonstige Brennstoffe	18,0	30,0	—
• Prozeßemissionen	—	190,0	120,0
Summe	1420,0	760,0	374,0
Haushalte und Kleinverbraucher			
• Steinkohle	138,0	70,0	14,0
• Braunkohle	63,0	10,0	6,0
• Heizöl S	52,0	30,0	10,0
• Heizöl EL	1253,0	160,0	63,0
• Gase (gesamt)	650,0	—	32,0
Summe	2156,0	270,0	125,0
Verkehr			
• Benzin	1009,0	10,0	984,0
• Diesel	582,0	70,0	652,0
Summe	1591,0	80,0	1636,0
Gesamtsumme	8056,8	2810,0	2986,0

Wegen Rundungen können die Gesamtsummen von den Summen der Einzelwerte abweichen

*) Brennstoffe ohne die Bereiche 'Steine und Erden' und 'Eisenschaffende Industrie'

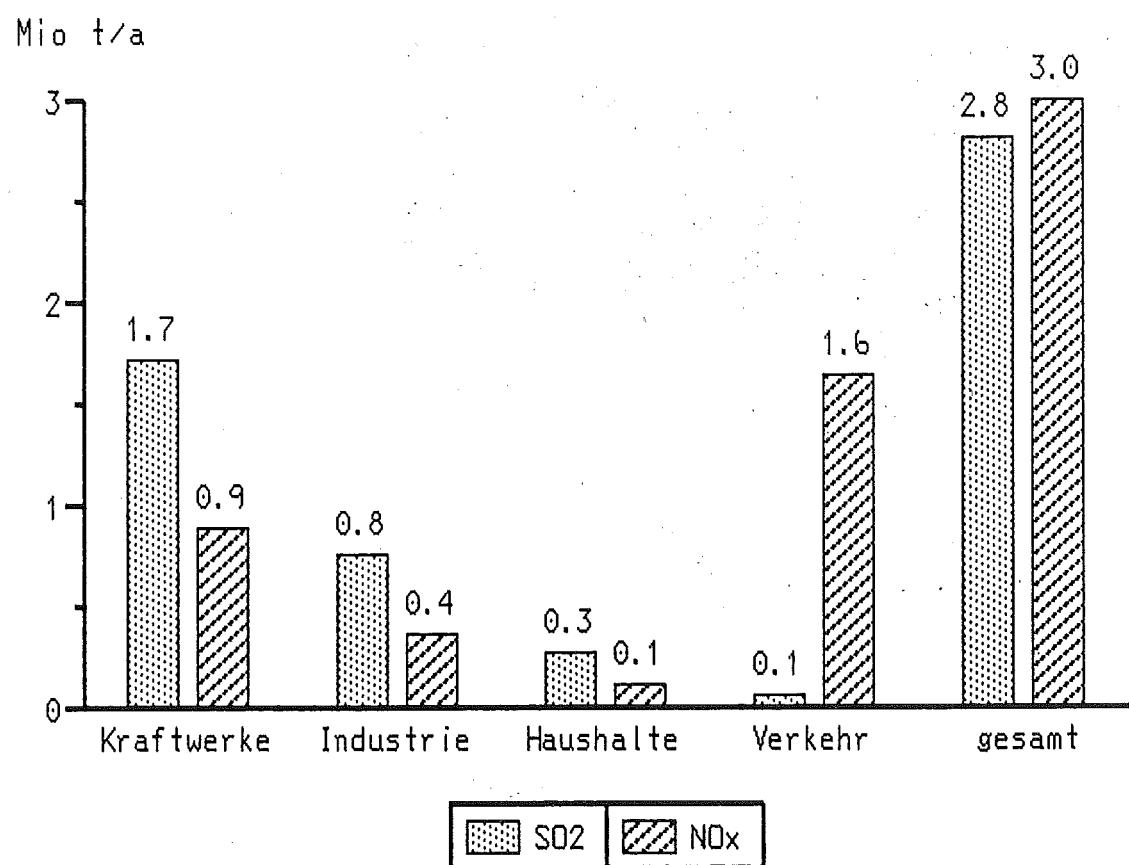


Abb. 1.3: Sektoraler Vergleich der SO₂- und NO_x-Emissionen für 1982

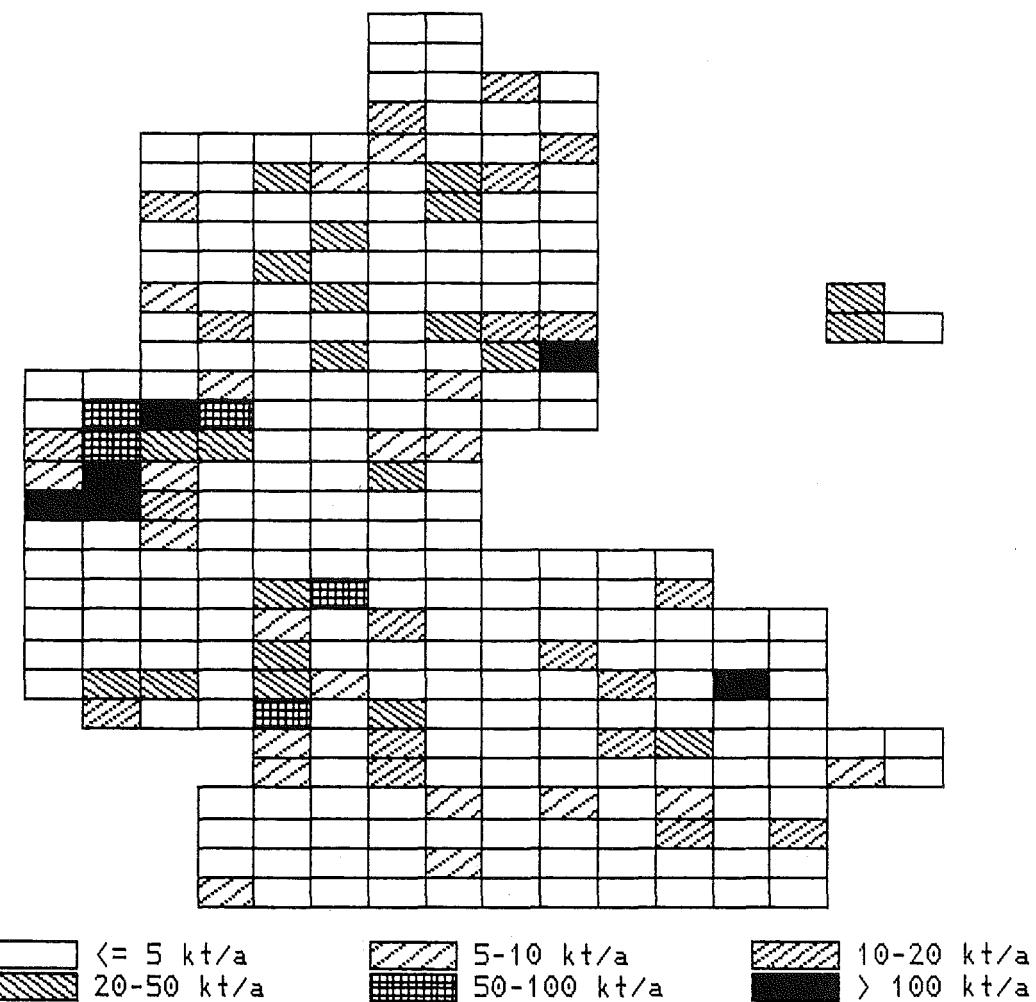


Abb. 1.4: Regionale Verteilung der SO₂-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1982 (alle Emittentengruppen)
($\frac{1}{4}$ Breitengrad x $\frac{1}{2}$ Längengrad)

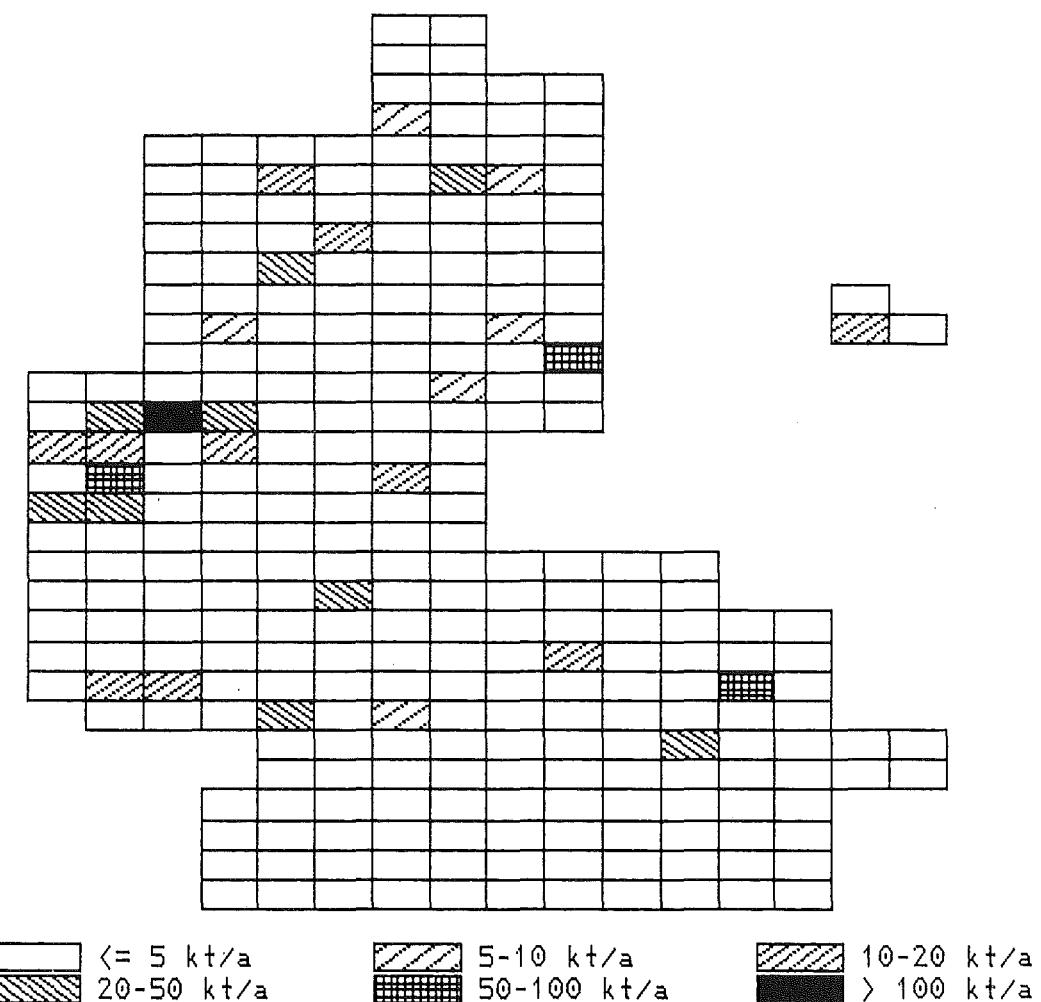


Abb. 1.5: Regionale Verteilung der SO₂-Emissionen aus hohen Kaminen ($> 150 \text{ m}$) in der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1982 ($\frac{1}{4} \text{ Breitengrad} \times \frac{1}{2} \text{ Längengrad}$)

Das Ergebnis der regionalen Verteilung der NO_x-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland für das Bezugsjahr 1982 ist in Abbildung 1.7 dargestellt. Deutlich erkennbar sind hierbei neben den Bevölkerungs- und Industrieschwerpunkten auch die Hauptverkehrsstrecken des Straßennetzes. Wegen des relativ geringen spezifischen NO_x-Emissionsfaktors sind in Gebieten, in denen Braunkohlenkraftwerke dominieren, keine sonderlich hohen NO_x-Emissionen erkennbar, im Gegensatz zum SO₂, wo diese Gebiete sich deutlich von der Umgebung abheben. Abbildung 1.8 zeigt die regionale Verteilung der NO_x-Emissionen ausschließlich aus hohen Kaminen (>150 m) in der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1982.

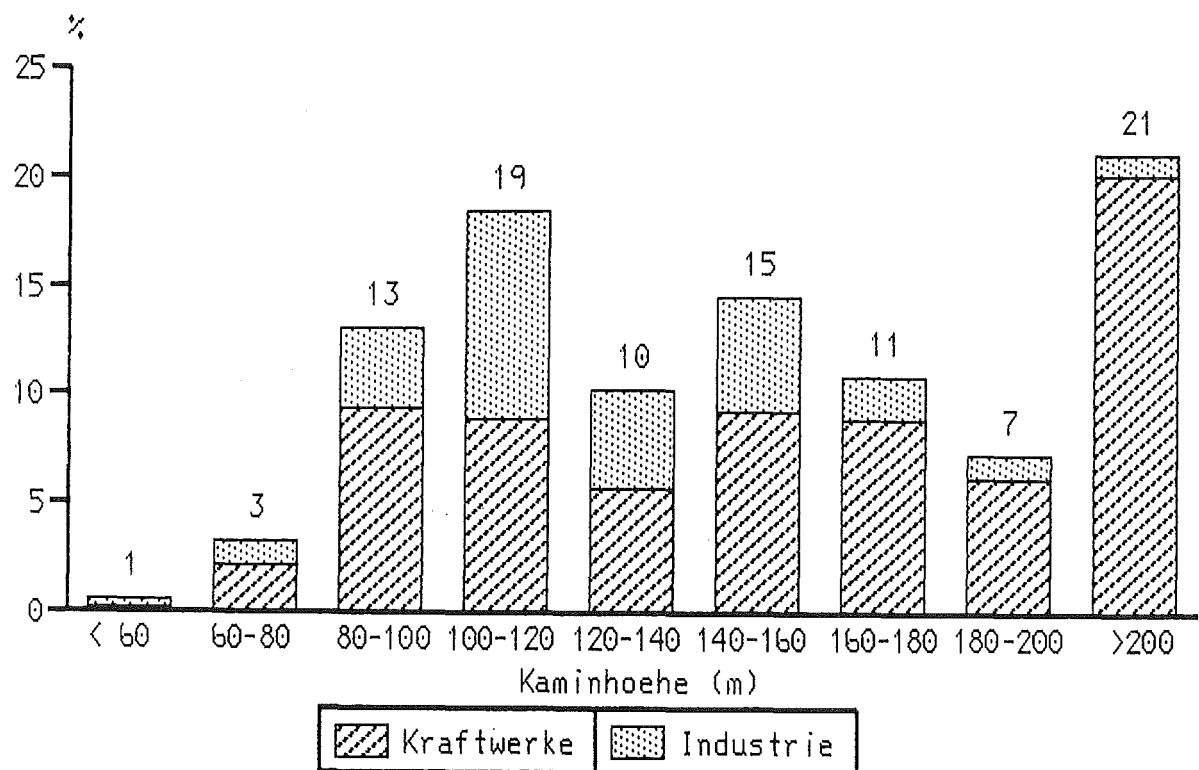


Abb. 1.6: Prozentuale Verteilung der SO₂-Emissionen aus Kraftwerken und Einzelquellen der Industrie in der Bundesrepublik Deutschland auf verschiedene Kaminhöhen

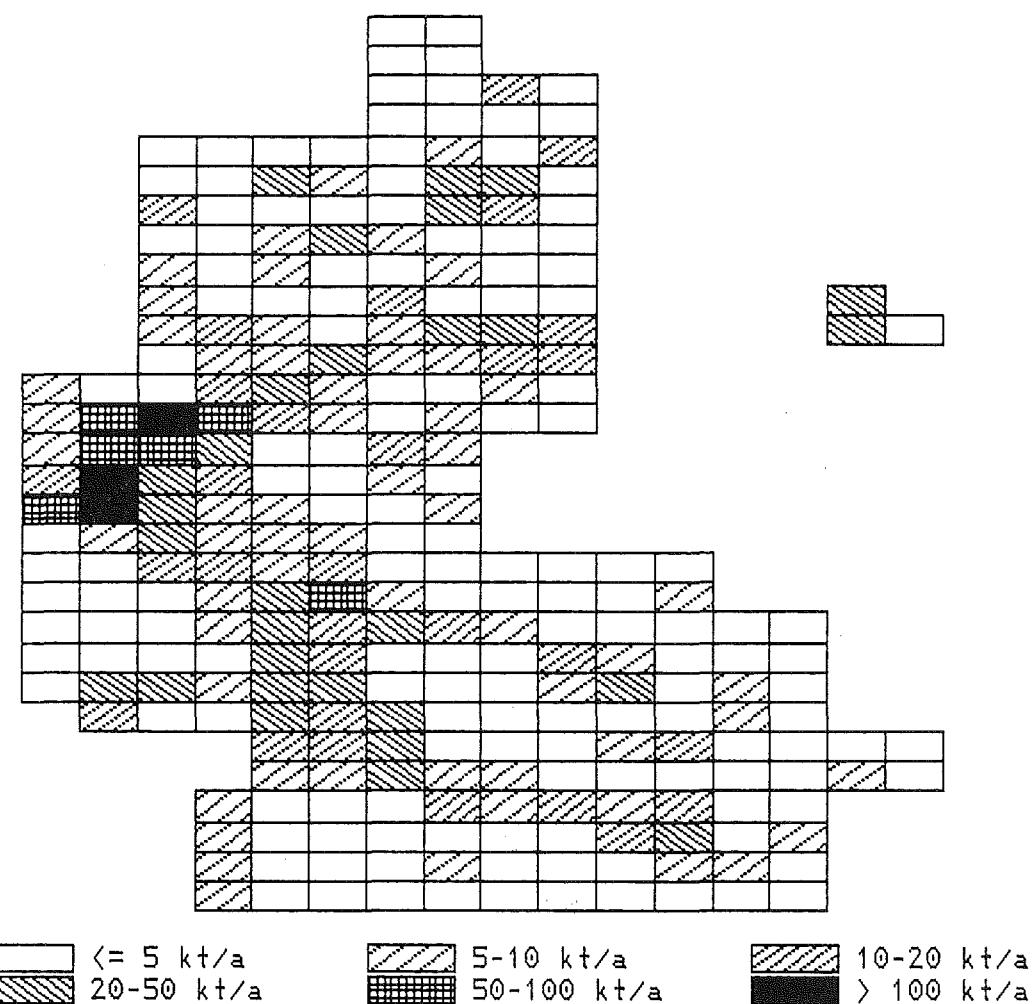


Abb. 1.7: Regionale Verteilung der NO_x -Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1982 ($\frac{1}{4}$ Breitengrad $\times \frac{1}{2}$ Längengrad)

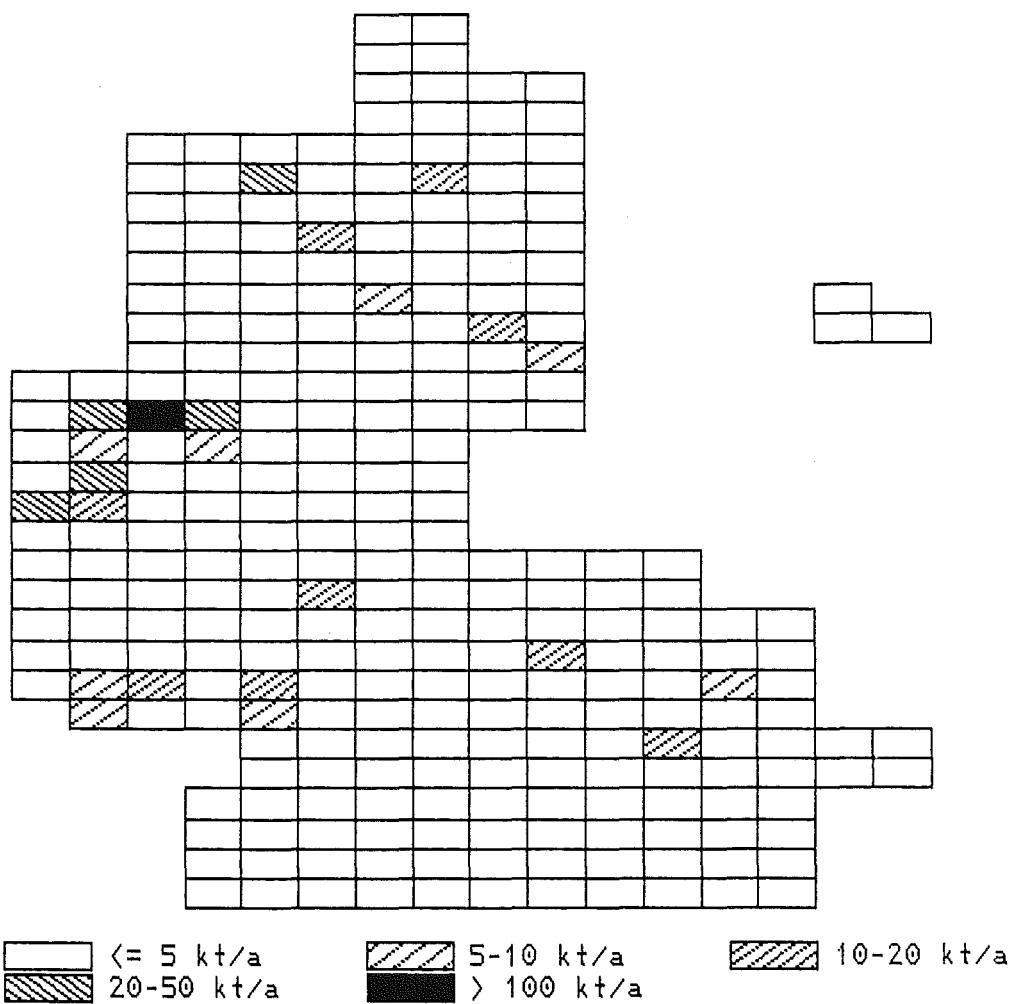


Abb. 1.8: Regionale Verteilung der NO_x -Emissionen aus hohen Kaminen ($> 150 \text{ m}$) in der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1982 ($\frac{1}{4}$ Breitengrad $\times \frac{1}{2}$ Längengrad)

1.3 Schewfeldioxid- und Stickstoffoxid-Emissionen in den übrigen Betrachtungsgebieten im Jahre 1982

Analysen, die die Untersuchung der Immissionsstruktur in der Bundesrepublik Deutschland zum Ziel haben, müssen notwendigerweise auch die Emissionen ihrer Nachbarländer berücksichtigen. Nachfolgend werden die Emissionen einiger ausgewählter östlicher und westlicher Nachbarländer, für die ein besonderer immissionsseitiger Einfluß auf die Bundesrepublik Deutschland angenommen wird, näher diskutiert.

Im folgenden sind zunächst, ausgehend vom sektorspezifischen Einsatz der fossilen Energieträger, die zugehörigen Gesamtemissionen an SO₂ und NO_x der betrachteten Länder zusammengestellt. Anschließend werden die regionalen Emissionsverteilungen vorgestellt, die Ausgangsbasis für die nachfolgenden Immissionsanalysen sind.

1.3.1 Emissionen der östlichen Nachbarstaaten der Bundesrepublik Deutschland

Von großer Bedeutung für die Immissionssituation der Bundesrepublik Deutschland sind die Emissionen der östlichen Nachbarländer, der DDR, der CSSR und von Polen. In diesen Ländern spielt der Einsatz von festen fossilen Brennstoffen, darunter auch von schwefelreicher Braunkohle, eine besondere Rolle (Tab. 1.4-1.6). In der DDR stellen die festen Brennstoffe einen Anteil von etwa 73 % am Primärenergieeinsatz, 94 % davon entfallen auf die zumeist sehr schwefelhaltige Braunkohle. (In der Bundesrepublik Deutschland hat die zumeist weniger schwefelhaltige Braunkohle nur einen Anteil von etwa 11 %.) Das Mineralöl und das Erdgas haben mit jeweils etwa 14 % bzw. 10 % einen vergleichsweise geringen Anteil an der Primärenergieversorgung. Von untergeordneter Bedeutung ist die Kernenergie in der DDR mit etwa 3 % Anteil. Ähnlich stellt sich die Struktur des Primärenergieeinsatzes in der CSSR dar, dort machen die festen Brennstoffe etwa 62 %, das Mineralöl etwa 24 %, das Erdgas etwa 10 % und die Kernenergie schließlich 2 % der Primärenergieversorgung aus. Im Gegensatz zur DDR hat jedoch die Braunkohle mit etwa 39 % einen geringeren und die Steinkohle dafür einen höheren Anteil. In Polen schließlich haben die festen Brennstoffe sogar einen Anteil von etwa 77 % des Primärenergieeinsatzes, das Mineralöl und das Erdgas jeweils etwa 10 %, Kernenergie wird in Polen bisher nicht eingesetzt. Bei

den festen Brennstoffen ist der Anteil der Steinkohle dominant, der Anteil der Braunkohle am Primärenergieeinsatz beträgt nur etwa 6 %.

Der Einsatz der fossilen Energieträger ist in den Tabellen 1.4 bis 1.6 aufgeführt. Die Werte sind nicht vergleichbar mit den obigen Angaben zur Primärenergieversorgung, da auch der nichtenergetische Einsatz von Energieträgern als Primärenergieverbrauch ausgewiesen ist. Die Tabellen 1.4 bis 1.6 zeigen weiterhin die aus dem Einsatz der verschiedenen fossilen Energieträger stammenden Emissionen. Hauptursache für die mit fast 5 Mio t sehr hohen SO₂-Emissionen der DDR im Jahre 1982 ist der Einsatz der Braunkohle in Kraft- und Heizkraftwerken, der fast 60 % dieser Emissionen ausmacht. Die Sektoren "Industrie" und "Haushalte und Kleinverbraucher" tragen mit annähernd gleichen Anteilen zur Gesamtemission mit jeweils etwa 1 Mio t SO₂ pro Jahr bei. Auch in diesen Sektoren wird hauptsächlich Braunkohle eingesetzt, die somit den brennstoffabhängigen Hauptemittenten darstellt. Die NO_x-Emissionen der DDR sind im Vergleich zu den SO₂-Emissionen erheblich geringer. Dies ist einmal auf das vergleichsweise günstige Emissionsverhalten der Braunkohlenkraftwerke mit relativ niedriger Verbrennungstemperatur zurückzuführen, zum anderen auf den im Vergleich zu den westlichen Nachbarländern weniger entwickelten Pkw- und Lkw-Verkehr. In /DIW, 1988a/ wird für den Pkw-Bestand der DDR von der Annahme ausgegangen, daß zwei Drittel davon mit Zweitaktmotoren ausgerüstet sind und ein Drittel mit Viertaktmotoren. Pkw mit Dieselmotoren spielen dagegen in der DDR keine große Rolle. Die spezifischen NO_x-Emissionen von Zweitaktmotoren betragen in etwa nur ein Zehntel des Wertes von Viertaktmotoren. Dieser Emissionsvorteil geht jedoch mit erheblich ungünstigeren Kohlenwasserstoffemissionen dieses Motortyps einher.

Die CSSR hat bei einem in etwa gleich hohen Einsatz an fossilen Energieträgern wie die DDR mit etwa 3,4 Mio t eine geringere SO₂-Emission. Bei den NO_x-Emissionen erhält man für beide Länder ähnliche Werte. Die niedrigen SO₂-Emissionen sind hauptsächlich das Ergebnis des geringeren Einsatzes an Braunkohle. Da in der CSSR die Pkw fast ausschließlich mit Viertaktmotoren ausgerüstet sind, ergeben sich höhere NO_x-Emissionen im Verkehrsbereich im Vergleich zur DDR. Bei einem Einsatz fossiler Energieträger von fast 4500 PJ werden in Polen 3,6 Mio t SO₂ und 1,3 Mio t NO_x pro Jahr emittiert. Hauptemissionsquelle ist der Steinkohleeinsatz in Kraftwerken, Industrieanlagen sowie im Sektor "Haushalte und Kleinverbraucher". Bei der Berechnung der NO_x-Emissionen

aus dem Verkehrsbereich war wiederum der fast ausschließliche Einsatz von Viertaktern zu berücksichtigen.

Zur Verwendung in Ausbreitungsrechnungen müssen, wie bereits erwähnt, die Emissionsdaten regionalisiert werden. Abbildung 1.9 gibt eine Darstellung der gewählten Rastereinteilung in der räumlichen Auflösung von $\frac{1}{2}$ Breitengrad x 1 Längengrad (das sind etwa 50 km x 70 km Raster) für die Länder DDR, CSSR und Polen zusammen mit der Lage der wichtigsten Städte. In Abbildung 1.10 und 1.11 sind die regionalen Emissionsverteilungen für SO₂ für diese Länder wieder-gegeben. Abbildung 1.10 zeigt die Emissionen aller Einzel- und Flächenquellen der betrachteten Länder, Abbildung 1.11 nur die Emissionen aus Freisetzungshö-hen größer als 150 m. Die Hauptemissionsgebiete sind das Gebiet um Leipzig und die Niederlausitz in der DDR, das nordböhmische Industriegebiet in der CSSR und das Gebiet um Kattowitz in Polen. In Abbildung 1.12 ist die Verteilung der NO_x-Emissionen für die DDR und Polen derjenigen der Bundesrepublik Deutsch-land in der größeren Rasterung gegenübergestellt. Eine räumliche Verteilung der NO_x-Emissionen für die CSSR liegt nicht vor.

Tab. 1.4: Einsatz fossiler Energieträger und die entsprechenden SO₂- und NO_x-Emissionen im Jahre 1982 für die DDR

Wirtschaftssektor	Brennstoff- einsatz	Emissionen	
		SO ₂	NO _x
	PJ	Tsd t	Tsd t
Kraftwerke, Fernheizwerke (einschl. Industriekraftwerke)			
● Steinkohle	46,9	31,3	16,4
● Braunkohle	1454,8	2748,8	261,9
● Heizöl S	86,8	125,7	20,8
● Erdgas	124,0	—	29,8
● Gichtgas	12,0	—	2,9
Summe	1724,5	2905,8	331,8
Industrie			
● Steinkohle	32,0	21,3	10,6
● Braunkohle	112,0	244,8	26,9
● Steinkohlekoks	85,0	56,7	4,3
● Erdgas	84,0	—	14,2
● Prozeßemissionen		741,2	100,7
Summe	313,0	1064,0	156,7
Haushalte und Kleinverbraucher			
● Steinkohle	34,5	26,8	3,4
● Braunkohle	475,7	922,3	47,6
● Erdgas	40,3	—	2,0
Summe	550,5	949,1	53,0
Verkehr			
● Benzin	91,4	—	29,5
● Diesel	68,3	15,6	57,4
● Transit	—	0,3	5,9
● Sonstige	—	1,8	2,9
Summe	159,7	17,7	95,7
Gesamtsumme	2747,7	4936,6	637,2

Tab. 1.5: Einsatz fossiler Energieträger und die entsprechenden SO₂- und NO_x-Emissionen im Jahre 1982 für die CSSR

Wirtschaftssektor	Brennstoff- einsatz	Emissionen	
	PJ	SO ₂ Tsd t	NO _x Tsd t
Kraftwerke, Fernheizwerke (einschl. Industriekraftwerke)			
• Steinkohle	243,1	129,8	85,1
• Braunkohle	792,0	2097,8	142,6
• Heizöl S	168,9	248,1	40,5
• Erdgas	160,0	-	38,4
Summe	1364,0	2475,8	306,6
Industrie			
• Steinkohle	149,0	76,3	49,2
• Braunkohle	71,0	165,8	17,0
• Steinkohlekoks	210,0	81,9	10,5
• Heizöl S	47,0	69,1	8,5
• Heizöl EL	44,0	10,3	4,0
• Erdgas	83,0	-	14,1
Summe	604,0	403,4	103,3
Haushalte und Kleinverbraucher			
• Steinkohle	40,3	23,1	4,0
• Braunkohle	258,3	428,4	25,8
• Steinkohlekoks	39,0	15,2	3,9
• Heizöl EL	20,0	4,7	1,0
• Erdgas	47,8	-	2,4
• Sonstige Gase	34,1	-	2,0
Summe	439,6	471,4	39,1
Verkehr			
• Benzin	116,1	1,4	113,2
• Diesel	212,4	49,9	237,9
Summe	328,5	51,3	351,1
Gesamtsumme	2736,1	3401,9	800,1

Tab. 1.6: Einsatz fossiler Energieträger und die entsprechenden SO₂- und NO_x-Emissionen im Jahre 1982 für Polen

Wirtschaftssektor	Brennstoff- einsatz	Emissionen	
	PJ	Tsd t	Tsd t
Kraftwerke, Fernheizwerke (einschl. Industriekraftwerke)			
● Steinkohle	1167,8	1434,3	408,7
● Braunkohle	277,1	337,1	49,9
● Heizöl S	67,3	88,5	16,2
Summe	1512,2	1859,9	474,8
Industrie			
● Steinkohle	806,1	640,1	266,0
● Braunkohle	10,5	10,6	2,5
● Steinkohlekoks	98,6	57,0	4,9
● Heizöl S	50,9	37,5	9,2
● Gase (gesamt)	365,8	—	62,2
● Prozeßemissionen	—	176,1	—
Summe	1331,9	921,3	344,8
Haushalte und Kleinverbraucher			
● Steinkohle	942,2	642,6	94,2
● Steinkohlekoks	167,3	87,0	16,7
● Gase (gesamt)	106,1	—	5,3
Summe	1215,6	729,6	116,2
Verkehr			
● Benzin	128,0	—	124,8
● Diesel	215,0	60,1	240,8
● Steinkohle	78,7	53,6	7,9
Summe	421,7	113,7	373,5
Gesamtsumme	4481,5	3624,5	1309,3

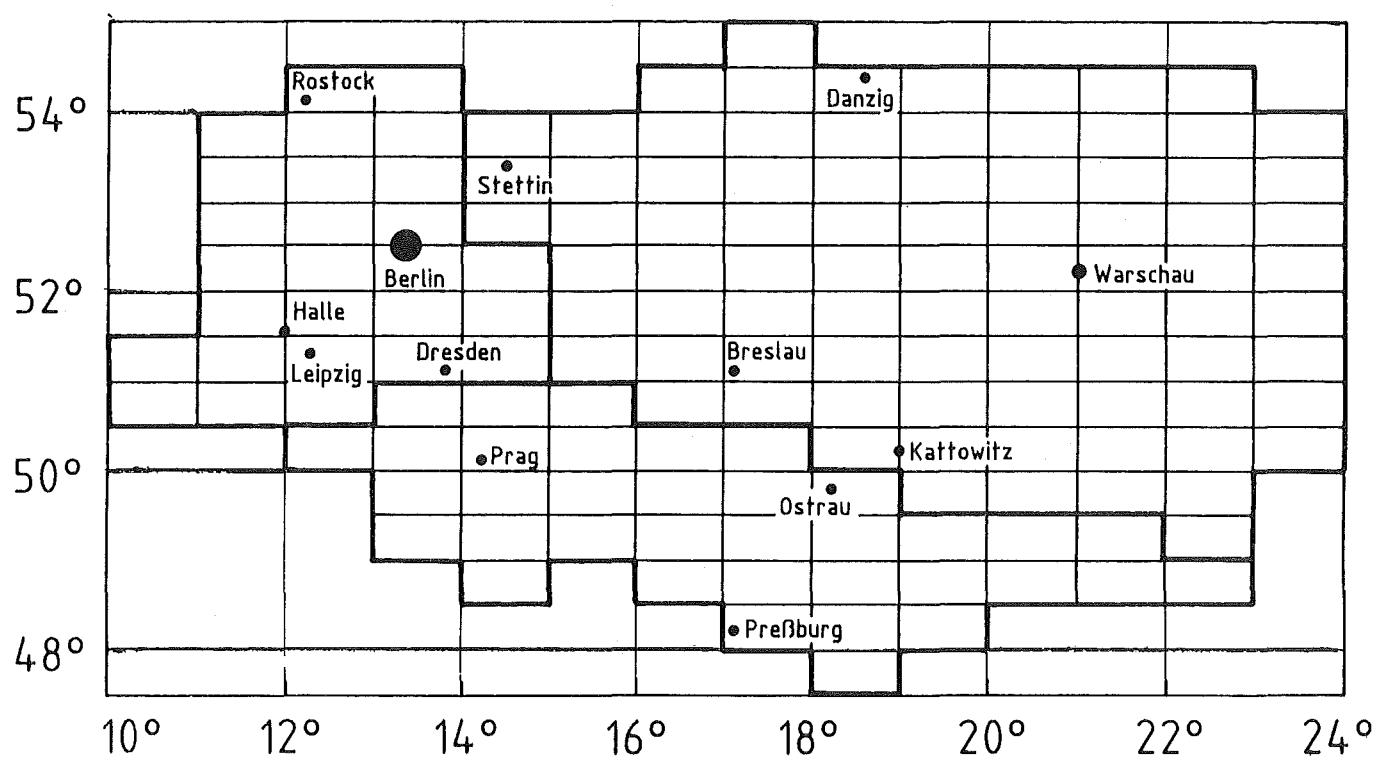


Abb. 1.9: Rastereinteilung für die Länder DDR, CSSR und Polen mit Lage der wichtigsten Städte ($\frac{1}{2}$ Breitengrad x 1 Längengrad)

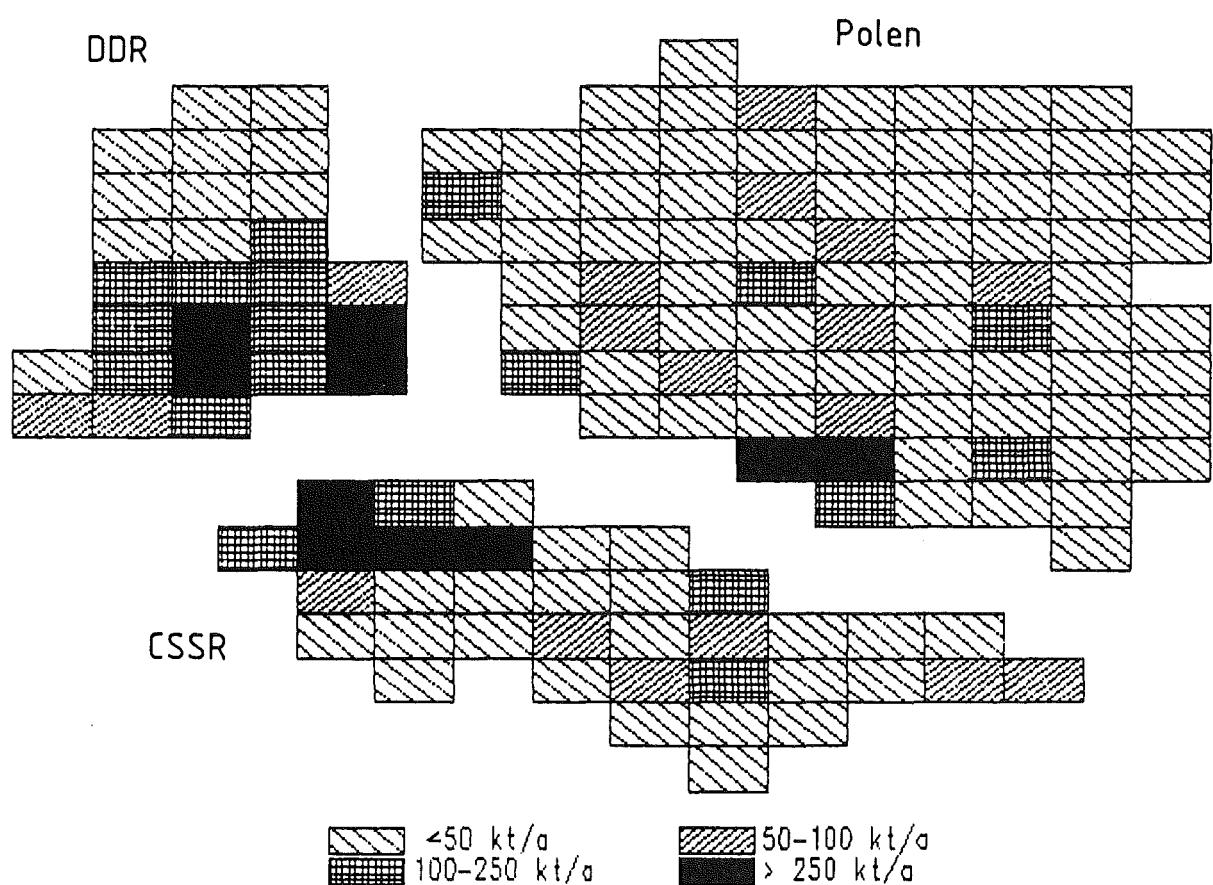


Abb. 1.10: Regionale Verteilung der SO₂-Emissionen in der DDR, der CSSR und Polen im Jahre 1982 ($\frac{1}{2}$ Breitengrad x 1 Längengrad)

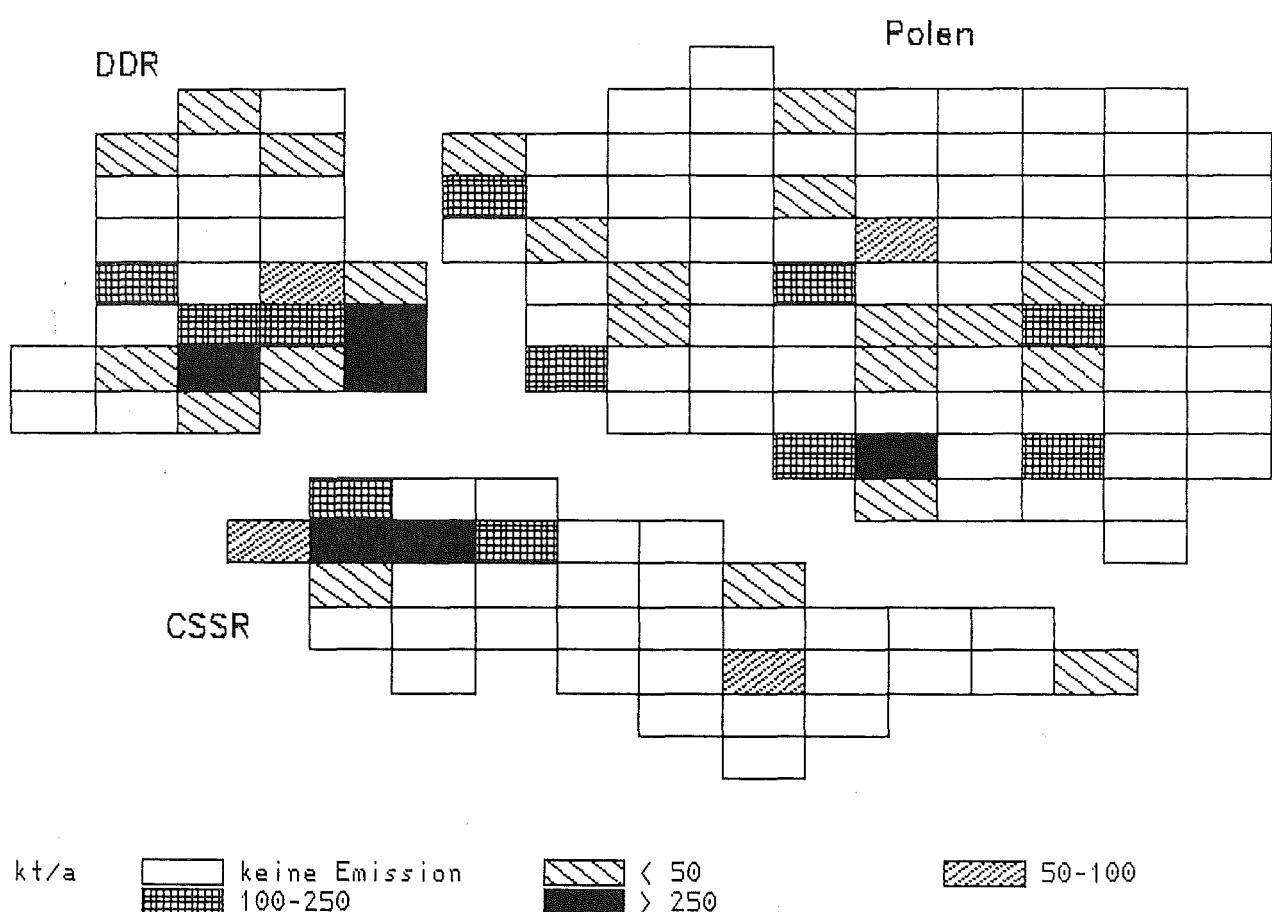


Abb. 1.11: Regionale Verteilung der SO₂-Emissionen aus hohen Quellen (> 150 m) in der DDR, der CSSR und Polen im Jahre 1982 (½ Breitengrad x 1 Längengrad)

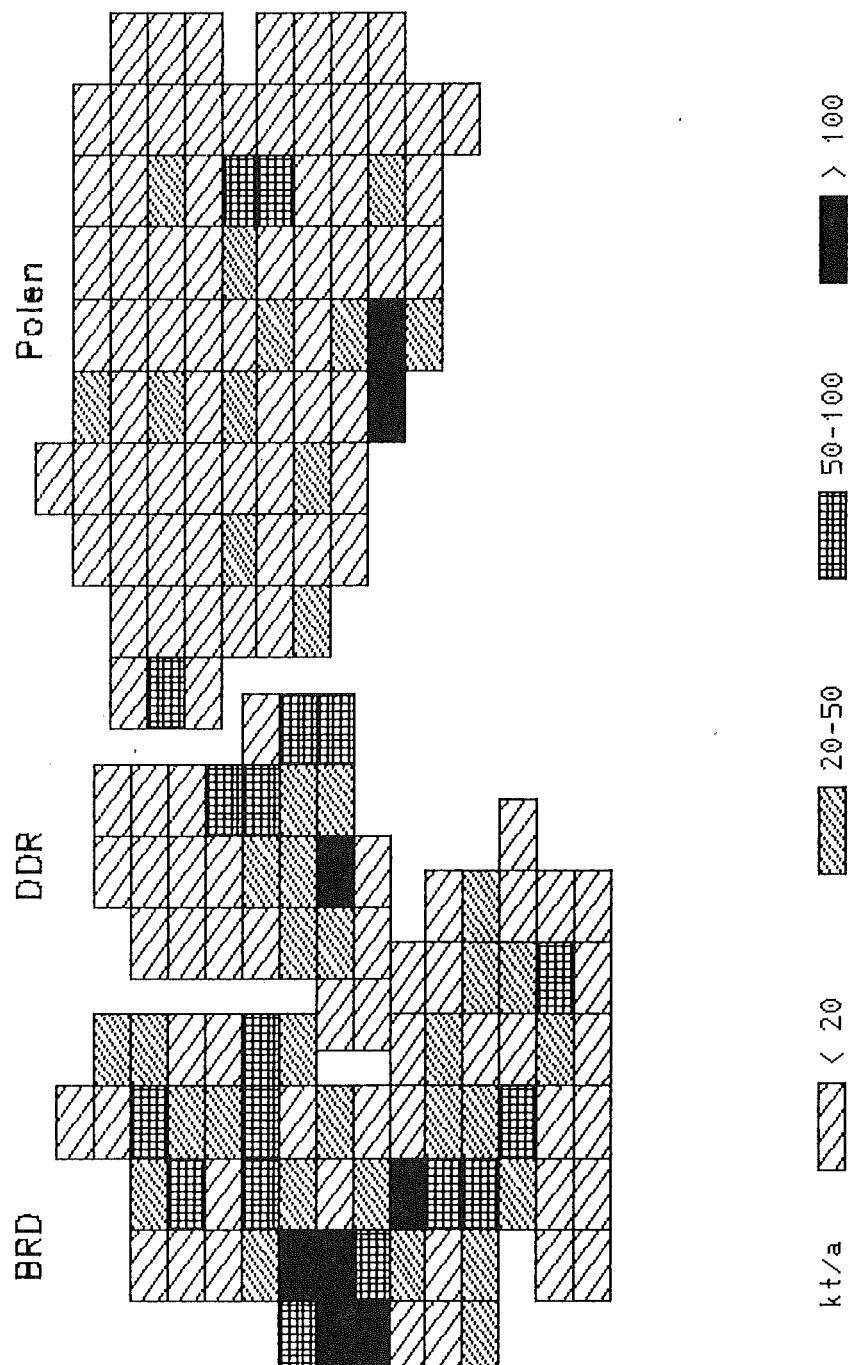


Abb. 1.12: Regionale Verteilung der NO_x-Emissionen für die Bundesrepublik Deutschland, die DDR und Polen für 1982
($\frac{1}{2}$ Breitengrad x 1 Längengrad)

1.3.2 Emissionen der westlichen Nachbarstaaten der Bundesrepublik Deutschland

Von den westlichen Nachbarstaaten der Bundesrepublik Deutschland sind für die Länder Niederlande, Belgien, Luxemburg, Frankreich und Großbritannien detaillierte Emissionserhebungen durchgeführt worden. Die energiewirtschaftliche Struktur dieser Staaten unterscheidet sich erheblich von der der bereits betrachteten osteuropäischen Nachbarn: So hat in Westeuropa der Verkehrssektor durchweg einen höheren Anteil am Energieträgereinsatz; in zum Teil hohem Maße wird Erdgas eingesetzt; die Festbrennstoffe sind mit Ausnahme von Großbritannien von geringer Bedeutung.

Frankreich und Belgien haben einen bemerkenswert hohen Kernenergieanteil an der Stromerzeugung, in den Niederlanden ist der Gasanteil an der Energieversorgung traditionell hoch. Der Primärenergieverbrauch setzt sich in Frankreich aus folgenden Anteilen zusammen: 16 % Stein- und Braunkohle, 52 % Mineralöl, 12 % Erdgas, 16 % Kernenergie, die restlichen Prozente entfallen überwiegend auf die Wasserkraft. Tabelle 1.7 zeigt den sektorspezifischen Einsatz der fossilen Energieträger. Im Kraftwerksbereich werden weniger als 20 % dieser Brennstoffe eingesetzt, davon $\frac{2}{3}$ Steinkohle, aber auch das Heizöl S hat einen bedeutenden Anteil. Im Industriebereich ist Heizöl S sogar der wichtigste Energieträger, dicht gefolgt von Erdgas. In Belgien war 1982 im Vergleich zu Frankreich der Kohleanteil mit 26 % erheblich höher und der Mineralölanteil etwas niedriger (48 %). Der Erdgasanteil betrug 16 % und der Kernenergieanteil 9 %. In den Niederlanden war 1982 der Erdgasanteil mit 49 % sogar höher als der Mineralölanteil an der Energieversorgung mit 40 %; der Rest entfällt überwiegend auf die Steinkohle mit 9 %. Die Kernenergie lieferte in den Niederlanden nur einen Beitrag von 2 % zum Primärenergieverbrauch. Tabelle 1.8 zeigt den Einsatz der fossilen Energieträger in ihrer sektorspezifischen Aufteilung zusammengefaßt für die Benelux-Länder. Auf den Kraftwerksbereich entfallen hiervon etwas über 20 % mit hohen Anteilen an Erdgas und Heizöl S. Im Industrie- sowie im Haushaltsbereich ist Erdgas dominant, im Industriebereich hat aber auch Heizöl S noch einen bedeutenden Anteil. In Großbritannien schließlich macht die Steinkohle 33 %, das Mineralöl 39 %, Erdgas 21 % und die Kernenergie 6 % am Primärenergieverbrauch aus. Der Einsatz fossiler Energieträger im Kraftwerksbereich hat noch einen Anteil von über 30 %, der zu fast 90 % von Steinkohle gedeckt wird (Tab. 1.9). Im Industriebereich wird zu einem knappen Viertel Heizöl S eingesetzt, jedoch wird über die Hälfte (etwa 52 %) der Energieeinsatzmenge durch Gase gedeckt;

der Anteil des Erdgases macht allein 35 % aus. Im Bereich Haushalte und Kleinverbraucher stellt Erdgas sogar den herausragenden Anteil von 60 % an den Energieträgern, gefolgt von Heizöl EL mit knapp 14 %.

Des weiteren sind in den Tabellen 1.7 bis 1.9 auch die SO₂- und NO_x-Emissionen, nach Sektoren und Energieträgern untergliedert, aufgeführt. In Frankreich ist die Emissionsmenge an SO₂ für die Bereiche "Kraftwerke" und "Industrie" annähernd gleich hoch; zusammen machen sie 87 % der gesamten emittierten Schwefeldioxidmenge aus, die bei 2,4 Mio t liegt. Beim NO_x ist der Verkehrssektor dominant mit einem Anteil von 70 % an der Gesamtemission. Für die Benelux-Staaten gelten ähnliche Relationen: Kraftwerke und Industrie sind die Hauptverursacher der etwa 1 Mio t SO₂-Emissionen (zusammen 90 %), die NO_x-Emissionen stammen zu 54 % aus dem Verkehrssektor.

Hohe Emissionswerte für SO₂ liegen für Großbritannien vor, auch wenn seit 1980 eine rückläufige Tendenz zu erkennen ist. So betragen die SO₂-Emissionen im Jahre 1980 noch etwa 4,7 Mio t, im Jahre 1982, dem Bezugsjahr dieser Untersuchung, etwa 4 Mio t und im Jahre 1984 etwa 3,6 Mio t. Dominanter Anteil an diesen Emissionen besitzt der Kraftwerksbereich, der im Bezugsjahr 1982 zu über 65 % zu den Gesamtemissionen beiträgt, gefolgt von der Industrie mit etwa 24 % und dem Sektor "Haushalte und Kleinverbraucher" mit etwa 9 %.

Die NO_x-Emissionen stagnieren in Großbritannien ähnlich wie in anderen Industriestaaten auch auf relativ hohem Niveau. Der Gesamtemissionswert betrug etwa 2,3 Mio t im Jahre 1982. Die NO_x-Emissionen aus dem Verkehrsbereich betragen 1,1 Mio t und wurden durch eigene Abschätzungen mit den EMUKAT-Emissionsfaktoren ermittelt, da die Originalangaben mit etwa 580 Tsd t als starke Unterschätzung erschienen.

Die Abbildungen 1.13 bis 1.15 stellen neben einer geographischen Übersicht die regionalen Emissionsverteilungen der westlichen Nachbarstaaten dar.

Wie bei den östlichen Nachbarstaaten wurde auch hier eine räumliche Auflösung von $\frac{1}{2}$ Breitengrad x 1 Längengrad gewählt (etwa 50 km x 70 km). Rasterflächen mit Emissionen von mehr als 250 Tsd t SO₂/a sind nur in Mittelengland und südöstlich von London zu finden. In Frankreich und den Benelux-Staaten ist die Verteilungsstruktur der Emissionen ausgeglichen mit insgesamt geringeren Emissionswerten.

Tab. 1.7: Einsatz fossiler Energieträger und die entsprechenden SO₂- und NO_x-Emissionen im Jahre 1982 für Frankreich

Wirtschaftssektor	Brennstoff- einsatz	Emissionen	
	PJ	SO ₂ Tsd t	NO _x Tsd t
Kraftwerke, Fernheizwerke (einschl. Industriekraftwerke)			
• Steinkohle	657,1	555,8	230,0
• Braunkohle	29,1	140,8	5,2
• Heizöl S	212,9	319,4	51,1
• Erdgas	42,9	—	10,3
• Sonstige Gase	42,2	—	10,1
Summe	984,3	1016,0	306,7
Industrie			
• Steinkohle	119,2	—	39,3
• Steinkohlekoks	277,2	183,5	13,9
• Heizöl S	384,3	868,2	69,2
• Heizöl EL	99,3	12,9	9,9
• Erdgas	351,5	—	59,8
• Sonstige Gase	197,5	—	3,4
Summe	1429,0	1064,6	195,5
Haushalte und Kleinverbraucher			
• Kohle (gesamt)	113,0	56,1	11,1
• Heizöl S	119,7	82,6	21,5
• Heizöl EL	712,9	92,7	35,6
• Erdgas	425,9	—	21,3
Summe	1371,5	231,4	89,5
Verkehr			
• Benzin	797,0	9,6	892,6
• Diesel	545,2	64,4	531,6
Summe	1342,2	74,0	1424,2
Gesamtsumme	5127,0	2386,0	2015,9

Tab. 1.8: Einsatz fossiler Energieträger und die entsprechenden SO₂- und NO_x-Emissionen im Jahre 1982 für die Benelux-Staaten

Wirtschaftssektor	Brennstoff-einsatz	Emissionen	
	PJ	Tsd t	Tsd t
Kraftwerke, Fernheizwerke (einschl. Industriekraftwerke)			
● Steinkohle	248,8	209,0	87,1
● Heizöl S	211,3	304,5	50,7
● Erdgas	258,9	-	62,1
● Sonstige Gase	26,3	-	6,3
Summe	745,2	513,5	206,2
Industrie			
● Kohle (gesamt)	308,8	57,1	101,9
● Petrolkoks	15,0	25,5	3,0
● Heizöl S	209,6	268,3	37,7
● Heizöl EL	38,6	5,0	3,9
● Gase (gesamt)	425,6	-	72,3
Summe	997,7	355,9	218,8
Haushalte und Kleinverbraucher			
● Kohle (gesamt)	46,6	22,5	4,7
● Heizöl S	20,7	10,1	3,7
● Heizöl EL	231,1	30,0	11,6
● Gase (gesamt)	742,5	-	37,1
Summe	1040,9	62,7	57,2
Verkehr			
● Benzin	334,1	3,7	325,7
● Diesel	222,2	34,7	248,9
Summe	556,3	38,4	574,6
Gesamtsumme	3340,1	970,4	1056,8

Tab. 1.9: Einsatz fossiler Energieträger und die entsprechenden SO₂- und NO_x-Emissionen im Jahre 1982 für Großbritannien

Wirtschaftssektor	Brennstoff- einsatz	Emissionen	
	PJ	SO ₂ Tsd t	NO _x Tsd t
Kraftwerke, Fernheizwerke (einschl. Industriekraftwerke)			
● Steinkohle	1907,4	2288,9	667,6
● Heizöl S	252,0	326,7	60,5
● Heizöl EL	12,1	2,4	1,2
● Erdgas	15,8	—	3,8
● Sonstige Gase	14,2	—	3,4
Summe	2201,5	2618,0	736,5
Industrie			
● Steinkohle	235,8	282,9	77,8
● Steinkohlekoks	54,1	31,7	10,8
● Heizöl S	433,5	607,2	78,0
● Heizöl EL	150,6	30,1	15,1
● Erdgas	638,8	—	108,6
● Sonstige Gase	305,0	—	51,9
Summe	1817,8	951,9	342,2
Haushalte und Kleinverbraucher			
● Steinkohle	209,2	140,2	20,9
● Steinkohlekoks	116,8	68,3	11,7
● Heizöl S	91,0	118,3	16,4
● Heizöl EL	239,2	47,8	12,0
● Erdgas	1052,0	—	52,6
● Sonstige Gase	31,5	—	1,6
Summe	1739,7	374,6	115,2
Verkehr			
● Benzin	844,8	20,0	823,7
● Diesel	241,1	31,3	270,6
● Kerosin	73,1	9,5	40,2
Summe	1159,0	60,8	1134,5
Gesamtsumme	6918,0	4006,1	2328,4

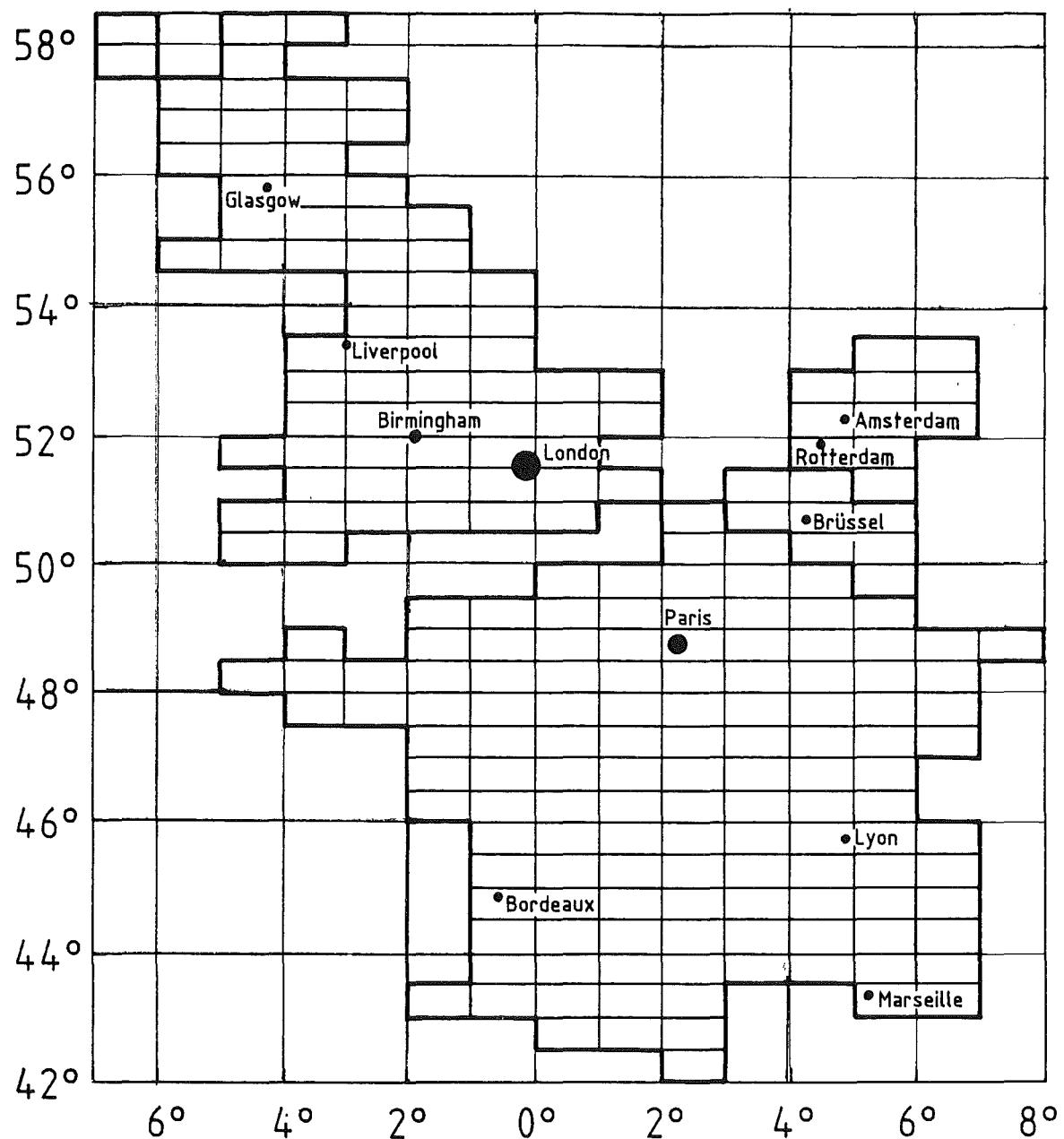


Abb. 1.13: Rastereinteilung für die Länder Großbritannien, Frankreich, Belgien, Niederlande und Luxemburg mit Lage der wichtigsten Städte
($\frac{1}{2}$ Breitengrad x 1 Längengrad)

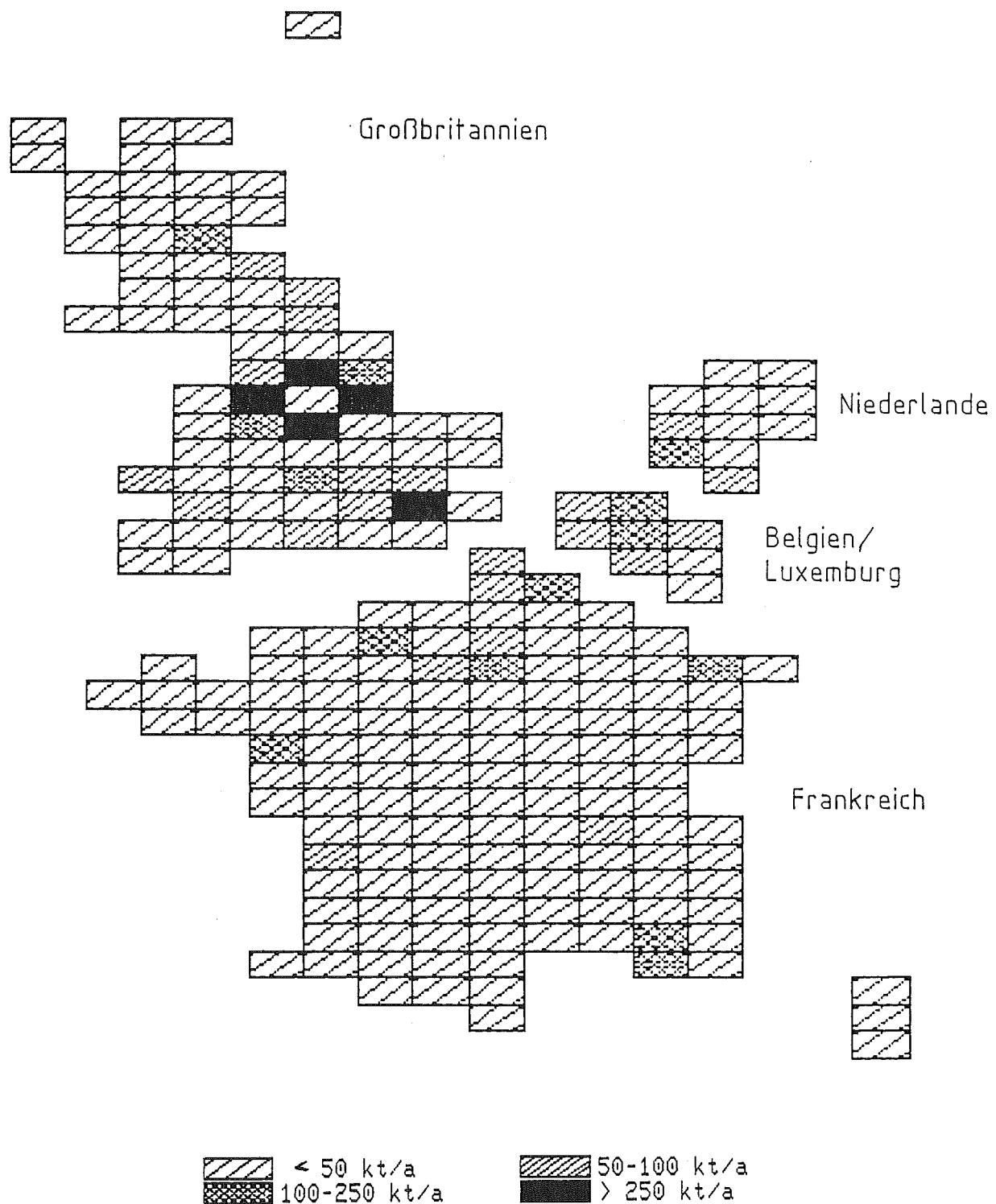


Abb. 1.14: Regionale Verteilung der SO₂-Emissionen für die Benelux-Länder, Frankreich und Großbritannien für 1982
($\frac{1}{2}$ Breitengrad x 1 Längengrad)

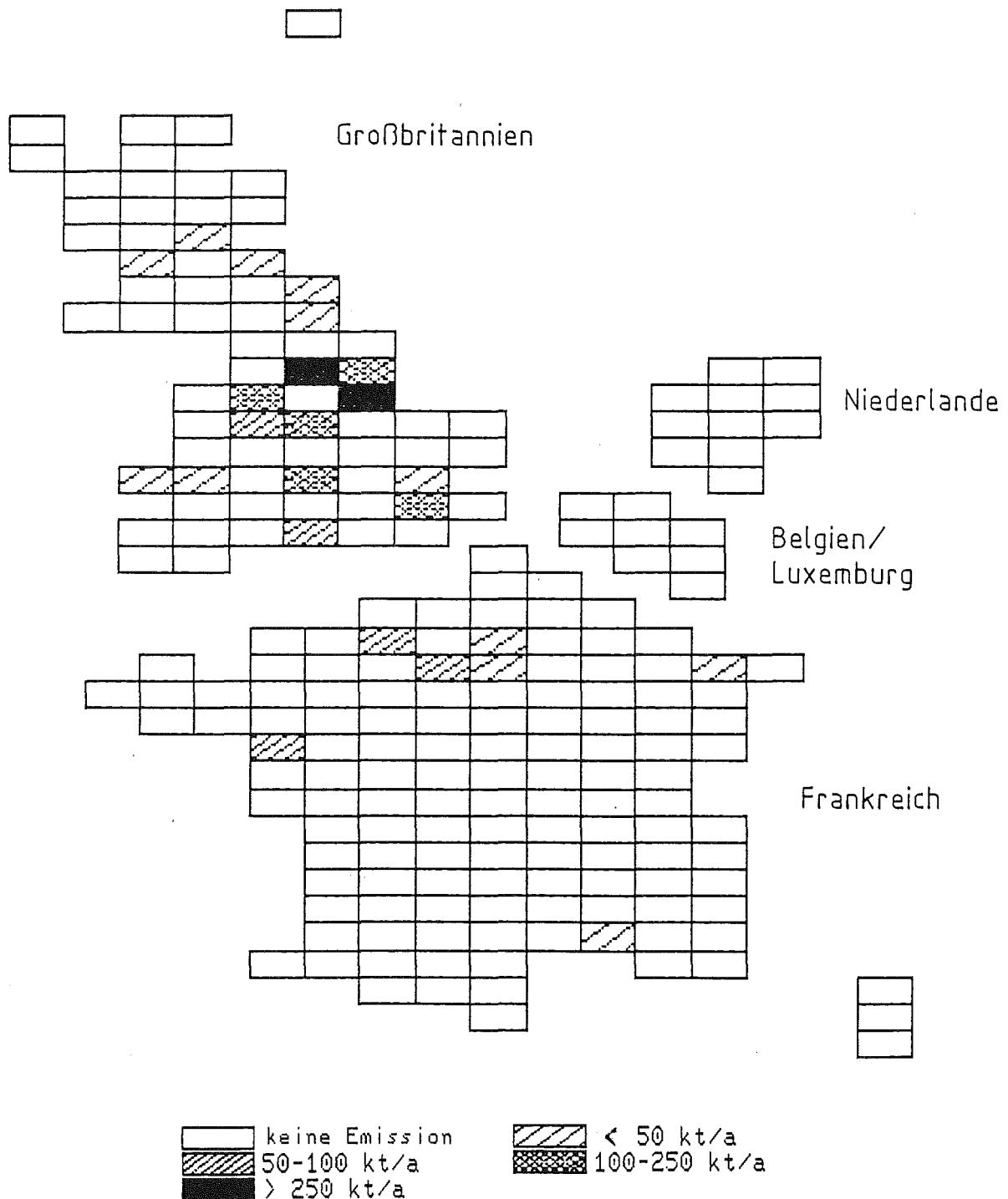


Abb. 1.15: Regionale Verteilung der SO₂-Emissionen aus hohen Quellen (> 150 m) für die Benelux-Länder, Frankreich und Großbritannien für 1982 ($\frac{1}{2}$ Breitengrad x 1 Längengrad)

1.4 Strukturelle Unterschiede der Emissionen in den betrachteten Ländern

Die unterschiedlichen energiewirtschaftlichen Gegebenheiten der betrachteten Länder werden im folgenden anhand des Einsatzes fossiler Energieträger zusammenfassend dargestellt. Weiterhin werden sektorspezifische Emissionen der betrachteten Länder (Tab. 1.10) und energieeinsatz- und emissionsbezogene Strukturkenngrößen, wie spezifische SO₂- und NO_x-Emissionen pro eingesetzter fossiler Primärenergie diskutiert. Es muß dabei noch einmal darauf hingewiesen werden, daß es notwendig war, die aus unterschiedlichen Quellen stammenden Daten eingehenden Konsistenzprüfungen zu unterziehen, da die Qualität der Ausgangsdaten sehr unterschiedlich war.

Der Einsatz fossiler Energieträger ist in den betrachteten Ländern sehr unterschiedlich strukturiert (Abb. 1.16). Das betrifft sowohl die Zusammensetzung der gesamten Einsatzmenge aus Steinkohle, Braunkohle, Erdöl und Erdgas, als auch den spezifischen Einsatz in Kraftwerken, Industrie, Haushalt und Verkehr. So haben die östlichen Nachbarstaaten der Bundesrepublik Deutschland in allen Sektoren einen vergleichsweisen hohen Kohleanteil. In der DDR handelt es sich dabei fast ausschließlich, in der CSSR zum großen Teil um Braunkohle mit einem hohen Schwefelgehalt. In der Bundesrepublik Deutschland und ihren westlichen Nachbarstaaten liegt das Hauptgewicht des Einsatzes an fossilen Energieträgern beim Erdöl. Nur in Großbritannien hat die Steinkohle durch die dort vorhandenen günstigen Förderbedingungen mit 36 % einen recht hohen Anteil. In den Staaten der EG wird in verstärktem Maße Erdgas eingesetzt. Der Verkehr beansprucht in diesen Ländern etwa 20 % der Gesamtmenge der fossilen Energieträger, während in den osteuropäischen Staaten nur ca. 10 % dafür benötigt werden.

Die genannten energiewirtschaftlichen Unterschiede der Länder bestimmen auch die Emissionen. Auffallend sind die erheblichen Unterschiede im Verhältnis von Stickstoffoxid- zu Schwefeldioxid-Emissionen (Tab. 1.10). Für alle betrachteten westeuropäischen Länder und die Bundesrepublik Deutschland liegt dieses Verhältnis höher als für die betrachteten osteuropäischen Länder. Während in den Benelux-Staaten die NO_x-Emissionen höher als die SO₂-Emissionen sind, machen sie in der DDR nur 13 % der SO₂-Emissionen aus. Die relativ höheren Stickstoffoxid-Emissionen der Staaten der EG und der CSSR werden hauptsächlich durch den Straßenverkehr verursacht, der im Personen- und Gütertransport eine größere Bedeutung hat. Für die SO₂-Emissionen ist in allen betrachteten

Ländern, ausgenommen Frankreich, der Kraftwerkssektor der dominierende Emissionsbereich.

Noch deutlicher ist der Unterschied zwischen den westlichen und östlichen Ländern bei den emissionsbezogenen Strukturkenngroßen, wie den Schwefeldioxid- und Stickstoffoxid-Emissionen pro Einsatzmenge fossiler Energieträger (Abb. 1.17). Beim SO₂ liefert die DDR die höchsten Werte, gefolgt von der CSSR und Polen. Die Werte für die westlichen Länder liegen deutlich darunter, wobei sie für die Benelux-Staaten am niedrigsten und für Großbritannien am höchsten sind. Bei den auf den Energieträgereinsatz bezogenen Stickstoffoxid-Emissionen zeigen sich keine so großen Unterschiede. Ähnlich verhalten sich auch die auf die Bevölkerungszahl bezogenen Emissionen (Abb. 1.18). Bei SO₂ liefert wiederum die DDR mit fast 300 kg pro Einwohner und Jahr die höchsten Werte, gefolgt von der CSSR mit etwa 220 kg. Im mittleren Wertebereich liegen Polen mit etwa 100 kg SO₂ und Großbritannien mit etwa 72 kg SO₂ jeweils pro Einwohner und Jahr. Günstigere Werte ergeben sich für die Bundesrepublik Deutschland mit etwa 50 kg SO₂ sowie die Benelux-Staaten und Frankreich mit etwa 40 kg SO₂ wiederum jeweils pro Einwohner und Jahr.

Von besonderer Bedeutung für die Immissionssituation der Bundesrepublik Deutschland ist die Tatsache, daß die Schwefeldioxid-Emissionen der osteuropäischen Länder zum großen Teil aus sehr hohen Kaminen abgegeben werden. Wie in Abschnitt 2.2 näher ausgeführt, wächst damit auch der Anteil der emittierten Schadstoffmenge, der über große Entfernungen transportiert wird. Deshalb sollten bei Immissionsberechnungen die unterschiedlichen Freisetzungshöhen möglichst gut berücksichtigt werden. In der Bundesrepublik Deutschland werden nur 14 % der Schwefeldioxid-Emissionen aus Kaminen mit über 200 m Bauhöhe emittiert, in der DDR sind dies 44 %, in der CSSR 42 % und in Polen etwa 26 % (Abb. 1.18). Von den westlichen Nachbarländern ist in dieser Kaminhöhenklasse nur der SO₂-Emissionsanteil von Großbritannien mit 23 % noch relativ hoch.

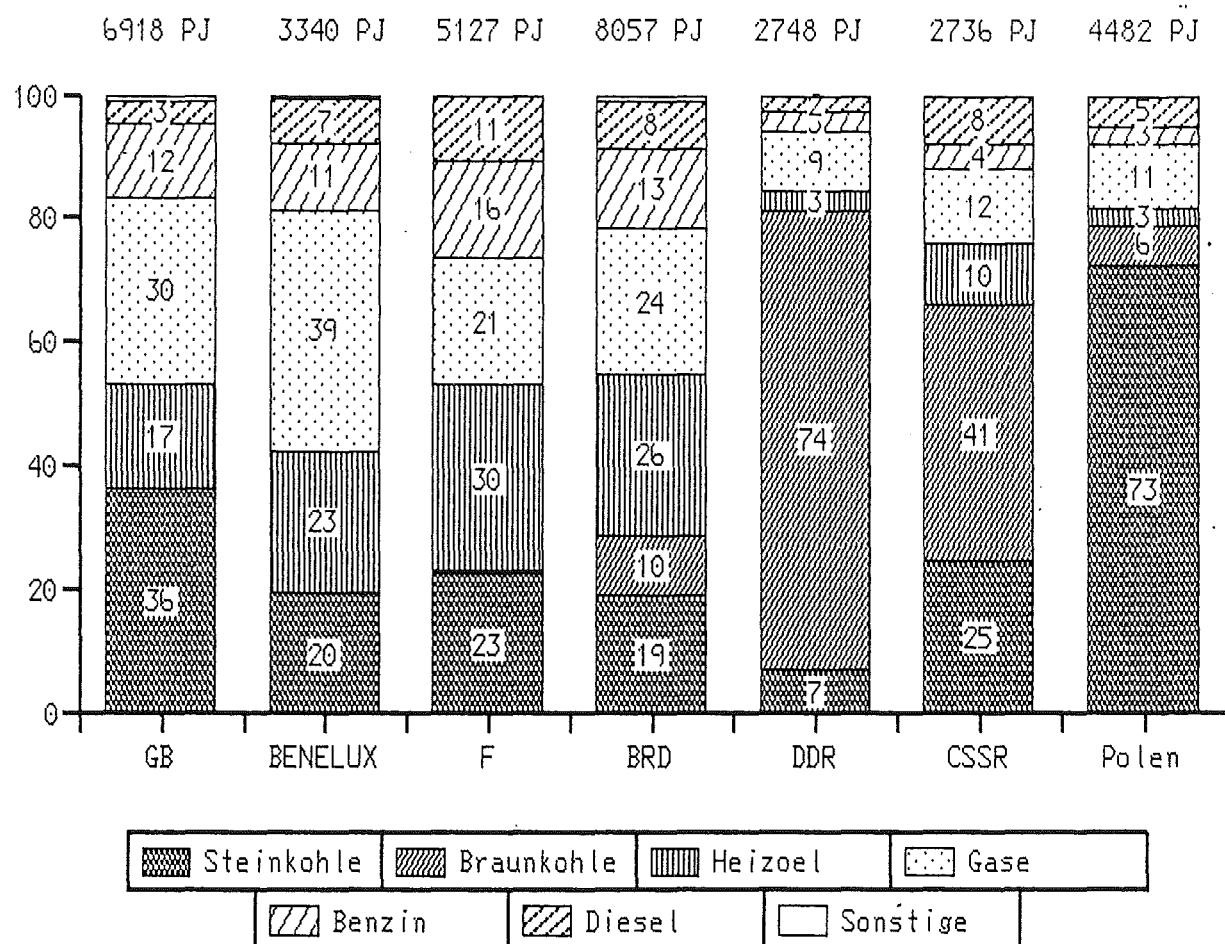


Abb. 1.16: Prozentuale Anteile der verschiedenen Energieträger an der Gesamteinsatzmenge in den betrachteten Ländern für das Jahr 1982

Tab. 1.10: SO₂- und NO_x-Emissionen (in Tsd t/a) in ausgewählten europäischen Ländern insgesamt und bezüglich der sektorspezifischen Beiträge

Land \ Sektor		Kraftwerke, Fernheizwerke	Industrie allgemein	Haushalte und Kleinverbraucher	Verkehr	Summe
Großbritannien	SO ₂	2619	952	374	61	4006
	NO _x	737	342	115	1134	2328
Frankreich	SO ₂	1016	1065	231	74	2386
	NO _x	307	195	90	1424	2016
Benelux	SO ₂	514	356	63	38	970
	NO _x	206	219	57	575	1057
BRD	SO ₂	1720	760	270	80	2810
	NO _x	899	374	125	1636	3033
DDR	SO ₂	2906	1064	950	18	4937
	NO _x	332	157	53	96	637
CSSR	SO ₂	2476	403	471	52	3402
	NO _x	307	103	39	351	800
Polen	SO ₂	1860	921	730	114	3625
	NO _x	475	345	116	374	1309

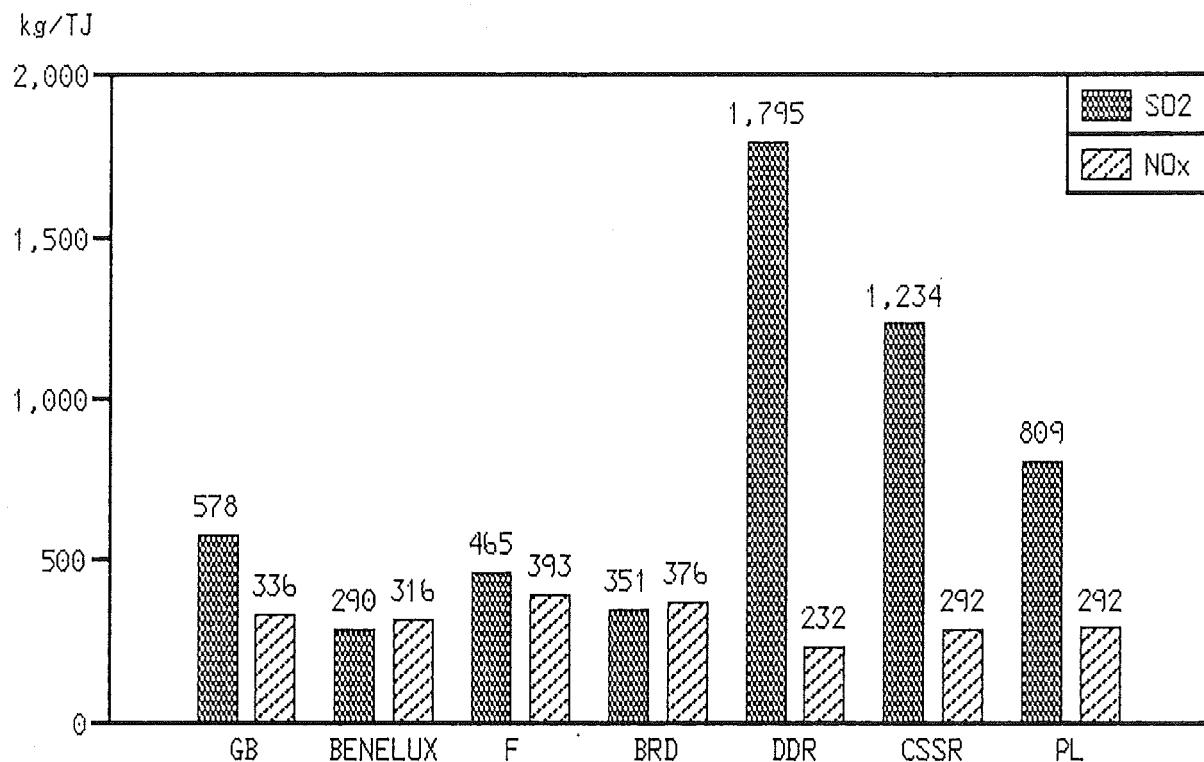


Abb. 1.17: SO₂- und NO_x-Emissionen pro Einsatzmenge fossiler Energieträger für die betrachteten europäischen Länder

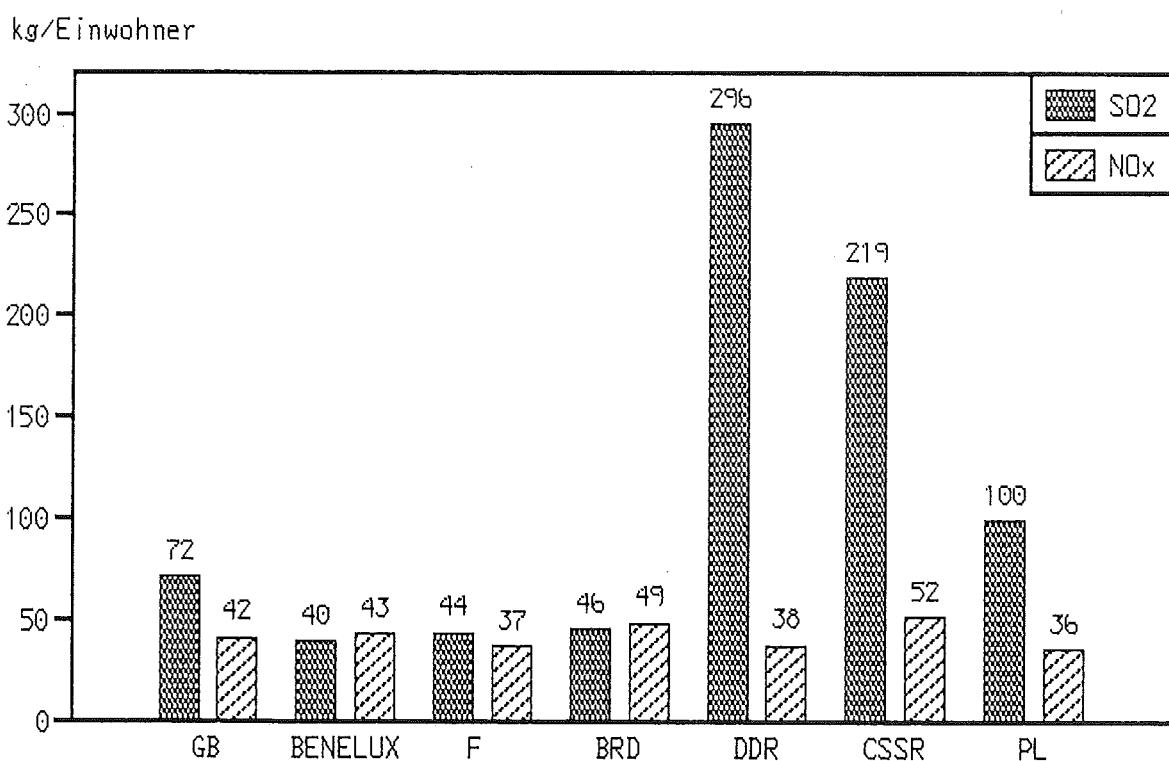


Abb. 1.18: Pro-Kopf - SO₂- und NO_x-Emissionen der betrachteten europäischen Länder

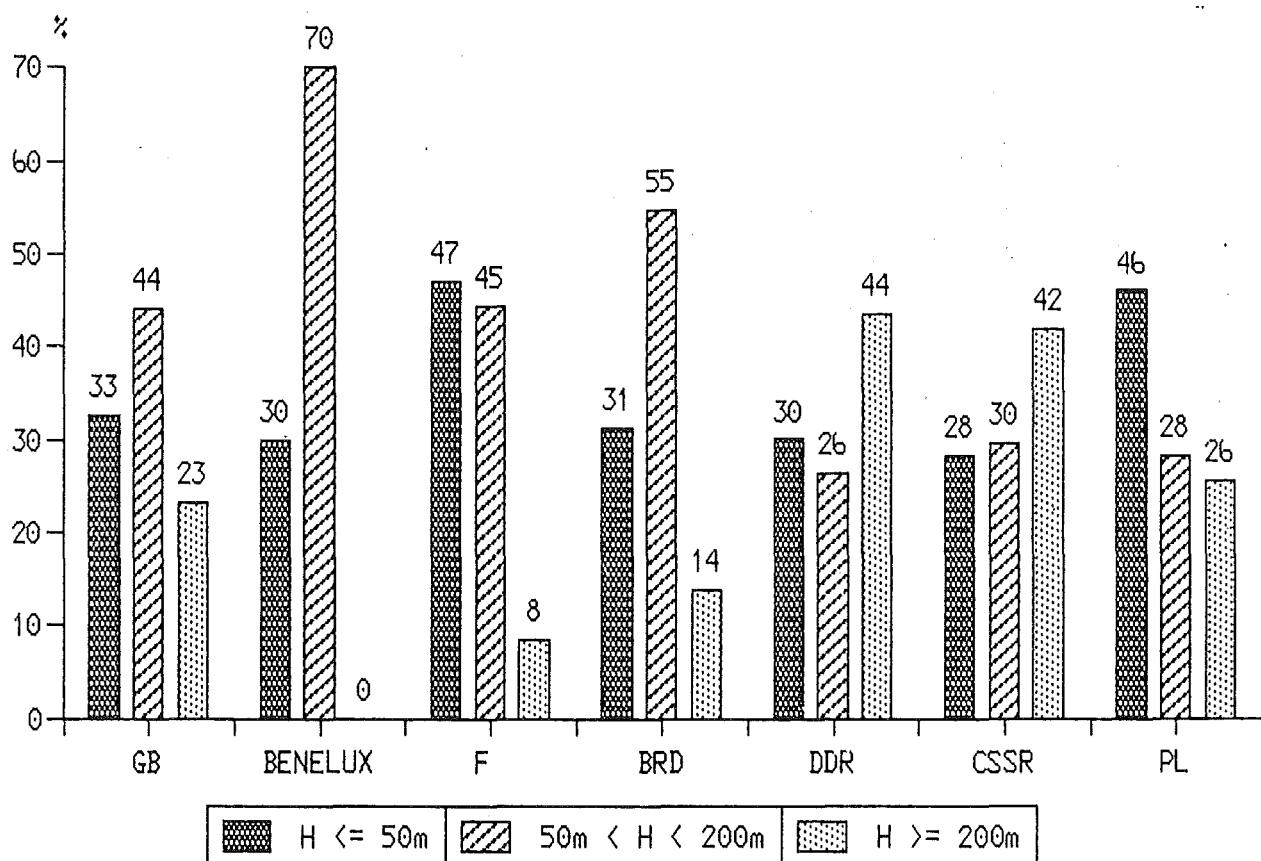


Abb. 1.19: Anteil der aus verschiedenen Kaminhöhen freigesetzten SO₂-Emissionen für die betrachteten Länder

1.5 Ausblick auf die Emissionsentwicklung in der Bundesrepublik Deutschland bis 1995

Die Änderung der Emissionen von SO₂ und NO_x ist bis etwa 1995 durch folgende Entwicklungen vorgeprägt:

- bereits geltende bzw. absehbare Maßnahmen zur Schadstoffminderung;
- Energiebedarf und Struktur der Energiebedarfsdeckung.

Das Jahr 1995 markiert in etwa den Zeitpunkt der vollen Wirksamkeit folgender Maßnahmen zur Schadstoffreduktion:

- Großfeuerungsanlagenverordnung von 1983 /BMI, 1983; UMK, 1984/;
- Novellierung der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft von 1986 /BMI, 1986/;
- Änderung der Verordnung über den Schwefelgehalt in Heizöl EL und Diesekraftstoff /BMU, 1988/;
- EG-Richtlinie zur Schadstoffreduktion des Kfz-Verkehrs /EG, 1987/.

Zusätzlich liegt für 1995 eine neuere Energieprognose vor /Prognos, 1984/, so daß für dieses Jahr eine Emissionsprognose erstellt werden kann, in der die erwähnten emissionsmindernden Maßnahmen bezüglich ihrer vollen Wirksamkeit berücksichtigt werden können. Im folgenden wird im Detail auf die einzelnen Vorschriften eingegangen und dargestellt, wie sie in die Emissionsprognose Eingang finden.

1.5.1 Großfeuerungsanlagenverordnung

Die Großfeuerungsanlagenverordnung (GFAVO) gilt für alle Feuerungsanlagen mit einer Feuerungswärmeleistung über 50 MW_{thermisch} mit folgenden wichtigen Ausnahmen:

- Gasfeuerungen nur über 100 MW Feuerungswärmeleistung;
- Feuerungen, in denen die Flammen oder Abgase in direkten Kontakt mit dem zu bearbeitenden Material kommen (Hochofen, Zementindustrie, Glaserzeugung), sowie Koksofenunterfeuerungen und Abfallverbrennungsanlagen.

Innerhalb des Geltungsumfangs erfolgt eine Klassifizierung der Anlagen in drei GFAVO-Klassen, nämlich Klasse 1 von 50 - 100 MW_{th}, Klasse 2 von 100 bis 300 MW_{th} und Klasse 3 über 300 MW_{th}. Die SO₂- und NO_x-Grenzwerte hängen

sowohl von der GFAVO - Klasse als auch vom Brennstoff ab und sind in Tabelle 1.11 zusammengestellt. Die NO_x-Grenzwerte entsprechen dabei der Interpretation des Standes der Technik durch die Umweltministerkonferenz auf ihrer Sondersitzung im April 1984 in Bonn. Besondere Bedeutung für die Emissionsreduzierung haben die Anlagen, die unter die GFAVO-Klasse 3 (Feuerungs-wärmeleistung über 300 MW_{th}) fallen. Für die Grenzwerte im Raffineriebereich gilt die besondere Klausel für Mischfeuerungen, die zu einem gleitenden Grenzwert führt, der von den Anteilen der eingesetzten Brennstoffe (Raffineriegas, Heizöl S, Petrolkokks) bestimmt wird. Neben dieser Besonderheit ist noch auf weitere Klauseln hinzuweisen, die einer übersichtlichen Darstellung der GFAVO-Auswirkungen entgegenstehen, wie die gleichzeitige Erfüllung mehrerer Kriterien (Massenkonzentration, Entschwefelungsgrad) oder besondere Vorschriften für schwefelhaltige Kohle.

Da das EMUKAT-Kataster als Emissionsursachenkataster aufgebaut ist, eignet es sich sehr gut zur Analyse der Auswirkungen der GFAVO auf die Emissionen. Weil aber nicht alle Industrieanlagen als Einzelquellen erfaßt sind, muß eine Annahme darüber getroffen werden, zu welchem Anteil der Geltungsbereich der GFAVO durch die EMUKAT-Einzelquellen abgedeckt ist. Anhand des Größenklassenspektrums ist zu ersehen, daß dieser Anteil sehr groß ist und daher mit hinreichender Genauigkeit zu 100 % angesetzt werden kann.

Die Bestimmungen der GFAVO werden so genau wie möglich auf die in EMUKAT enthaltenen Anlagen angewandt, jedoch entziehen sich einige Bestimmungen, wie z.B. Forderungen nach einer höchstmöglichen Schwefelrückhaltung, naturgemäß einer modellhaften Berücksichtigung. Weiterhin ist zu beachten, daß das Größenklassenspektrum sich ändern kann und auch regional unterschiedliche Entwicklungen nicht auszuschließen sind. Als zusätzliche Einschränkung für die Genauigkeit einer Emissionsprognose ist darauf hinzuweisen, daß die GFAVO nur als Mindestanforderung anzusehen ist, so daß zusätzliche Minderungen durch Auflagen oder Vereinbarungen nicht einbezogen sind.

Für die meisten Anlagen und Emissionen lassen sich die nach GFAVO zulässigen Emissionen durch einen Emissionsdatensatz beschreiben (Tab. 1.12 und 1.13). Bei den Mineralölraffinerien ist wegen des anlagenweisen unterschiedlichen Brennstoffeinsatzes kein einheitlicher Emissionsfaktor angebbar.

Tab. 1.11: Wesentliche Auswirkungen der Großfeuerungsanlagenverordnung auf die SO₂- und NO_x-Emissionsgrenzwerte

Schadstoff	Brennstoff	Feuerungswärmeleistung in MW _{thermisch}		
		50 MW – 100 MW	100 MW – 300 MW	Größer 300 MW
SO ₂	fest	2000 mg/m ³	2000 mg/m ³ und 40 % maximaler Emissionsgrad	400 mg/m ³ und 15 % maximaler Emissionsgrad 1)
	flüssig	1700 mg/m ³	1700 mg/m ³ und 40 % maximaler Emissionsgrad	400 mg/m ³ und 15 % maximaler Emissionsgrad
NO _x 2) (NO ₂)	fest	400 mg/m ³ ; bei Altanlagen 650 mg/m ³ (Schmelzfeuerungen 1300 mg/m ³)		200 mg/m ³ 3)
	flüssig	300 mg/m ³ ; bei Altanlagen 450 mg/m ³		150 mg/m ³ 3)
	gasförmig	Keine Gültigkeit	200 mg/m ³ ; bei Altanlagen 350 mg/m ³	100 mg/m ³ 3)

- 1) Bei Brennstoffen mit hohen oder stark schwankenden Schwefelgehalten: 650 mg/m³ und maximale Abscheideleistung
- 2) Gemäß Sondersitzung Umweltministerkonferenz am 5. April 1984
- 3) Für Neuanlagen und Altanlagen mit über 30 000 h Restnutzung. Für Altanlagen bis 30 000 h Restnutzung gelten die Grenzwerte für Altanlagen bis 100 MW

Tab. 1.12: SO₂-Emissionsfaktoren für Feuerungen, die unter die Großfeuerungsanlagenverordnung fallen

Brennstoff	Feuerungswärmeleistung in MW_{thermisch}		
	50 – 100 MW	100 – 300 MW	Größer 300 MW
Steinkohle			
• Ballaststeinkohle NRW	680 kg SO ₂ /TJ	400 kg SO ₂ /TJ	140 kg SO ₂ /TJ
• Ballaststeinkohle Saar	680 kg SO ₂ /TJ	310 kg SO ₂ /TJ	120 kg SO ₂ /TJ
• Vollwertkohle	650 kg SO ₂ /TJ	260 kg SO ₂ /TJ	100 kg SO ₂ /TJ
Braunkohle			
• Rheinische Braunkohle	440 kg SO ₂ /TJ	270 kg SO ₂ /TJ	100 kg SO ₂ /TJ
• Wölfersheimer Braunkohle	–	–	100 kg SO ₂ /TJ
• Übrige Braunkohle	–	–	140 kg SO ₂ /TJ
Heizöl S	490 kg SO ₂ /TJ	370 kg SO ₂ /TJ	120 kg SO ₂ /TJ
Leangas	–	–	10 kg SO ₂ /TJ
Erdgas und sonstige Gase	–	Wie 1982 (Tabelle 1.1)	Wie 1982 (Tabelle 1.1)

Tab. 1.13: NO_x-Emissionsfaktoren für Feuerungen, die unter die Großfeuerungsanlagenverordnung fallen

Brennstoff	Feuerungswärmeleistung in MW _{thermisch}	
	50 – 300 MW (für Gase: 100 – 300 MW)	Größer 300 MW
fest	allgemein: 140 kg NO ₂ /TJ; für Altanlagen: 220 kg NO ₂ /TJ für Altanlagen mit Schmelzfeuerung: 440 kg NO ₂ /TJ	70 kg NO ₂ /TJ
flüssig	allgemein: 90 kg NO ₂ /TJ für Altanlagen: 140 kg NO ₂ /TJ	45 kg NO ₂ /TJ
gasförmig	allgemein: 55 kg NO ₂ /TJ für Altanlagen: 95 kg NO ₂ /TJ	30 kg NO ₂ /TJ

Tab. 1.14: Auswirkungen der Großfeuerungsanlagenverordnung auf die SO₂- und NO_x-Emissionen

	SO ₂ -Emissionen in Tsd t		NO _x -Emissionen in Tsd t	
	1982	1982 mit GFAVO	1982	1982 mit GFAVO *)
von GFAVO betroffen	1910	330	927	142
nicht von GFAVO betroffen	900	900	2056	2056
Summe	2810	1230	2983	2198

*) Entsprechend Beschuß der Umweltministerkonferenz vom 5. April 1984 in Bonn

Die Auswirkungen der GFAVO werden hier ausgehend von der Energieversorgung im Jahre 1982 ermittelt. Dabei wird errechnet, welche Emissionen im Jahre 1982 hypothetisch zu erwarten gewesen wären, wenn bereits zu diesem Zeitpunkt die GFAVO im vollen Ausmaß Anwendung gefunden hätte. Hierbei ist ein Rückgriff auf Energieprognosen nicht notwendig. Der Übergang von den hypothetischen Emissionen des Jahres 1982 zu den zu erwartenden Werten im Jahre 1995 erfolgt im wesentlichen durch Multiplikation der brennstoffabhängigen Emissionen mit sektor- und brennstoffspezifischen Wachstumsfaktoren. Dieser Schritt wird bei der Diskussion der Auswirkungen der einzelnen Maßnahmen zur Emissionsminderung nicht gesondert aufgeführt, sondern erst in der zusammenfassenden Emissionsprognose für 1995 vollzogen.

Aus Tabelle 1.14 geht hervor, daß im Jahre 1982 ca. 70 % der SO₂-Gesamtemission unter die Bestimmungen der GFAVO fielen. Der Vollzug dieser Vorschrift würde eine Emissionsminderung um 1,58 Mio t SO₂ zur Folge haben, also eine Reduzierung um mehr als die Hälfte der SO₂-Gesamtemission von 1982. Die von der GFAVO betroffenen Emissionen würden dabei um fast 85 % abnehmen. Dieser Wert ist auch ohne detaillierte Kenntnisse der Verursacherstruktur plausibel, da ein Schwefelemissionsgrad von 15 % für die meisten Großemittenten als maßgebliche Emissionsbegrenzung wirkt.

Deutlich geringeren Einfluß hat die GFAVO auf die NO_x-Emissionen, denn die gesetzlich vorgeschriebenen Reduktionsmaßnahmen betreffen nur 30 % der Gesamtemission. Insgesamt würden auf der Basis von 1982 die gesamten NO_x-Emissionen durch die GFAVO um ca. 20 % zurückgehen.

Durch den Vollzug der GFAVO wird über die Emissionsreduzierung hinaus zusätzlich auch in indirekter Weise die Immissionssituation beeinflußt:

- Die GFAVO impliziert bei Großanlagen den Einsatz von Rauchgaswäschen. Hierdurch wird die Abgastemperatur am Kaminaustritt erniedrigt, so daß der thermische Auftrieb ebenfalls geringer wird.
- In die Berechnungsvorschrift für Kaminhöhen geht u.a. auch die Schadstoffkonzentration ein, mit der Konsequenz, daß nach der Abgasreinigung eine niedrigere Kaminhöhe ausreichend wäre. Da von diesem Effekt aber nur Neuanlagen profitieren können, ist eine Quantifizierung dieses Sachverhalts höchst spekulativ.

1.5.2 Novellierung der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft von 1986

Der Geltungsumfang der novellierten TA-Luft von 1986 besteht aus den genehmigungsbedürftigen Anlagen unter 50 MW_{th} Feuerungswärmeleistung (bei Gasfeuerungen unter 100 MW_{th}) sowie den Industriefeuerungen, die aufgrund ihrer Art von der GFAVO ausgenommen sind, wie z.B. Sinteranlagen, Kokereien, Glashütten. Genehmigungsbedürftig sind Anlagen mit einer Feuerungswärmeleistung ab 1 MW, bei Verwendung von Heizöl EL ab 5 MW sowie bei Gasen ab 10 MW. Für Kesselfeuerungen schreibt die TA-Luft im wesentlichen die Grenzwerte der GFAVO für Anlagen zwischen 50 und 100 MW_{th} fest. Für Anlagen unter 5 MW gilt zusätzlich ein Verbot der Verfeuerung von schwerem Heizöl. Für die prozeßabhängigen Emissionen gelten verschiedene Grenzwerte, die von der Art der Anlage und häufig auch von deren Größe abhängen. Von den im EMUKAT enthaltenen Anlagentypen sind hierbei zu nennen: Clausanlagen zur Schwefelproduktion (in Raffinerien und Erdgasaufbereitungsanlagen), Schwefelsäureproduktionsstätten, Nichteisenmetallhütten. Anlagentypen, für die kein spezieller Grenzwert festgelegt ist, fallen unter allgemeine anlagenunabhängige Grenzwerte von 500 mg SO₂/m³ Abgas bzw. 300 mg NO_x/m³ Abgas (als NO₂ gerechnet).

Bei der Ermittlung der Auswirkungen der TA-Luft auf die Emissionen ist die Vorgehensweise prinzipiell die gleiche wie die bei der GFAVO gewählte. Die Abschätzung ist jedoch in diesem Fall aus mehreren Gründen erheblich unsicherer:

- Nur etwa 40 % der industriellen SO₂-Emissionen, soweit sie nicht unter die GFAVO fallen, sind als Einzelquellen mit den anlagenspezifischen Kenngrößen nach Art und Größe erfaßt. Die Untergrenze des Geltungsbereichs der TA-Luft (genehmigungsbedürftige Anlagen) ist schwierig zu berücksichtigen. Es wurde daher angenommen, daß alle industriellen Anlagen, soweit sie nicht unter die GFAVO fallen, die Vorschriften der TA-Luft erfüllen müssen.
- Bei den Einzelquellen bestehen weiterhin zum Teil Unstimmigkeiten zwischen den EMUKAT-Angaben und den Vorschriften der TA-Luft, die im Rahmen dieser Studie nicht vollständig geklärt werden konnten. So gelten z.B. für Clausanlagen Grenzwerte ir: Abhängigkeit von der Größe, während in EMUKAT mit pauschalen größenunabhängigen Emissionsfaktoren gerechnet wird.
- Der Einfluß der 5 MW-Grenze für Heizöl S-Feuerungen konnte wegen man-

gelnder Kenntnis der hiervon betroffenen Emissionen nicht ermittelt werden.

Aufgrund der Erfahrungen bei der Schätzung der SO₂-Minderung durch die TA-Luft wurde davon abgesehen, gleiches auch für NO_x durchzuführen, da hierfür die verfügbare Datenbasis vergleichsweise noch unsicherer schien.

Für SO₂ sind die Ergebnisse in der untenstehenden Tabelle 1.15 zusammengefaßt, wobei die Reduzierung wegen der geschilderten Datenprobleme eher unterschätzt wird. Dennoch läßt sich im Vergleich zur Auswirkung der GFAVO festhalten, daß die SO₂-Emissionsreduzierung durch die TA-Luft-Novellierung deutlich geringer ausfällt. Dies liegt zum einen an der Menge der betroffenen SO₂-Emissionen, zum anderen sind die Grenzwerte der TA-Luft naturgemäß nicht so stringent wie für die Großanlagen, speziell über 300 MW.

Tab. 1.15: Auswirkungen der TA-Luft 1986 auf die SO₂-Emissionen

	SO ₂ -Emissionen in Tsd t	
	1982	1982 mit TA-Luft 1986
von TA-Luft betroffen	550	370
nicht von TA-Luft betroffen	2260	2260
Summe	2810	2630

1.5.3 Zusätzliche Entschwefelung von Heizöl EL und Dieselkraftstoff

Durch Rechtsverordnung ist in der Vergangenheit eine Reduzierung des Schwefelgehalts im leichten Heizöl (Heizöl EL) und Dieselkraftstoff auf den derzeit gültigen Wert von 0,3 Gew.-% Schwefel erfolgt. Tatsächlich liegt der Mittelwert mit etwa 0,27 Gew.-% Schwefel bereits unter diesem Grenzwert. Eine weitere Reduzierung des Schwefelgehalts in Heizöl EL ist zwar eine rasch wirksame Maßnahme, muß jedoch auf EG-Ebene abgestimmt werden, um Handelshemmnisse im Vertrieb dieser Mineralölprodukte zu vermeiden. War vor einiger Zeit noch von einer Halbierung des S-Gehalts auf 0,15 Gew.-% Schwefel die Rede (z.B. /Glatzel, 1984/), so wird heute wegen der notwendigen EG-Übereinkunft nur noch ein Ziel von 0,2 Gew.-% Schwefel angestrebt.

Wie aus Tabelle 1.16 zu entnehmen ist, ergibt sich aus einer Reduzierung des Schwefelgehalts von Heizöl EL und Diesel eine Emissionsminderung um rund 70 Tsd t SO₂, bezogen auf die Energieversorgung von 1982. Bis 1995 kann eine Abnahme des Verbrauchs von Heizöl EL angenommen werden, jedoch auch eine Zunahme des Diesel-Verbrauchs vor allem für Pkw. Insofern ist durch die Entwicklung der Energieversorgung kein nennenswerter Einfluß auf die SO₂-Emissionen zu erwarten.

Tab. 1.16: Auswirkungen der weiteren Entschwefelung von Heizöl EL und Dieselkraftstoff auf die SO₂-Emissionen

	SO ₂ -Emissionen in Tsd t	
	1982	1982 mit Entschwefelung
von Entschwefelung betroffen	250	180
nicht von Entschwefelung betroffen	2560	2560
Summe	2810	2740

1.5.4 Zur Emissionsentwicklung des Kraftverkehrs

Bisher zeigt die Entwicklung der Emissionen im Verkehrsbereich noch nicht den Trend zu geringeren Werten, wie er in den Sektoren Kraftwerke/Industrie und dort vor allem bei Großanlagen, festzustellen ist. Im Jahr 1985 wurden durch die Europäische Gemeinschaft Abgaswerte für Pkw festgelegt, diese sind jedoch je nach Motorengröße erst zwischen 1988 und 1993 zu erfüllen. Das Ziel der Bundesregierung - Übernahme der US-Abgasgrenzwerte - wurde damit bezüglich der Höhe der Schadstoffreduktion im Abgas zwar nicht erreicht, jedoch werden mit der EG-Regelung erheblich mehr Fahrzeuge erfaßt als es bei einem bundesdeutschen Alleingang möglich gewesen wäre. Um die Einführung von schadstoffarmen Pkw zu beschleunigen, werden in der Bundesrepublik Deutschland erhebliche Steuervorteile für den vorzeitigen Einsatz von schadstoffarmen Pkw bzw. für die Umrüstung von bereits im Verkehr befindlichen Pkw gewährt. Diese Steuererleichterungen haben bisher hauptsächlich zum verstärkten Einsatz von Dieselfahrzeugen im Pkw-Bereich geführt, bei den Ottomotoren hat sich noch nicht die entscheidende Wende zum schadstoffarmen Pkw vollzogen.

Die Problematik der EG-Regelung liegt besonders in der hubraumspezifischen Differenzierung der Emissionsbeschränkungen. Diese hat zur Konsequenz, daß nur in der Fahrzeugklasse über 2 l Hubraum der geregelte Dreiegekatalysator zwingend zum Einsatz kommt. Nur diese Technik stellt im Augenblick eine echte Emissionsminderung für NO_x, C_nH_m und CO für alle praktischen Fahrzyklen (Stadtverkehr, Überlandverkehr, Autobahn) sicher. Die für die Fahrzeugklasse zwischen 1,4 und 2 l Hubraum vorgesehene Regelung gestattet auch mit technisch einfachen Konzepten, wie ungeregelter Katalysator, Magermotor und Nachverbrennungssystem "Pulsair", die entsprechenden Grenzwerte zu erreichen. Diese Grenzwerte sind für den Fahrzyklus der sogenannten ECE-Tests festgelegt, der in den 60er Jahren vereinbart wurde angesichts hoher Kohlenmonoxid-Belastung von Innenstädten durch Verkehr mit häufigem Halten und Anfahren. Die Durchschnittsgeschwindigkeit dieses Zyklus beträgt 18,7 km/h, sein Leerlaufanteil 30 %. Die genannten einfachen technischen Lösungen erfüllen zwar die Forderungen entsprechend ECE-Test, zeigen jedoch im höheren Leistungsbereich nur sehr geringe bis gar keine Reduktion der genannten Schadstoffe. Dieser Sachverhalt ist insbesondere angesichts der Tatsache des zunehmenden Autobahnanteils an der Gesamtfahrleistung und des damit verbundenen zunehmenden Streckenanteils im höheren Leistungsbereich als sehr kritisch einzuschätzen.

Weiterhin kann die vorgesehene Regelung zur Begrenzung gasförmiger Emissionen aus Dieselmotoren von Nutzfahrzeugen (ECE-Regelung Nr. 49) noch nicht als Lösung des Problems der erheblichen NO_x-Emissionen dieser Fahrzeugkategorie angesehen werden. Denn diese Regelung bedeutet im wesentlichen eine Festschreibung des Standes der Technik für diesen Dieselmotortyp, der wegen seines günstigen spezifischen Kraftstoffverbrauchs vorzugsweise in Nutzfahrzeugen eingesetzt wird. Dieser Motortyp arbeitet mit Direkteinspritzung und hat aufgrund dieser Technik insbesondere im Vollastbereich erheblich höhere Stickstoffoxidemissionen als Dieselmotoren für PKW. Die von der deutschen Automobilindustrie im Rahmen einer freiwilligen Vereinbarung seit 1. Januar 1986 praktizierte 20 % Unterschreitung des oben genannten ECE-Grenzwertes Nr. 49 ist grundsätzlich zu begrüßen, sie wird jedoch bei dem weiterhin stark anwachsenden Nutzfahrzeugverkehr zu keiner wesentlichen Verringerung der Gesamtstickstoffoxidemissionen aus diesem Bereich führen.

Dieselmotoren zum Antrieb von Personenwagen werden gegenwärtig fast ausschließlich als Motoren mit unterteiltem Brennraum, d.h. Wirbelkammer oder Vorkammer, gebaut. Dieser Motortyp zeichnet sich durch deutlich niedrigere Kohlenmonoxid-, Kohlenwasserstoff- und Stickstoffoxidemissionen im Vergleich zum Ottomotor aus. Eine Stickstoffoxidreduzierung mit Hilfe der Katalysatortechnik ist bei Dieselmotoren aus prinzipiellen Gründen wegen des hohen Luftüberschusses nicht möglich. Zur Verringerung der NO_x-Emissionen und zur Erreichung eines praktisch rußfreien Betriebes wurde der Einsatz des Zweistoffsystems Dieselkraftstoff-Methanol vorgeschlagen. Ein solches System würde zwar einen erheblich größeren Aufwand bei der Fahrzeugbetankung erfordern, wäre aus Umweltgesichtspunkten jedoch sehr zu begrüßen.

Als Konsequenz der beschriebenen Probleme bei der Schadstoffbegrenzung im Kraftverkehr zeigte die Entwicklung der Stickstoffoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen bis vor kurzem noch steigende Tendenz und stagniert im Augenblick auf hohem Niveau /UBA, 1986/. Nach einer Untersuchung, durchgeführt in der Kernforschungsanlage Jülich /Wagner et al., 1986/, ist erst für den Zeitraum nach 1990 eine Verringerung der Stickstoffoxidemissionen aus dem Verkehrsbereich durch den verstärkten Einsatz schadstoffärmer Ottomotoren zu erwarten. Das Ergebnis der Prognoserechnung ist in Abbildung 1.20 dargestellt. Der gegenwärtige Emissionswert von fast 1,8 Mio t NO_x pro Jahr wird sich danach im Zeitbereich von 1990 bis 1995 auf etwa 1,4 Mio t pro Jahr und bis zum Jahr 2000 auf etwa 1,2 Mio t pro Jahr verringern. Diese Reduktion wird ausschließlich von Otto-

motoren erbracht. Die Emissionen aus Diesel-Pkw werden aufgrund des erwarteten verstärkten Einsatzes dieses Motorentyps bis zum Jahr 2000 stark ansteigen, die aus Nutzfahrzeugen mit Dieselmotor nur in geringem Umfang. Falls keine weiteren Regelungen zur Begrenzung der Emissionen aus Dieselmotoren erfolgen, werden die Emissionen dieses Motortyps die Emissionsentwicklung für NO_x bis ins nächste Jahrtausend hinein bestimmen. Eine ähnliche Entwicklung muß auch für die Kohlenwasserstoffemissionen angenommen werden.

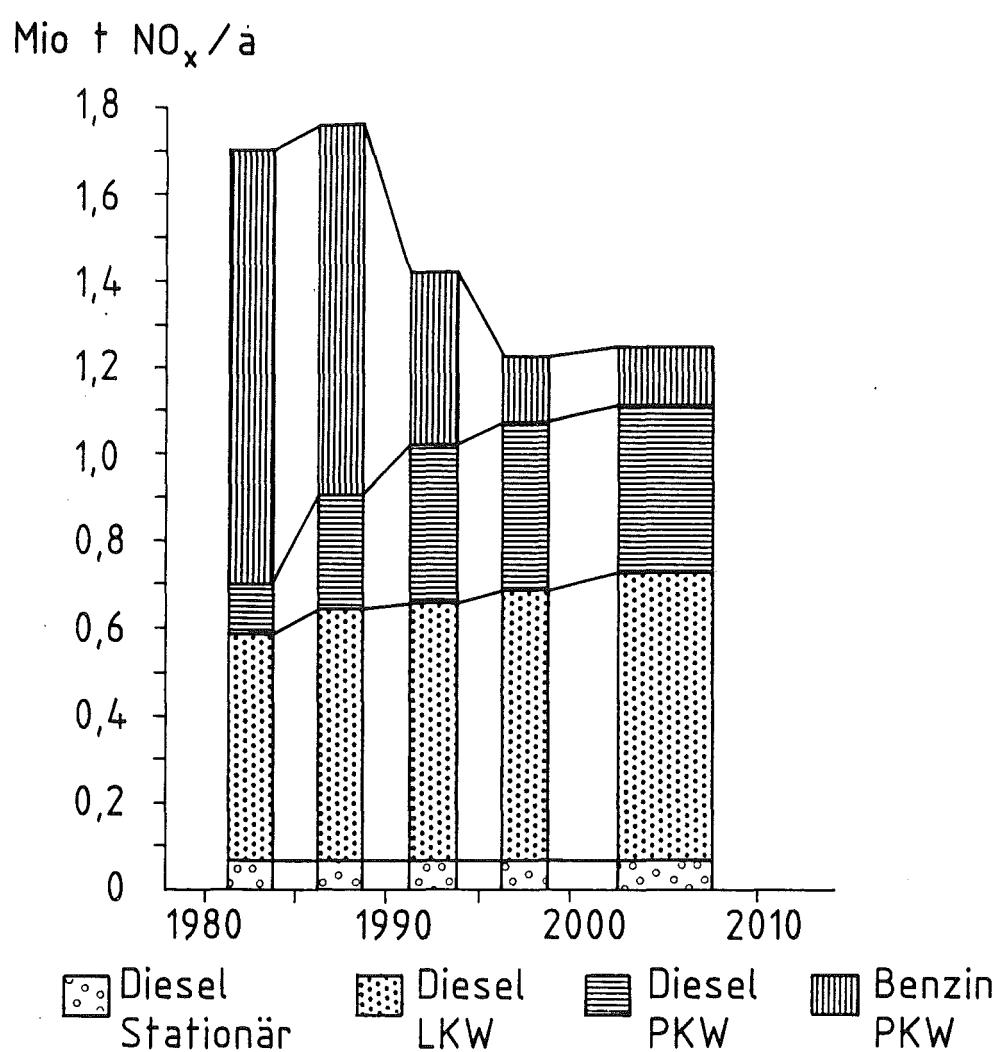


Abb. 1.20: Abschätzung der Stickstoffoxidemissionen aus dem Kraftverkehrssektor im Zeitraum von 1980 bis 2010
Quelle: nach /Wagner et al., 1986/

1.6 Ausgewählte Fälle für die Entwicklung der Schwefeldioxid-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland

Bezugsjahr für die hier durchgeführten Abschätzungen ist jeweils das Jahr 1982. Der zugehörige Fall wird als Referenzfall bezeichnet.

Für die nachfolgenden Immissionsanalysen werden folgende Fälle für die Entwicklung der SO₂-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland betrachtet:

- (1) Wirksamkeit der Regelungen der GFAVO auf den Anlagenbestand und die Versorgungsstruktur des Bezugsjahres 1982 (Fall "GFAVO 1982");
- (2) Wirksamkeit der Regelungen der GFAVO, der TA-Luft 86 und der Kleinfeuerungsanlagen-Verordnung auf den Anlagenbestand und die Versorgungsstruktur des Bezugsjahres 1982 (Fall "Alle Minderungsmaßnahmen 1982");
- (3) Wirksamkeit der unter (2) genannten Minderungsmaßnahmen auf den Anlagenbestand und die Versorgungslage im Jahre 1995. Die diesbezügliche Entwicklung wurde der im offiziellen Auftrag erstellten Prognose */Prognos, 1984/ entnommen (Fall "Prognose 1995").*

Die wesentlichen Änderungen in der Energieversorgungsstruktur sind, soweit sie die SO₂-Emissionen betreffen:

- Anstieg der Stromerzeugung aus Steinkohle;
- Rückgang des Verbrauchs von Mineralölprodukten in fast allen Einsatzbereichen. Ein wesentlicher Teilschritt dieser Entwicklung wurde bereits bis 1986 vollzogen.

Betrachtet man zunächst den zurückliegenden Zeitraum von 1980 bis 1984, so zeigt sich, daß die SO₂-Emissionen, die 1980 noch 3,2 Mio t betragen, sich in den Jahren 1982 und 1984 auf 2,8 Mio t bzw. 2,6 Mio t verringerten. Für 1986 wird mit SO₂-Emissionen in Höhe von 2,2 Mio t gerechnet.

Im Sektor Kraftwerke/Heizkraftwerke gingen die SO₂-Emissionen von 1,9 Mio t im Jahre 1980 auf 1,7 Mio t im Jahre 1984 zurück. Die Reduktion in diesem Zeitraum ist dabei das Ergebnis mehrerer Sachverhalte. Einmal ist hier der verstärkte Einsatz von Steinkohle und Braunkohle in Kraftwerken neuerer Bauart, die sich bereits an den Regelungen der GFAVO orientieren, zu nennen, darüber

hinaus trug auch der erhebliche Rückgang des Einsatzes von schwefelhaltigem Heizöl S zu dieser Verminderung bei.

Im Industriebereich gingen die SO₂-Emissionen von 870 Tsd t im Jahre 1980 auf 720 Tsd t im Jahre 1982 und auf 630 Tsd t im Jahre 1984 zurück. Die Emissionsverringerung hier ist fast ausschließlich dem deutlich reduzierten Einsatz von Heizöl S zuzuschreiben.

In dem Sektor Haushalte und Kleinverbraucher (HuK) sind zwei Faktoren für den Emissionsrückgang um 120 Tsd t in diesen vier Jahren bestimmend: einmal die Energieeinsparung und zum anderen der steigende Anteil des Erdgases am Energieeinsatz.

Für die Verminderung der Schwefeldioxid-Emissionen der Bundesrepublik Deutschland, die sich aus den oben genannten gesetzlichen Regelungen ergeben, wird folgende Entwicklung angenommen (Tab. 1.17):

Tab. 1.17: SO₂-Emissionen für die untersuchten Fallunterscheidungen

Bereich	SO ₂ -Emissionen in Tsd t		1995
	1982	1982 mit GFAVO, TA-Luft, Entschwefelung von Heizöl EL und Diesel	
Kraftwerke 1)	1590	310	330
Industrie 2)	880	400	330
Haushalte und Kleinverbraucher (ohne Kraftstoffe)	270	200	150
Kraftstoffe ohne Luftfahrt	80	60	70
Summe 3)	2810	970	880

1) Öffentl. KW u. Bergbau-KW

2) einschl. Industrie-KW

3) Wegen Rundungen kann Summenwert von der Summe der Einzelwerte abweichen

Die Durchführung der GFAVO vermindert die SO₂-Emissionen der betroffenen Großanlagen von 1,9 Mio t auf 330 Tsd t im Fall "GFAVO 1982". Für den Fall "Alle Minderungsmaßnahmen 1982" werden darüberhinaus noch die Regelungen der TA-Luft 86 berücksichtigt, die nochmals eine Emissionsreduzierung um 180 Tsd t ausmachen. Des weiteren wird die Kleinfeuerungsanlagen-Verordnung, die im wesentlichen eine Reduzierung des Schwefelgehalts von Heizöl EL und Dieselkraftstoff vorschreibt, die SO₂-Emissionen um weitere 70 Tsd t verringern. Die Gesamtemission geht somit gegenüber dem "Referenzfall 1982" von 2,81 Mio t auf 970 Tsd t zurück. Die genannten Verordnungen wirken sich im wesentlichen immer nur in einem der Sektoren aus. So greift die GFAVO hauptsächlich im Sektor Kraftwerke/Heizkraftwerke und hat mit 1,57 Mio t den größten Minderungseffekt. Die Vorschriften der TA-Luft 86 betreffen fast ausschließlich den Sektor Industrie, die Kleinfeuerungsanlagen - Verordnung macht sich bei SO₂-Reduzierungen in den Sektoren HuK und Verkehr bemerkbar.

Beim Verkehr wird die Emissionsminderung von SO₂ fast ausschließlich durch die zukünftige weitere Verringerung des Schwefelanteils im Dieselkraftstoff auf 0,2 % S verursacht.

Der Fall "Prognose 1995" ergibt unter den dort genannten Bedingungen einen Emissionswert für Schwefeldioxid von 880 Tsd t/a. Diese nochmalige Emissionsminderung ist hauptsächlich das Ergebnis von Strukturveränderungen in den Sektoren Industrie sowie Haushalte und Kleinverbraucher, wie beispielsweise dem zu erwartenden zunehmenden Einsatz von Erdgas in diesem Sektor. Für Stickstoffoxide sind keine so deutlichen Emissionsminderungen zu erwarten wie für Schwefeldioxid, da der Hauptemittent dieser Schadstoffgruppe, der Kraftverkehr, nur begrenzt zur Emissionsminderung beitragen wird. Es ist sogar davon auszugehen, daß der in Abbildung 1.22 angegebenen Prognosewert von 1,7 Mio t NO₂/a durch die bisher vorgesehenen Minderungsmaßnahmen nicht erreicht werden kann. Die vorliegenden EG-Regelungen für schadstoffarme Pkw legen die Grenzwerte so fest, daß sie nur für den kleinen Teil der Fahrzeuge mit über 2 Liter Hubraum die Anwendung des geregelten Katalysators, der einzigen bisher vorliegenden und wirkungsvollen Minderungstechnik, notwendig machen. Für alle anderen Fahrzeuge ist aufgrund der vorliegenden Regelungen keine Emissionsminderung zu erwarten. Für die in Lastkraftwagen vorzugsweise eingesetzten Dieselmotoren, die allein über 20 % der gesamten Stickstoffoxidmenge emittieren, schreiben diese Regelungen nur den heute gegebenen Stand der Technik fest. Es ist zu befürchten, daß der immer noch wachsende Fahrzeugbestand

und die immer noch ansteigende Fahrleistung sowie der zunehmende Autobahnanteil an der Gesamtfahrleistung, der mit besonders hohen Stickstoffoxidemissionen verbunden ist, die Emissionsminderung durch Katalysatorfahrzeuge weitgehend aufwiegen wird. Die Abbildungen 1.21 und 1.22 zeigen die SO₂- bzw. NO_x-Reduzierungen für den Referenzfall 1982 im Vergleich zum Fall "Prognose 1995" für die einzelnen Sektoren.

Abschließend werden in Tabelle 1.18 die Schwefeldioxidemissionen der Bundesrepublik Deutschland und Baden-Württembergs für das Bezugsjahr 1982 und die besprochenen Minderungsmaßnahmen zusammengestellt. Die Auswertung der regionalen Emissionsverteilung für den Bereich Baden-Württembergs ergibt eine Gesamtemission von Schwefeldioxid von etwa 230 Tsd t im Jahre 1982. Dieser Wert steht in befriedigender Übereinstimmung mit entsprechenden Angaben des Statistischen Landesamtes von etwa 240 Tsd t für diesen Zeitraum. In ähnlicher Weise wie für die Bundesrepublik Deutschland werden auch für Baden-Württemberg die Auswirkungen der laufenden und geplanten Minderungsmaßnahmen abgeschätzt. Die Durchführung der Großfeuerungsanlagen-Verordnung wird die Schwefeldioxidemissionen auf 140 Tsd t/a vermindern. Für die Regelungen der TA-Luft 86 und der Kleinfeuerungsanlagen-Verordnung wird eine weitere Verminderung auf etwa 108 Tsd t/a abgeschätzt. Die Prognose für das Jahr 1995 schließlich ergibt unter Berücksichtigung aller Minderungsmaßnahmen eine Schwefeldioxidemission von etwa 92 Tsd t/a (Tab.1.18). Für Baden-Württemberg ist damit ebenfalls bis Mitte des nächsten Jahrzehnts eine erhebliche Emissionsminderung auf etwa 40 % des Wertes des Bezugsjahres 1982 zu erwarten. Diese Reduktion wird jedoch nicht so ausgeprägt sein wie die für die gesamte Bundesrepublik Deutschland, für die im gleichen Zeitraum eine Reduktion auf 30 % des Bezugswertes von 1982 errechnet wird. Dies erklärt sich aus der speziellen Industriestruktur von Baden-Württemberg.

Die beschriebene überdurchschnittliche Abnahme der SO₂-Emissionen aus Kraftwerken und dem Industriebereich und die vergleichsweise geringe Abnahme bei den Emittenten des HuK und des Verkehrs lässt sich anschaulich in der SO₂-Verteilung über die Freisetzungshöhe erkennen. Hier nimmt, wie ein Vergleich der Abbildungen 1.23 und 1.24 zeigt, der Anteil der SO₂-Emissionen aus niedrigen Freisetzungshöhen erwartungsgemäß zu, der aus hohen Kaminen ab. Die räumliche Verteilung der SO₂-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland wird für den Fall "Alle Minderungsmaßnahmen 1982" in Abbildung 1.25

und für den Fall "Prognose 1995" in Abbildung 1.26 dargestellt, jeweils zusammen mit dem "Referenzfall 1982", wie er schon in Abbildung 1.4 gezeigt wurde.

Tab. 1.18: SO₂-Emissionen der Bundesrepublik Deutschland und Baden-Württembergs für das Bezugsjahr 1982 und ausgewählte Minderungsmaßnahmen

	Schwefeldioxidemissionen in Tsd t/a	
	Bundesrepublik Deutschland	Baden-Württemberg
Bezugsjahr 1982	2800	230
GFAVO 1982	1200	140
Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1982	970	108
Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1995	880	92

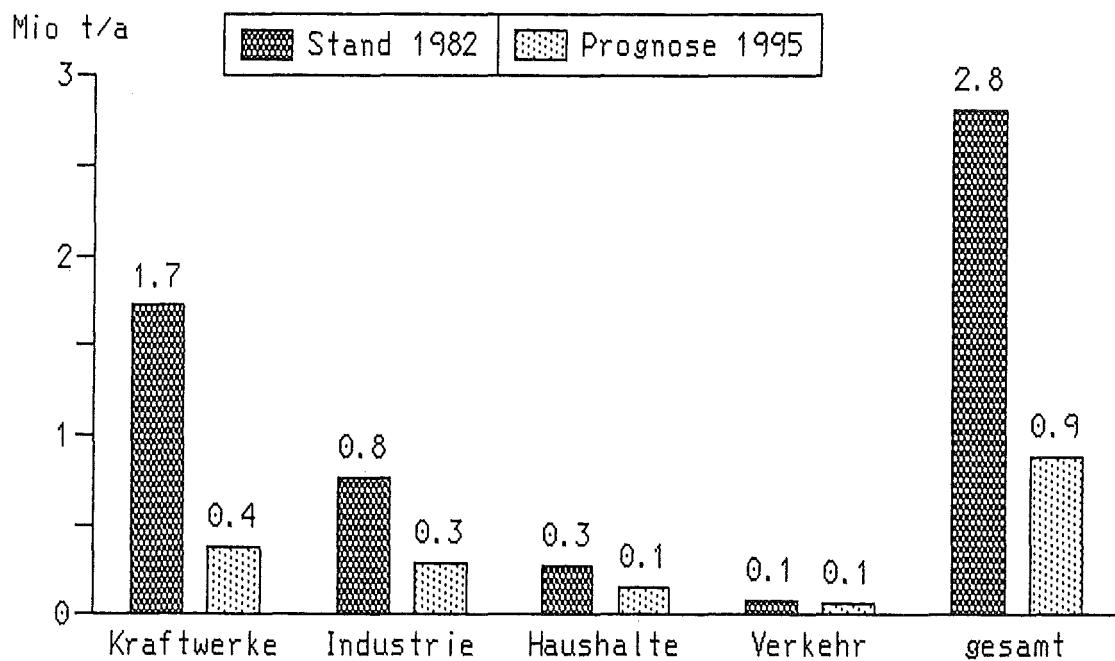


Abb. 1.21: Sektorspezifische Verteilung der SO₂-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1982 (entspr. Tab.1.3) und Prognosewerte für das Jahr 1995

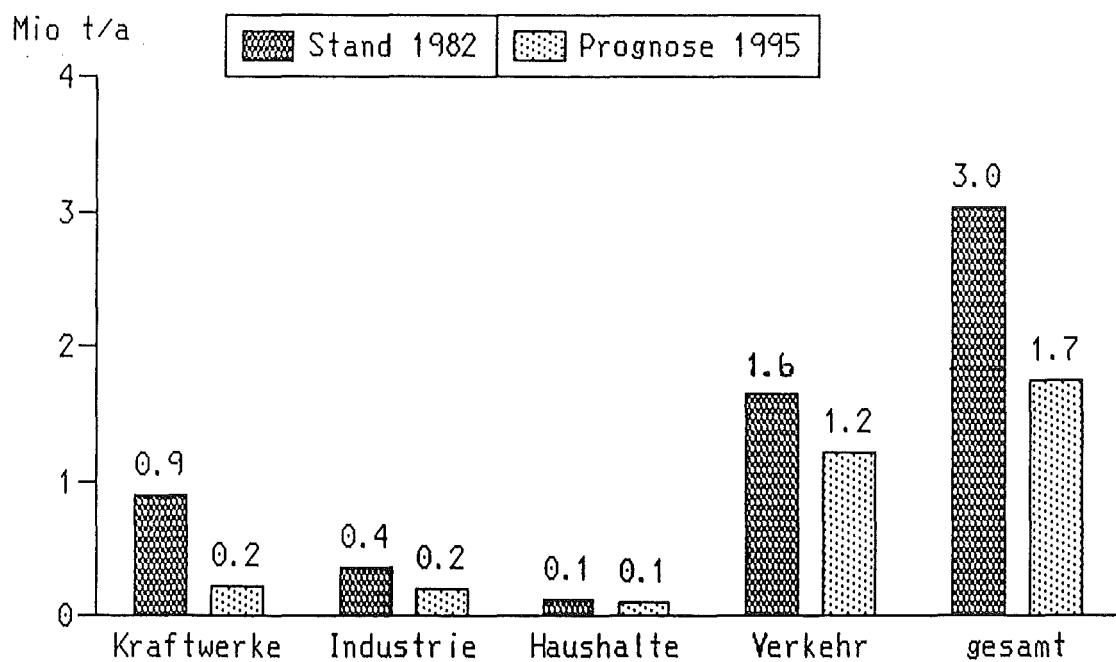


Abb. 1.22: Sektorspezifische Verteilung der NO_x-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1982 und Prognosewerte für das Jahr 1995

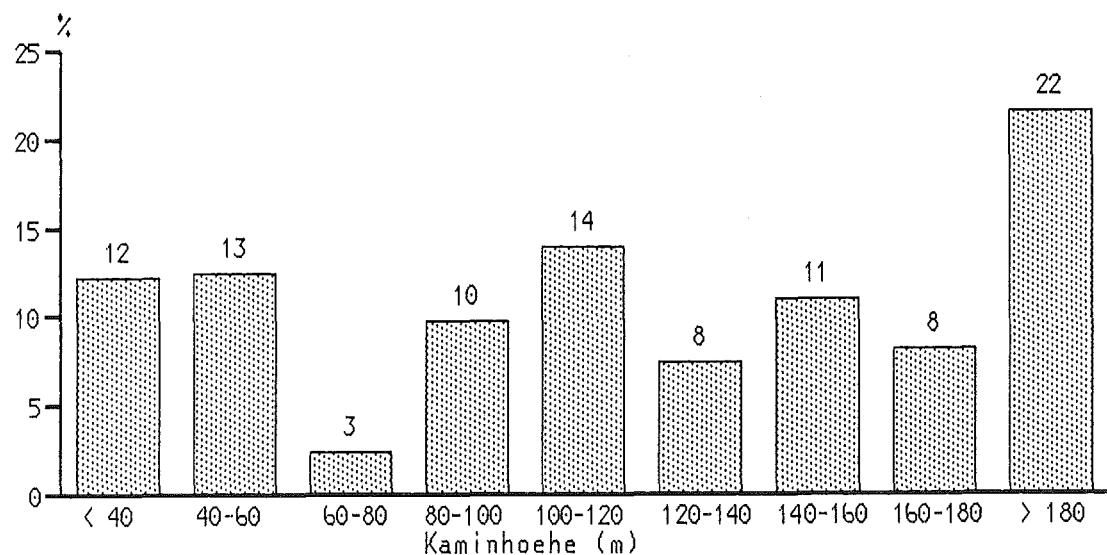


Abb. 1.23: Prozentualer Anteil der SO₂-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland in Abhängigkeit von der Kaminhöhe
"Referenzfall 1982" (Angaben auf ganze Zahlenwerte gerundet)

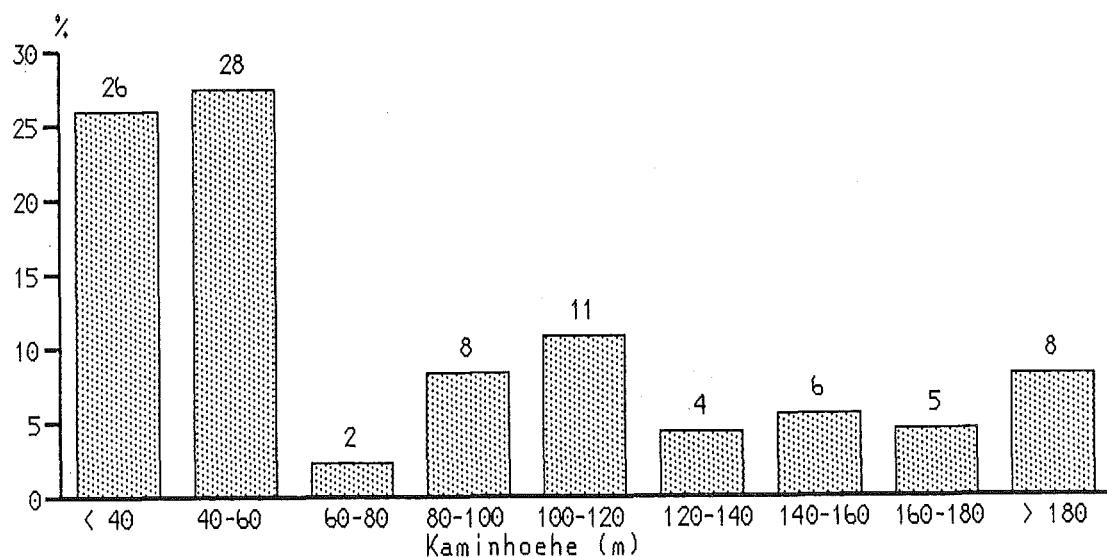


Abb. 1.24: Prozentualer Anteil der zu erwartenden SO₂-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland in Abhängigkeit von der Kaminhöhe im Fall "Alle Minderungsmaßnahmen 1982"
(Angaben auf ganze Zahlenwerte gerundet)

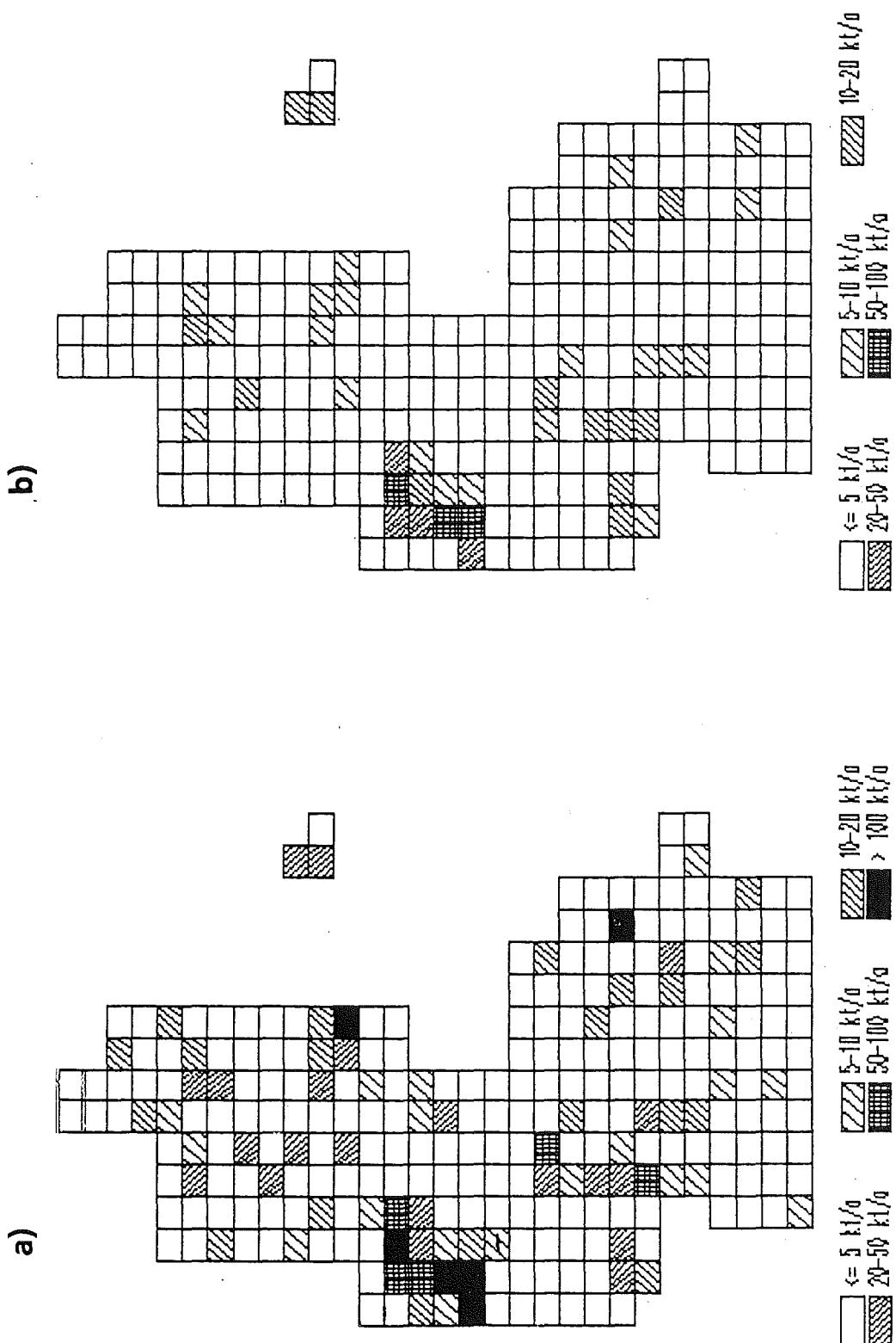


Abb. 1.25: Regionale Verteilung der SO_2 -Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland

a) Referenzfall 1982

b) Fall "Alle Minderungsmaßnahmen 1982"
($\frac{1}{4}$ Breitengrad x $\frac{1}{2}$ Längengrad)

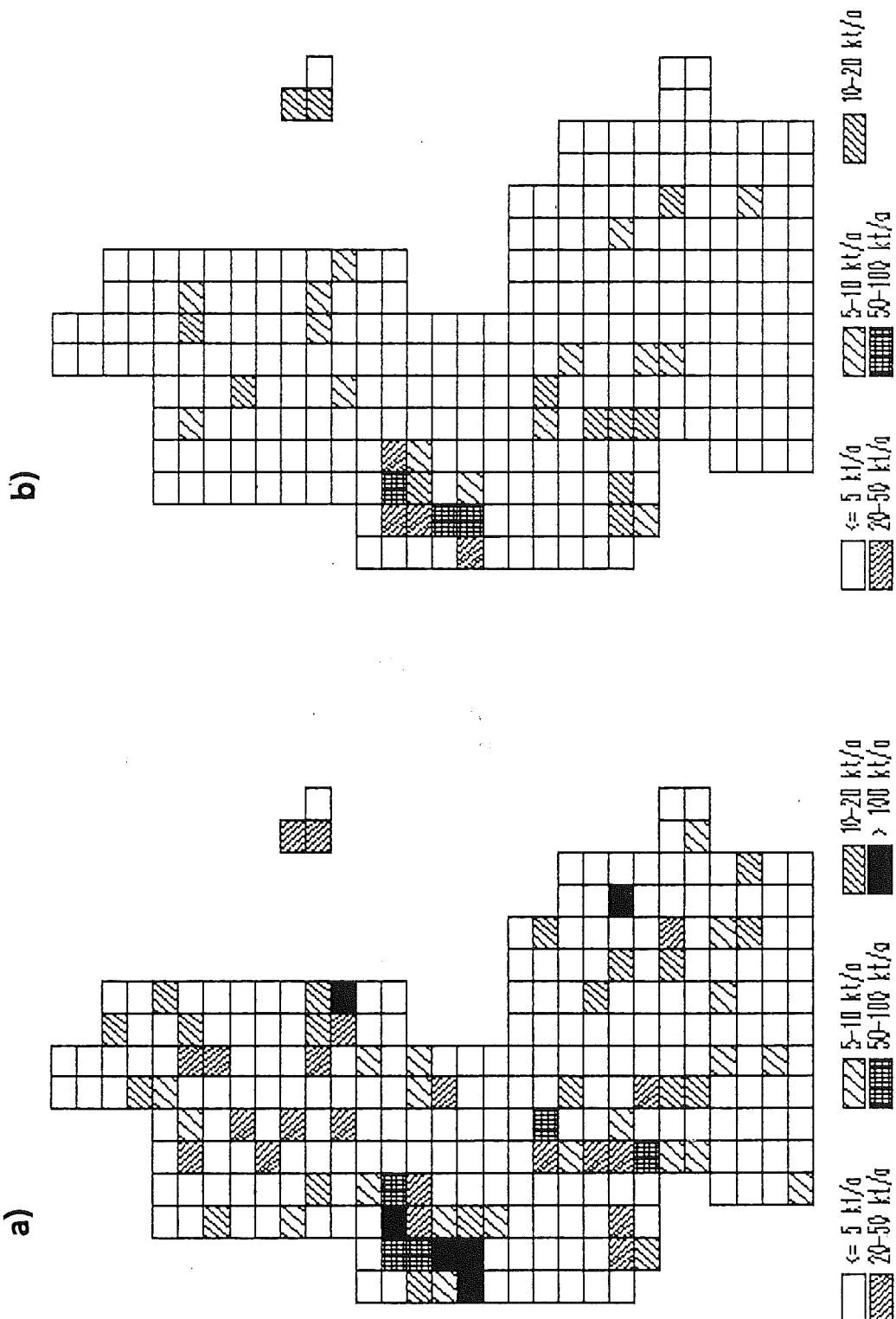


Abb. 1.26: Regionale Verteilung der SO₂-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland

- Referenzfall 1982
- Prognose für das Jahr 1995
($\frac{1}{4}$ Breitengrad x $\frac{1}{2}$ Längengrad)

1.7 Ausblick auf die Emissionsentwicklung in den westlichen und östlichen Nachbarstaaten der Bundesrepublik Deutschland

Obwohl das Ausmaß der Luftverunreinigungen in den europäischen Staaten emissionsseitig erhebliche Unterschiede aufweist, ist in praktisch allen Ländern das Bemühen vorhanden, die jeweiligen Luftverunreinigungen herabzusetzen. Trotz des grenzüberschreitenden Charakters der Luftverschmutzung sind die Möglichkeiten der Emissionsminderungen an den ökonomischen und politischen Gegebenheiten der Einzelstaaten ausgerichtet.

Für die zukünftigen SO₂-Emissionen wird im folgenden von der zugesagten SO₂-Reduktion im Rahmen der Vereinbarung des Helsinki-Protokolls über grenzüberschreitende Luftverunreinigungen ausgegangen */Deutscher Bundestag, 1986/, /Weidner, 1986/, /Braatz, 1987/*. Die dieser Konvention beigetretenen Staaten haben sich hierin zur Verringerung der Schwefelemissionen oder ihres grenzüberschreitenden Flusses um mindestens 30 % bis spätestens 1993 verpflichtet. Bezugsgröße für die Reduzierung sind dabei die Emissionen von 1980. Von denjenigen Staaten, die in dieser Studie als A-Länder bezeichnet werden (s. Abschnitt 1.1 sowie Abb. 1.1), haben bisher außer Großbritannien und Polen alle Staaten diese Vereinbarungen unterzeichnet.

Die Bundesrepublik Deutschland hat eine Verringerung ihrer Schwefelemissionen bis zum genannten Zeitpunkt um mehr als 60 % in Aussicht gestellt */Deutscher Bundestag, 1986/*. Dieses Ziel dürfte aufgrund der vorangegangenen Abschätzungen auch erreichbar sein. Für die westlichen Nachbarstaaten ist zu erwarten, daß die zugesagten Reduktionen (Frankreich, Belgien: 50 %, Niederlande: 40 %, Luxemburg: 30 %) ebenfalls deutlich überschritten werden, da bereits die bekannten neueren Emissionswerte zum Teil schon unter den zugesagten Werten liegen. Maßgeblichen Anteil hatte hieran der Ausbau der Kernenergie in Frankreich und Belgien. Für die Niederlande war der allgemeine Rückgang des Ölverbrauchs bestimend für die Emissionsreduzierung. Insofern stellen die auf der Basis der Regelungen des Helsinki-Protokolls errechneten Immissionsbeiträge der westlichen Nachbarstaaten eine obere Grenze dar.

Bei den östlichen Nachbarn der Bundesrepublik Deutschland, der DDR und der CSSR, bleibt die termingerechte Erfüllung der zugesagten SO₂-Reduktionen fraglich */DIW, 1988a, 1988b/*. Hierbei sei in erster Linie auf zu erwartende Verzögerungen im Kernenergieausbau als Folge von wirtschaftlichen Problemen und des Reaktorunfalls von Tschernobyl hingewiesen. Speziell für die CSSR ist

aber auch die Auskohlung wesentlicher Kohlelagerstätten in Betracht zu ziehen. Zusammenfassend ist daher eine 30 % - Reduzierung bis 1995 in der DDR und der CSSR als mögliche Entwicklung anzusehen, die aber einer eher optimistischen Einschätzung der Emissionsentwicklung entspricht.

Bei der DDR stößt die Bestimmung des für 1995 anzunehmenden Wertes insofern auf Schwierigkeiten, als die DDR offiziell den SO₂-Emissionswert von 4 Mio t für 1980 angegeben hat, und die 30 % Reduktion entsprechend internationalen Vereinbarungen sich auf diesen Wert bezieht. Im Rahmen der hier vorgenommenen Abschätzung wurde jedoch von dem von /DIW, 1988a/ ermittelten Wert ausgegangen.

Für Großbritannien und Polen, die das Helsinki-Protokoll nicht unterzeichnet haben, wird angenommen, daß deren SO₂-Emissionen in Jahre 1995 genauso hoch sein werden wie 1982. Bei der prognostizierten Emissionsminderung wird unterstellt, daß allein die Einzelquellen von den Minderungen betroffen werden und daß diese proportional zu den Kraftwerksemissionen von 1982 erfolgen. Tabelle 1.19 enthält eine Zusammenstellung der SO₂-Emissionsentwicklung für die A-Länder. Neben den Werten von 1980 (Basiswert für die Emissionsreduzierung), von 1982 und für 1995 sind auch - soweit verfügbar - aktuellere Emissionswerte aufgeführt.

Die im Rahmen dieser Studie unterstellte Emissionsentwicklung von SO₂ in den B-Ländern ist in Tabelle 1.20 wiedergegeben. Hierbei wird auf das Jahr 1983 Bezug genommen, da nur für dieses Jahr Erhebungen im Rahmen des internationalen EMEP-Programms vorliegen.

Tab. 1.19: Emissionsentwicklung von SO₂ in den A-Ländern

Land	Emissionen in Tsd t/a			
	1980	1982		1995
Bundesrepublik Deutschland	3200	2810	1986: 2200 *)	880
Frankreich	3270	2390	1985: 1500	1635
Belgien	800	530	1985: 470	400
Niederlande	1490	410	1983: 320	200
Luxemburg	23	17	1985: 13	16
Großbritannien	4620	4010	1984: 3540	4010
DDR	4910	4940		3440
CSSR	3110	3380		2180
Polen		3630		3630

*) Vorläufige Schätzung des Umweltbundesamtes

Tab. 1.20: Emissionsentwicklung von SO₂ in den B-Ländern

Land	Emissionen in Tsd t/a				
	1980		1983		Prognose 1995
	gesamt	gesamt	davon berücks. **)	gesamt	davon berücks. **)
Österreich	324	294	294	226	226
Bulgarien	1 000	1 000	1 000	700	700
Schweiz	90	90	90	63	63
Dänemark	416	302	302	291	291
Griechenland *)	704	704	704		
Ungarn	1 634	1 650	1 650	1 144	1 144
Italien	3 800	3 800	3 562	2 660	2 493
Spanien *)	3 276	3 276	2 960		
Sowjetunion	16 200	16 500	2 502	11 340	1 751
Schweden	496	330	256	347	179
Türkei *)	966	966	596		
Jugoslawien	1 176	1 176	1 176	823	823

*) Es sind keine Reduktionen geplant, daher werden die Werte von 1983 übernommen.

**) In den Ausbreitungsrechnungen werden nur die Emissionszentren berücksichtigt, die von ihrer räumlichen Lage her als bedeutend für die Immissionen der Bundesrepublik Deutschland angesehen werden.

2. Untersuchungen zum weiträumigen Transport von Schwefelemissionen

Der Schadstoff Schwefeldioxid (SO_2) stand bis vor wenigen Jahren im Mittelpunkt der experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum Umweltschutz. Auch bezüglich der Emissionsmenge war er bis vor kurzem einer der bedeutendsten Schadstoffe. Die Präferenz für die Untersuchung von Schwefeldioxid läßt sich unter anderem damit erklären, daß sein Schadstofffluß vergleichsweise einfach zu bilanzieren ist:

- (1) Die Emissionen sind über den Schwefelgehalt der Brennstoffe relativ einfach abzuschätzen.
- (2) Die Luftchemie ist vergleichsweise einfach zu modellieren. Es gilt in guter Näherung die Proportionalität zwischen der Schwefeldioxid - Konzentration und den durch Umwandlung entstehenden Reaktionsprodukten, den Sulfaten.

Für Schwefeldioxid müssen sowohl potentielle Gesundheitsgefährdungen als auch potentielle Schadensauswirkungen auf Ökosysteme angenommen werden. Während Schwefeldioxid-Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre, die als kritisch für die menschliche Gesundheit angesehen werden, heute nur noch vereinzelt insbesondere während winterlicher Smogepisoden erreicht werden, sind Auswirkungen auf Ökosysteme auch bei sehr geringen, für die menschliche Gesundheit zumeist nicht mehr kritischen Konzentrationen, gegeben. Insbesondere zwei Immissionstypen, die im folgenden näher betrachtet werden, sind hierbei von Bedeutung:

- (1) Die Konzentration von Schwefeldioxid (SO_2) in der bodennahen Atmosphäre als Indikator für potentielle direkte Schadstoffeinwirkung auf Ökosysteme und
- (2) die Gesamtschwefelablagerung am Boden als Indikator für den Eintrag säurebildender Substanzen in Boden und Pflanze.

Die gesetzlichen Regelungen zur Luftreinhaltung, die in den letzten Jahren in Kraft getreten sind /*BMI, 1983; BMI, 1986*/ und die in Kapitel 1 näher dargelegt wurden, legen den Schluß nahe, daß die Schwefeldioxid-Belastung im Verlauf der

nächsten Jahre als nicht mehr problematisch anzusehen sein wird. In den Ballungsräumen wurde schon während der letzten Jahre eine erhebliche Verbesserung der Immissionssituation für Schwefeldioxid erreicht, außerhalb dieser Gebiete ergibt sich jedoch ein anderes Bild. So ist an den Reinluftstationen des Umweltbundesamtes keine eindeutige Tendenz zu geringeren Immissionswerten für Schwefeldioxid erkennbar. Dies liegt, wie bereits früher durchgeführte Abschätzungen ergaben, daran, daß sich die genannten Maßnahmen zur Emissionsminderung nicht in gleichem Ausmaß auf die Immissionssituation auswirken werden */Halbriter u.a., 1985/*. In diesem Kapitel werden die Immissionssituation für das Bezugsjahr 1982, ihre Verursacherstruktur und die immissionsseitigen Auswirkungen ausgewählter Minderungsmaßnahmen untersucht. Ausgangsdaten sind die in Kapitel 1 näher beschriebenen regionalen Emissionsverteilungen für Schwefel in Europa und die meteorologische Datenbasis für das Bezugsjahr 1982. Auf dieser Grundlage werden Rechnungen zur weiträumigen Ausbreitung durchgeführt.

Im Abschnitt 2.1 wird die zeitliche Entwicklung der Immissionsmeßwerte und der Emissionen diskutiert. Weiterhin werden in diesem Abschnitt die Zusammenhänge zwischen dem Wettergeschehen und der Immissionssituation im Jahre 1982 behandelt, um die Repräsentativität der nachfolgenden Rechenergebnisse prüfen zu können. Der Einfluß der Kaminhöhe auf den weiträumigen Transport wird in Abschnitt 2.2 dargestellt. In Abschnitt 2.3 werden die errechneten regionalen Verteilungen der Schwefeldioxid-Konzentration und der Gesamtschwefelablagerung über der Fläche der Bundesrepublik Deutschland diskutiert. Dabei wird auch die Immissionssituation des im Rahmen dieser Studie besonders interessierenden Gebietes von Baden-Württemberg angesprochen.

Um die Aussagekraft der errechneten Ergebnisse zu überprüfen, werden die an den Reinluftstationen und Probenahmestellen des Umweltbundesamtes gemessenen Werte für die Schwefeldioxid-Konzentration mit den entsprechenden Rechenwerten verglichen. Für die Gesamtschwefelablagerung läßt sich ein solcher Vergleich zwischen Rechen- und Meßwerten nicht durchführen, da entsprechende Meßwerte nicht vorliegen. In Abschnitt 2.4 werden den eigenen Abschätzungen zur Gesamtschwefelablagerung die Ergebnisse anderer Modelluntersuchungen gegenübergestellt.

Eine wichtige Voraussetzung für die Durchführung wirkungsvoller Emissionsminderungsstrategien ist die Kenntnis der Hauptverursacher der vorliegenden Immissionssituation. In Abschnitt 2.5 wird daher die Verursacherstruktur der

errechneten Schwefelablagerungen für den Bereich der gesamten Bundesrepublik Deutschland und für ausgewählte Teilbereiche diskutiert. Die Auswirkungen von den auf nationalen Regelungen und internationalen Vereinbarungen beruhenden Emissionsminderungsmaßnahmen auf die Immissionssituation der Bundesrepublik Deutschland werden in Abschnitt 2.6 behandelt. Weiterhin werden Überlegungen zu den Ursachen der extrem hohen Konzentrationswerte für Schwefeldioxid während kritischer Wetterperioden in den Wintermonaten der Jahre 1982 und 1983 angestellt. Analysen dieser Episoden weisen darauf hin, daß die hohen Werte nicht nur auf lokale Emissionen zurückzuführen sind (lokaler Smog), sondern daß ein großer Beitrag seinen Ursprung in Emissionsquellen benachbarter osteuropäischer Länder hat (ferntransportierter Smog).

2.1 Zeitliche Entwicklung der Immissionen in den letzten Jahren und die Wetter- und Immissionssituation des Jahres 1982

Konzeption und Durchführung umfassender quantitativer Immissionsanalysen sollten auf bereits erkennbaren Emissions-Immissions-Zusammenhängen aus vorliegenden Daten aufbauen. Emissions- und Immissionswerte der Schadstoffe Schwefeldioxid (SO_2), Stickstoffoxide (NO_x) und Ozon (O_3), die von verschiedenen Institutionen /UBA 1986; LfU 1987/ erhoben wurden, zeigen für die verschiedenen Schadstoffe ganz unterschiedliche Emissions- und Immissionsentwicklungen. In diesem Zusammenhang ist es von besonderem Interesse, inwieweit sich bereits vollzogene Emissionsminderungen auch immissionsseitig ausgewirkt haben.

Die Emissionen von Schwefeldioxid nehmen bereits seit Mitte der siebziger Jahre ab, dagegen ist für andere Schadstoffe, wie die Stickstoffoxide und die Kohlenwasserstoffe, eine solche Entwicklung nicht zu verzeichnen. Im Jahre 1974 betrug die Schwefeldioxid-Emission noch 3,6 Mio t und verminderte sich über 3,2 Mio t im Jahre 1980 auf 2,6 Mio t im Jahre 1984. Die Stickstoffoxid-Emissionen stiegen von 2,6 Mio t im Jahre 1974 auf 3,1 Mio t im Jahre 1980 und verblieben seitdem auf etwa gleichem Niveau. Die Kohlenwasserstoff-Emissionen stagnieren seit Beginn der siebziger Jahre bei etwa 2 Mio t pro Jahr, so werden für das Jahr 1974 wie auch für 1980 1,9 Mio t angegeben und für 1984 ein Wert von 1,8 Mio t.

Die geschilderte Emissionsentwicklung für Schwefeldioxid lässt eine Verringerung der Immissionswerte erwarten. Innerhalb der meisten Ballungsgebiete gingen die Immissionswerte auch tatsächlich deutlich zurück. So zeigt die Auswertung der Schwefeldioxid-Konzentrationen als gleitende Jahresmittelwerte für die Städte Mannheim und Karlsruhe eine eindeutige Tendenz zu geringeren Werten. Während Anfang der siebziger Jahre in beiden Städten noch Werte von etwa $100 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ gemessen wurden, liegen diese Werte inzwischen bei weniger als $50 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$. Außerhalb dieser Gebiete ergibt sich jedoch ein anderes Bild. Abbildung 2.1 zeigt die Zeitreihe der Jahresmittelwerte, die ein Mittel der an allen Reinluftstationen des UBA gemessenen Schwefeldioxid-Konzentrationen sind, bezogen auf das Jahr 1974. Im Zeitraum von 1974 bis 1984 ist keine eindeutige Tendenz zu geringeren Immissionswerten zu erkennen. Diese unterschiedliche Entwicklung von Schwefeldioxid-Emissionen und Schwefeldioxid-Konzentrationen für die Gebiete der Reinluftstationen lässt auf die Bedeutung des grenzüberschreitenden Transports von Schwefelemissionen schließen. Der genaueren Auf-

klärung dieses Sachverhalts sollen die im Rahmen dieser Studie durchgeführten Modellrechnungen zum weiträumigen Transport von Schwefelemissionen dienen.

Bei den Stickstoffoxid-Konzentrationen entspricht die in Abbildung 2.2 gezeigte Zeitreihe der zusammengefaßten Jahresmittelwerte der mittleren an allen Reinluftstationen gemessenen Konzentrationen in etwa den Erwartungen aus der Entwicklung der Emissionen. Im Vergleich zur Zeitreihe der Schwefeldioxid-Konzentrationen zeichnen sich diese Werte durch geringere Unterschiede der einzelnen Jahreswerte aus. Insgesamt ist eine schwach ausgeprägte Tendenz zu höheren Werten erkennbar.

Obwohl das Thema "Ozon" erst in den nachfolgenden Kapiteln behandelt wird, soll schon hier auf die ebenfalls in */UBA, 1986/* angegebene Besonderheit bezüglich der regionalen Verteilung der Ozon-Konzentrationen hingewiesen werden. Während die Verteilung der Schwefeldioxid- und der Stickstoffoxid-Konzentrationen in etwa die räumliche Verteilung der Ballungsräume der Bundesrepublik Deutschland widerspiegeln, liegen bei den Ozon-Konzentrationen die Maximalwerte der Tages-, Monats- und Jahresmittel außerhalb der Ballungsräume. Dies liegt daran, daß Ozon aus primären Vorläuferstoffen, wie Stickstoffoxiden und Kohlenwasserstoffen, die in Ballungszentren emittiert werden, gebildet wird. Da dafür eine von der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmte Zeit erforderlich ist, tritt das Maximum erst in einiger Entfernung von den primären Emissionsquellen auf.

In */Pfeffer, 1985/* wurden Meßwerte für Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Ozon für das Rhein-Ruhr-Gebiet und das nahegelegene Umland (Eggegebirge, Eifel) ausgewertet (Abb. 2.3). Dabei zeigt sich, daß die Konzentrationen sekundärer Schadstoffe mit wachsender Entfernung vom Ballungsraum, in dem die primären Schadstoffe emittiert werden, zunehmen. So werden bei dem primären Schadstoff Stickstoffmonoxid innerhalb des Ballungsraumes erheblich höhere Konzentrationen gemessen als im Umland. Bei Stickstoffdioxid, das als Oxidationsprodukt von Stickstoffmonoxid entsteht, sind die Konzentrationen in den Emissionszentren zwar höher als im Umland, das Verhältnis der Meßwerte von Umland zu Ballungszentrum ist für Stickstoffdioxid wesentlich größer als für Stickstoffmonoxid. Eindeutig höhere Werte für das Umland im Vergleich zum Ballungsraum erhält man jedoch für Ozon.

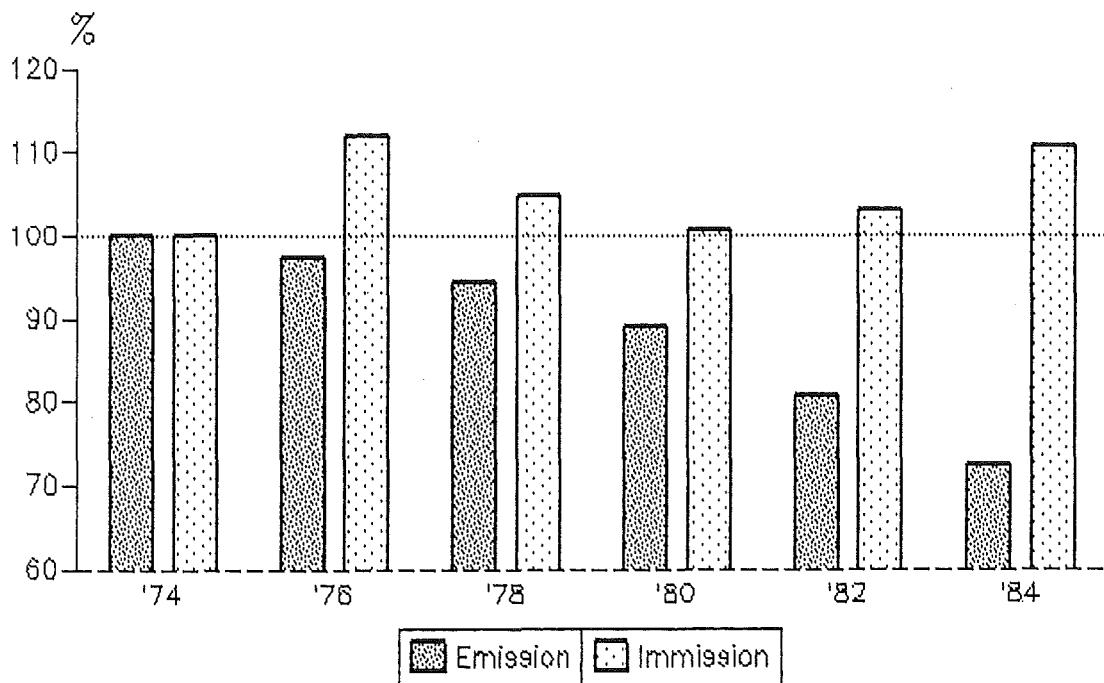


Abb. 2.1: Zeitreihen der Emissionswerte für Schwefeldioxid und der Mittelwerte der Schwefeldioxidkonzentrationen für die Meßstationen des UBA im Zeitraum von 1974 bis 1984
(1974 = 100 %) Quelle: /UBA, 1986/

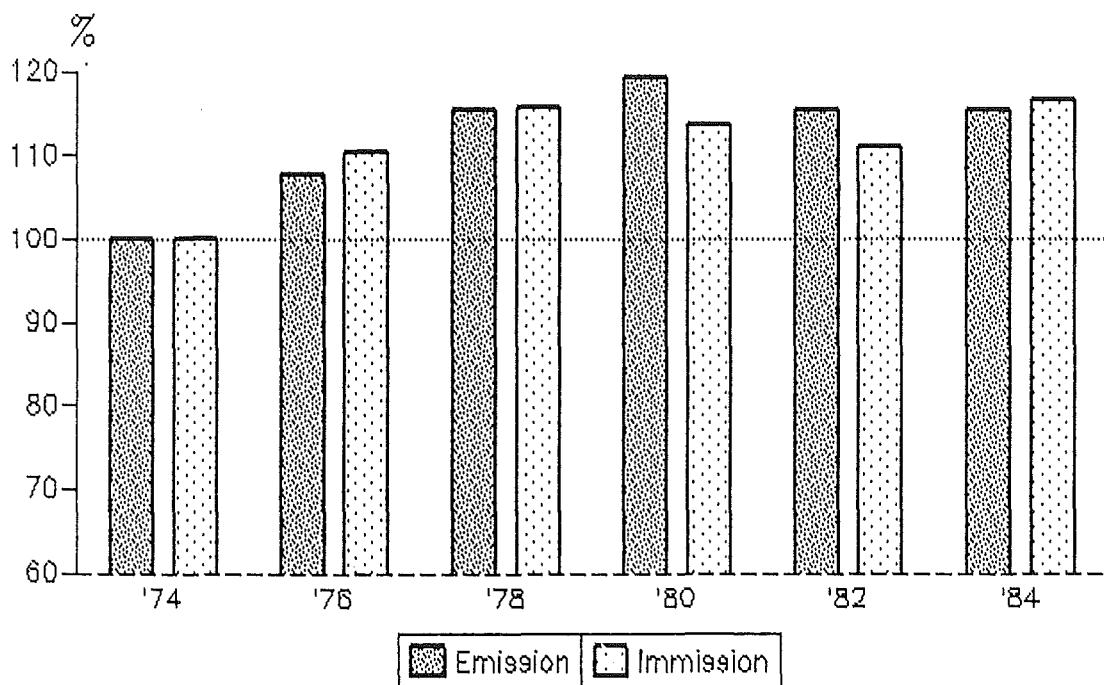


Abb. 2.2: Zeitreihen der Emissionswerte für Stickstoffoxide und der Mittelwerte der Stickstoffdioxidkonzentrationen für die Meßstationen des UBA im Zeitraum von 1974 bis 1984
(1974 = 100 %) Quelle: /UBA, 1986/

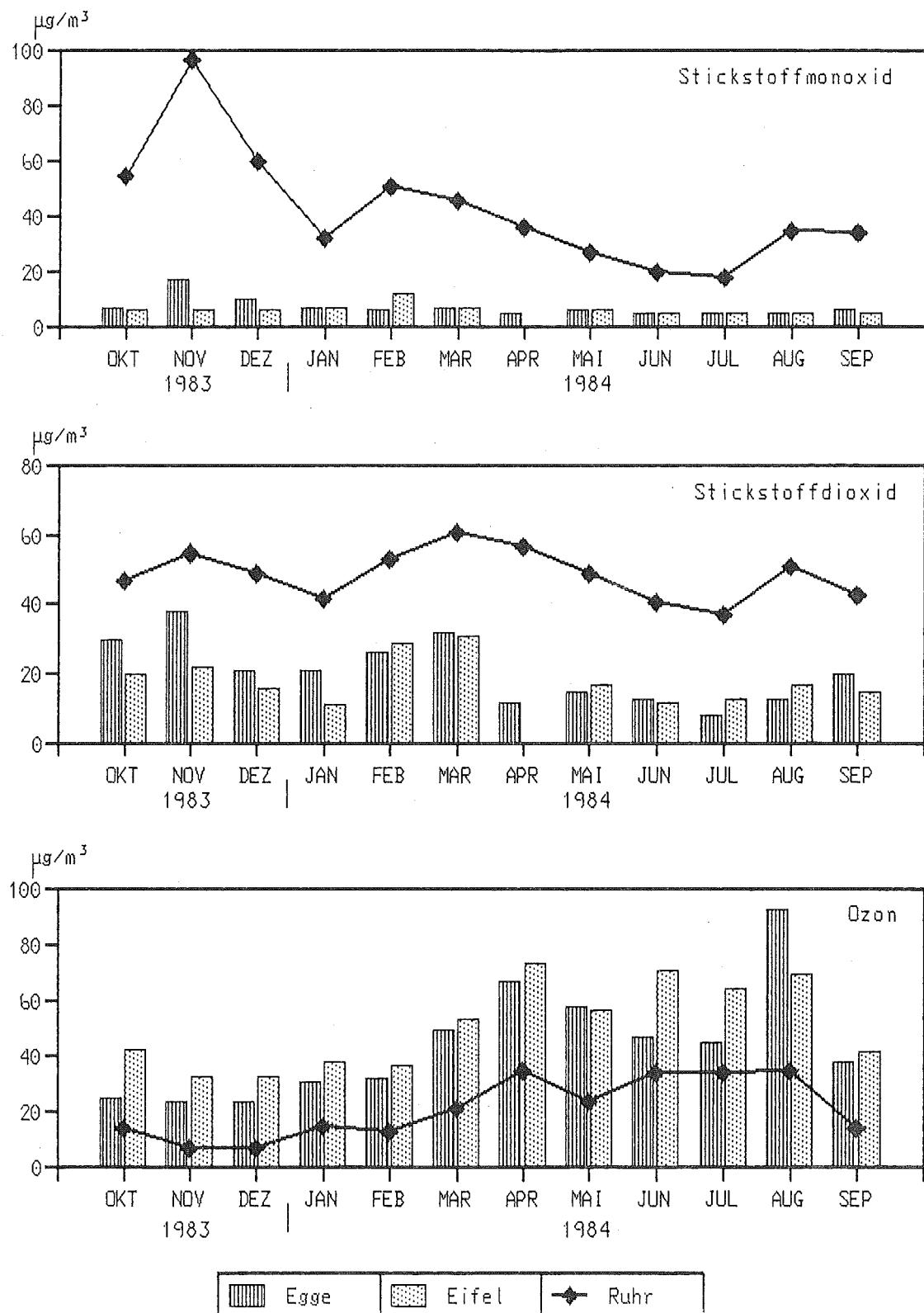


Abb. 2.3: Monatsmittelwerte der Meßwerte der Stickstoffmonoxid-, Stickstoffdioxid- und der Ozon-Konzentrationen an verschiedenen Meßstationen innerhalb und außerhalb des Rhein-Ruhr-Gebietes für den Zeitraum Oktober 1983 bis September 1984. Quelle: nach /Pfeffer, 1985/

Auf die Besonderheiten des Wettergeschehens im Jahre 1982 wird in Kapitel 3 ausführlich eingegangen. Demnach war es 1982 in Mitteleuropa im allgemeinen zu warm. Vor allem im östlichen Mitteleuropa waren Hochdrucklagen wetterbestimmend, was dort teilweise zu erheblichen Niederschlagsdefiziten führte. Diese Hochdrucklagen und die damit verbundenen geringen Niederschlagsmengen in Polen, in der DDR und in der CSSR dürften dazu geführt haben, daß im Vergleich zu anderen Jahren mehr Schadstoffe aus diesen Ländern in die Bundesrepublik transportiert wurden (s. auch Abschnitt 2.4). Im Januar und Februar des betrachteten Jahres kam es zu langandauernden austauscharmen Wetterlagen mit hohen Schadstoffkonzentrationen in der Atmosphäre. Dagegen lagen wegen der überwiegend antizyklonalen Wetterlagen bei guten Austauschbedingungen die Immissionen im November und Dezember 1982 auf einem niedrigen Niveau. Die Abbildungen 2.4a und 2.4b zeigen den Jahresgang der beobachteten SO₂-Konzentrationen an Reinluftstationen des Umweltbundesamtes für das Jahr 1982 anhand übergreifender 5-Tages-Mittelwerte. Dabei wurden die Meßreihen der niedrig gelegenen Stationen Deuselbach und Waldhof denen der Bergstationen Brotjacklriegel und Schauinsland gegenübergestellt. In Waldhof gab es im Januar 1982 während einer Smogepisode extrem hohe SO₂-Konzentrationen. Auch in Deuselbach wurden im Januar die höchsten Tagesmittelwerte des Jahres 1982 registriert. Im Februar waren die SO₂-Konzentrationen an beiden Stationen ebenfalls relativ hoch, was zu Monatsmittelwerten führte, die größer waren als die anderer Jahre. In den Monaten Oktober, November und Dezember, in denen in der Regel die Immissionen wieder ansteigen, lagen die Monatsmittelwerte im Jahr 1982 vergleichsweise niedrig.

Auch an den Bergstationen wirkte sich in der ersten Hälfte des Jahres die große Häufigkeit von antizyklonalen Lagen und Hochdrucklagen aus. So waren die Monatsmittelwerte auf dem Schauinsland und dem Brotjacklriegel in den Monaten Februar, März und April im Vergleich zu anderen Jahren relativ hoch. Die höchsten Konzentrationswerte liegen bei beiden Stationen in einer Episode im Februar (s. Abschn. 2.7). Im Januar wurden im Gegensatz zu den niedriger gelegenen Stationen Waldhof und Deuselbach keine extrem hohen SO₂-Konzentrationen gemessen. Während der oben genannten Smogepisode waren die Werte sogar außergewöhnlich niedrig, da durch eine ausgeprägte Inversion der vertikale Schadstoffaustausch verhindert wurde.

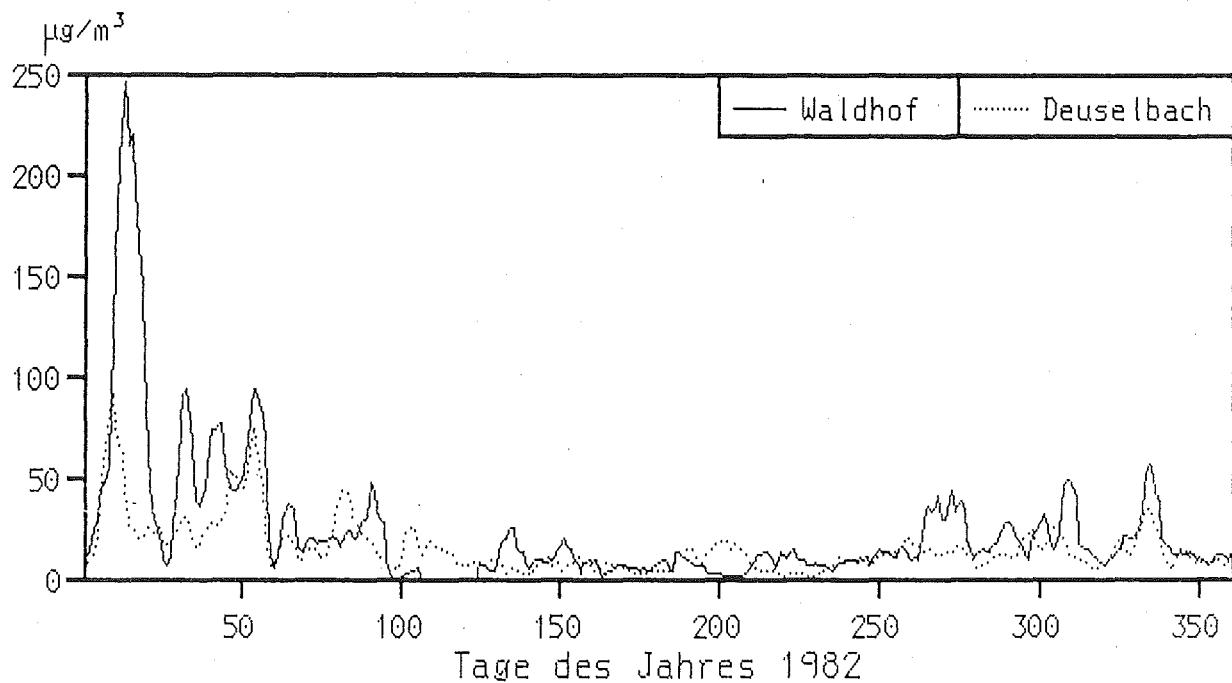


Abb. 2.4a: Jahresgang des übergreifenden 5-Tagemittels der SO_2 -Konzentrationen an den Reinluftstationen Waldhof und Deuselbach im Jahre 1982

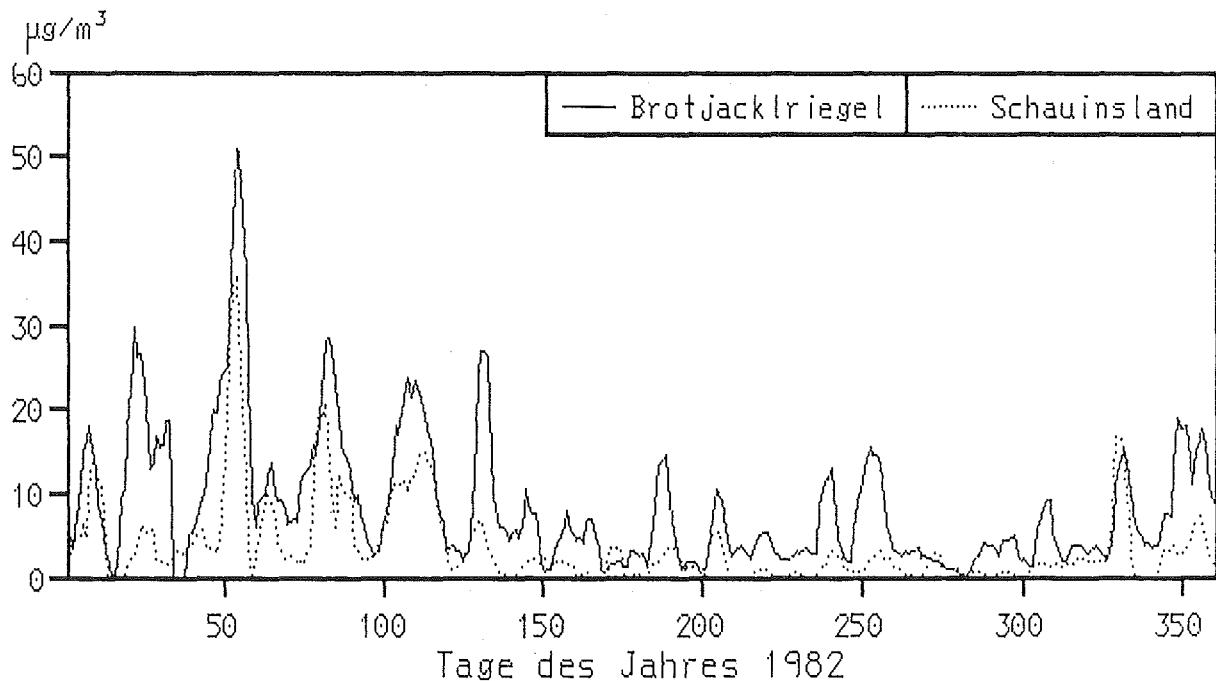


Abb. 2.4 b: Jahresgang des übergreifenden 5-Tagemittels der SO_2 -Konzentrationen an den Reinluftstationen Brotjacklriegel und Schauinsland im Jahre 1982

Zusätzlich zum eben beschriebenen Jahresgang der SO_2 -Konzentrationen ist in Abbildung 2.5 der Jahresgang der übergreifenden 5-Tagesmittelwerte der Ozonkonzentration für Deuselbach und Schauinsland dargestellt.

Bei den Meßreihen der Ozonkonzentrationen an den Reinluftstationen im Jahr 1982 sind nur die Registrierungen dieser beiden Stationen vollständig. Offensichtlich ist zunächst einmal der mit dem Gang der Temperatur und Sonneneinstrahlung parallelaufende Jahresgang der Ozonkonzentrationen. Im Winter sind diese in der Regel niedriger als in den Sommermonaten. Dem Jahresgang aufgeprägt sind zusätzliche durch die jeweilige Witterung verursachte Schwankungen der Ozonkonzentrationen. Maxima der Ozonkonzentrationen treten bei beiden Stationen während zweier Episoden Ende Mai bis Anfang Juni und im Juli auf. Dabei wird in Deuselbach der höchste Ozontagesmittelwert während der zweiten Episode im Juli erreicht, während auf dem Schauinsland das Ozonmaximum Anfang Juni auftritt. Relativ zu den aufgrund des Jahresgangs zu erwartenden Werten sind jedoch bei beiden Stationen die Ende Mai, Anfang Juni aufgetretenen Ozonkonzentrationen als besonders hoch einzuschätzen.

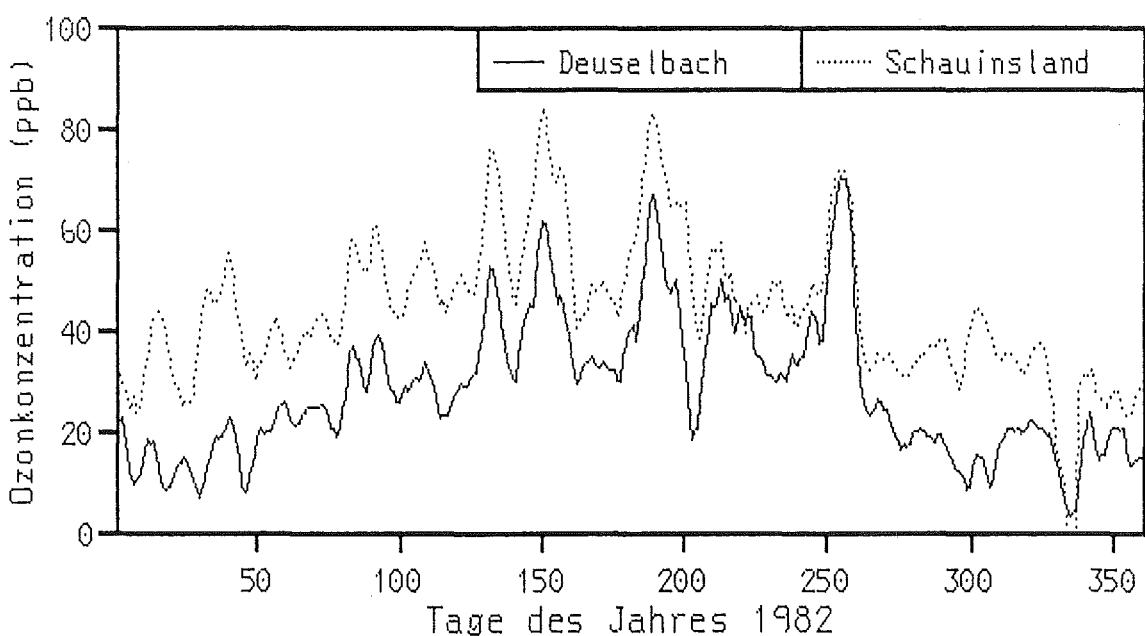


Abb. 2.5: Jahresgang des übergreifenden 5-Tagemittels der O₃-Konzentrationen an den Reinluftstationen Deuselbach und Schauinsland im Jahre 1982

2.2 Untersuchungen zum Zusammenhang von weiträumigem Schadstofftransport und Kaminhöhe

Für die Beurteilung der Wirksamkeit von Emissions-Minderungsmaßnahmen auf die Immission ist die Kenntnis des Einflusses der Kaminhöhe auf die weiträumige Verteilung von Schadstoffen von Bedeutung, da Emissionen aus hohen Kamminen ein größeres Gebiet beeinflussen als Emissionen aus geringer Kaminhöhe. Genauere quantitative Aussagen lassen sich jedoch nur mit Rechenmodellen zur weiträumigen Ausbreitung gewinnen. Dazu wurden bereits früher angestellte Untersuchungen bezüglich des genannten Zusammenhangs */Halbritter u.a., 1985/* auf der Grundlage der bereits erwähnten verbesserten Datenbasis und für verschiedene Standorte, die für die jeweilige Umgebung repräsentativ sind, fortgesetzt.

Für einen typisch süddeutschen (Stuttgart-Flughafen) und einen typisch norddeutschen Standort (Hannover-Flughafen) werden Rechnungen für die beiden Extremfälle, 20 m Kaminhöhe ohne thermische Emission der Rauchgase und 250 m Kaminhöhe mit 60 MW thermischer Emission der Rauchgase durchgeführt. Die Bedeutung unterschiedlicher Kaminhöhen für den weiträumigen Transport wird anhand der reduzierten Quellstärke, d.h. des Anteils der Emission, der sich in bestimmten Transportentfernung noch in der Atmosphäre befindet, dargestellt.

In dem untersuchten Entfernungsbereich bis 420 km ergeben sich folgende Unterschiede: Während sich für den 20 m Kamin in 420 km Entfernung je nach Standort noch 37 bzw. 41 % der ursprünglich emittierten Schadstoffmenge in der Atmosphäre befinden, sind dies für den 250 m Kamin 54 bzw. 58 % (Abb. 2.6). Der norddeutsche Standort zeigt dabei geringfügig höhere Werte für die reduzierte Quellstärke als der süddeutsche Standort.

Die Untersuchungen der trocken und naß abgelagerten Schadstoffanteile zeigen weiterhin, daß für den 20 m Kamin die trockene Ablagerung der dominante Ablagerungsprozeß ist (Abb. 2.7). Die Schadstofffahne erreicht hier in geringer Entfernung vom Emittenten den Erdboden und damit erfolgt schon in kurzer Distanz die trockene Ablagerung.

Da die Fahne des 250 m Kamins mit thermischer Emission den Erdboden wesentlich später erreicht, nimmt die Bedeutung der trockenen Deposition ab. Das führt dazu, daß im Jahr 1982 beide Ablagerungsprozesse in etwa gleichgewichtig sind.

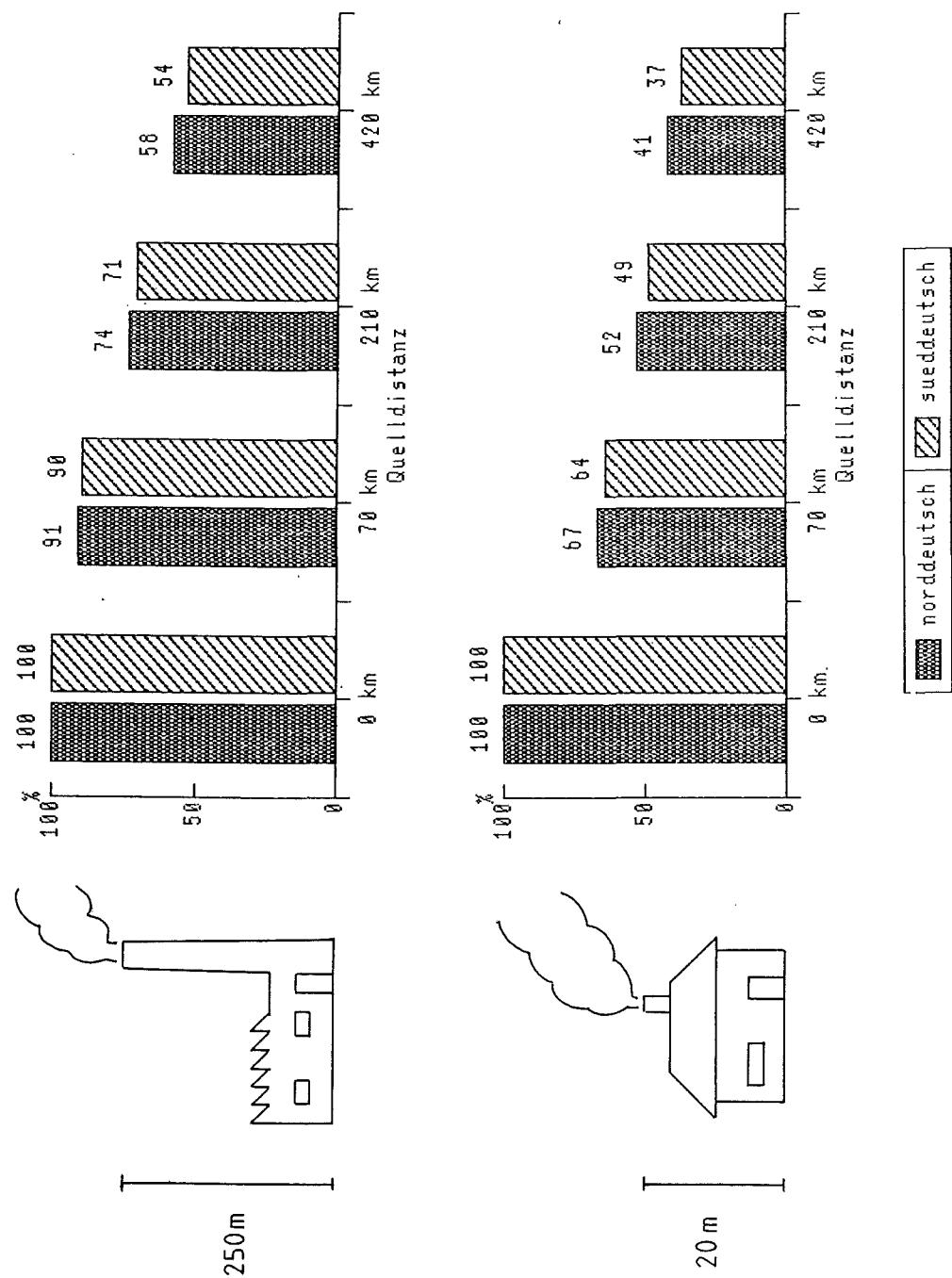


Abb. 2.6: Noch in der Atmosphäre verbliebener Anteil der Schwefelemissionen in Abhängigkeit von der Transportentfernung (reduzierte Quellstärke) für verschiedene Emissionshöhen und verschiedene Standorte

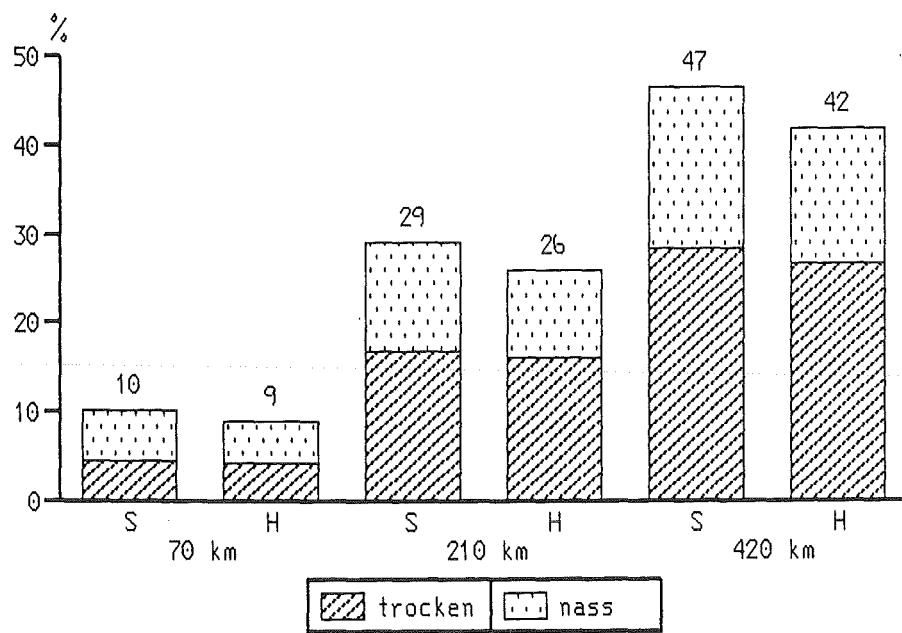
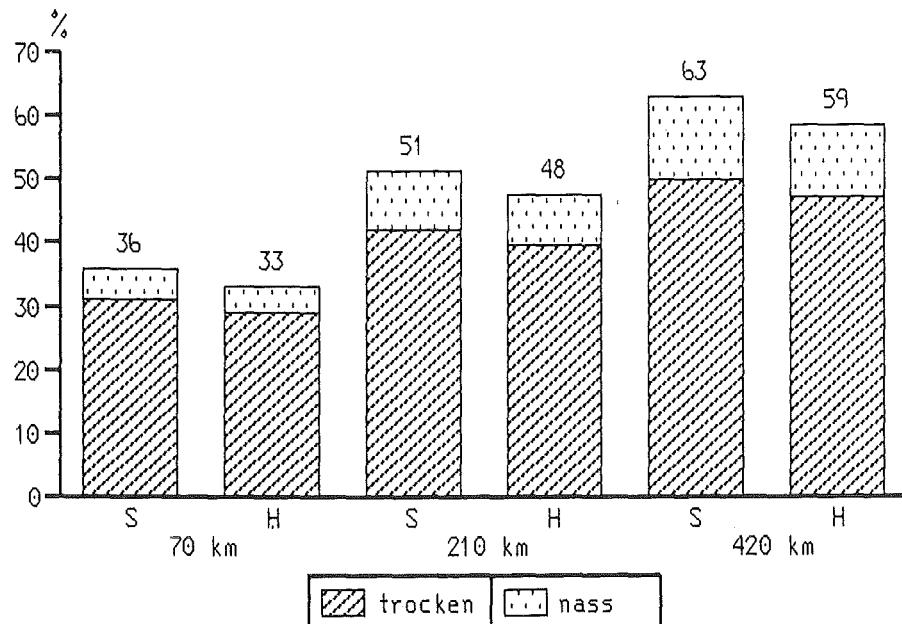


Abb. 2.7: Anteile der trockenen und nassen Deposition in Abhängigkeit von der Transportentfernung für die Standortregionen um Stuttgart (S) und Hannover (H)

- a) Emissionshöhe 20 m
- b) Emissionshöhe 250 m mit 60 MW thermischer Emission

2.3 Regionale Immissionsverteilung für Schwefeldioxid und Gesamt-schwefel für das Bezugsjahr 1982

Die errechneten regionalen Immissionsverteilungen für die Schwefeldioxid-Konzentration in der bodennahen Atmosphäre und die Gesamtschwefelablagerung am Boden dienen der Beurteilung der vorliegenden Immissionssituation auf der Grundlage einer flächendeckenden Information und ermöglichen eine Identifikation der Verursacher dieser Belastung. Darüber hinaus kann die Aussagekraft der Rechenergebnisse durch den Vergleich von Rechnungen mit Messungen an ausgewählten Stationen überprüft werden.

2.3.1 Berechnung der Immissionssituation für die Bundesrepublik Deutschland

Die Immissionsverteilungen werden für die Bundesrepublik Deutschland in einer räumlichen Auflösung von $\frac{1}{4}$ Breitengrad $\times \frac{1}{2}$ Längengrad (etwa 25 km \times 35 km) errechnet und dargestellt. Bezugsjahr für die Untersuchungen ist das Jahr 1982. Abbildung 2.8 zeigt die Rasterflächenaufteilung der Bundesrepublik Deutschland. Wie bereits erwähnt, werden bei den Rechnungen auch die Emissionen der benachbarten Länder der Bundesrepublik Deutschland detailliert berücksichtigt. Die Ergebnisse der regionalen Verteilungen der Schwefeldioxid-Konzentrationen für den Bereich der Bundesrepublik Deutschland sind für die Fälle "Berücksichtigung ausschließlich inländischer Emissionen" und "Berücksichtigung in- und ausländischer Emissionen" in Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10 dargestellt. Der Unterschied zwischen den Werten für die beiden genannten Fälle zeigt die große Bedeutung der ausländischen Emissionen für die Immissionssituation der Bundesrepublik Deutschland.

Da die errechneten Immissionen Repräsentativwerte für die gewählten Bezugsflächen von 25 km \times 35 km sind, können erwartungsgemäß die Spitzenwerte, die innerhalb von Ballungsgebieten auftreten, nicht wiedergegeben werden. Die Ergebnisse für die Schwefeldioxid-Konzentrationen durch Emissionen inländischer Quellen zeigen ein Maximum im Bereich des Hauptemissionsgebiets der Bundesrepublik Deutschland, dem Rhein-Ruhrgebiet, für das Werte von über 30 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ errechnet wurden. Mit zunehmender Entfernung von diesem Gebiet werden die Werte niedriger.

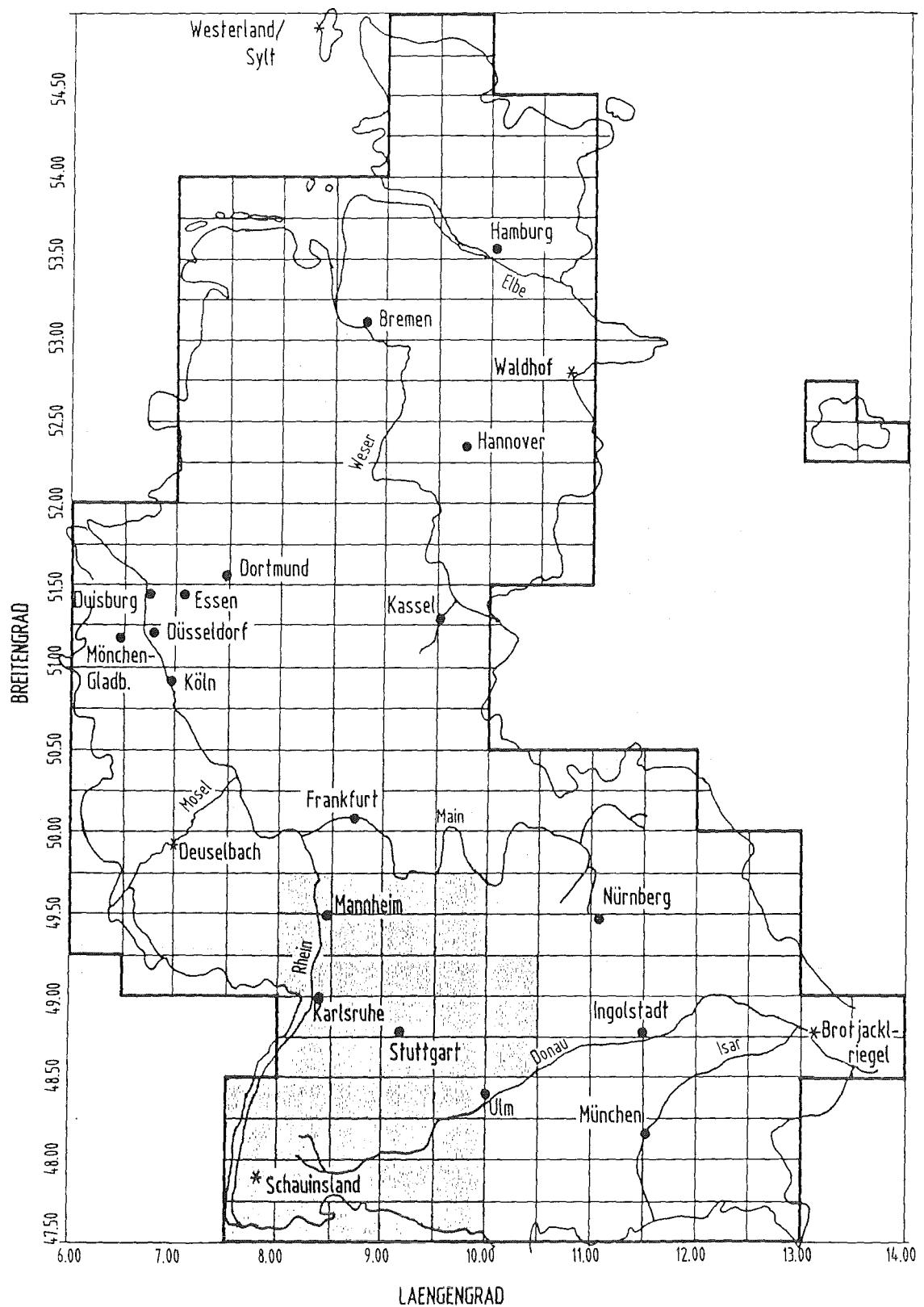


Abb. 2.8: Rasterflächenaufteilung der Bundesrepublik Deutschland

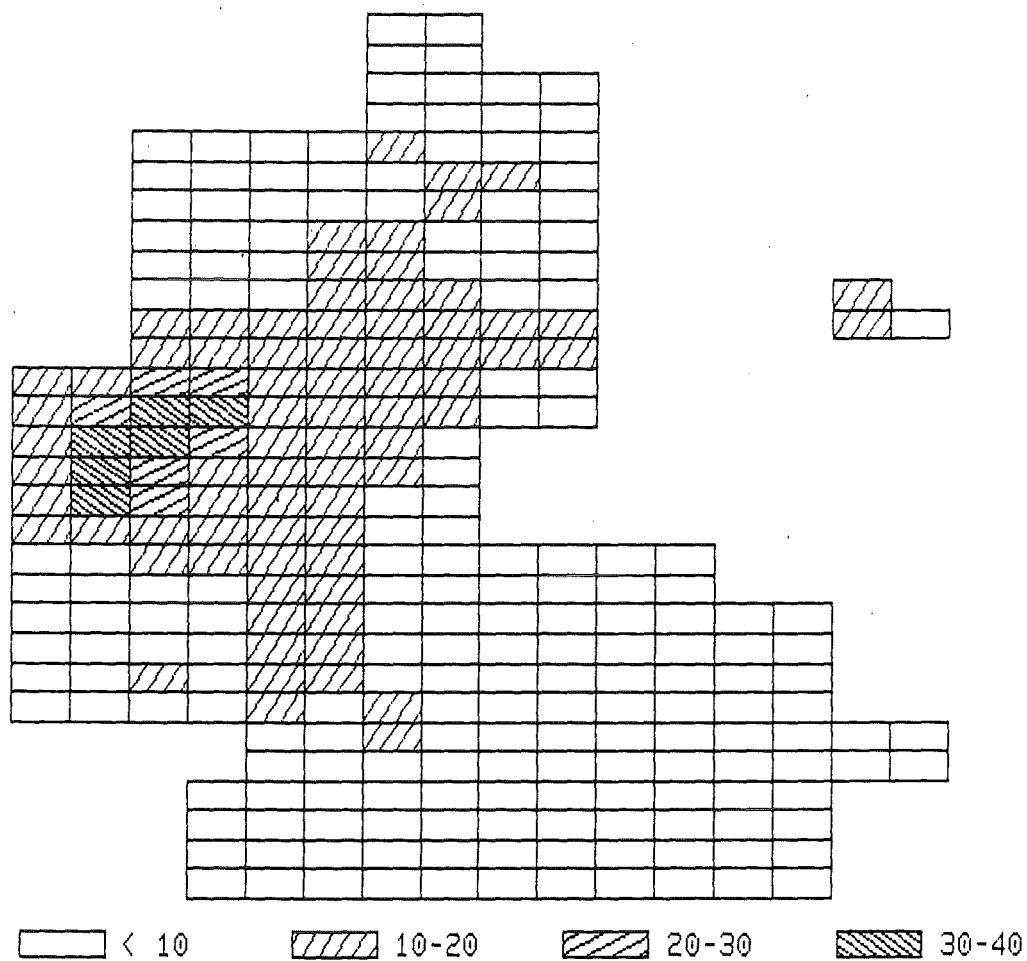


Abb. 2.9: Schwefeldioxid-Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre ($\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$) aus Emissionen innerhalb der Bundesrepublik Deutschland für das Bezugsjahr 1982

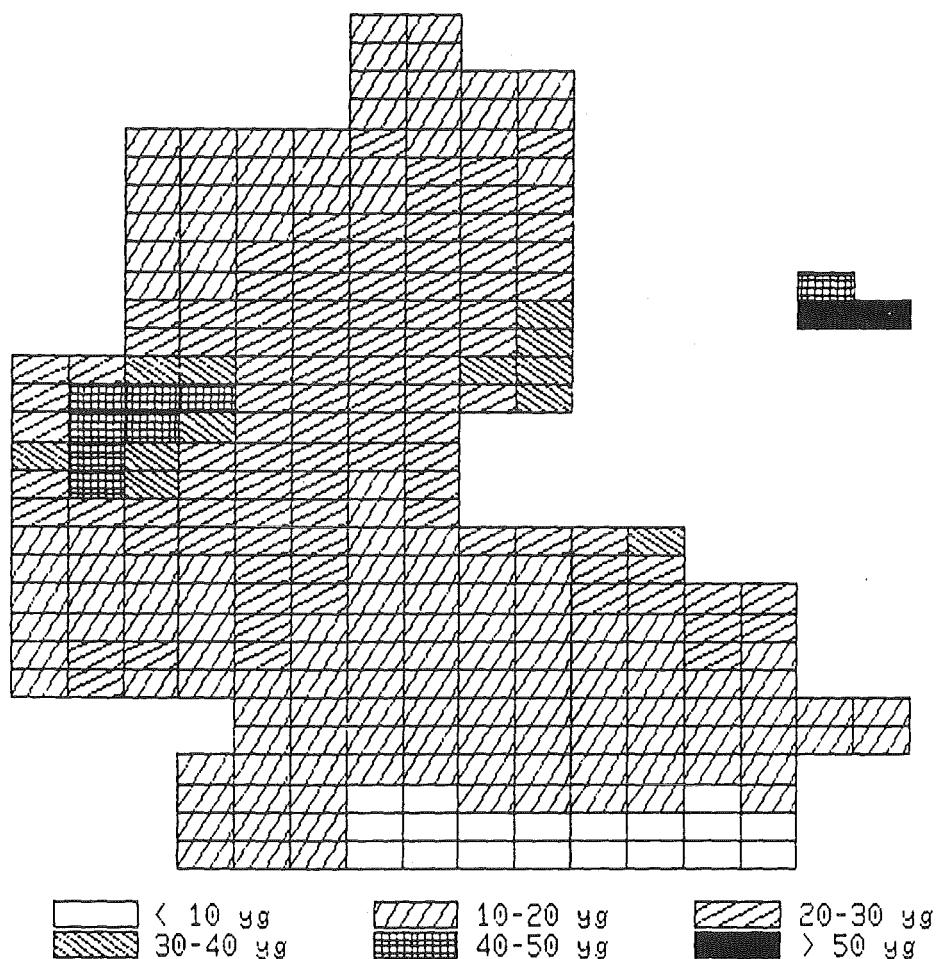


Abb. 2.10: Schwefeldioxid-Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre ($\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$) aus Emissionen innerhalb und außerhalb der Bundesrepublik Deutschland für das Bezugsjahr 1982

Berücksichtigt man auch die ausländischen Quellen, so wird der in Abbildung 2.9 gezeigten Struktur eine Ost-West-Struktur überlagert, die hauptsächlich durch die Emittenten in der DDR und der CSSR im Osten und in geringerem Umfang durch die Emittenten in Großbritannien und den Beneluxländern im Westen (Abb. 2.10) verursacht wird. Immissionsschwerpunkt ist außer Berlin, wo mit fast $60 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ die höchsten Werte innerhalb des Betrachtungsgebietes errechnet werden, das Rhein-Ruhr-Gebiet mit Werten von beinahe $50 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$. Erhöhte Immissionswerte mit fast $40 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ liegen weiterhin im Grenzgebiet zur DDR zwischen Kassel und Hannover vor. Diese Region ist in besonderem Maße von grenzüberschreitendem Schadstofftransport betroffen. Angaben aus /UBA, 1986/ zeigen, daß sich hier für die nachfolgenden Jahre bis 1985 in immer stärkerem Maße ein Immissionsschwerpunkt ausprägt. Nach Norden und nach Süden hin fallen die Schwefeldioxid-Konzentrationen auf Werte unterhalb $20 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ ab. Bei den hier nicht dargestellten regionalen Verteilungen der Sulfat (SO_4^{2-})-Konzentration über dem Gebiet der Bundesrepublik Deutschland wurde für das Gebiet nördlich von Kassel mit $14,6 \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{m}^3$ ein höherer Wert errechnet als für das Gebiet Rhein-Ruhr mit $13,5 \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{m}^3$. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf den relativ hohen Anteil des grenzüberschreitenden Transports von Schwefelemissionen im Gebiet nördlich von Kassel.

Erhebliche Unterschiede sind für die jahreszeitspezifischen Immissionsverteilungen für das Sommer- (April bis September) und das Winterhalbjahr (Oktober bis März) zu erkennen (Abb. 2.11 und Abb. 2.12). Ein pauschaler Vergleich zeigt, daß die Werte im Winter etwa doppelt so hoch sind wie im Sommer. So wird für das Gebiet um Berlin ein Sommerwert von etwa $40 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ und ein Winterwert von über $80 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ errechnet. Für das Gebiet mit erhöhten Immissionswerten nördlich von Kassel gilt ein ähnliches Verhältnis mit etwa $25 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ im Sommer und über $50 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ im Winter. Auch für die nördlichen und südlichen Randgebiete der Bundesrepublik Deutschland liegen die Winterwerte durchweg doppelt so hoch wie die Sommerwerte. Bei den hier nicht dargestellten regionalen Verteilungen der Sulfat (SO_4^{2-})-Konzentrationen zeigen sich keine so ausgeprägten jahreszeitlichen Unterschiede. Der für das Gebiet Rhein-Ruhr errechnete Sommerwert von $12,3 \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{m}^3$ unterscheidet sich nur um etwa 20 % vom Winterwert mit $14,9 \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{m}^3$ (s. Abschn. 2.5). Hauptursache für die vergleichsweise höheren Winterwerte sind die Schwefel-Emissionen bei der Heizwärmeerzeugung im Winterhalbjahr. Darüber hinaus spielen aber auch noch besondere meteorologische Bedingungen im Winterhalbjahr eine Rolle.

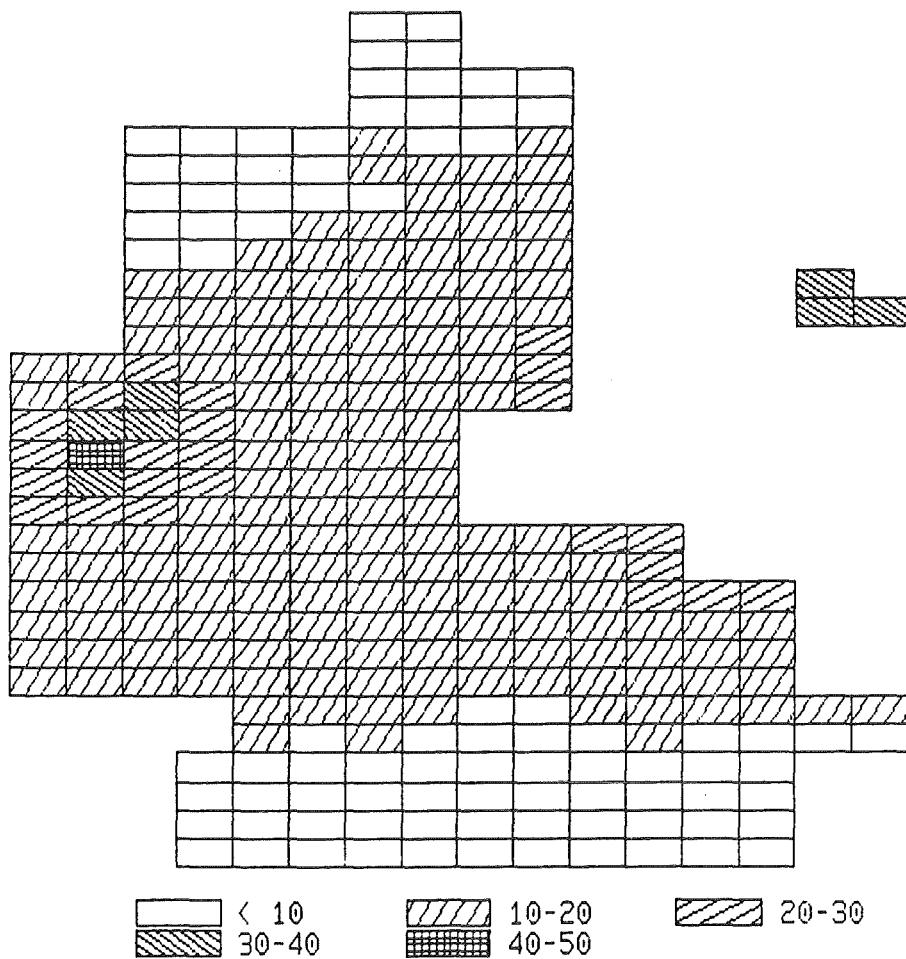


Abb. 2.11: Schwefeldioxid-Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre ($\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$) für das Sommerhalbjahr 1982

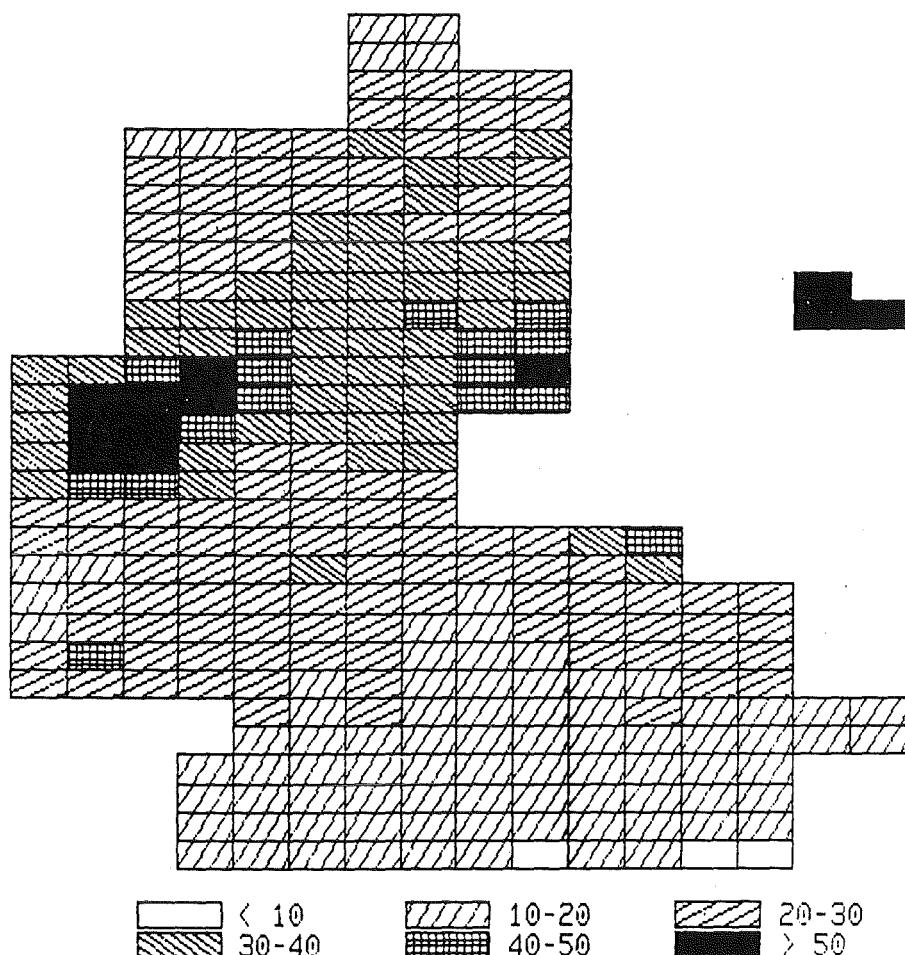


Abb. 2.12: Schwefeldioxid-Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre
($\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$) für das Winterhalbjahr 1982

Die Gesamtschwefelablagerung am Boden, die sich aus trockener und nasser Ablagerung von SO_2 und SO_4^{2-} zusammensetzt, ergibt Verteilungen über der Fläche der Bundesrepublik Deutschland, die denen der Schwefeldioxid-Konzentrationen sehr ähnlich sind (Abb. 2.13 und 2.14). Bei der Betrachtung der nur durch inländische Emissionen verursachten Ablagerungen erhält man Maximalwerte von über 3 g S/(m²·a) im Bereich des Gebietes Rhein-Ruhr (Abb. 2.13). Diese Werte werden hauptsächlich durch die Ablagerung von Schwefeldioxid bestimmt, während für die Rasterflächen in größerer Entfernung von den Hauptemissionsgebieten die Ablagerung von Sulfat an Bedeutung gewinnt.

Werden in- und ausländische Emittenten berücksichtigt, so ergibt sich wiederum eine West-Ost-Struktur mit Werten von fast 9 g S/(m²·a) im Rhein-Ruhr-Gebiet und im Gebiet um Berlin sowie von über 4 g S/(m²·a) im gesamten "Mittelbereich" der Bundesrepublik Deutschland (Abb. 2.14). Weiterhin zeichnet sich auch hier ein Immissionsschwerpunkt im Gebiet nördlich von Kassel mit Werten von fast 6 g S/(m²·a) ab. In den nördlichen und südlichen Randgebieten der Bundesrepublik Deutschland fallen die errechneten Werte auf weniger als 3 g S/(m²·a) ab. Diesen Schwefeleinträgen lassen sich äquivalente Wasserstoff-Ionen-Einträge zuordnen, die zur Versauerung der betroffenen Ökosysteme beitragen.

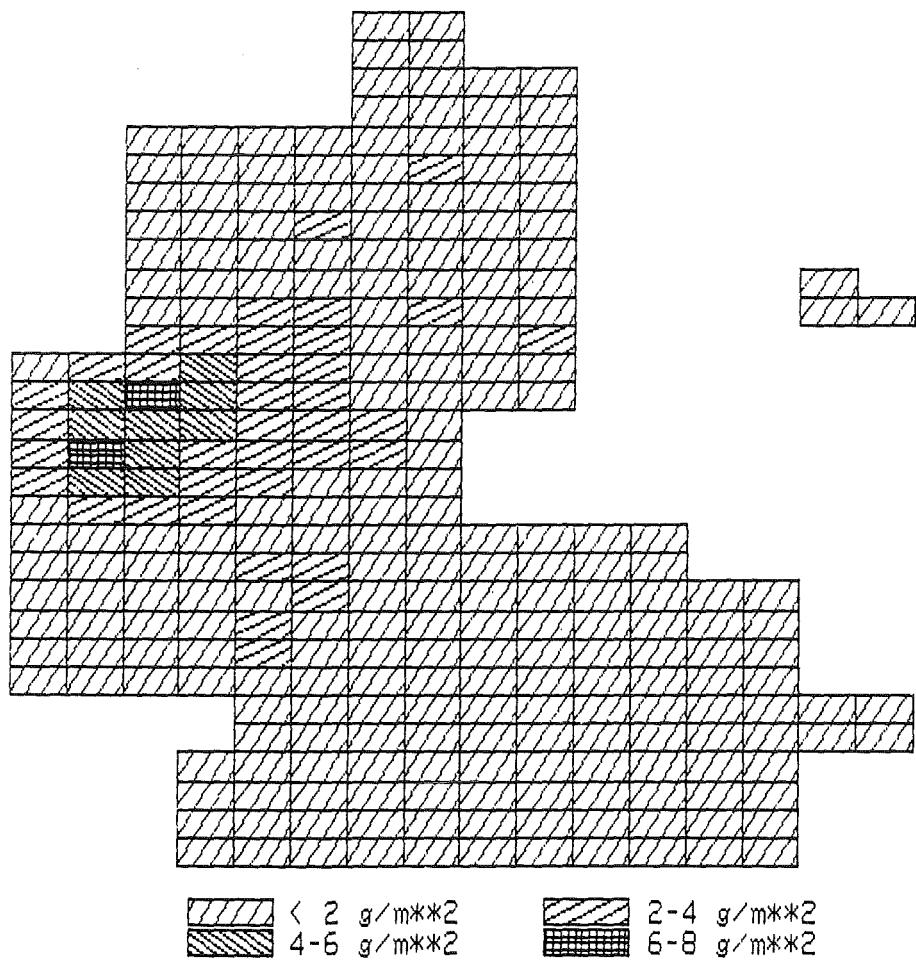


Abb. 2.13: Gesamtschwefelablagerung ($\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$) am Boden ($\text{g S}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$) aus Emissionen innerhalb der Bundesrepublik Deutschland für das Bezugsjahr 1982

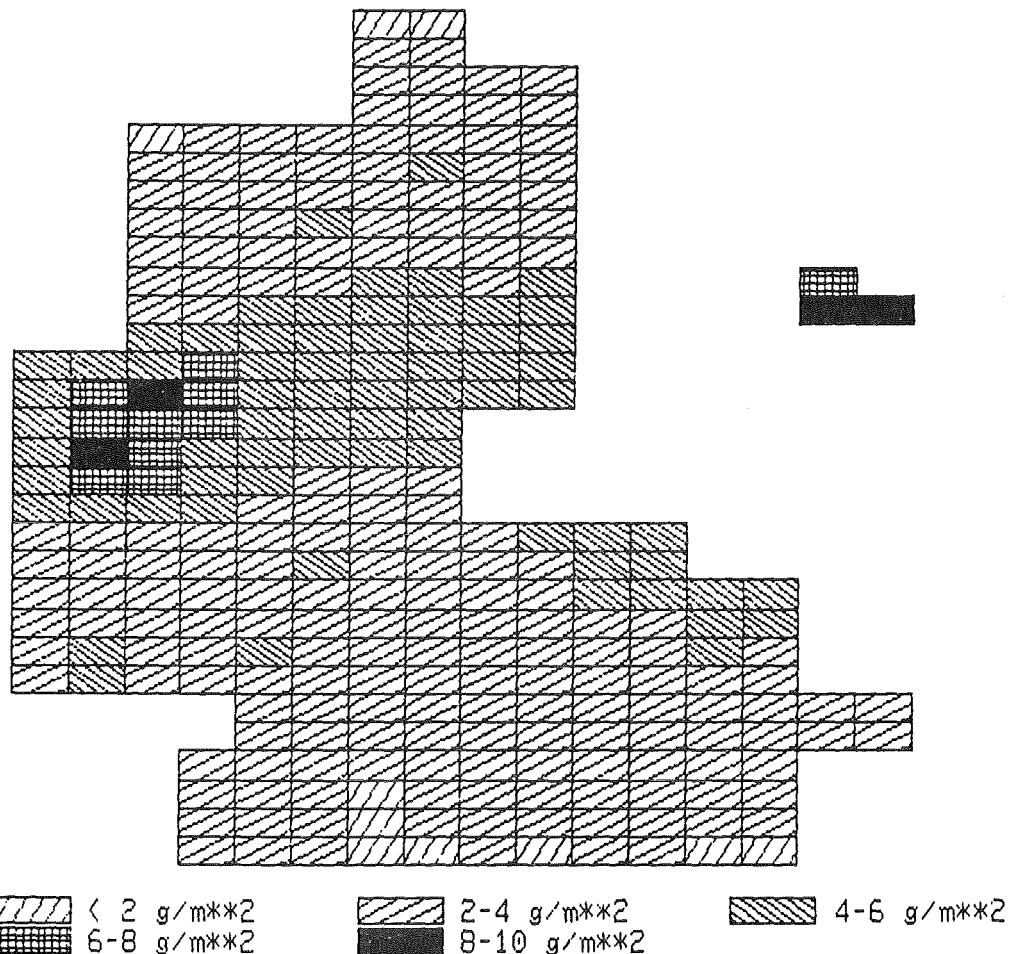


Abb. 2.14: Gesamtschwefelablagerung ($\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$) am Boden ($\text{gS}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$) aus Emissionen innerhalb und außerhalb der Bundesrepublik Deutschland für das Bezugsjahr 1982

2.3.2 Zur Immissionssituation von Baden-Württemberg

Baden-Württemberg zeichnet sich sowohl bei den Schwefeldioxid-Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre als auch bei den Gesamtschwefelablagerungen durch relativ günstige Werte im Vergleich zu anderen Teilen der Bundesrepublik Deutschland aus. Dies gilt für die Immissionssituation dieses Bundeslandes für die hier gewählte räumliche Auflösung von etwa 25 km x 35 km. Lokale und kleinräumige Immissionsprobleme, wie sie in der unmittelbaren Umgebung größerer Industrieanlagen insbesondere bei orographisch sehr ungünstigen Bedingungen auftreten können, sind nicht Gegenstand dieser Untersuchung.

Die errechneten Werte der Schwefeldioxid-Konzentrationen liegen sowohl für das Jahresmittel wie auch für das Wintermittel (Oktober - März) für alle betrachteten Rasterflächen Baden-Württembergs unterhalb von $30 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$. Die höchsten Werte werden dabei in den nordwestlichen Landesteilen erreicht und die niedrigsten in den südöstlichen mit Werten unterhalb von $10 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$.

Die errechneten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit Meßwerten der bodennahen Schwefeldioxid-Konzentration. Dies betrifft sowohl die Struktur der räumlichen Verteilung der Immission als auch den absoluten Wert im Bezugsjahr 1982 /Lfu, 1987/.

Ein ähnliches Bild wie die Schwefeldioxid-Konzentrationen zeigen auch die Schwefelablagerungen in Baden-Württemberg. Für keine Rasterfläche wurden Depositionen errechnet, die größer als $5 \text{ g S}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ sind. Auch in diesem Fall liegen im nordwestlichen Landesbereich die höchsten und im südöstlichen die niedrigsten Werte, mit Ablagerungen, die kleiner als $2 \text{ g S}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ sind (Abb. 2.15). Von Interesse ist weiterhin der Anteil der Schwefelablagerungen, der ausschließlich durch Emittenten in Baden-Württemberg verursacht wurde (Abb. 2.16). Ein Vergleich der letzten beiden Abbildungen zeigt die erhebliche Bedeutung des Außeneintrags von Schwefel auf die Fläche Baden-Württembergs.

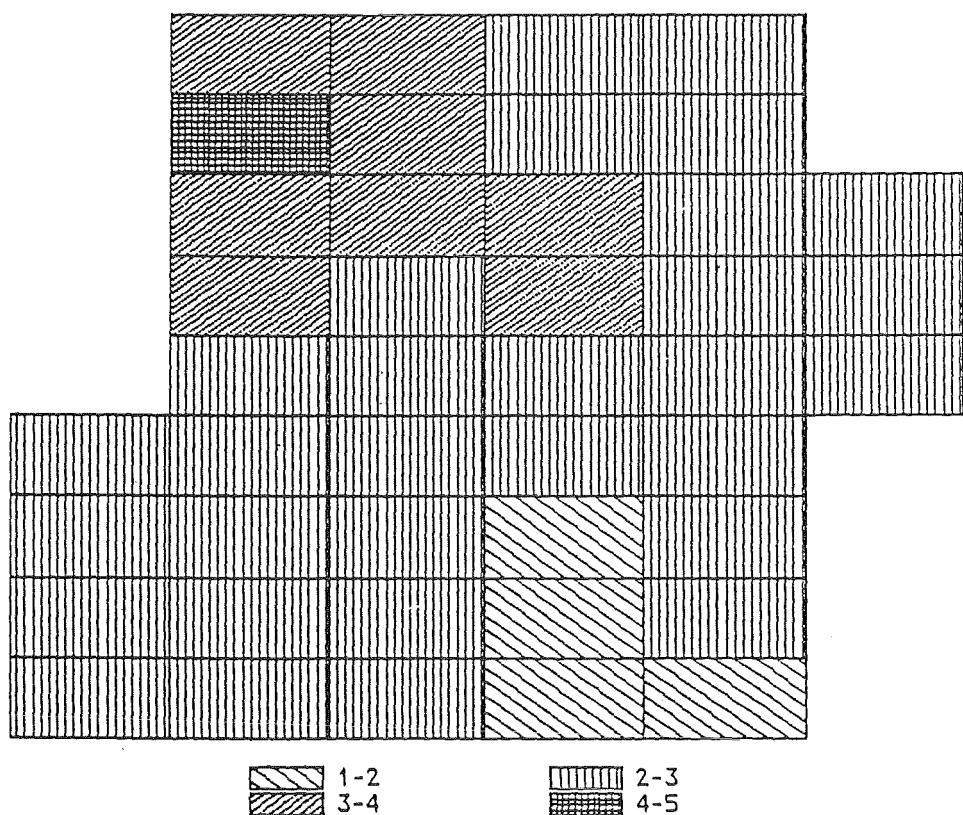
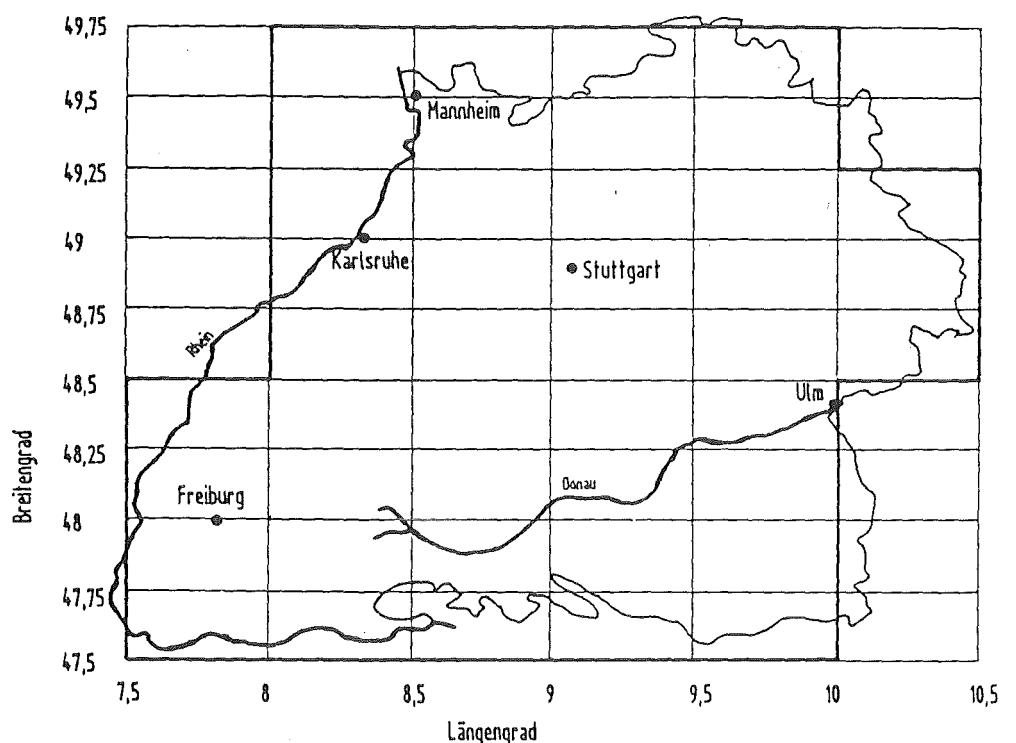


Abb. 2.15: Gesamtschwefelablagerung (SO₂ + SO₄²⁻) am Boden (g S/(m²·a)) innerhalb Baden-Württembergs aus Emissionen aller betrachteten europäischen Emissionsquellen für das Bezugsjahr 1982

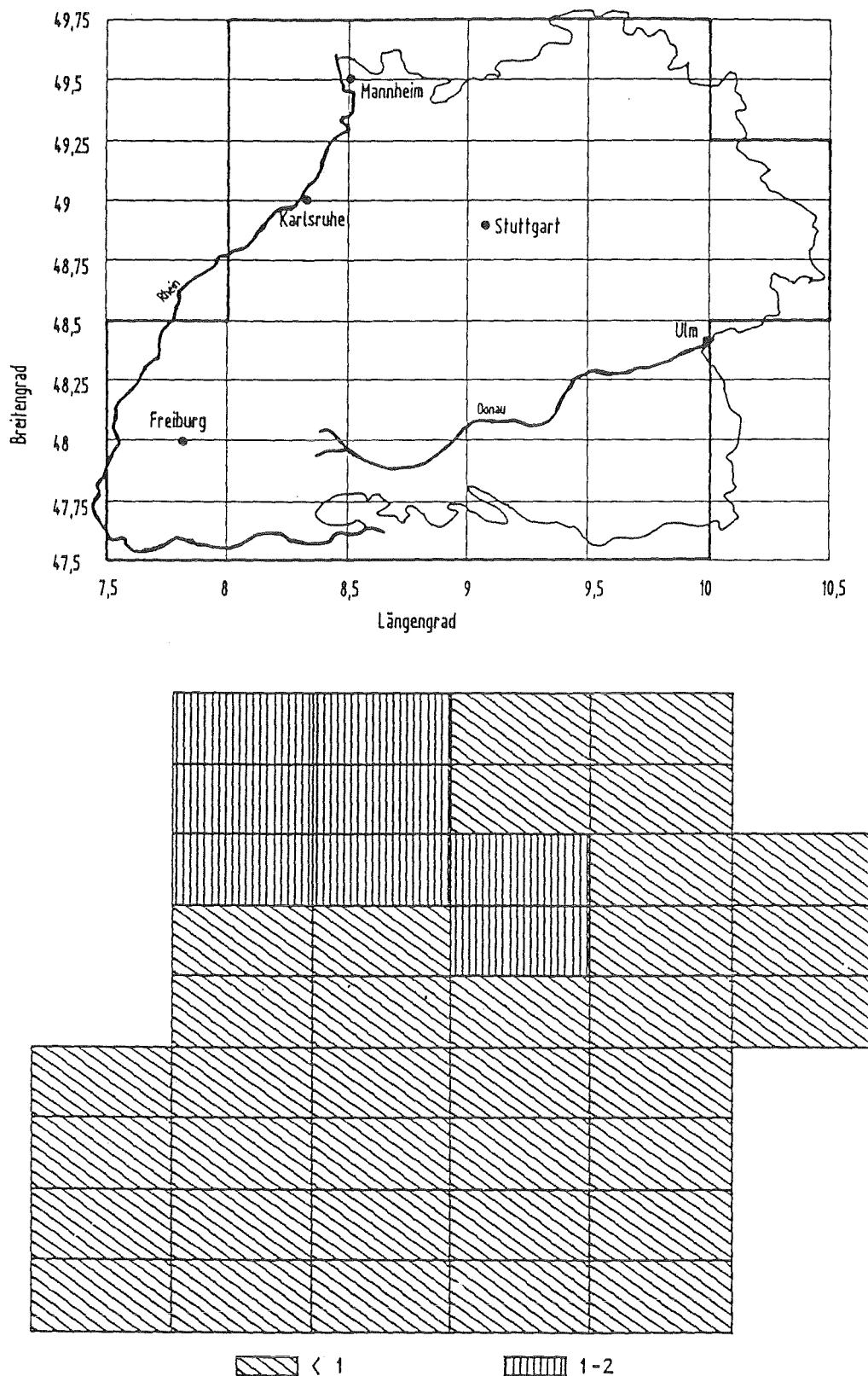


Abb. 2.16: Gesamtschwefelablagerung (SO₂ + SO₄⁻) am Boden (g S/(m²·a)) innerhalb von Baden-Württemberg aus Emissionen dieses Bundeslandes für das Bezugsjahr 1982

2.3.3 Vergleich der Rechnungen zur Schwefeldioxid-Konzentration mit Meßergebnissen an den Reinluftstationen des Umweltbundesamtes

Die Aussagekraft der Immissionswerte wird anhand eines Vergleichs der errechneten Schwefeldioxid-Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre mit entsprechenden Messungen überprüft. Für die Gesamtschwefelablagerung läßt sich eine solche Kontrolle nicht durchführen, da die entsprechenden Meßwerte nicht vorliegen. Eine weitere Aussage zur Güte der errechneten Ergebnisse ergibt sich aus der im Abschnitt 2.4 diskutierten vergleichenden Gegenüberstellung der Modellrechnungen verschiedener Autoren.

Für den Vergleich eignen sich vorzugsweise die an den Reinluft- und Probenahmestationen des Umweltbundesamtes ermittelten Werte. Die dort gemessenen Immissionswerte /Nodop, 1985/ sind zwar punktuelle Werte für den Ort der jeweiligen Meßstelle, es ist jedoch davon auszugehen, daß diese Orte als repräsentativ für eine größere Umgebung angesehen werden können. Die geographische Lage der Reinluftstationen ist meist so gewählt, daß sich in deren näherer Umgebung keine größeren Emissionsquellen befinden. Da die errechneten Schwefeldioxid-Konzentrationen ebenfalls repräsentative Werte für Rasterflächen von etwa 25 km x 35 km darstellen, kann der Vergleich der Ergebnisse der Modellrechnungen mit den gemessenen Werten als geeignete Beurteilungsgrundlage für die Güte der Rechnungen angesehen werden.

In Abbildung 2.17 sind Meß- und Rechenwerte für die betrachteten 14 Meßstationen angegeben. Die Reihenfolge der Stationen wird von der Abfolge ansteigender Jahresmittelwerte für die SO₂-Konzentration bestimmt.

S1: Schauinsland	S8: Bassum
S2: Starnberg	S9: Deuselbach
S3: Rottenburg	S10: Usingen
S4: Ansbach	S11: Bad Kreuznach
S5: Westerland	S12: Rodenberg
S6: Brotjacklriegel	S13: Waldhof
S7: Hohenwestedt	S14: Hof

Der Vergleich der in Abbildung 2.17 gezeigten Jahresmittelwerte von Meß- und Rechenwerten ist befriedigend. Im allgemeinen kann man feststellen, daß die Übereinstimmung der beiden Gruppen bei den höheren Werten vergleichsweise besser als bei niedrigen ist. Für das Sommerhalbjahr (April - September 1982)

sind die Rechenwerte durchweg höher als die Meßwerte. Erheblich besser stimmen Meß- und Rechenwerte für das Winterhalbjahr (Januar - März und Oktober - Dezember 1982) überein. Insgesamt bestätigen die gezeigten Wertepaare überzeugend die Aussagekraft des gewählten Modells und der Datenbasis.

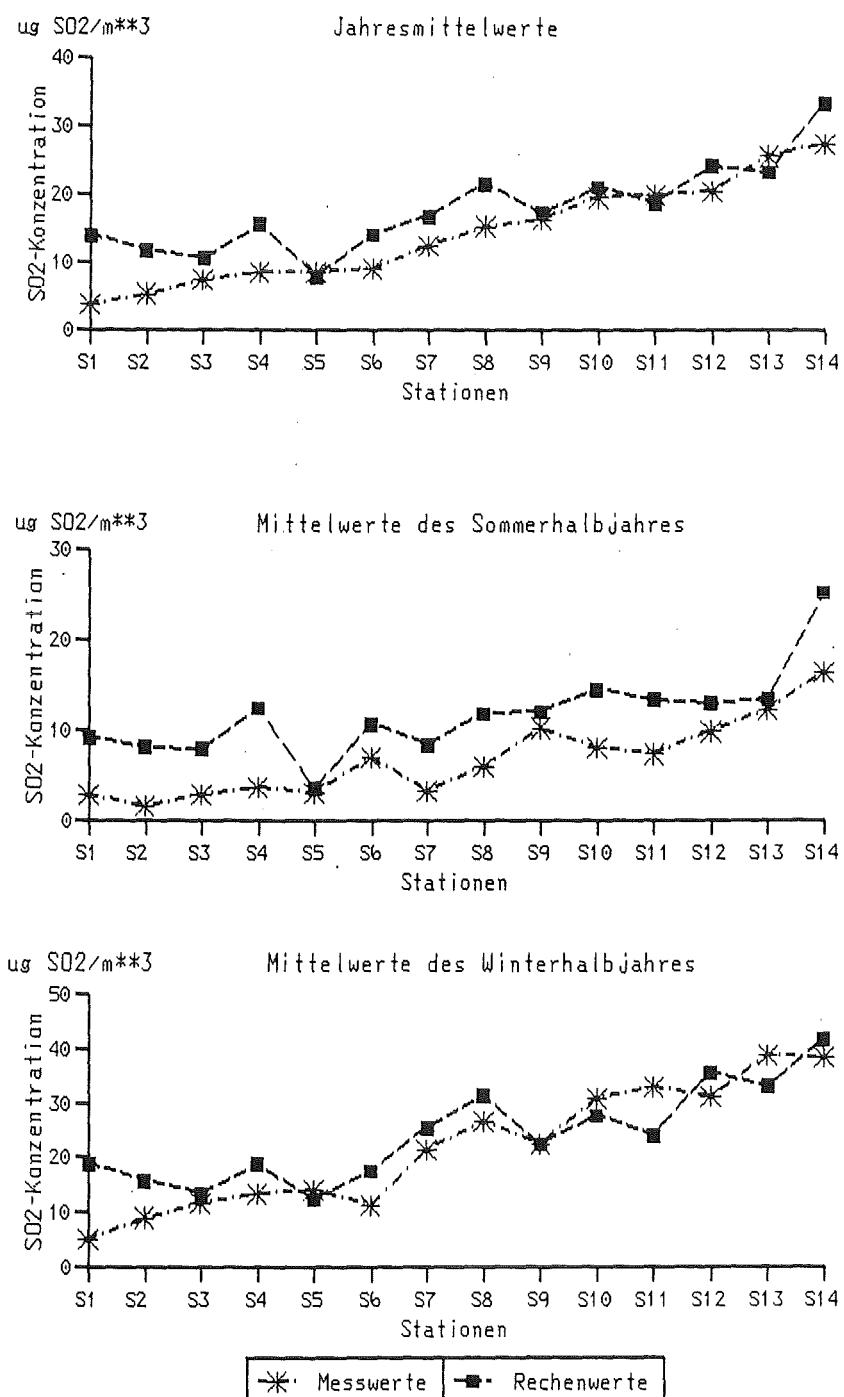


Abb. 2.17: Meß- und Rechenwerte der Schwefeldioxid-Konzentrationen im Jahresmittel und im Sommer- und Winterhalbjahr 1982 an ausgewählten Stationen

2.4 Gesamtschwefelablagerung – Vergleich der Ergebnisse dieser Studie mit denen anderer Modellrechnungen

Die in den Jahren 1983 und 1984 in KfK/AFAS durchgeführten Rechnungen zum weiträumigen Transport von Schwefelemissionen im europäischen Bereich /Halbitter u.a., 1985/ ergaben für die abgelagerte Gesamtschwefelmenge keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den entsprechenden Ergebnissen anderer Studien /OECD, 1977; SRI, 1979/. Alle Rechnungen ergaben jedoch in etwa gleiche Anteile der in- und ausländischen Quellen an der Schwefelgesamtablagerung in der Bundesrepublik Deutschland von jeweils etwa 50 %. Das Ergebnis der KfK/ AFAS-Rechnungen lag mit etwa 1 Mio t S/a Deposition auf der Fläche der Bundesrepublik Deutschland deutlich unter den Werten des SRI mit etwa 1,5 Mio t S/a /SRI, 1979/ und der OECD mit 1,3 Mio t S/a /OECD, 1977/.

Inzwischen liegen weitere Rechnungen vor, die im Rahmen des EMEP-ECE Programms erstellt wurden /Lehmhaus u.a., 1985; Lehmhaus u.a., 1986/. Diese Rechnungen wurden mit einem verbesserten Rechenmodell und verbesserter Datenbasis durchgeführt. Die Modellverbesserungen betreffen dabei insbesondere die Behandlung der nassen Deposition und die Berücksichtigung einer variablen Mischungsschichtobergrenze entsprechend externer Angaben aus der Auswertung von Radiosondendaten.

In Tabelle 2.1 sind die Beiträge ausgewählter Länder zur Gesamtschwefeldeposition der Bundesrepublik Deutschland dargestellt. Dabei wurden die Ergebnisse der beiden EMEP-Rechnungen auf den in dieser Studie verwendeten Emissionsdatensatz für das Bezugsjahr 1982 umgerechnet. Die KfK/AFAS-Rechnungen gehen von der meteorologischen Datenbasis des Jahres 1982 aus; in /Lehmhaus u.a., 1985/ - EMEP-85 - wurde der Mittelwert über den 4-jährigen Zeitraum 1.10.1978-31.9.1982 gebildet, in /Lehmhaus u.a., 1986/ - EMEP-86 - wurde der Zeitraum 1.10.1980-31.12.1980 betrachtet. Die EMEP-Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen von KfK/AFAS-Rechnungen für die Gesamtschwefeldeposition auf dem Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit etwa 0,9 Mio t/a sehr gut überein. Auch die Beiträge der einzelnen Länder zur Gesamtschwefeldeposition in der Bundesrepublik Deutschland weisen keine allzu großen Unterschiede auf. Es ist davon auszugehen, daß die dennoch vorhandenen Abweichungen von den unterschiedlichen Bezugsjahren für die meteorologische Datenbasis herrühren. So weist das Jahr 1982 im Vergleich zu anderen Jahren ein vermehrtes Auftreten von Ostlagen auf. Das führt zu höheren Beiträgen aus osteuropäischen Staaten.

Dadurch bedingt nimmt die relative Bedeutung der Bundesrepublik Deutschland für die Immissionswerte ab (s. Abschn. 2.1).

Eine Auswertung der KfK/AFAS-Rechnungen bezüglich der Gesamtschwefeldeposition auf der Fläche von Baden-Württemberg ergibt einen Wert von etwa 90 Tsd t S/a. Dieser Deposition steht eine Schwefel-Emission für das Bezugsjahr 1982 von 115 Tsd t gegenüber. Baden-Württemberg emittiert damit 25 Tsd t S/a mehr als auf seinem Gebiet deponiert wird und ist damit, wie auch die gesamte Bundesrepublik Deutschland, ein "Schwefolexportland".

Tab. 2.1: Beiträge ausgewählter Länder zur Gesamtschwefeldeposition in der Bundesrepublik Deutschland aus Ergebnissen verschiedener Modellrechnungen basierend auf dem Emissionsdatensatz für das Bezugsjahr 1982

Land	Modellrechnungen		
	KfK/AFAS	EMEP-85	EMEP-86
Benelux	5,8 %	5,1 %	5,6 %
BRD	44,1 %	47,7 %	50,1 %
CSSR	10,4 %	6,3 %	6,2 %
DDR	16,1 %	17,2 %	15,2 %
Frankreich	7,0 %	8,4 %	8,8 %
Großbritannien	4,7 %	6,4 %	6,0 %
Polen	2,7 %	1,9 %	2,9 %
Sonstige	9,3 %	7,0 %	5,2 %
Gesamtdeposition in der BRD	870 kt S/a	1072 kt S/a	875 kt S/a

2.5 Hauptverursacher der errechneten Immissionsverteilungen für die Schwefeldioxid- und die Sulfatkonzentrationen in der Atmosphäre und für die Gesamtschwefelablagerung

Modellrechnungen zur Schadstoffausbreitung gestatten es, die Verursacherstruktur der Immissionen für verschiedene räumliche Bereiche zu untersuchen. Die Kenntnis dieser Struktur ist von großer Bedeutung für die immissionsseitige Beurteilung von Emissionsminderungsmaßnahmen. Die Hauptverursacher der Schwefeldioxid- und der Sulfatkonzentrationen in der Atmosphäre sowie der Gesamtschwefelablagerung werden für die folgenden räumlichen Bereiche dargestellt:

- (1) Fläche der Bundesrepublik Deutschland,
- (2) Fläche Baden-Württembergs,
- (3) Gebiet von Stuttgart,
- (4) Gebiet von Freiburg und
- (5) Gebiet der Reinluftstation Waldhof.

Bei den Flächenmittelwerten für die Bundesrepublik Deutschland (Fall 1) werden außer den Jahresmitteln auch die Mittelwerte für das Sommer- und Winterhalbjahr betrachtet.

Als Flächenmittelwert für die Fläche der Bundesrepublik Deutschland ergibt sich im Jahresmittel ein Wert von etwa $20 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die Schwefeldioxid- und etwa $10 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die Sulfatkonzentrationen in der Atmosphäre. Für die Gesamtschwefelablagerung wird ein Wert von etwa $3,5 \text{ gS}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ errechnet.

Abbildung 2.18 zeigt die Verursacherstruktur für die Schwefeldioxid-Konzentration, die Sulfatkonzentration und die Gesamtschwefelablagerung. Für die Schwefeldioxid-Konzentration und die Gesamtschwefelablagerung sind die Verursacherstrukturen mit einem Inlandsanteil von 47 % bzw. 44 %, einem DDR-Anteil von 17 % bzw. 16 % und einem CSSR-Anteil von jeweils 10 % sehr ähnlich. Für die Sulfatkonzentration ergibt sich mit 22,4 % Inlandsanteil, 22,5 % DDR- und 15,2 % CSSR-Anteil eine davon sehr unterschiedliche Struktur. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß Sulfate zum weit überwiegenden Teil durch Ferntransport in das Gebiet der Bundesrepublik gebracht werden.

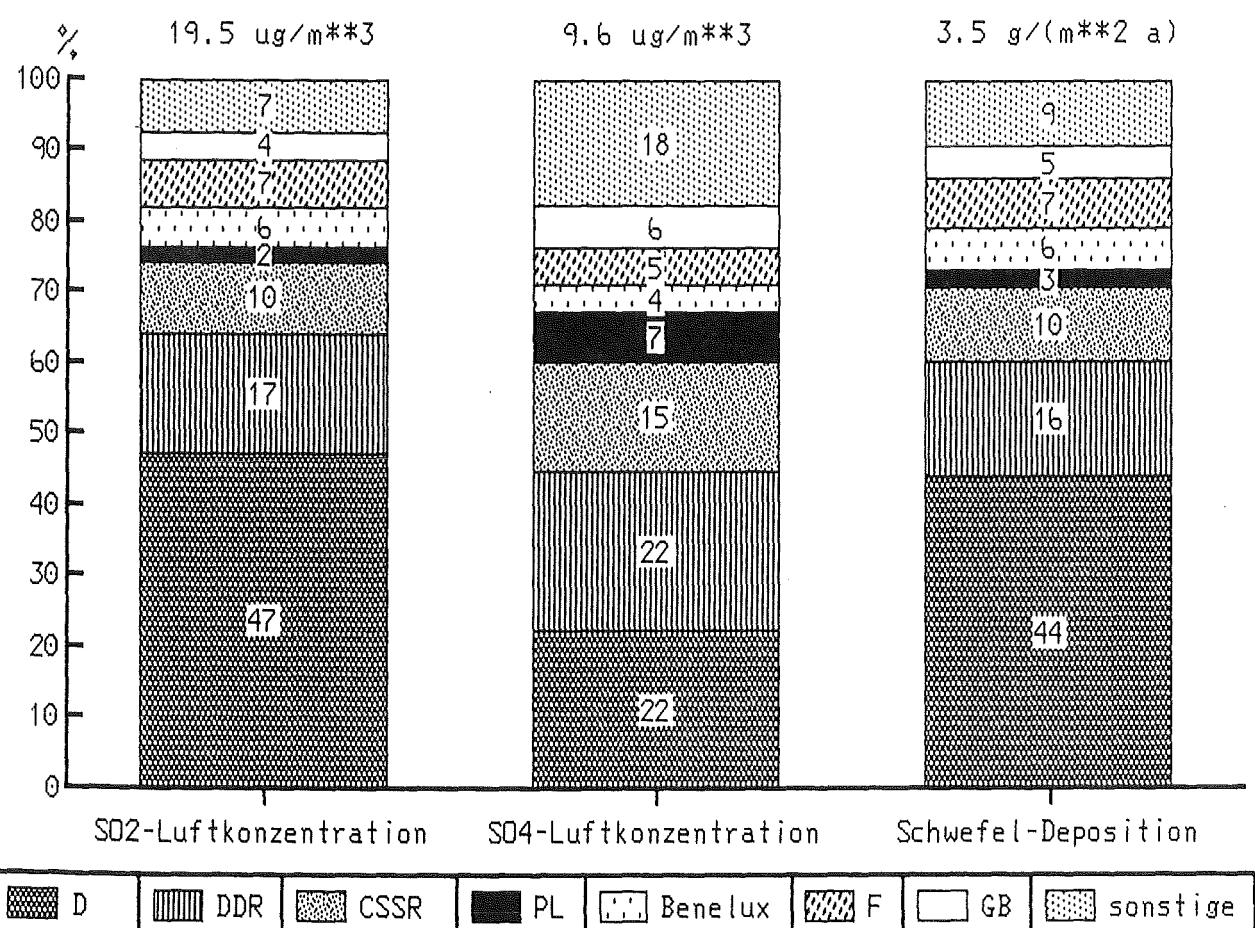


Abb. 2.18: Verursacher der Schwefeldioxid- und Sulfatkonzentrationen und der Gesamtschwefelablagerung in der Bundesrepublik Deutschland im Jahresmittel

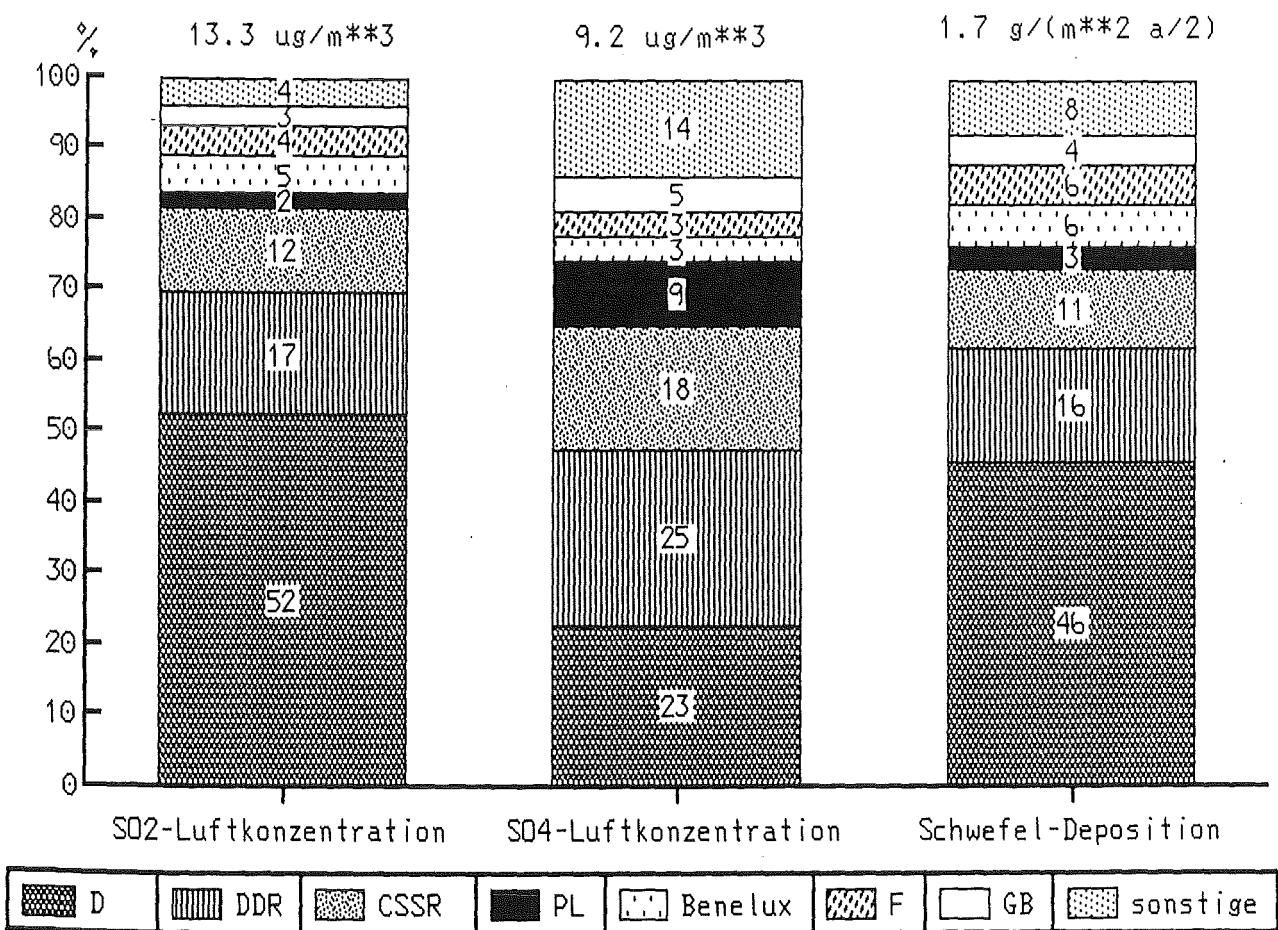


Abb. 2.19: Verursacher der Schwefeldioxid- und Sulfatkonzentrationen und der Gesamtschwefelablagerung in der Bundesrepublik Deutschland im Sommerhalbjahr 1982 (April - September)

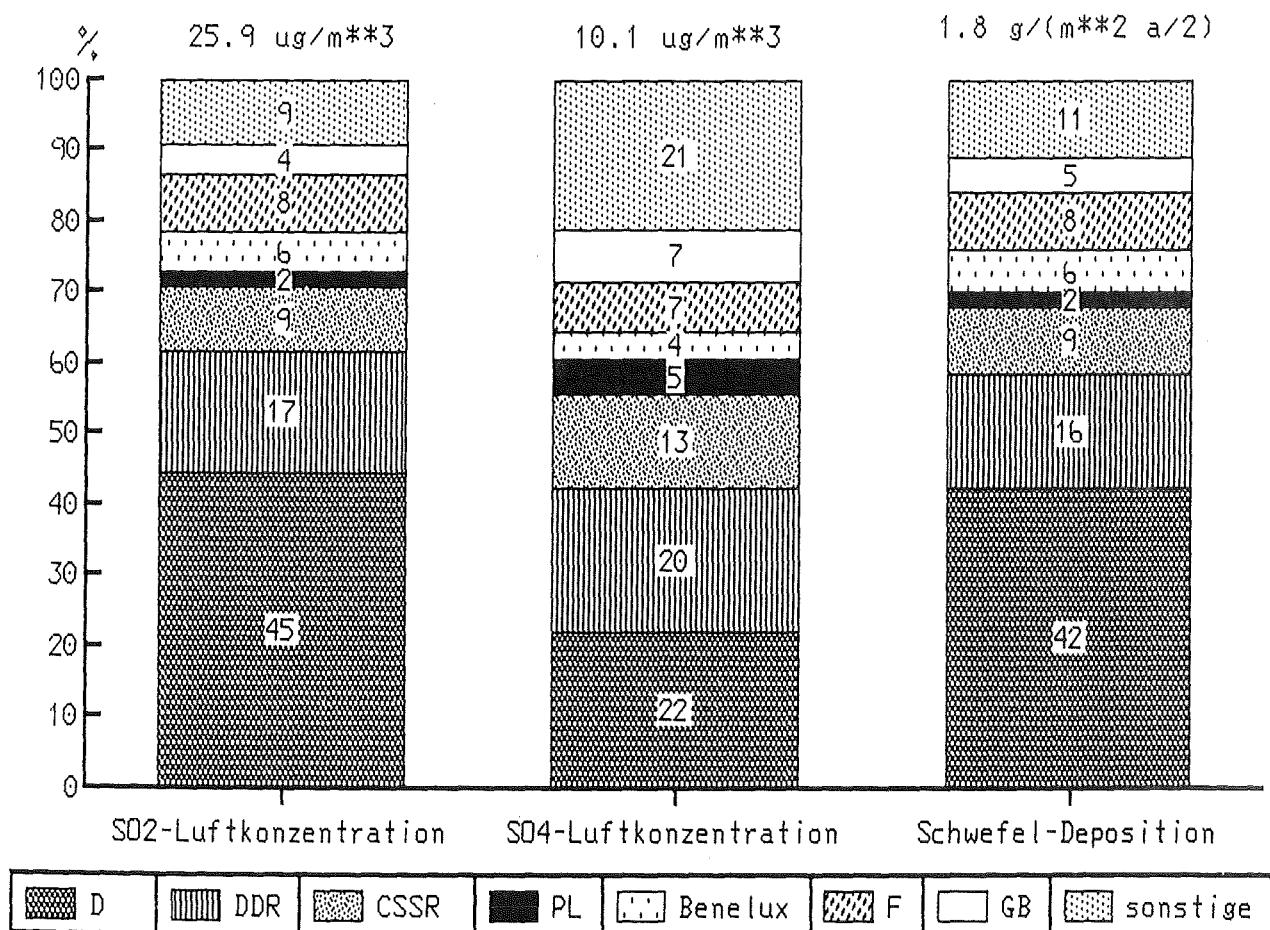


Abb. 2.20: Verursacher der Schwefeldioxid- und Sulfatkonzentrationen und der Gesamtschwefelablagerung in der Bundesrepublik Deutschland in den Wintermonaten 1982 (Januar - März und Oktober - Dezember)

Auffallend sind die in den Abbildungen 2.19 und 2.20 gezeigten Unterschiede in der Verursacherstruktur zwischen Sommer- und Winterhalbjahr. Im Sommerhalbjahr steigt im Vergleich zum Jahresmittel der durch inländische Emissionen verursachte Immissionsanteil der Schwefeldioxid-Konzentrationen auf 52 %, die Anteile Frankreichs, Großbritanniens und der sogenannten B-Länder (s. Abschn. 1.1) verringern sich entsprechend (Abb. 2.19). Vergleichsweise hohe Werte erhält man für das Sommerhalbjahr weiterhin für die CSSR. Dieses Ergebnis könnte mit dem Auftreten stabiler Hochdrucklagen während des Sommerhalbjahres erklärt werden. Im Winterhalbjahr verringert sich der Anteil der inländischen Emissionen an der mittleren Schwefeldioxid-Konzentration auf 45 %, die Anteile Frankreichs und der sogenannten B-Länder wachsen in diesem Fall an (Abb. 2.20). Für die Sulfatkonzentration und die Gesamtschwefelablagerung sind die Unterschiede zwischen Sommer- und Winterhalbjahr nicht so ausgeprägt wie für die Schwefeldioxid-Konzentrationen.

Für den Bereich Baden-Württembergs ergibt sich eine im Vergleich zur Bundesrepublik Deutschland sehr unterschiedliche Verursacherstruktur. Wie bereits erwähnt, liegen die mittleren Werte für die Schwefeldioxid- und Sulfatkonzentrationen und auch für die Gesamtschwefelablagerungen erheblich niedriger als im Flächenmittel über der Bundesrepublik Deutschland. Der Inlandsanteil an der Gesamtschwefelablagerung beträgt in diesem Fall nur etwa 39 %, der DDR-Anteil 8 % und der CSSR-Anteil 9 %. Wesentlich gestiegen im Vergleich zu den für die Bundesrepublik Deutschland erhaltenen Werten ist der Anteil Frankreichs mit etwa 14 % und der der sogenannten B-Länder mit etwa 22 % (Abb. 2.21).

Bemerkenswert sind auch die Unterschiede in der Verursacherstruktur in unterschiedlichen Teilgebieten Baden-Württembergs. So beträgt der Inlandsanteil an der Gesamtschwefelablagerung im Gebiet Stuttgart 56 % und im Gebiet Freiburg nur 24 %. Der Anteil Frankreichs beträgt in Stuttgart 10 % und in Freiburg 27 %, derjenige der sogenannten B-Länder in Stuttgart 13 % und in Freiburg 33 % (Abb. 2.22).

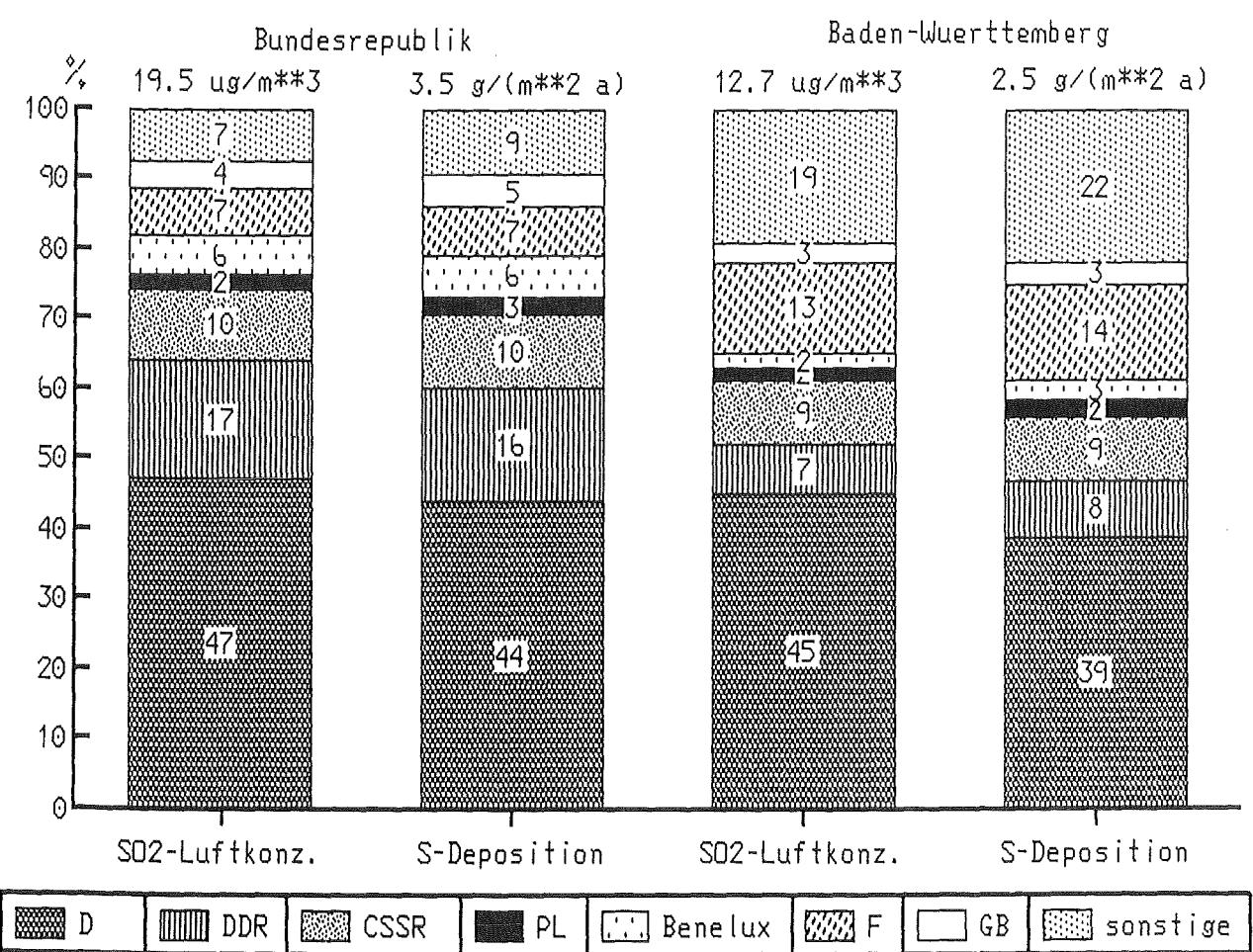


Abb. 2.21: Verursacher der Schwefeldioxidkonzentration und der Gesamtschwefelablagerung für die Bundesrepublik Deutschland und Baden-Württemberg im Vergleich im Jahresmittel

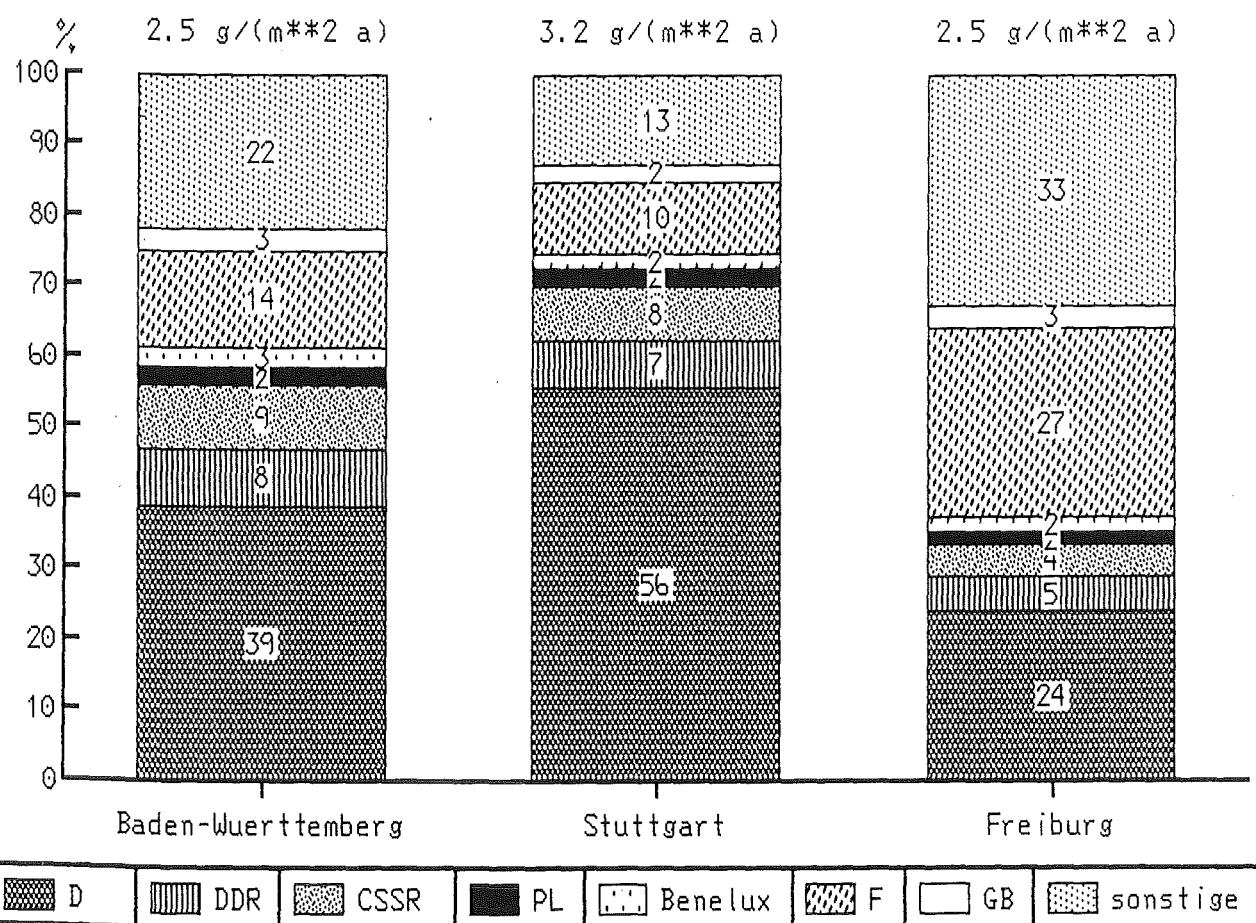


Abb. 2.22: Verursacher der Gesamtschwefelablagerung für das Gebiet Baden-Württembergs und die Gebiete um Stuttgart und Freiburg im Jahresmittel

Deutliche Strukturunterschiede zeigen sich auch im norddeutschen Raum. Darauf wird hier jedoch nicht näher eingegangen. In Abbildung 2.24 werden die Hauptverursacher der Schwefeldepositionen für die Reinluftstation Waldhof (nahe Hannover) den bereits vorgestellten Hauptverursachern für den Gesamtbereich der Bundesrepublik Deutschland und für Stuttgart gegenübergestellt. Dominant ist für diese Station der Anteil der DDR mit 40 %, der Inlandsanteil beträgt hier nur etwa 30 %.

Aus den Rechnungen geht aber auch hervor, daß die Bundesrepublik Deutschland mehr Schwefel exportiert, als hier von ausländischen Emittenten deponiert wird (Abb. 2.23). Von den 1,4 Mio t Schwefel, die im Bezugsjahr 1982 freigesetzt worden sind, sind 1 Mio t außerhalb unserer Landesgrenzen deponiert worden. Von den ca. 900 Tsd t Schwefel, die sich hier abgelagert haben, stammen aber nur 500 Tsd t aus ausländischen Kaminen. In nicht ganz so ausgeprägtem Maße gilt eine ähnliche Bilanz auch für das Bundesland Baden-Württemberg.

Eine wichtige Schlußfolgerung aus dem eben dargestellten Sachverhalt ist es, daß in Regionen mit noch unbefriedigender Immissionssituation eine Verbesserung nur zu erreichen sein wird, wenn gezielte Emissionsminderungsmaßnahmen durchgeführt werden, die über die eingeschränkten Möglichkeiten einer ausschließlich national angelegten Luftreinhaltepolitik hinausgehen und dabei die regional unterschiedlichen Verursacherstrukturen berücksichtigen.

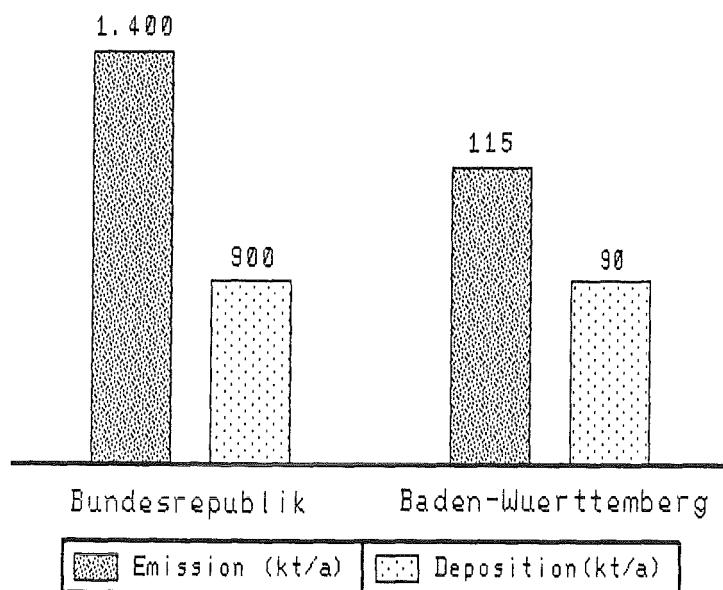


Abb. 2.23 Vereinfachte Import-Export-Bilanz für Schwefel für das Gebiet der Bundesrepublik Deutschland und Baden-Württembergs.

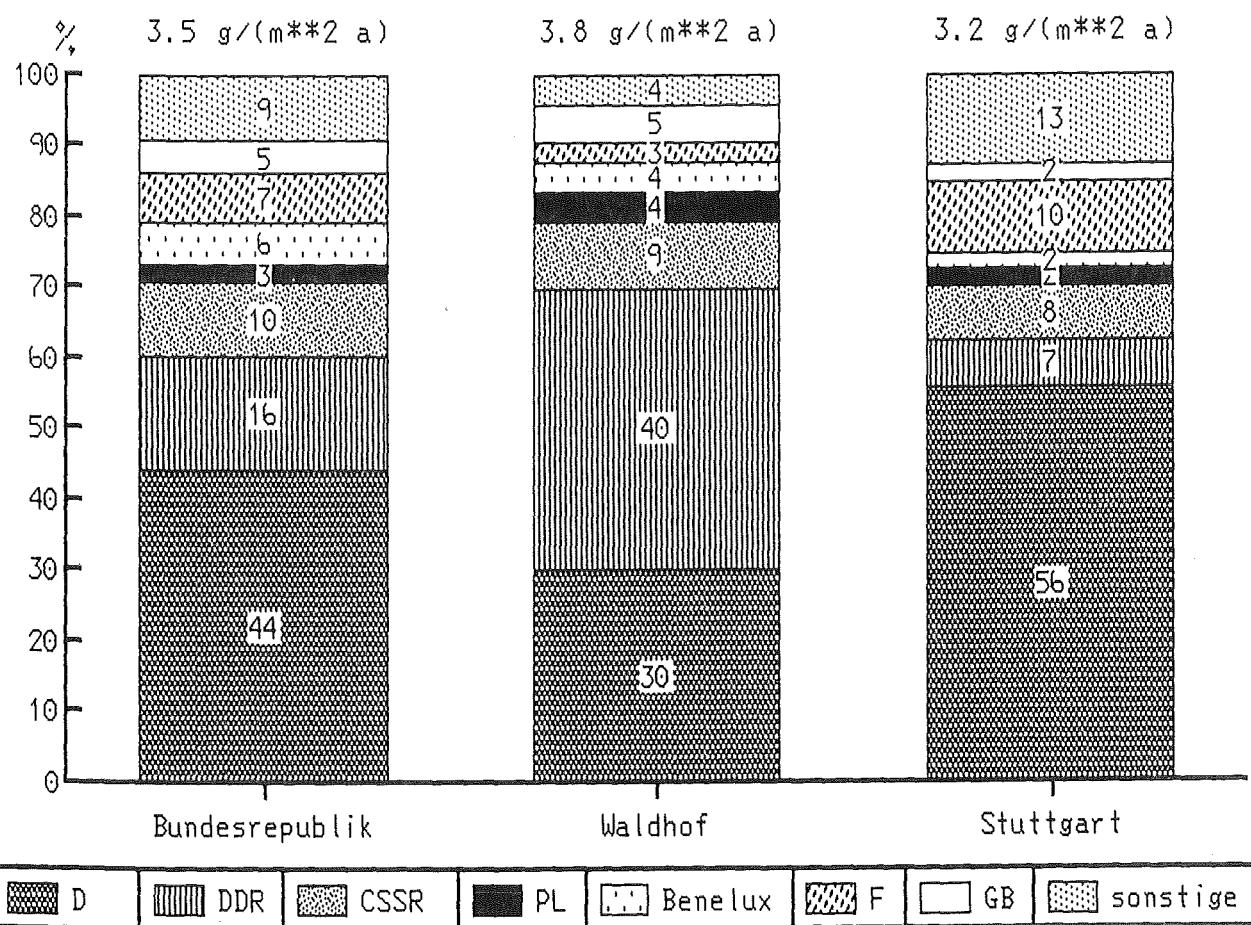


Abb. 2.24: Verursacher der Gesamtschwefelablagerung für das Gebiet der Reinluftstation Waldhof im Vergleich zum errechneten Flächenmittelwert für die Bundesrepublik Deutschland und für Stuttgart im Jahresmittel

2.6 Gesamtschwefelablagerung für ausgewählte Emissionsminderungsmaßnahmen

Das Instrumentarium der weiträumigen Immissionsanalyse bietet auch die Möglichkeit, die immissionsseitigen Auswirkungen von Emissionsminderungsmaßnahmen zu untersuchen. Solche Immissionsprognosen wurden für die in Kapitel 1 angegebenen Fälle durchgeführt:

- (1) Wirksamkeit der Regelungen der Großfeuerungsanlagenverordnung (GFAVO) bezogen auf den Anlagenbestand und die Versorgungsstruktur des Bezugsjahres 1982 (Fall "GFAVO 1982");
- (2) Wirksamkeit der Regelungen der Großfeuerungsanlagenverordnung, der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft 1986 (TA-Luft 86) und der in Vorbereitung befindlichen Kleinfuerungsanlagenverordnung bezogen auf den Anlagenbestand und die Versorgungsstruktur des Bezugsjahres 1982 (Fall "Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1982");
- (3) Wirksamkeit der unter (2) genannten Minderungsmaßnahmen bezogen auf den Anlagenbestand und die Verbrauchsstruktur des Bezugsjahres 1995 bei gleichbleibenden Auslandsemissionen
(Fall "Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1995");
- (4) Wirksamkeit der unter (3) genannten nationalen Emissionsminderungsmaßnahmen für das Bezugsjahr 1995 unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Vereinbarungen des sogenannten Helsinki-Protokolls zur Minderung der Schwefelemissionen in Europa (Fall "Internationale Minderungsmaßnahmen entsprechend Helsinki-Protokoll").

Wie bereits in Abbildung 2.14 gezeigt, ist, abgesehen vom Rhein-Ruhr-Gebiet und dem Gebiet um Berlin, hauptsächlich der Mittelbereich der Bundesrepublik Deutschland von Schwefelablagerungen mit Werten von 4-6 g S/(m²·a) betroffen. In den nördlichen und südlichen Bereichen liegen die Werte unterhalb von 4 g S/(m²·a). Dieses Ergebnis wird in Abbildung 2.25 dem Ergebnis des Falles "GFAVO 1982" gegenübergestellt. Diese Emissionsminderungsmaßnahmen ergeben für fast den ganzen Bereich der Bundesrepublik Deutschland Werte für die Schwefelablagerung von unter 4g S/(m²·a). Nur für das Rhein-Ruhr-Gebiet und einige Gebiete an der östlichen Grenze der Bundesrepublik Deutschland werden noch Werte von 4-6 g S/(m²·a) errechnet. Im Gebiet um Berlin bleiben für diesen

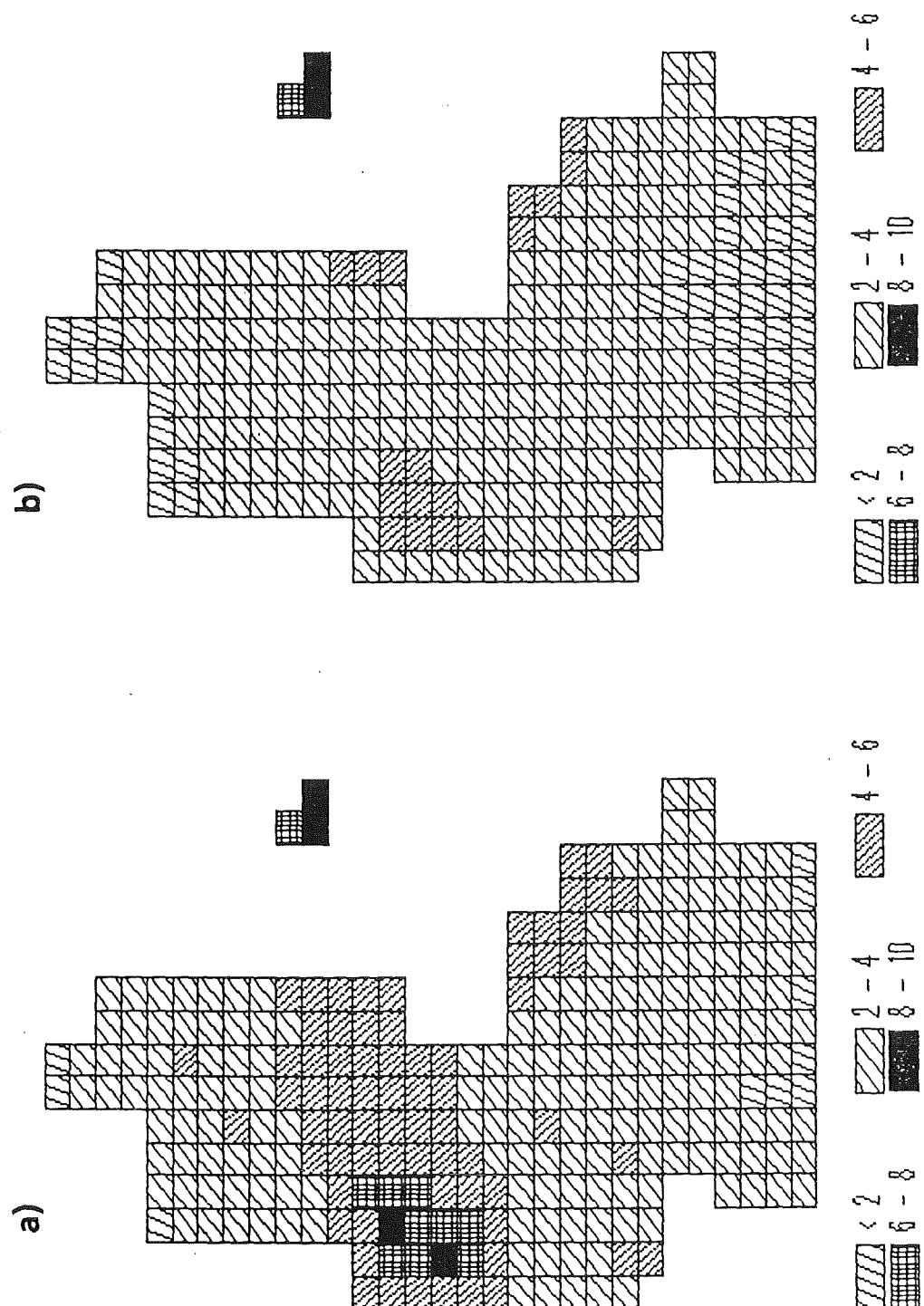


Abb. 2.25: Gesamtschwefelablagerung (SO₂ + SO₄²⁻) am Boden in g S/(m²·a)

- a) Referenzfall Emissionen des Bezugsjahres 1982
- b) Fall "GFAVO 1982"

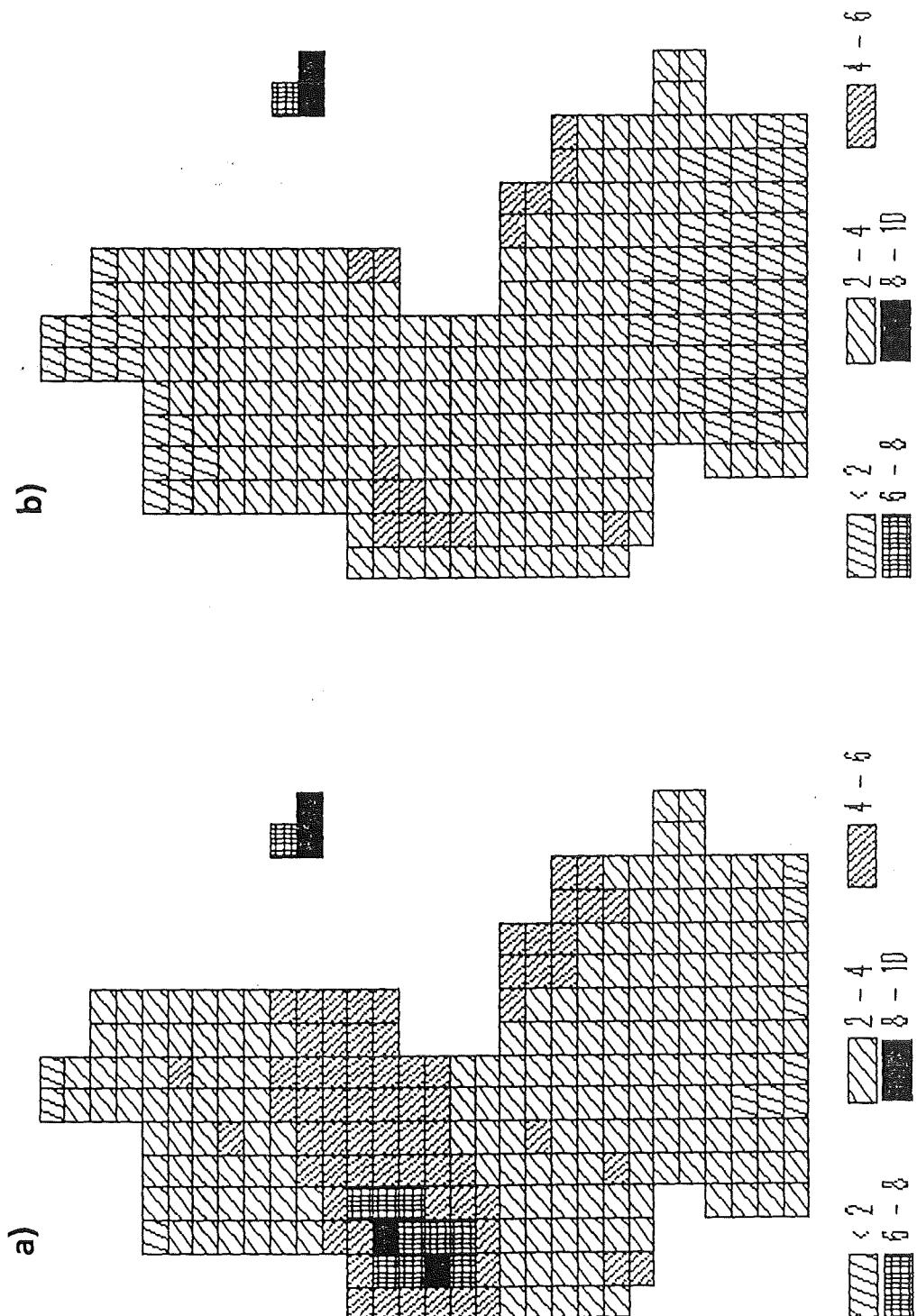


Abb. 2.26: Gesamtschwefelablagerung ($\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$) am Boden in $\text{g S}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$

- a) Referenzfall Emissionen des Bezugsjahres 1982
- b) Fall "Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1982"

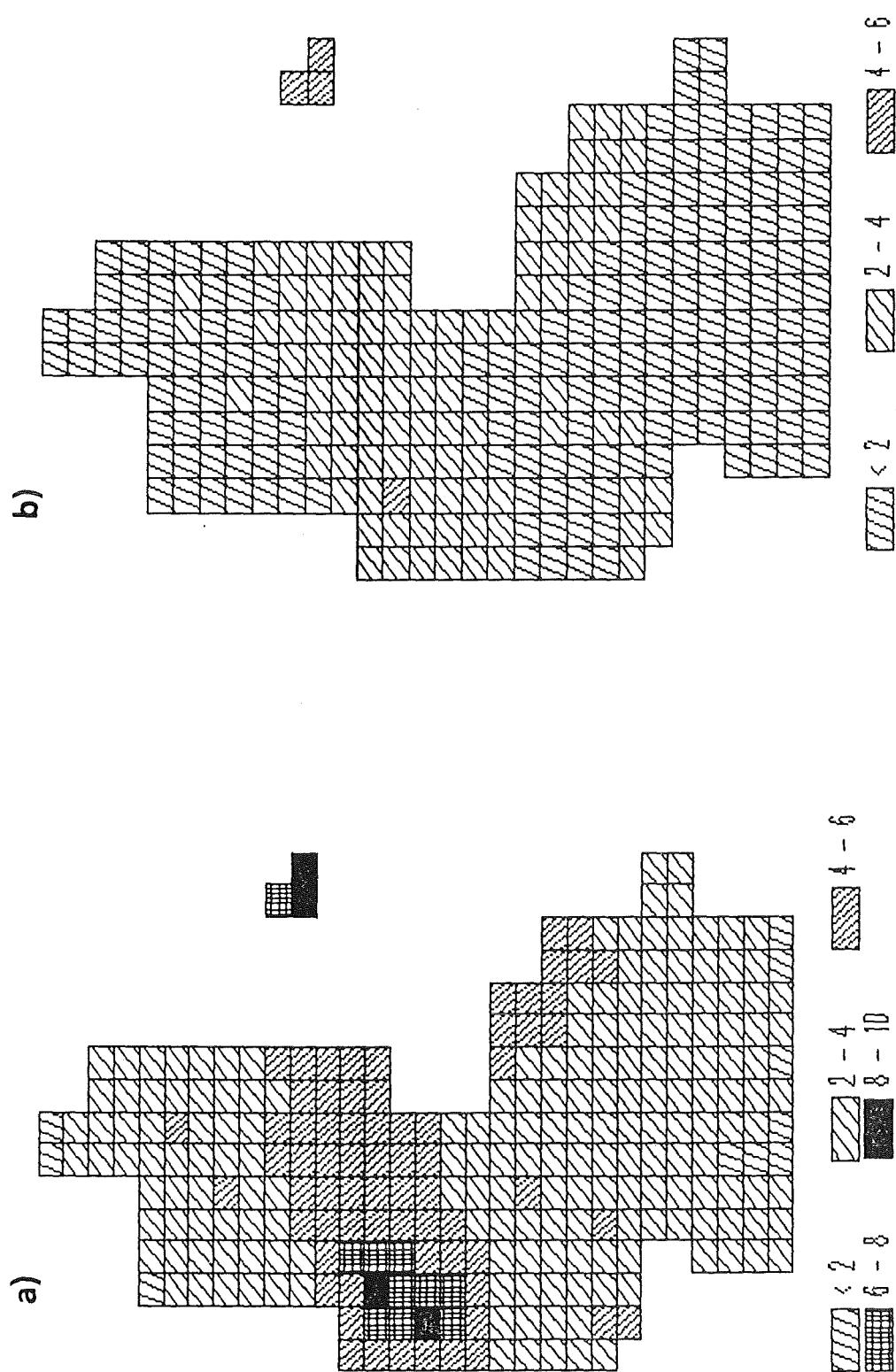


Abb. 2.27: Gesamtschwefelablagerung ($\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$) am Boden in g S/(m²·a)

- a) Referenzfall Emissionen des Bezugsjahres 1982
- b) Fall "Internationale Minderungsmaßnahmen entsprechend Helsinki-Protokoll"

Fall die hohen Werte von $8 - 10 \text{ g S/(m}^2\cdot\text{a)}$ bestehen. Die beiden darüber hinausgehenden Emissionsminderungsmaßnahmen Fall "Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1982" und Fall "Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1995" ergeben nur geringe weitergehende immissionsseitige Entlastungen im Vergleich zum Fall "GFAVO 1982". Der in Abbildung 2.26 zusammen mit dem Referenzfall wiedergegebene Fall "Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1982" zeigt in der hier gewählten Darstellung keinen Unterschied im Vergleich zum Fall "Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1995". Dieses Ergebnis entspricht auch dem geringen emissionsseitigen Entlastungseffekt durch die beiden weitergehenden Minderungsmaßnahmen. Es ist jedoch zu betonen, daß die hauptsächliche immissionsseitige Auswirkung der durch TA-Luft und Kleinfeuerungsanlagenverordnung erfaßten Anlagen mit relativ niedrigen Kaminhöhen im Nahbereich der entsprechenden Quellen auftreten wird. Diese Auswirkungen werden, wie bereits erwähnt, durch die hier gewählte räumliche Auflösung nicht erfaßt.

Eine weitere deutlich erkennbare Verbesserung der Immissionssituation wird für den Fall "Internationale Minderungsmaßnahmen entsprechend Helsinki-Protokoll" errechnet (Abb. 2.27). Für den Großteil der Fläche der Bundesrepublik Deutschland ergeben sich für diesen Fall Schwefelablagerungen unterhalb von $2 \text{ g S/(m}^2\cdot\text{a)}$. Für die übrigen Flächen erhält man, abgesehen von der Rasterfläche des östlichen Ruhrgebiets und des Gebietes um Berlin, Ablagerungen im Bereich von $2 - 4 \text{ g S/(m}^2\cdot\text{a)}$.

Der weitestgehende Reduzierungsfall "Minderungsmaßnahmen für Schwefeldioxid im internationalen Bereich entsprechend dem sogenannten Helsinki-Protokoll" wird auch bezüglich seiner veränderten Verursacherstruktur untersucht. In den Abbildungen 2.28 und 2.29 sind die Schwefelablagerungen und die Hauptverursacher für diesen Minderungsfall jeweils für die Gesamtfläche der Bundesrepublik Deutschland und Baden-Württembergs zusammen mit ausgewählten Ergebnissen für Einzelraster innerhalb der betrachteten Gebiete dargestellt. Die Abbildungen zeigen, daß innerhalb der ausgewählten Bezugsgebiete Bundesrepublik Deutschland und Baden-Württemberg deutliche Unterschiede in der Verursacherstruktur auftreten können. Ein Vergleich der angegebenen Werte mit denen für das Bezugsjahr 1982 zeigt die erheblichen Veränderungen. Der mittlere Wert für die Fläche der Bundesrepublik Deutschland vermindert sich für den angenommenen Fall von $3,5$ auf $1,9 \text{ g S/(m}^2\cdot\text{a)}$. Für Baden-Württemberg errechnet sich eine Verminderung von $2,5$ auf $1,4 \text{ g S/(m}^2\cdot\text{a)}$. Der Inlandsanteil an der Schwefelablagerung geht im angenommenen Minderungsfall für die Bundesre-

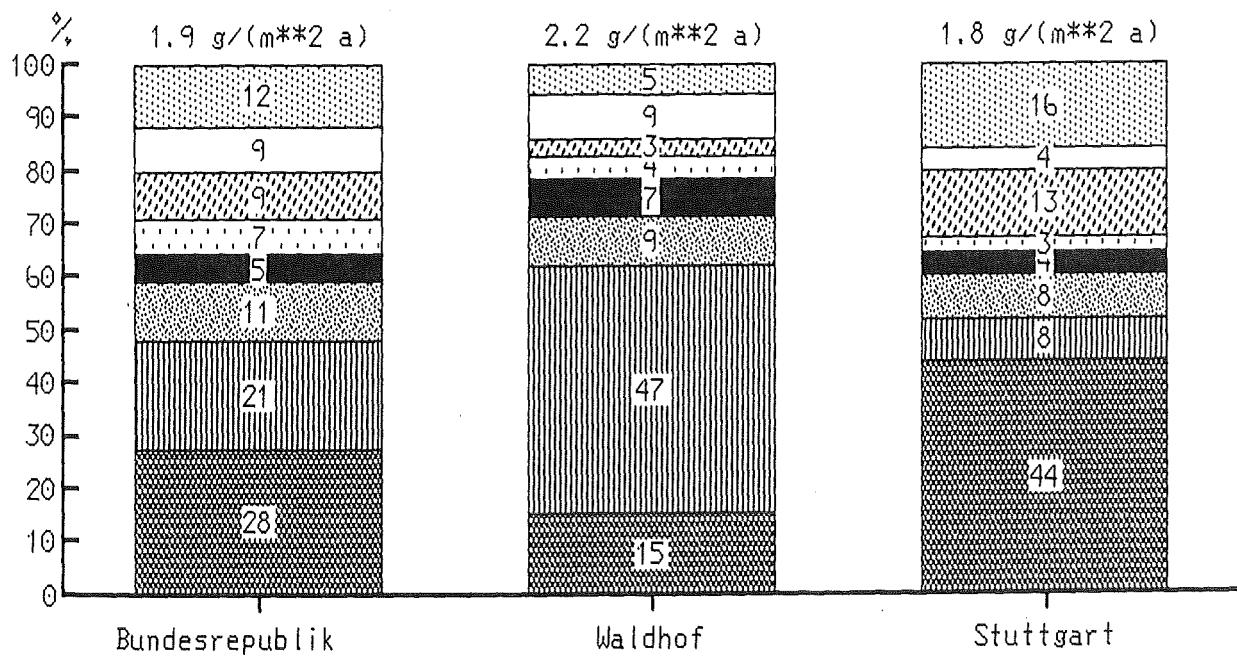
publik Deutschland von 44 % auf 28 % und für Baden-Württemberg von 39 % auf 25 % zurück.

Die Gesamtschwefelablagerung vermindert sich für den Reduzierungsfall "Internationale Minderungsmaßnahmen entsprechend dem Helsinki-Protokoll" im Vergleich zum Referenzfall von ca. 900 Tsd t/a auf etwa 480 Tsd t Schwefel pro Jahr. Bei einem Schwefelausstoß von etwa 440 Tsd pro Jahr für diesen Minderungsfall ist die Schwefelbilanz für die Bundesrepublik Deutschland dann in etwa ausgeglichen. Das gleiche gilt für Baden-Württemberg. Die Schwefelablage rung geht von etwa 90 Tsd t/a auf 50 Tsd t/a zurück. Dies steht einer zu erwartenden Emission von etwa 46 Tsd t Schwefel im Jahr 1995 gegenüber.

Eine Emissionsminderung im internationalen Bereich wird somit bei insgesamt abnehmenden Immissionswerten mit prozentual anwachsenden ausländischen Verursacheranteilen verbunden sein. Das ist von besonderer Bedeutung für Gebiete, in denen noch keine befriedigende Immissionssituation vorliegt, denn eine wirkungsvolle Luftreinhaltepolitik wird dort erst dann die gewünschte Verbesserung einbringen, wenn sie im Rahmen internationaler Vereinbarungen abläuft.

Tabelle 2.2 gibt noch einmal einen zusammenfassenden Überblick über die aus den unterschiedlichen Emissionsszenarien resultierende Schwefeldeposition für die Bundesrepublik Deutschland.

a)



b)

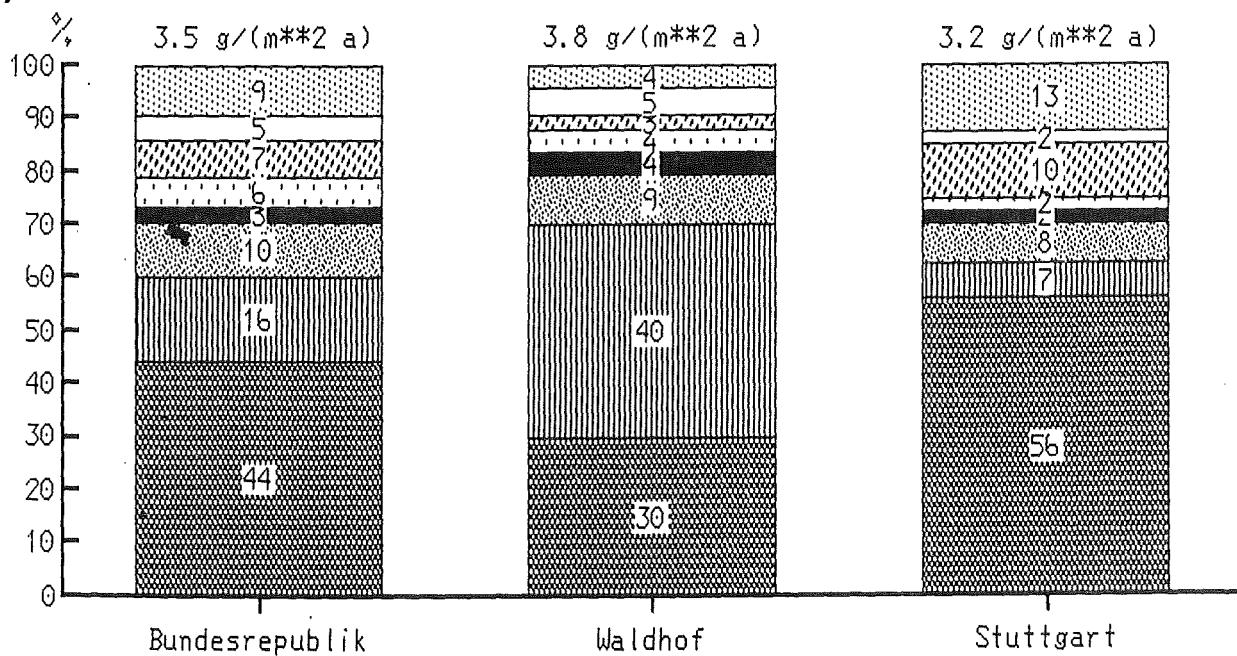


Abb. 2.28: Mittlere Schwefelablagerungen und deren Verursacher für die Gesamtfläche der Bundesrepublik Deutschland und die Gebiete um Waldhof und Stuttgart

- für den Fall "Emissionsminderungsmaßnahmen entsprechend dem Helsinki-Protokoll"
- für den Referenzfall der Emissionen des Bezugsjahres 1982



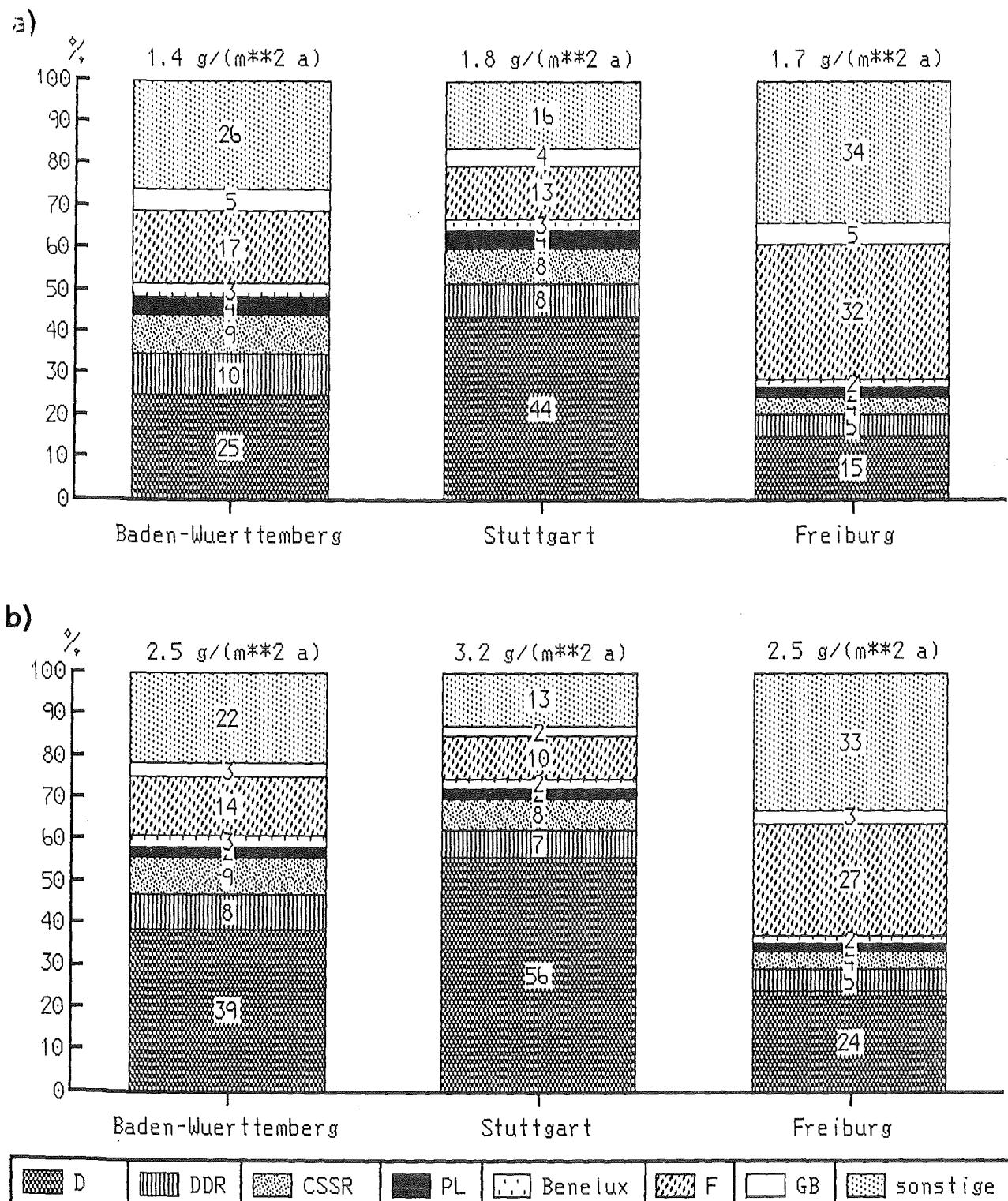


Abb. 2.29: Mittlere Schwefelablagerungen und deren Verursacher für die Gesamtfläche Baden-Württembergs und die Gebiete um Stuttgart und Freiburg

- für den Fall "Emissionsminderungsmaßnahmen entsprechend dem Helsinki-Protokoll"
- für den Referenzfall der Emissionen des Bezugsjahres 1982

Tab. 2.2: Schwefeldeposition auf der Gesamtfläche der Bundesrepublik Deutschland und auf der Fläche Baden-Württembergs für das Bezugsjahr 1982 und die betrachteten Emissionsminderungsmaßnahmen

	Schwefeldeposition in Tsd t/a	
	Bundesrepublik Deutschland	Baden-Württemberg
Bezugsjahr 1982	870	89
GFAVO 1982	676	75
Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1982	634	69
Alle Minderungsmaßnahmen Inland 1995	618	67
Internationale Minderungsmaßnahmen gemäß Helsinki-Protokoll	476	51

2.7 Qualitative Beschreibung von winterlichen Smogepisoden der Jahre 1982 und 1983

Zusätzlich zu den in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Immisionsanalysen für das Jahr 1982, die sich ausschließlich mit Mittelwerten über größere Zeiträume befaßten (Halbjahres- und Jahresmittelwerte), sollen in diesem Abschnitt winterliche Episoden mit stark erhöhten Schadstoffkonzentrationen qualitativ untersucht werden. Ursachen für diese stark erhöhten Konzentrationswerte sind dabei ungünstige meteorologische Verhältnisse, wie z.B. verminderter vertikaler Austausch durch bodennahe Inversionen. Die hohen Immisionswerte können sowohl bei windschwachen Wetterlagen auftreten, wenn in den Ballungszentren eine Anreicherung der dortigen Emissionen stattfindet (lokaler Smog), aber auch bei größeren Windgeschwindigkeiten, wenn Schadstoffe von entfernten Emissionszentren herantransportiert werden (ferntransportierter Smog).

Insbesondere der ferntransportierte Smog findet in der letzten Zeit vermehrt Beachtung. Wird nämlich der überwiegende Teil der Belastung in einer bestimmten Region durch Emittenten verursacht, die nicht in dieser Region liegen, so führen die bestehenden Smogverordnungen, die nur Emissionsminderungen in dem betroffenen Gebiet vorsehen, zu keiner nennenswerten Verbesserung der Immisionssituation. Darüberhinaus war es bis jetzt in der Bundesrepublik Deutschland nur in eingeschränktem Umfang möglich, bei winterlichen Smogwetterlagen kurzfristig einen Überblick über die Belastungssituation der Bundesrepublik und ihre Verursacher zu erhalten, mit deren Hilfe Belastungsschwerpunkte und deren ungefähre Verlagerung durch den Transport der Schadstoffe mit der vorherrschenden Windrichtung abgeschätzt werden könnte.

Auf Beschuß der Umweltministerkonferenz vom November 1986 baut das Umweltbundesamt derzeit ein Frühwarnsystem für ferntransportierten Smog auf, das sowohl die aktuelle Immissionssituation in der Bundesrepublik Deutschland erfassen, als auch eine Prognose der Immissionsentwicklung ermöglichen soll. Dabei soll u.a. auch untersucht werden, ob Rechenmodelle, die den weiträumigen Transport von Schwefelverbindungen beschreiben - beispielsweise das in dieser Studie eingesetzte Modell MESOS -, eine derartige Prognose der Immissionssituation ermöglichen /Bräutigam et al., 1988/.

In Abschnitt 2.1 wurde bereits in den Abbildungen 2.4a und 2.4b der Verlauf der SO₂-Konzentration für das Jahr 1982 an den Reinluftstationen des Umweltbun-

desamtes dargestellt. Dabei sind die beiden Smogepisoden im Januar und Februar des Jahres deutlich zu erkennen.

Während der ersten Episode vom 14. bis zum 21.1.1982 gab es besonders an den niedrig gelegenen Stationen und in der Nähe von Ballungsräumen extrem hohe Schadstoffkonzentrationen. An der Station Waldhof wurde am 14. Januar mit 359 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ der höchste Tagesmittelwert der SO₂-Konzentrationen des Jahres 1982 gemessen. Die hohen Konzentrationswerte während der genannten Smogepisode bestimmten auch den Monatsmittelwert, der mit 82,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ weit über dem Jahresmittelwert von 26,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ lag. Auch in Westerland führte die Smogepisode vom 14. bis zum 22. Januar 1982 zu sehr hohen Immissionswerten. Eine kräftige Inversion führte dazu, daß an den höher gelegenen Stationen wie beispielsweise auf dem Schauinsland oder Brotjacklriegel die SO₂-Konzentrationen extrem klein waren. Die Auswirkung dieser Inversion zeigte sich auch an der im Mittelgebirge gelegenen Station Deuselbach. Die Maxima des Jahres 1982 traten hier in der Zeit vom 9. bis zum 14. Januar auf. Mit dem Beginn der oben beschriebenen Smogepisode nahmen die Konzentrationen jedoch wieder ab. Dies dürfte seinen Grund darin haben, daß sich die höhergelegene Station dann über der Inversionsobergrenze befand.

Während der Episode in der Zeit vom 22. bis zum 28. Februar wurden auch an den beiden Bergstationen Schauinsland und Brotjacklriegel hohe SO₂-Konzentrationen gemessen. Dies deutet darauf hin, daß hier auch der Ferntransport von SO₂ zu den Immissionen beitrug. Die höchsten Tagesmittelwerte der SO₂-Konzentrationen des Jahres 1982 gab es auf dem Schauinsland am 24. und 25. Februar mit 47,3 bzw. 47,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und auf dem Brotjacklriegel am 26. und 27. Februar mit 67,4 bzw. 75,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die SO₂-Konzentrationen in Waldhof lagen während dieser Episode zwischen 110 und 140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Tagesmittel. In Deuselbach wurden am 26. und 27. Februar mit 105,5 bzw. 90,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ebenfalls hohe Konzentrationswerte gemessen.

Im folgenden sollen mit Hilfe des Modells MESOS die beiden Smogepisoden des Jahres 1982 und zusätzlich die Smogepisode vom Dezember 1983 qualitativ untersucht werden. Bisher wurden für Episoden keine Konzentrationsverteilungen berechnet, da dies entweder größere Programmodifikationen oder einen zusätzlichen sehr hohen Rechenaufwand erfordert hätte. Daher soll lediglich der grundsätzliche Einfluß entfernter Quellen, insbesondere der der DDR, der CSSR und Polens für die Immissionssituation in der Bundesrepublik während winterlicher

Smogepisoden anhand von "Rückwärtstrajektorien" und "Trajektorieneinzugsgebieten" analysiert und dargestellt werden.

"Rückwärtstrajektorien" kennzeichnen dabei den Weg, den ein Schadstoffpaket, das einen vorgegebenen Zielpunkt zum vorgegebenen Zeitpunkt erreicht, innerhalb des betrachteten Zeitraums zurückgelegt hat. Emissionen auf dem Weg dieser Trajektorie tragen zur Belastung des Zielpunktes bei.

"Trajektorieneinzugsgebiete" kennzeichnen die Gebiete, aus denen in einem vorgegebenen Zeitraum Trajektorien das Zielgebiet erreichen. Dabei werden für die überquerten Rasterflächen von 1° Längengrad $\times \frac{1}{2}^{\circ}$ Breitengrad die Zeiten (in Stunden) berechnet, die sich die einzelnen Trajektorien über der jeweiligen Rasterfläche aufhalten. Je größer die Verweildauer von Trajektorien ist, desto größere Mengen der dort emittierten Schadstoffe können von ihnen eingesammelt und zum Zielpunkt transportiert werden.

Die Wetterlage während der Smogepisode vom 14.1.-20.1.1982 war durch ein ausgeprägtes Hochdruckgebiet über Osteuropa gekennzeichnet, an dessen Rand sich mit einer südlichen Strömung Warmluft über die bodennahe Kaltluft schob (antizyklonale Südlage) (s. Abschn. 3.2.3). Durch die geschlossene Schneedecke wurde die entstandene Inversionslage zusätzlich stabilisiert.

Die Abbildungen 2.30a und 2.30b zeigen die Trajektorieneinzugsgebiete für die Reinluftstationen Waldhof und Hof für die Zeit vom 15.1.82 - 17.1.82. In den Abbildungen 2.31a und 2.31b werden ausgewählte Rückwärtstrajektorien dargestellt, die im gleichen Zeitraum, jeweils um 12 UTC Waldhof bzw. Hof erreichen. Aus den Abbildungen wird deutlich, daß sich die Trajektorien um das relativ ortsfest über Osteuropa liegende Hochdruckgebiet herumbewegen. Die Trajektorien liegen dicht beieinander und überstreichen ein recht eng begrenztes Gebiet.

Zusätzlich werden in den Abbildungen 2.32a und 2.32b die Tagesmittelwerte der SO_2 - und SO_4^{2-} -Konzentrationen für Waldhof und Hof während dieser Smoglage wiedergegeben. Auffälliges Merkmal der dargestellten Meßwerte für Waldhof sind die hohen Konzentrationen in der Zeit zwischen dem 14. und 20. Januar, wobei der höchste Tagesmittelwert am 14. Januar mit $359 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen wurde. Auch in Hof liegen die SO_2 -Konzentrationen während dieser Zeit auf einem hohen Niveau, fallen jedoch nach dem 17. Januar auf niedrigere Werte ab. An diesem Tag wird auch der höchste Tagesmittelwert von $415 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht.

Das Wetter während der Episode vom 21.2.-28.2.1982 war durch einen kräftigen Kaltlufttropfen über den Alpen und ein blockierendes Höhenhoch über der Ostsee gekennzeichnet. Das blockierende Hoch verschwand zwar am 24.2. aus den Wetterkarten, regenerierte sich jedoch schon am 25.2. erneut. Den Bodenwetterkarten zufolge befand sich der nordostbayerische Raum am 25. und 26.2.1982 an der Südseite eines Hochs über der Ostsee mit nur schwacher Windbewegung aus Nordosten. Innerhalb des Hochdruckgebietes wurde eine flache Bodeninversion beobachtet.

Im Laufe des 27.2. zog das Hochdruckgebiet nach Osten hin ab und die Strömung über dem nördlichen Mitteleuropa zonalisierte sich wieder, wobei auch Fronten von Westen her über das Bundesgebiet hinwegzogen.

Während dieser Episode traten zwischen dem 21. und 27. Februar die folgenden Großwetterlagen auf: Zunächst herrschte eine antizyklonale Südostlage (SEA), bei der es ähnlich wie bei der Südlage während der Januarepisode häufig zu Inversionen kommt. Anschließend folgten die Großwetterlage TM (Tief über Mitteleuropa) und die Großwetterlage BM (Hochdruckbrücke über Mitteleuropa). Besonders während dieser Großwetterlage kann es zu Ferntransport von Luftschadstoffen kommen (s. Abschn. 3.2.3).

Die Abbildungen 2.33a und 2.33b zeigen die Trajektorieneinzugsgebiete für Waldhof bzw. für Hof für die Zeit vom 25.2.-27.2.1982, die Abbildung 2.34 die Rückwärtstrajektorien für denselben Zeitraum. Die Trajektorien dieser Episode sind im Vergleich zu denen der Januarepisode sehr kurz, was auf geringe Windgeschwindigkeiten und damit Transportgeschwindigkeiten schließen lässt. Dementsprechend ist auch die Aufenthaltsdauer der einzelnen Trajektorien über den Rasterflächen sehr groß. Sie beträgt während dieser Episode bis zu 120 Stunden im Vergleich zu maximal 54 Stunden während der Januarepisode. Die am 27.2. in Waldhof ankommenden Trajektorien werden durch die sich ändernde Strömungssituation während der Auflösung des Hochs über der Bundesrepublik beeinflusst. Das führt zu einer Ausweitung des Trajektorieneinzugsgebietes nach Südwesten.

Die Abbildungen 2.35a und 2.35b zeigen die Tagesmittelwerte der SO₂- und SO₄²⁻-Konzentrationen für die beiden Stationen. Im Verlauf der Episode vom 21.2.-28.2.82 wurden vor allem im süddeutschen Raum erhöhte Konzentrationen gemessen. So wurden in Hof am 25.2. und 26.2. mittlere SO₂-Konzentrationen von knapp 200 µg/m³ erreicht, während in Waldhof die Werte unter 150 µg/m³ blieben. Auffallend ist weiterhin der deutlich ausgeprägte Anstieg der SO₄²⁻-Kon-

zentration an der Station Hof in der Zeit vom 24.2. - 26.2.1982. Während in der Zeit vom 21.2. - 23.2. insbesondere Emittenten im Grenzgebiet der Bundesrepublik zur DDR und zur CSSR zur Belastung von Hof beigetragen haben dürften, werden in der Zeit vom 24.2.-26.2.1982 vermutlich SO₂-Emissionen aus Polen herantransportiert, denen genügend Zeit zur Verfügung gestanden hat, sich von SO₂ zu SO₄²⁻ umzuwandeln.

Die Smogepisode im Dezember 1983 beschränkte sich vor allem auf den norddeutschen Raum. In Abbildung 2.36 ist das Ansteigen der Tagesmittelwerte der SO₂-Konzentration in der Zeit vom 11. bis 15. Dezember für die Station Waldhof deutlich zu erkennen, während die Konzentration in Hof deutlich geringere Werte aufweist. In */Bruckmann, 1985/* wird diese Smogepisode ausführlich als Beispiel für grenzüberschreitenden Schadstofftransport beschrieben. Ähnlich wie bei der Smogepisode im Januar 1982 befand sich die Bundesrepublik Deutschland am Rande eines osteuropäischen Hochs, wobei entlang seiner Westflanke zunächst mit einer südöstlichen Strömung in Bodennähe Kaltluft nach Norddeutschland geführt wurde. Darüber schob sich mit dem Ausläufer eines skandinavischen Tiefs Warmluft. Während in Norddeutschland Inversionen mit Sperrschichten um 200m beobachtet wurden, konnten in Süddeutschland durch aerologische Aufstiege (Vertikalsondierungen durch Meßballons) keine Inversionen aufgezeigt werden.

Das Trajektorieneinzugsgebiet während dieser Episode (Abb.2.37) ähnelt sehr dem der Episode vom Januar 1982. Wieder laufen die Trajektorien am Rande des osteuropäischen Hochs entlang. Allerdings ist das Einzugsgebiet etwas breiter als bei der Januarepisode.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, daß durch die Berechnung von Rückwärts-trajektorien und Trajektorieneinzugsgebieten eine qualitative Analyse einzelner Episoden möglich ist. Ein Vergleich der errechneten Trajektorien bzw. Trajektorieneinzugsgebiete mit dem Emissionskataster gibt dabei Hinweise darauf, welche Emittenten möglicherweise zur Belastung des betrachteten Zielgebietes beitragen. Noch durchzuführende umfangreiche Modifikationen im Programmsystem MESOS sollen es in Zukunft ermöglichen, auch Kurzzeitwerte, wie Konzentrationsverteilungen während bestimmter Episoden, zu berechnen.

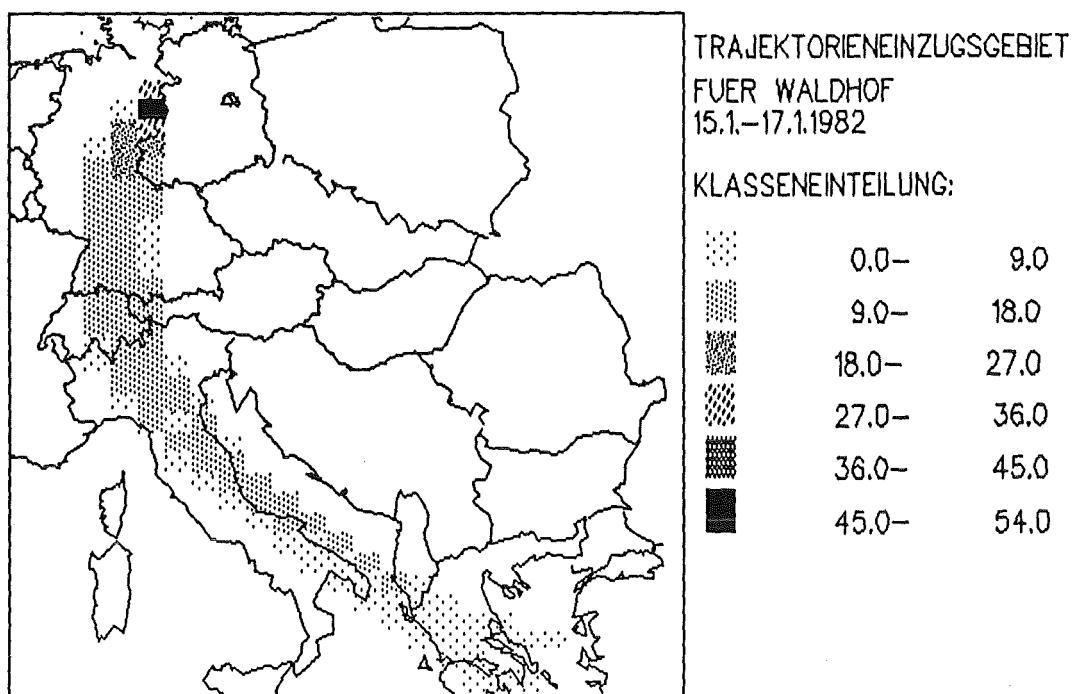


Abb. 2.30a: Trajektorieneinzugsgebiet für Waldhof(15.1.-17.1.1982)

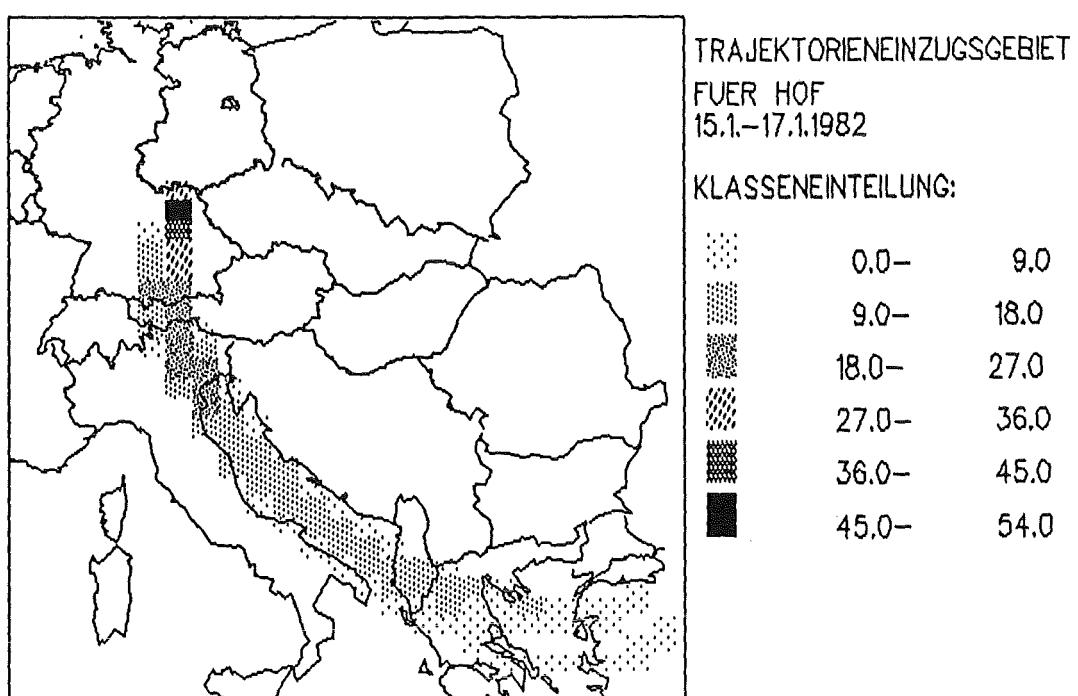


Abb. 2.30b: Trajektorieneinzugsgebiet für Hof(15.1.-17.1.1982)

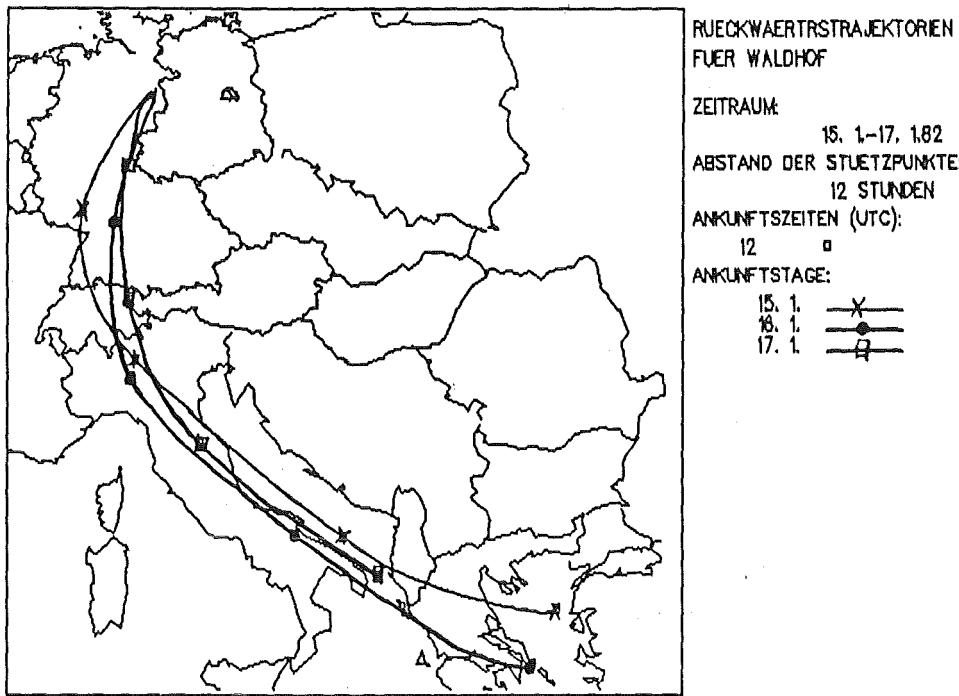


Abb. 2.31a: Rückwärtstrajektorien für Waldhof
(Ankunftszeit 15.1.-17.1.1982, jeweils 12 UTC)

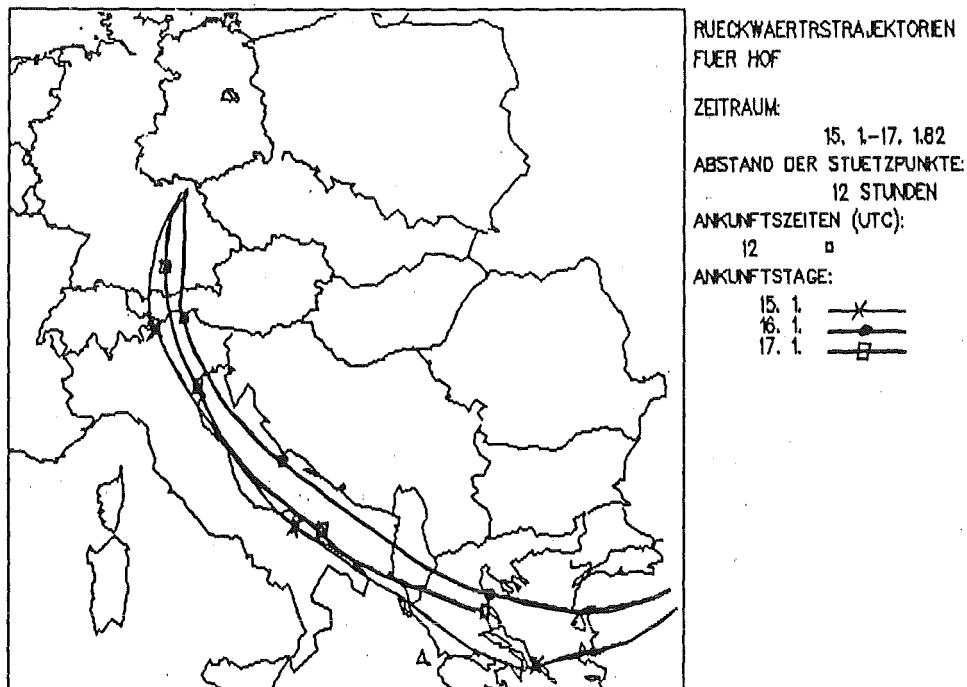


Abb. 2.31b: Rückwärtstrajektorien für Hof
(Ankunftszeit 15.1.-17.1.1982, jeweils 12 UTC)

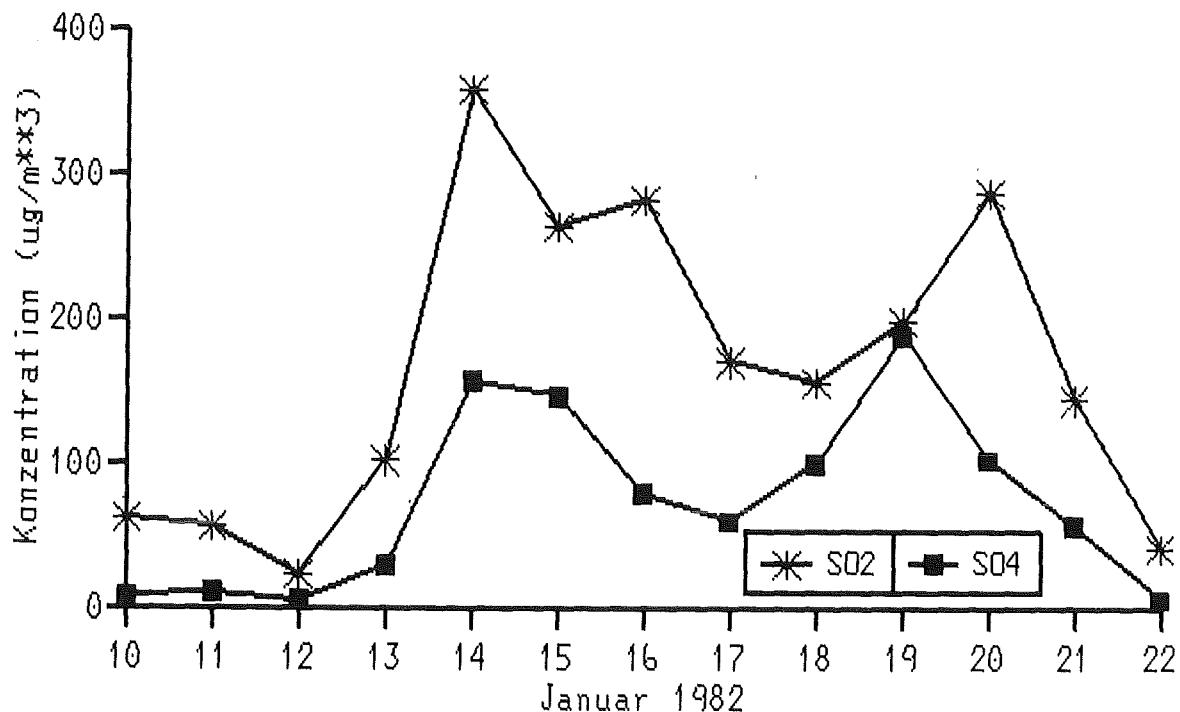


Abb. 2.32a: Tagesmittelwerte der SO_2 - und SO_4^{2-} -Konzentration für Waldhof ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

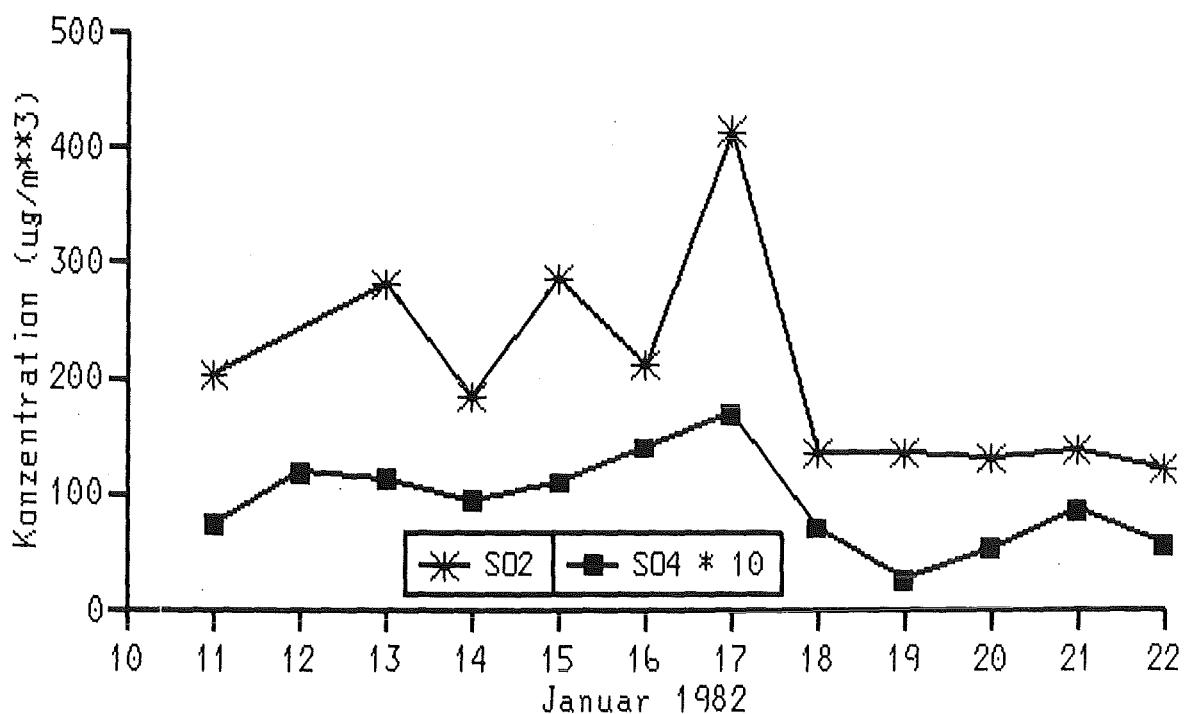


Abb. 2.32b: Tagesmittelwerte der SO_2 - und SO_4^{2-} -Konzentration für Hof ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

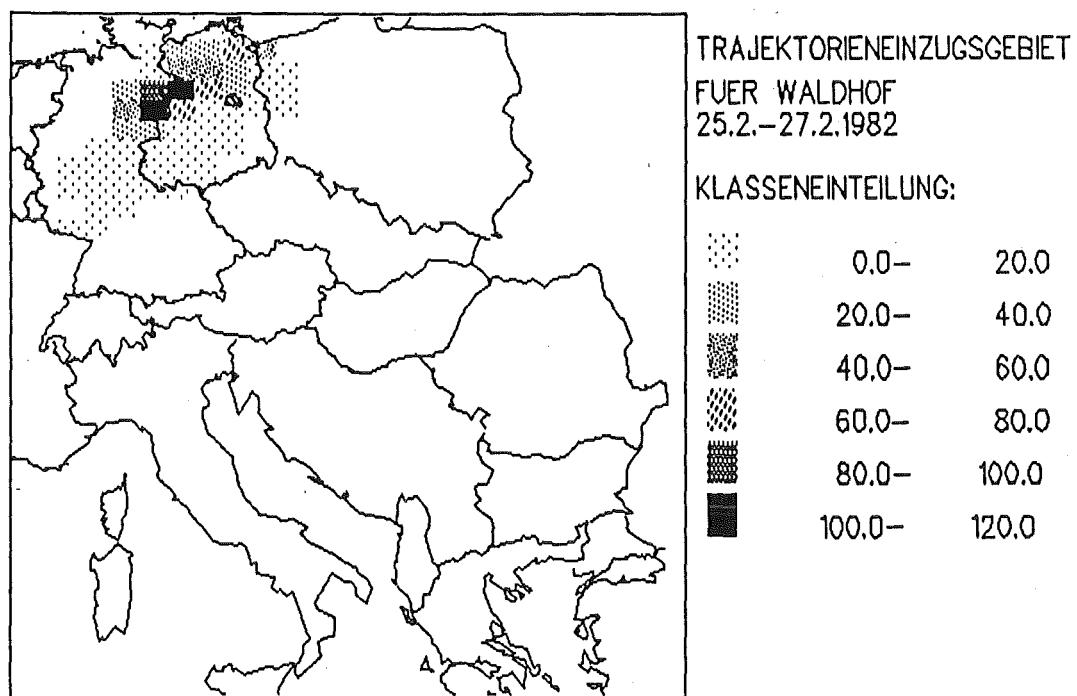


Abb. 2.33a: Trajektorieneinzugsgebiet für Waldhof (25.2.-27.2.1982)

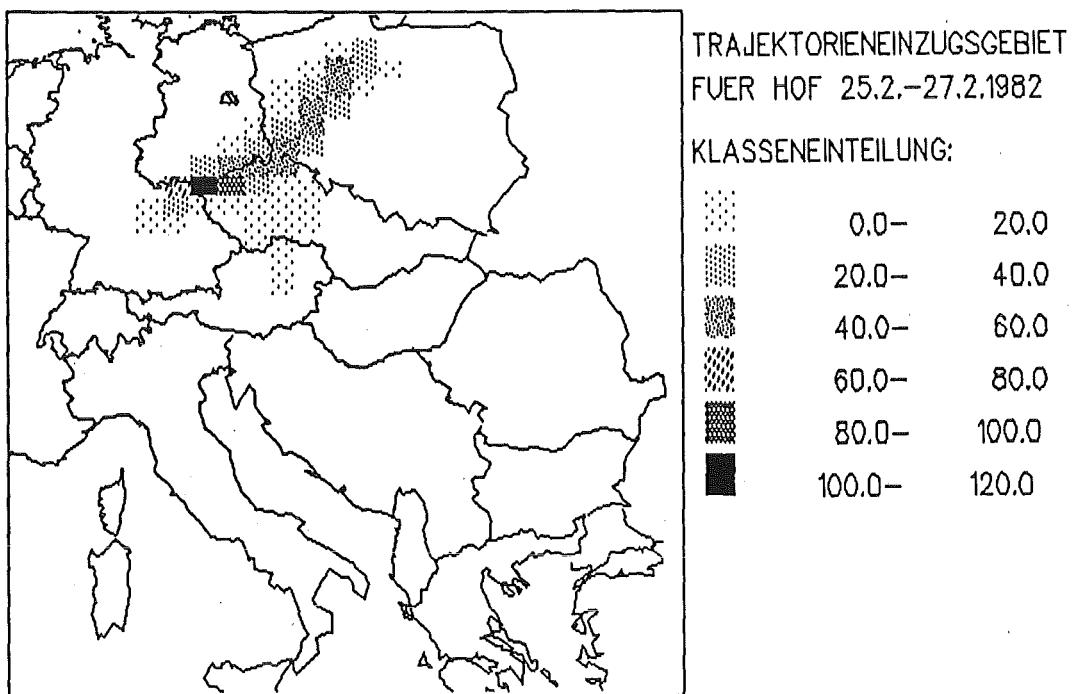


Abb. 2.33b: Trajektorieneinzugsgebiet für Hof (25.2.-27.2.1982)

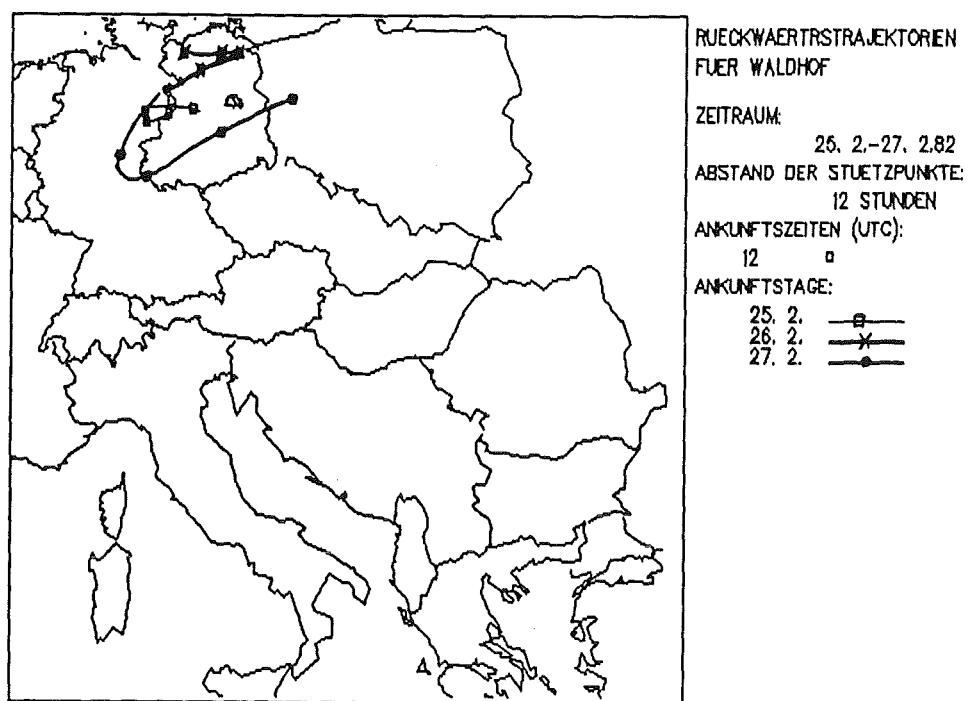


Abb. 2.34: Rückwärtstrajektorien für Waldhof
(Ankunftszeit 25.2.-27.2.1982, jeweils um 12 UTC)

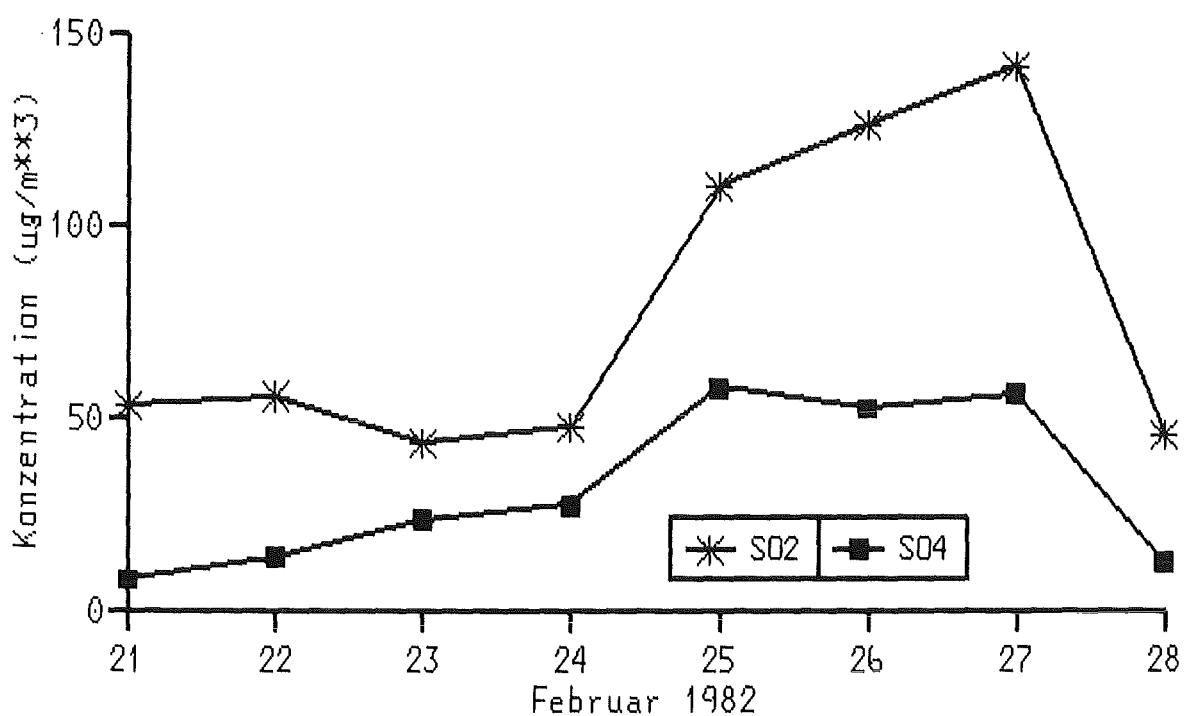


Abb. 2.35a: Tagesmittelwerte der SO_2 - und SO_4^- -Konzentrationen
für Waldhof ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

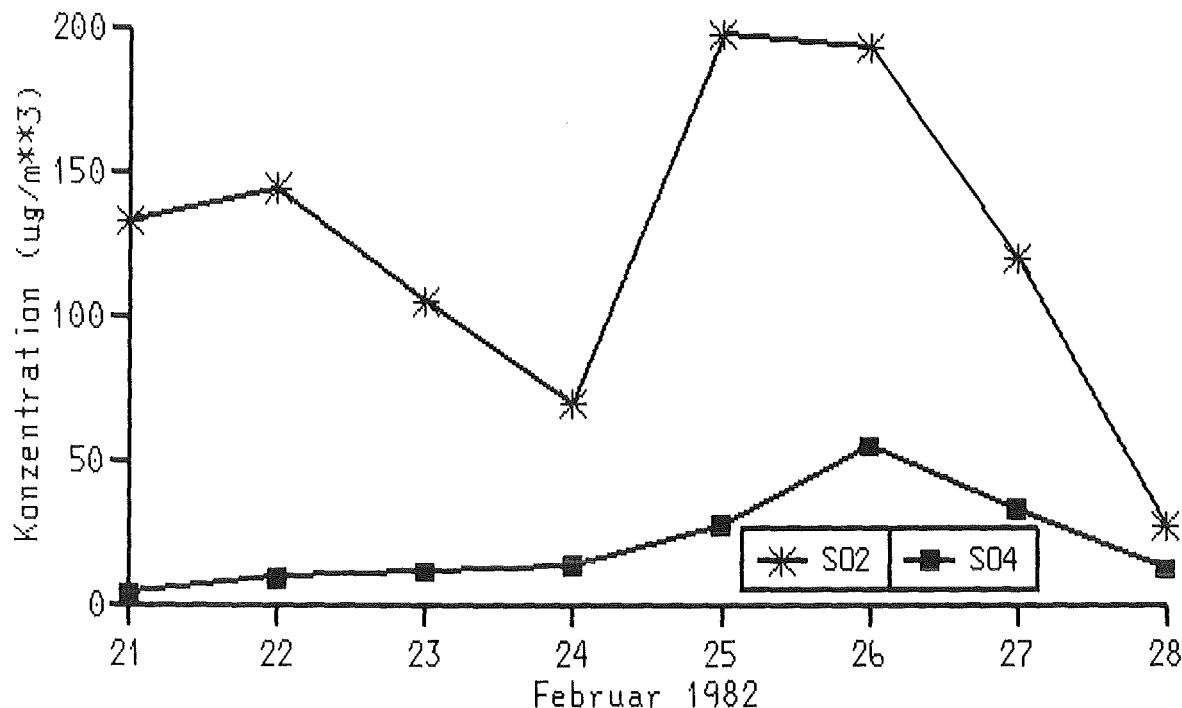


Abb. 2.35b: Tagesmittelwerte der SO_2 - und SO_4^- -Konzentrationen für Hof ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

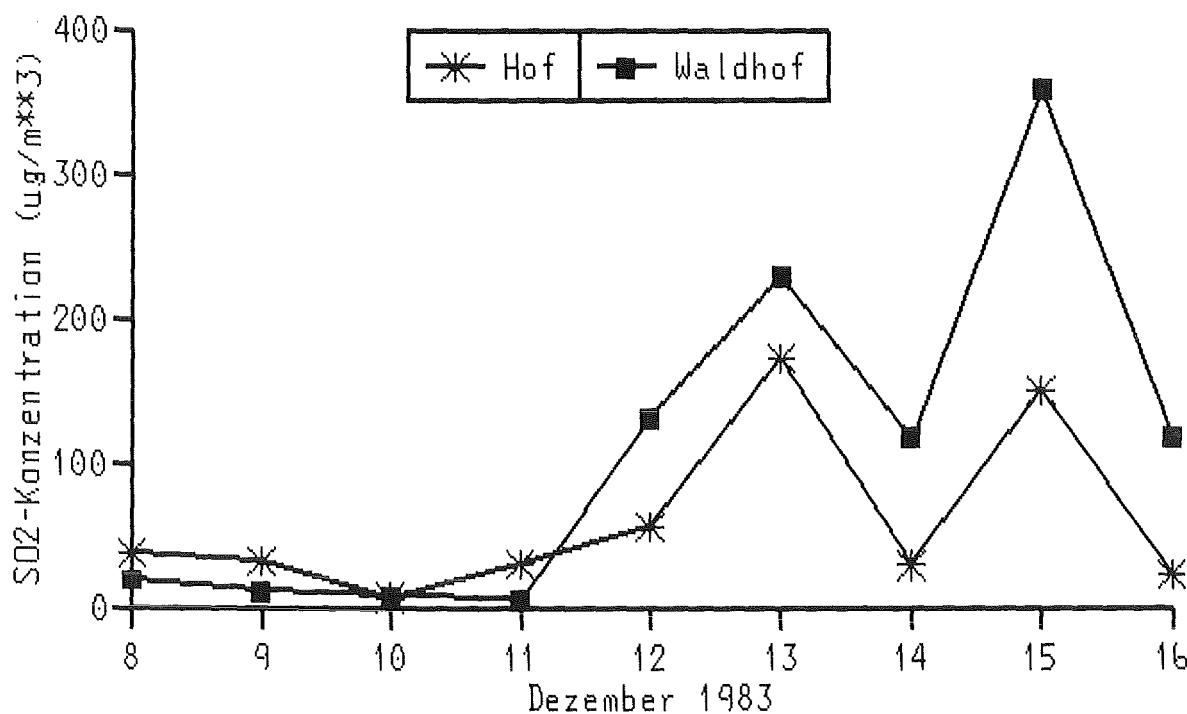


Abb. 2.36: Tagesmittelwerte der SO_2 -Konzentrationen für Waldhof und Hof ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

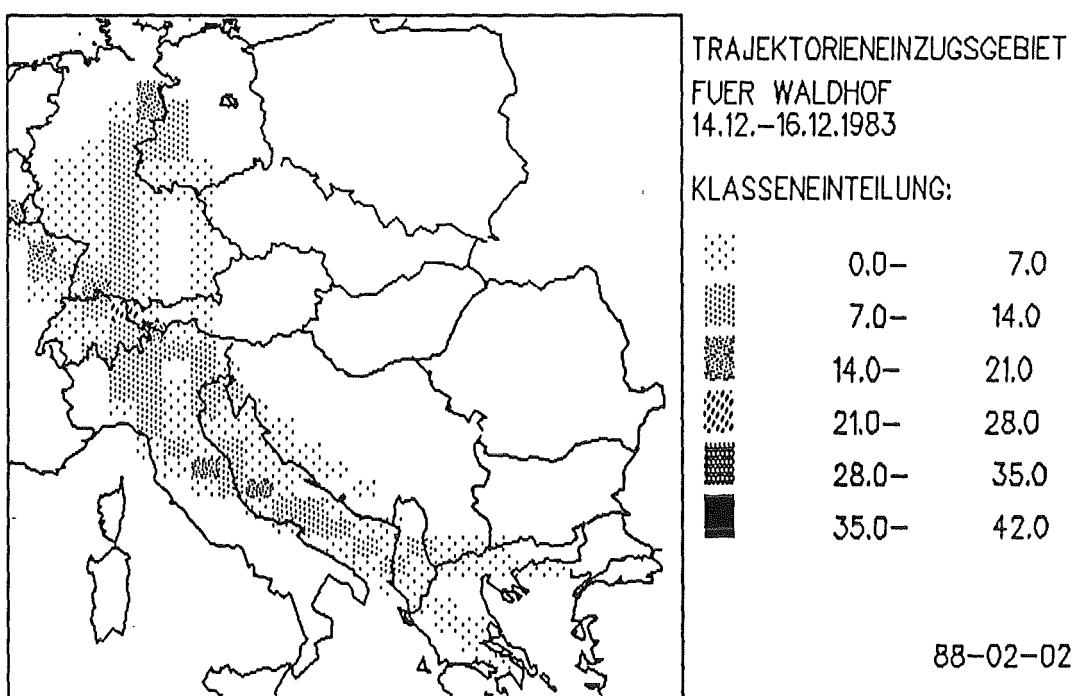


Abb. 2.37: Trajektorieneinzugsgebiet für Waldhof (14.12.-16.12.1983)

3. Die meteorologischen und klimatologischen Voraussetzungen für den Schadstofftransport in Europa unter besonderer Berücksichtigung des Bezugsjahres 1982

Die Immissionssituation an einem vorgegebenen Ort oder während eines bestimmten Zeitraums ist nicht nur von der Emissionsentwicklung sondern auch von den klimatischen Bedingungen und dem Witterungsablauf abhängig. Bei windschwachen Hochdruckwetterlagen kann es beispielsweise zu extrem hohen Schadstoffkonzentrationen in der Luft kommen, während die hohen Windgeschwindigkeiten und durchziehenden Niederschlagsgebiete bei Westwetterlagen meist dazu führen, daß Schadstoffe in der Atmosphäre schnell abtransportiert bzw. ausgewaschen werden. Die Kenntnis der bei der Ausbreitung, chemischen Umwandlung und Deposition von Luftbeimengungen beteiligten meteorologischen Prozesse ist daher als Grundlage zu einer Beurteilung der in Kapitel 2 vorgestellten Ergebnisse von Modellrechnungen wichtig. Eine Beschreibung dieser Prozesse folgt im ersten Abschnitt dieses Kapitels, wobei besonders auf die Probleme des Ferntransports von Luftbeimengungen eingegangen wird.

Weiterhin ist es nötig, das Bezugsjahr 1982 hinsichtlich der vorherrschenden Witterungsbedingungen einzuordnen. Dies geschieht hier anhand klimatologischer Größen, wie der Temperatur, Sonnenscheindauer und Niederschlagsmenge. Da die mittleren Immissionen eines Jahres häufig durch einige wenige Episoden mit extrem hohen Schadstoffkonzentrationen geprägt werden, reicht die Betrachtung der Mittelwerte von klimatologischen Parametern in der Regel nicht aus, ein Jahr in bezug auf seine spezifischen Ausbreitungsbedingungen zu charakterisieren. Wie im obigen Beispiel schon angedeutet, treten diese hohen Schadstoffkonzentrationen in der Atmosphäre während ganz bestimmter Wetterlagen auf. Es wird daher zusätzlich die Häufigkeit des Auftretens der entsprechenden, genau definierten "Großwetterlagen" untersucht.

Eine weitere Möglichkeit zur Beurteilung des Bezugsjahres 1982 bietet eine vergleichende Auswertung der für die Jahre 1973/74, 1976, 1982 und 1983 vorliegenden MESOS-Datenbasen. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden hierzu die Ergebnisse der statistischen Auswertung des Verlaufs von Trajektorien in Abhängigkeit vom Jahr, der Jahreszeit und der jeweiligen Großwetterlage vorgestellt.

3.1 Grundsätzliche Aspekte des weiträumigen Schadstofftransports und seiner Modellierung

Der Zustand der Atmosphäre ist durch eine große räumliche und zeitliche Variabilität gekennzeichnet, die sich über einen großen Skalenbereich erstreckt. Unter den atmosphärischen "Skalen" oder "scales" ist die Größenordnung der Andauer oder räumlichen Ausdehnung der jeweiligen betrachteten Prozesse zu verstehen. Weitverbreitet ist die Einteilung in den *synoptischen oder großskaligen Bereich*, den *mesoskaligen oder regionalen Bereich* und in den *Mikroscale*. Die charakteristische Dauer und horizontale Erstreckung ausgewählter Prozesse in der Atmosphäre findet sich im Skalendiagramm der Abbildung 3.1.

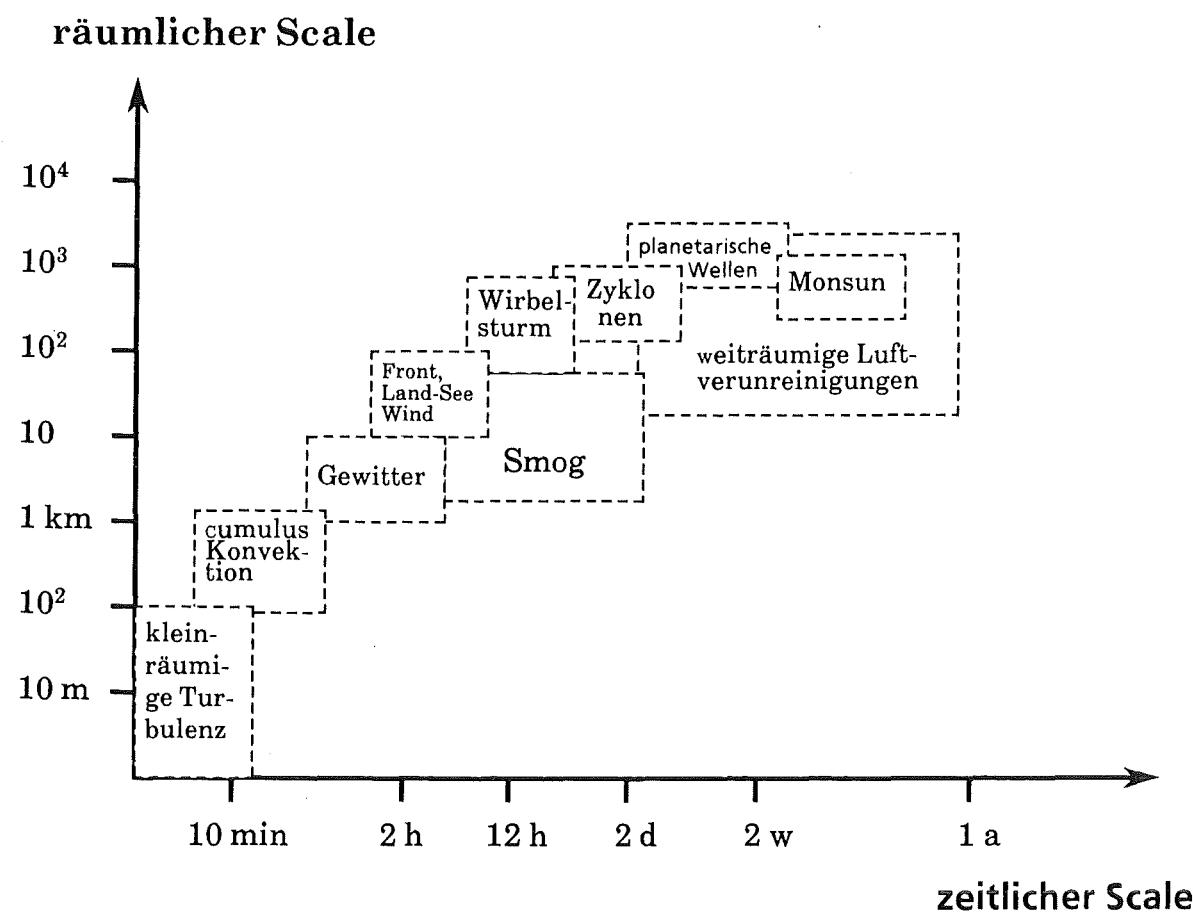


Abb. 3.1: Räumliche und zeitliche Dimensionen meteorologischer Prozesse (Skalendiagramm)

Aufgrund der betrachteten Zeiträume und des Bezugsgebietes (in unserem Falle Europa) ist der Ferntransport luftgetragener Schadstoffe in den großskaligen Bereich einzuordnen. Berücksichtigt man jedoch im einzelnen die beteiligten Prozesse, so läßt sich der weiträumige Schadstofftransport nicht mehr in einem einzigen der genannten Skalenbereiche unterbringen. Ein tiefergehendes Verständnis der Probleme des Ferntransports von Luftsadstoffen im Hinblick auf die wichtigsten meteorologischen Einflußgrößen erfordert zusätzliche Informationen über klein- und mesoskalige Prozesse in der atmosphärischen Grenzschicht, in die ein großer Teil der anthropogenen Schadstoffe emittiert wird. Diese Schadstoffe werden dort vermischt und abtransportiert und meist ohne die Grenzschicht jemals zu verlassen durch trockene und nasse Ablagerung aus der Atmosphäre entfernt.

3.1.1 Die atmosphärische Grenzschicht

In der atmosphärischen Grenzschicht macht sich der direkte Einfluß des Erdbodens auf die Atmosphäre bemerkbar. Oberhalb dieser Grenzschicht ist in den synoptischen Systemen mittlerer Breiten das Druck- und Windfeld hauptsächlich durch das Gleichgewicht zwischen der durch die Erddrehung verursachten Corioliskraft und der mit dem Druckgefälle zwischen den Hoch- und Tiefdruckgebieten verursachten Druckgradientenkraft miteinander verknüpft (Abb. 3.2). Abweichungen von diesem "geostrophischen Gleichgewicht", bei dem der Wind parallel zu den Linien gleichen Luftdrucks weht, werden insbesondere von Reibungskräften verursacht und bedingen eine Ablenkung des Windvektors hin zum niedrigeren Druck. Die analytische Lösung der vereinfachten atmosphärischen Bewegungsgleichungen unter Berücksichtigung eines Bodenreibungsterms führt zur sogenannten Ekman-Spirale, die recht anschaulich die in Abbildung 3.3 dargestellte Höhenabhängigkeit des Windes in der atmosphärischen Grenzschicht beschreibt. Unter realen Bedingungen wird sich die Ekman-Spirale in ihrer idealisierten Form nur selten in der Atmosphäre wiederfinden lassen. Es handelt sich hierbei um den Fall einer *neutralen Grenzschicht*, bei der der vertikale Transport von fühlbarer und latenter Wärme gegenüber dem Impulstransport (Reibung) vernachlässigbar ist. Dies ist der Fall bei hohen Windgeschwindigkeiten (etwa 12 m/s bei bedecktem Himmel). Die Höhe der neutralen Grenzschicht liegt, abhängig von der Windgeschwindigkeit, bei etwa 1000 m und ist dadurch festgelegt, daß sich in dieser Höhe wieder das geostrophische Gleichgewicht eingestellt hat.

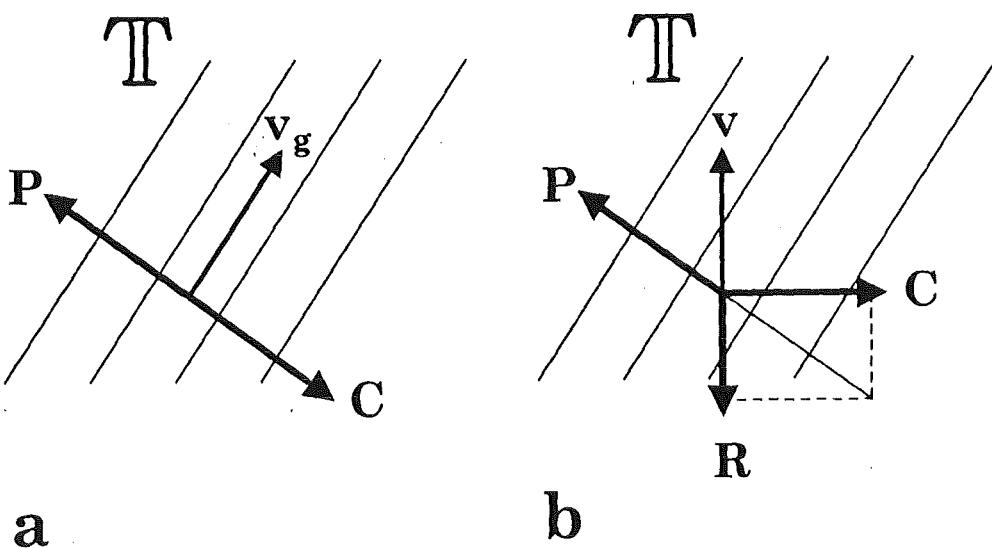


Abb. 3.2: a) Kräftebalance zwischen der Druckgradientenkraft P und der Corioliskraft C , die zum geostrophischen Wind v_g führt.
b) Ablenkung des geostrophischen Windes durch Reibungseinfluß
(R : Reibungskräfte)

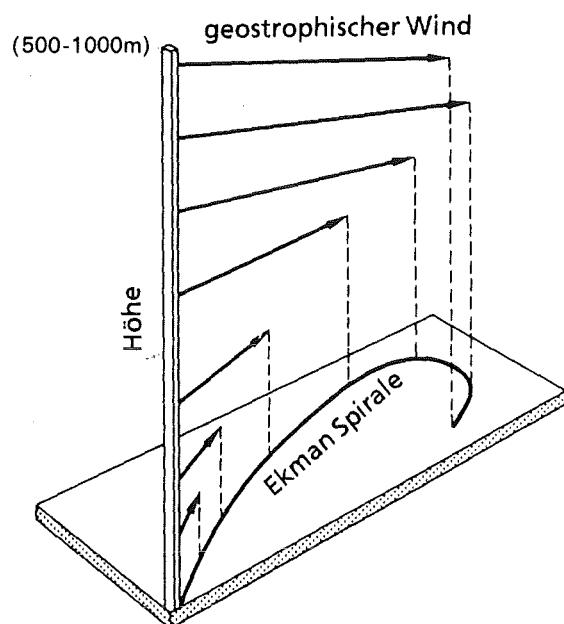


Abb. 3.3: Die Ekman-Spirale
Quelle: nach /Lockwood, 1976/

Eine *labile Grenzschicht* entsteht bei nicht mehr zu vernachlässigenden vertikalen Wärmetransporten. Diese werden durch eine Erwärmung des Untergrundes beispielsweise durch die Sonneneinstrahlung verursacht und führen häufig zu einem ausgeprägten Tagesgang der Höhe der atmosphärischen Grenzschicht. Bei intensiver Einstrahlung kann die labile Grenzschicht eine Höhe von mehreren Kilometern erreichen, wobei die Oberkante meist recht eindeutig durch das Auftreten einer Inversion definiert ist. Über dem Meer entsteht eine labile Grenzschicht, wenn Kaltluft über wärmeres Wasser strömt. Im Falle auftretender konvektiver Bewölkung ohne Niederschlag (z.B. Cumuli) wird die Höhe der Grenzschicht meist durch die Höhe der Wolkenuntergrenze festgelegt. Schwieriger ist jedoch die Definition einer labilen Grenzschicht bei sehr intensiven konvektiven Prozessen, beispielsweise Schauern oder Gewittern. In solchen Fällen findet häufig ein nicht zu unterschätzender Transport von luftgetragenen Schadstoffen in große Höhen statt.

Ebenfalls schwierig zu behandeln ist der Fall der nächtlichen oder *stabilen Grenzschicht*. Dabei wird von der Atmosphäre Wärme an den sich abkühlenden Untergrund abgegeben und durch diesen nach unten gerichteten Wärmestrom der vertikale Impulsaustausch unterdrückt. Die vertikale Kopplung der Strömung ist sehr schwach ausgeprägt, was zu sehr komplexen Strömungsmustern führen kann. Die Höhe der nächtlichen Grenzschicht ist klein und beträgt im Extremfall nur wenige Meter.

In der Ausbreitungsmeteorologie hat sich der Begriff der *Mischungsschicht* als vereinfachendes Denkmodell der atmosphärischen Grenzschicht eingebürgert, welches die für die Ausbreitung luftgetragener Schadstoffe relevanten Prozesse zusammenfaßt. In der Mischungsschicht werden aufgrund der voll ausgebildeten Turbulenz alle Stoffe mit großer Effizienz vertikal vermischt. Die Mischungsschicht erstreckt sich vom Erdboden bis zur Höhe H_m , der Mischungsschichthöhe; die sonst übliche Einteilung der Grenzschicht in Prandtlsschicht, Reibungsschicht und vermischte Schicht wird außer acht gelassen. Im allgemeinen weist die Mischungsschichthöhe einen ausgeprägten Tagesgang auf. Abbildung 3.4 zeigt einen idealisierten Tagesgang der Mischungsschicht zusammen mit dem Verlauf der Sonneneinstrahlung am Tage.

In orographisch stark gegliedertem Gelände sind die beobachteten Immissionsstrukturen stark von dem durch die jeweiligen Geländeformen induzierten Strömungsmuster abhängig. Abbildung 3.5 zeigt einen Vergleich der Windrose des geostrophischen Windes mit der des Bodenwindes für den Standort Mannheim.

Der Kanalisierungseffekt des Rheintales bewirkt eine Betonung der am Boden gemessenen Windrichtungen längs des Tales. Bei stabiler Schichtung ist eine starke Entkopplung der Strömung im Tal von der über das Rheintal hinweg zu bemerken. Dies führt zu weiteren schwierig abzuschätzenden Effekten im Nahbereich der Quelle (wie beispielsweise der Bifurkation von Abgasfahnen über komplexem Terrain /Reible et al., 1981/). Immissionsmessungen in einem Alpental können stark durch den Tagesgang des Berg- und Talwindsystems beeinflußt sein. Dies muß bei einem Vergleich von Meßwerten mit Rechenwerten, die mit Hilfe eines Modells des Ferntransports von Luftbeimengungen gewonnen wurden und in dem solche orografisch bestimmten Windsysteme prinzipiell nicht aufgelöst werden können, beachtet werden.

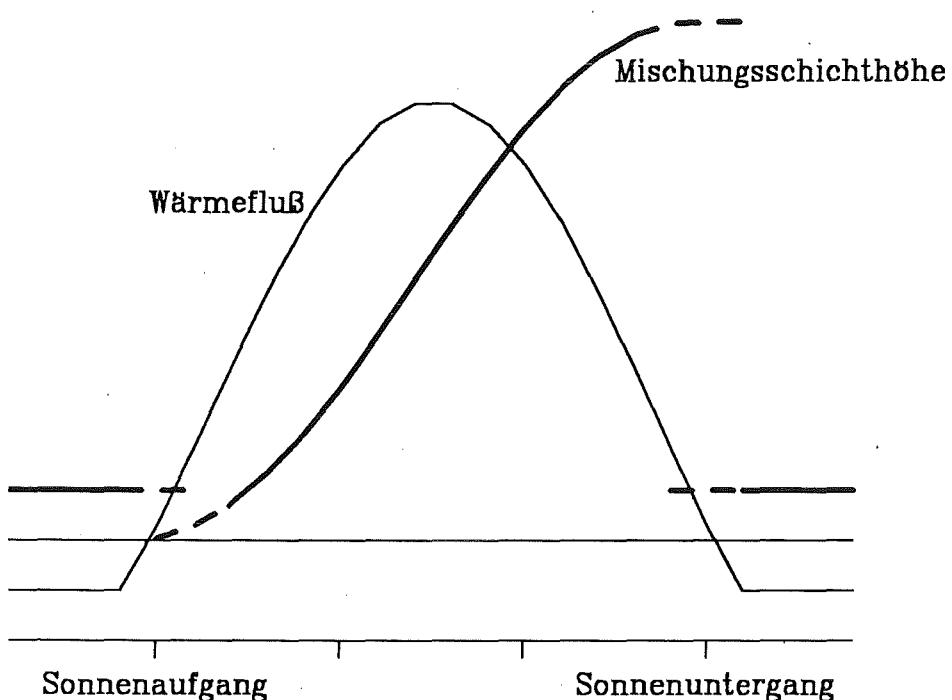


Abb. 3.4: Tagesgang der Mischungsschichthöhe zusammen mit dem Tagesgang des sensiblen Wärmeflusses am Erdboden
Quelle: nach /Smith, 1975/

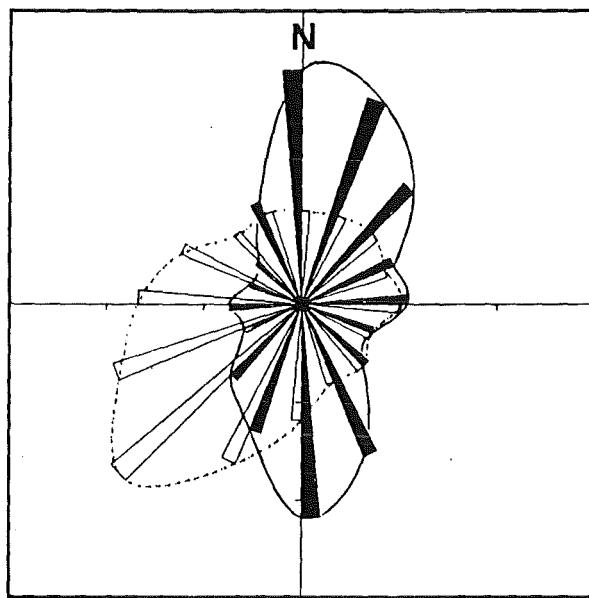


Abb. 3.5: Häufigkeitsverteilung der beobachteten Bodenwindrichtungen (■) im Vergleich zur Verteilung der Richtung des geostrophischen Windes (□) für Mannheim bei stabiler Schichtung (Zeitraum: 1969-1974)

Quelle: /Wippermann, Gross, 1981/

3.1.2 Wolken, Niederschlag und Fronten

Im vorangegangenen Abschnitt wurde lediglich die Verteilung luftgetragener Schadstoffe durch kleinturbulente Prozesse in der atmosphärischen Grenzschicht sowie der Transport dieser Stoffe durch orografisch bestimmte mesoskalige Strömungsmuster beschrieben. Bei der Bildung von Wolken und bei den mit dem Durchgang von Tiefs verbundenen Wettererscheinungen kommen oft sehr komplexe Prozesse hinzu, die sowohl die nasse Deposition der Schadstoffe als auch die Umwandlung dieser Stoffe durch die Flüssigphasenchemie beeinflussen.

Tabelle 3.1 zeigt, daß sich je nach Wolkenart und Meßort die unterschiedlichsten Tröpfchenspektren und Flüssigwassergehalte finden lassen. Diese Größen lassen sich zur Parametrisierung der nassen Deposition und Schadstoffumwandlung in Wolken verwenden. Auf die explizite Modellierung der Wolkenphysik wird man bei der Betrachtung des großräumigen Transports von Luftbeimengungen jedoch im allgemeinen verzichten. Bei der Bestimmung der nassen Deposition in Abhängigkeit vom Niederschlagstyp wird meist nur grob zwischen folgenden Typen unterschieden:

- Aufgleitniederschlag an Fronten
- Schauer aus frontaler Konvektionsbewölkung
- Schauerniederschlag durch nicht an Luftmassengrenzen gebundene Konvektion

Eine ähnliche Unterteilung wird auch bei der Analyse von Regenwasser benutzt (*/Georgii et al., 1982; Topol et al., 1986/*).

Fronten sind Luftmassengrenzen, die sich bei der Verwirbelung zweier unterschiedlicher Luftmassen um ein Tiefdruckgebiet herum ausbilden. Dabei schiebt sich bei einer *Warmfront* Warmluft über die vor ihr liegende Kaltluft und bei einer *Kaltfront* die Kaltluft unter die leichtere Warmluft. Hat die Kaltfront die Warmfront eingeholt (*Okklusion*), wird die zuvor zwischen den Fronten befindliche Warmluft in Form einer Warmluftschale vom Boden abgehoben. Fronten und Okklusionen sind mit großräumigen Hebungs- und Aufgleitvorgängen verbunden, bei denen es zu Wolkenbildung und Niederschlag kommt. Dies zeigt deutlich der idealisierte Querschnitt durch eine Zyklone mittlerer Breiten in Abbildung 3.6. Die Vorgänge an der Warmfront sind demnach durch ein langsames, großräumiges Aufgleiten der Warmluft über die Kaltluft mit langanhaltenden

Niederschlägen gekennzeichnet; an der Kaltfront tritt hingegen hochreichende Konvektion auf, verbunden mit teilweise kräftigen Schauern. Dieses einfache Modell der Zyklonentätigkeit wurde schon Anfang dieses Jahrhunderts von der Meteorologenschule im norwegischen Bergen entwickelt und ist in seinen Grundzügen auch heute noch gültig. Inzwischen hat sich das Bild durch die Entdeckung mesoskaliger Strukturen, sogenannter "Niederschlagsbänder", und einer weitergehenden Erforschung der beteiligten Prozesse bei der Niederschlagsbildung jedoch verfeinert (s. dazu: *Houze, Hobbs, 1982*). Die ausgeprägte kleinräumige Struktur der gemessenen Niederschlagsmengen ist dabei durch die Auswirkung selbst kleinster Unterschiede in der Topografie auf die Vorgänge in den Niederschlagsbändern bedingt.

Tab. 3.1: Wolkenparameter

Wolkenart	Ort	Tropfenkonzentration Ncm ⁻³	Tropfenradius μm	Flüssig- wassergehalt gm ⁻³
"Schönwetter Cumulus"	Mitteleuropa	300	3-33	1
Cumulus	Israel	500-1200	12	7-16
	Colorado	700-1300	12	7-16
Cumulus con.	Mitteleuropa	60-600	2-80	4-10
Cumulonimbus	Mitteleuropa	72	2-100	2.5
Stratocumulus	Mitteleuropa	300-500	1-25	0.36
	Australien	ca. 160	6	0.14
Altocstratus	Mitteleuropa	450	1-13	0.24
Nimbostratus	Mitteleuropa	175-330	1-20	0.3-1
Stratus	Mitteleuropa	260-664	1-40	0.2-0.5
	Alaska	90-160	7	0.13-0.23
Nebel	Mitteleuropa		5-20	0.01-30
Orographische Wolken	Colorado	115-166	<10	0.3

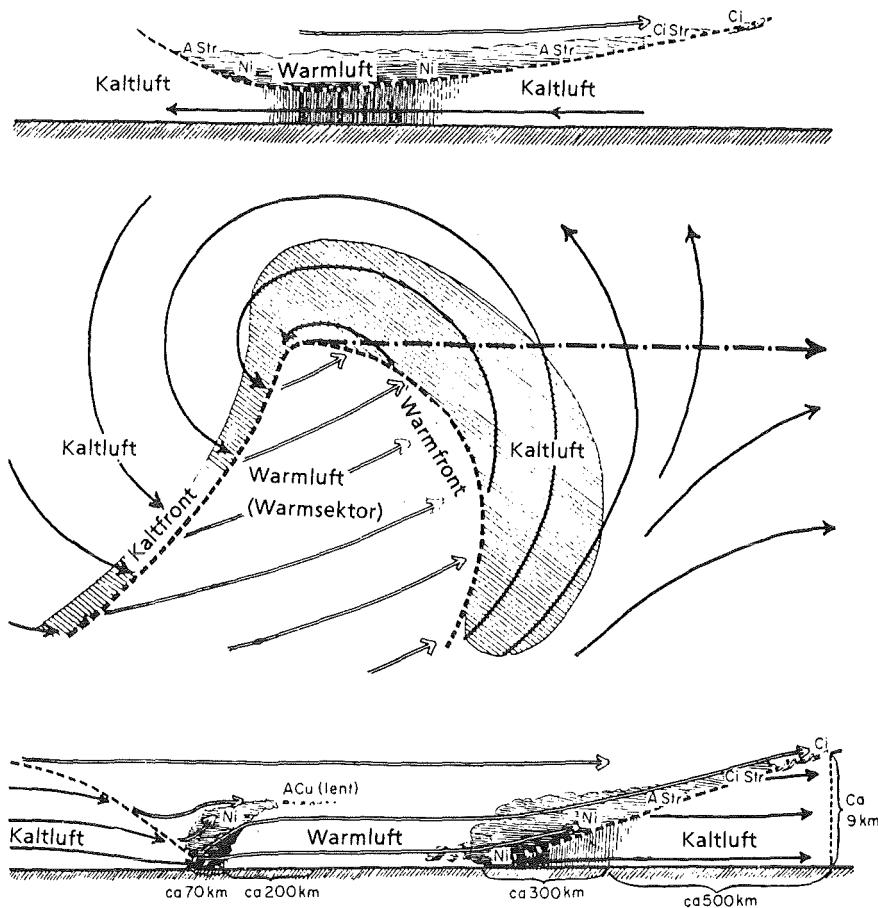


Abb. 3.6: Idealisierte Zyklone

- oben: Wettererscheinungen im Norden des Zentrums
- Mitte: Zugrichtung, Windfeld und Fronten der Zyklone
- unten: Wettererscheinungen südlich des Zentrums in den Fronten

Quelle: nach */Palmen, Newton, 1971/*

Neben den direkt an den Durchzug eines Tiefdruckgebietes gekoppelten Wettererscheinungen tragen konvektive Systeme einen großen Teil zur beobachteten Wolken- bzw. Niederschlagsbildung bei. In Gang gesetzt wird Konvektion durch eine Erwärmung des Untergrundes durch die Sonneneinstrahlung oder wenn beispielsweise nach Durchzug einer Kaltfront Kaltluft über wärmeren Boden bzw. die warme Meeresoberfläche strömt. Konvektion ohne Niederschlag kann im Zusammenhang mit dem großräumigen Schadstofftransport als ein weiterer Faktor der Vermischung in der atmosphärischen Grenzschicht angesehen werden, wobei die dabei auftretenden vertikalen Transporte zu Wolkenbildung und zu chemischen Prozessen zwischen den direkt aus den bodennahen Schichten herantransportierten Luftbeimengungen in diesen Wolken führen können */Gidel, 1983/*.

Konvektion kann großräumig in geordneten Strukturen auftreten, wobei Wolkenstraßen und offene bzw. geschlossene Zellen entstehen /Kuettner, 1959; Hubert, 1966; LeMone, 1973/. Cumulonimbus - Konvektion ist mit Schauern und Gewittern verbunden, wobei die Niederschlagsrate sehr hoch sein kann; der Niederschlag ist aber auf einen begrenzten Zeitraum und ein abgegrenztes Gebiet beschränkt. Im Mittel regnet es dabei etwa 30 Minuten über einer Fläche von ca. 25 km² /Ludlam, 1980/. Damit finden auch Schauer oder Gewitter auf einem Scale statt, der von Modellen des weiträumigen Transports nicht aufgelöst werden kann. Andererseits nehmen diese Phänomene zum Teil die gesamte Troposphäre in Anspruch.

Die Abbildungen 3.7 a und b verdeutlichen, daß in der Bundesrepublik mehr als 50% des jährlich anfallenden Niederschlags auf den Durchzug von Tiefdruckgebieten mit den dazugehörigen Fronten und Okklusionen zurückzuführen sind. Dabei sind die Unterschiede zwischen den beiden Stationen Berlin und München offensichtlich. Die Hauptzugbahnen der Tiefdruckgebiete (Abb. 3.8) liegen sehr weit nördlich von München, so daß hier kaum Okklusionen auftreten; in Berlin dagegen kann etwa 40% des jährlich anfallenden Niederschlags auf den Durchzug von Okklusionen zurückgeführt werden. Ein weiterer Grund für die beobachteten Unterschiede liegt im Staueffekt der Alpen, wodurch in München der Anteil des orografisch bedingten Niederschlags groß ist. Die Betrachtung der Ursachen für Niederschlag in Abhängigkeit von der Jahreszeit zeigt, daß im Sommer weit weniger Niederschlag im Zusammenhang mit Zyklogen fällt und damit der Anteil des konvektiven Niederschlags größer ist. Außerdem führen im Sommer thermische Instabilitäten dazu, daß die Schauer- und Gewitterbildung an Kaltfronten intensiver wird. Die größere Niederschlagsrate während sommerlicher Regenepisoden zeigt sich deutlich im steileren Anstieg der Kurve für Sommerereignisse in Abbildung 3.9. Dort wird für Berlin die kumulative Verteilung aller "trockenen" und "nassen" Episoden gegen die Niederschlagsmenge aufgetragen. Es wird deutlich, daß es bei 70% aller winterlichen Episoden mit Zyklonentätigkeit zu Niederschlägen kommt, im Sommer nur bei 56,7%. Im Zusammenhang mit Zyklogen werden im Winter 82,7% und im Sommer 74,1% des gesamten Niederschlags produziert. Die restlichen Niederschlagsmengen (17,3% im Winter und 25,9% im Sommer) liefern konvektive Ereignisse außerhalb von Zyklogen.

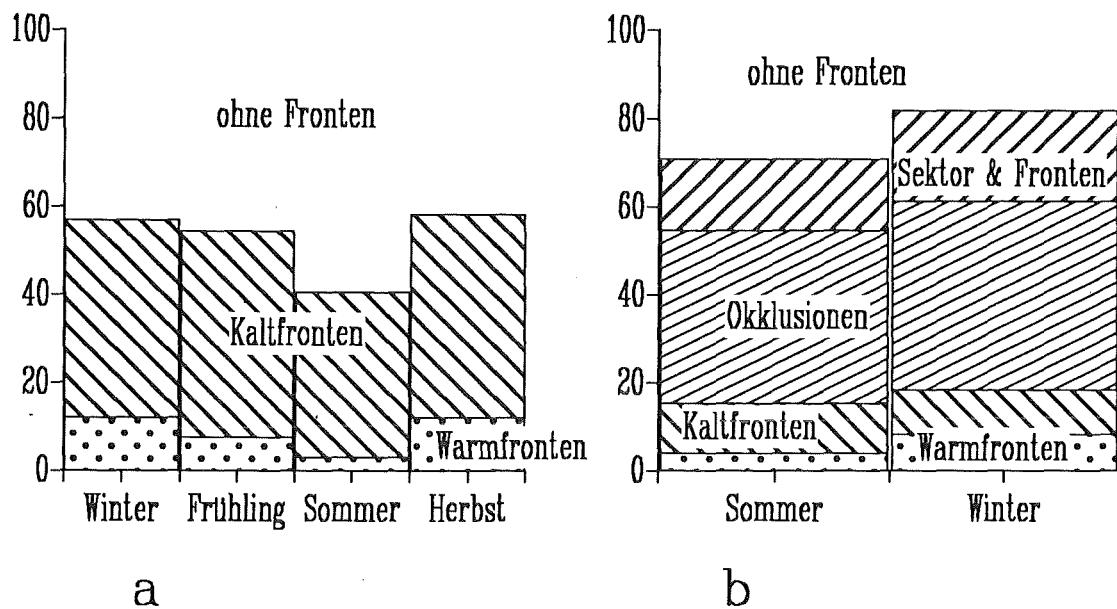


Abb. 3.7: Prozentuale Aufteilung des Niederschlages auf Ereignisse mit und ohne Zyklonenaktivität in München (a) bzw. Berlin (b)
Quelle: nach *Fraedrich et al., 1986; Hoinka, 1985/*

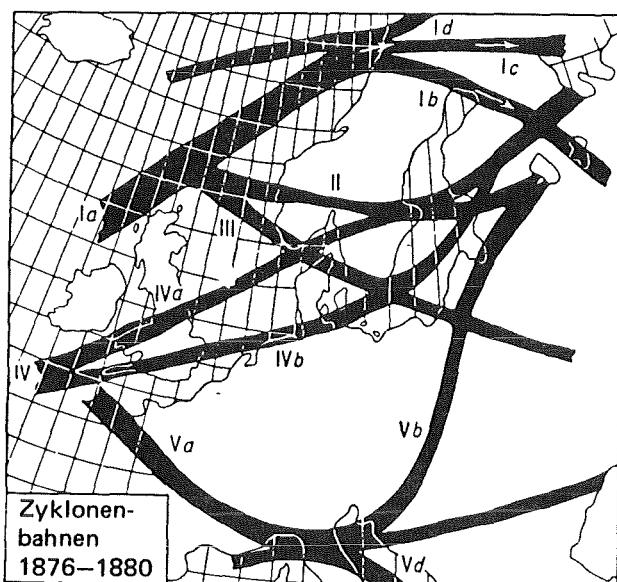


Abb. 3.8: Zyklonenbahnen in Europa
Quelle: *Liljequist, 1974/*

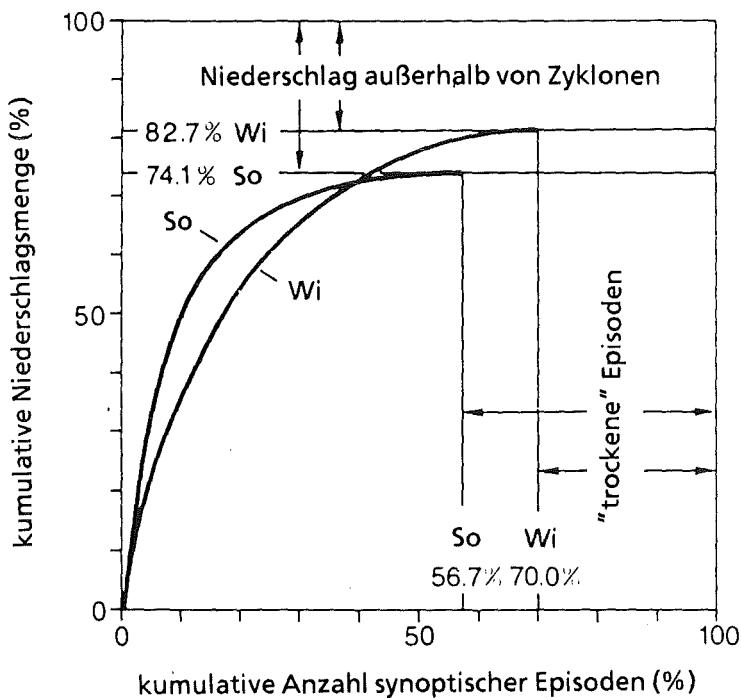


Abb. 3.9: Kumulative Verteilung aller "trockenen" und "nassen" Episoden in Berlin, aufgetragen gegen die Niederschlagsmenge.
 Quelle: nach *Fraedrich et al., 1986/*

In vielen Modellen zur Berechnung des großräumigen Schadstofftransports wird nicht zwischen den jeweiligen Niederschlagstypen unterschieden und nur berücksichtigt, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich Luftschadstoffe in einem Niederschlagsgebiet befinden. In den meisten Fällen wird dabei von Niederschlagsstatistiken an einem Ort ausgegangen und die mittlere Andauer "trockener" bzw. "nasser" Episoden untersucht */Smith, 1981; Rodhe, Grandell, 1981/*. Eine Auswertung der Niederschlagsdauer in mittleren Breiten ergibt Werte zwischen zwei und sieben Stunden, je nach Station und Bezugszeitraum (ein Überblick findet sich u.a. bei */Venkatram, 1986/*). Die Dauer niederschlagsfreier Perioden beträgt im Mittel zwischen 60 und 75 Stunden. Weiterhin können die Niederschlagsdaten tageweise ausgewertet werden. In Belgien beträgt zum Beispiel die mittlere Dauer einer Trockenperiode etwa drei Tage, während diejenige einer Regenperiode zwischen drei und vier Tagen beträgt, je nach Entfernung zur Küste und Höhe der Station */Goosens, Berger, 1984/*. Abbildung 3.10 zeigt die regionale

Verteilung der Dauer von Niederschlags- und Trockenperioden in der DDR, wobei wieder bei den höher gelegenen Stationen Niederschlagsperioden länger andauern als bei niedrigeren Stationen. Interessant ist das Maximum für die Dauer von Trockenperioden im Thüringer Becken /Reich, 1985/.

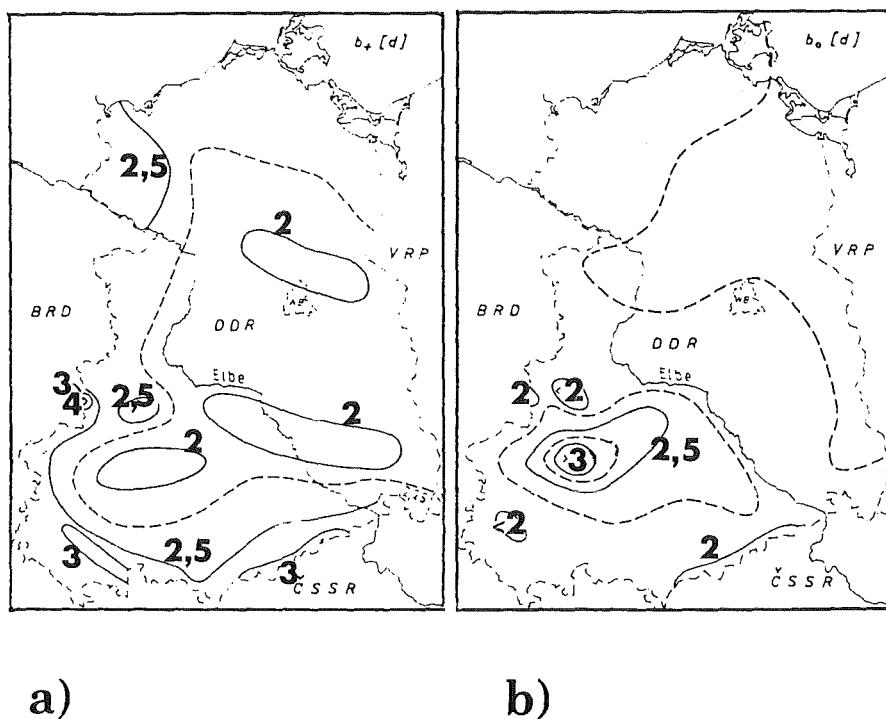


Abb. 3.10: Regionale Verteilung der mittleren Dauer von Niederschlags- (a) und Trockenperioden (b) in Tagen für das Gebiet der DDR.
Quelle: /Reich, 1985/

3.1.3 Die großräumige Zirkulation

Der ständige Wechsel der beobachteten Wettererscheinungen, der Durchzug von Hochdruck- und Tiefdruckgebieten und Episoden langanhaltender ("persistenter") Wetterlagen in unseren Breiten sind eng mit der großräumigen Zirkulation in den höheren Schichten der Troposphäre verknüpft. Hier bilden sich an die großen Bergmassive wie den Rocky Mountains und dem Himalaya gekoppelte lange stehende Wellen aus, die von im allgemeinen ostwärts wandernden langen und kurzen Wellen überlagert werden. Meist finden sich vier bis fünf solcher langen Wellen in Form von Trögen und (Hochdruck-) Rücken auf der nördlichen Halbkugel /Palmen, Newton, 1971/ und bestimmen durch ihre Lage das Großwettergeschehen in Europa (Abb. 3.11). Eine Klassifizierung dieser Großwetterlagen findet sich bei /Hess, Brezowsky, 1977/ und dient in Abschnitt 3.2 als Grundlage zur Beurteilung des Bezugsjahres 1982 im Vergleich zum langjährigen Mittel.

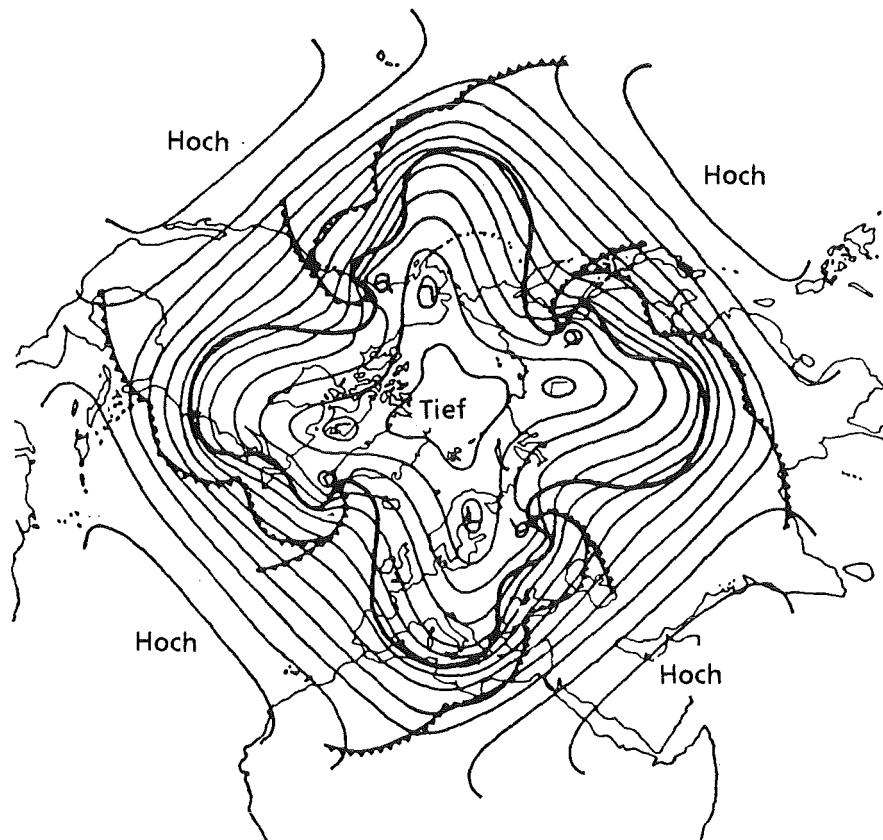


Abb. 3.11: Zirkumpolares 500 hPa-Druckfeld mit vier Wellenstörungen zusammen mit den dazugehörigen Tiefs und Fronten am Boden.
Quelle: nach /Palmen, Newton, 1971/

Die kurzen wandernden Wellen entsprechen in Bodennähe den durchziehenden zyklonalen Störungen. Den schematischen Verlauf von Trajektorien, d.h. den Weg von Luftpaketen innerhalb eines Tiefdruckgebietes, zeigt Abbildung 3.12. Es handelt sich hierbei um sogenannte isentropische Trajektorien, also Trajektorien auf Flächen gleicher potentieller Temperatur, wodurch das betrachtete Luftpaket immer innerhalb einer bestimmten Luftmasse bleibt /Danielsen, 1961/. Daher können in unterschiedlichen Höhen gestartete Schadstoffpakete aus ganz unterschiedlichen Gebieten dieselben Niederschlagsereignisse innerhalb der betrachteten Zyklone erreichen.

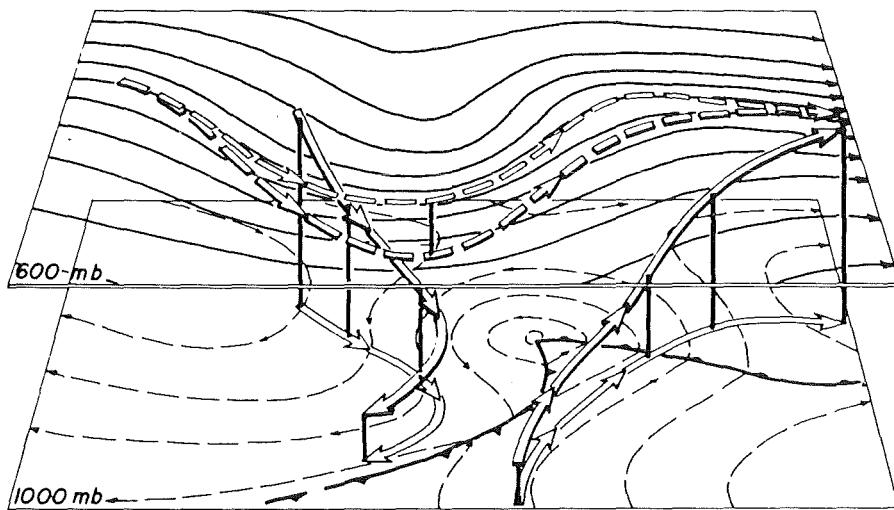
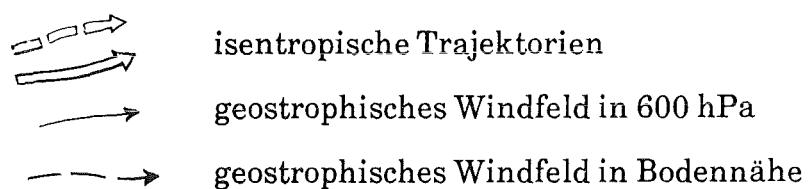


Abb. 3.12: Verlauf von Trajektorien innerhalb eines Tiefdruckgebietes.



Quelle: nach /Palmen, Newton, 1971/

Ein wissenschaftlich interessantes und für die regionale Immissionssituation und den überregionalen Schadstofftransport wichtiges Phänomen sind die langanhaltenden Anomalien der allgemeinen Zirkulation, nämlich Blockierungssituationen, die oft 10 Tage lang und mehr andauern können. Neuere Ergebnisse und Literaturangaben zur Theorie dieser Phänomene finden sich bei */Mullen, 1987/* und */Mo, Ghil, 1987/*. Eine Darstellung von Blockierungsformen, die für den Schadstofftransport in Mitteleuropa von Interesse sind, zeigt Abbildung 3.13. Die Hochdruckgebiete im Bereich zwischen dem 50. und 65. nördlichen Breitengrad führen dabei zu einer Unterbrechung der Zonalströmung (d.h. breitenkreisparallele Strömung), mit der Tiefdruckgebiete über Mitteleuropa hinweggeföhrt werden könnten. Im Sommer kommt es im Bereich des Hochdruckgebiets zu starker Sonneneinstrahlung, was häufig zu einer Erhöhung der Ozonkonzentrationen führt, während im Winter durch eine Absinkinversion der vertikale Austausch von Schadstoffen in der Luft verhindert wird */Graf, Funke, 1986/*.

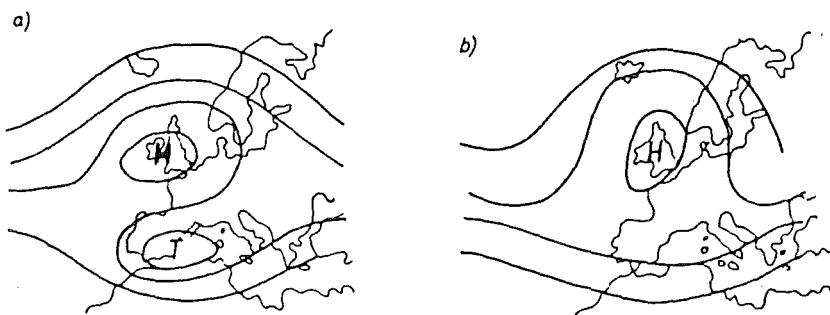


Abb. 3.13: Blockierungsformen in der Atmosphäre über Europa
a) split-flow-block
b) Omega-block

Quelle: */Graf, Funke, 1986/*

3.1.4 Modellierung der Meteorologie

Die Modellierung der Meteorologie hat in den verschiedenen Ausbreitungsmodellen einen recht unterschiedlichen Stellenwert. Auf der einen Seite stehen die Ausbreitungsmodelle, die durch das Hinzufügen der Diffusionsgleichung und eines Satzes von Differentialgleichungen für chemische Reaktionen zum Gleichungssystem eines komplexen meteorologischen Modells entstanden. Es handelt sich hierbei meist um mesoskalige Ausbreitungsmodelle, weniger jedoch um Modelle des weiträumigen Schadstofftransports. Das andere Extrem bilden die empirischen Ausbreitungsmodelle, die möglichst weitgehend auf eine explizite Modellierung der Meteorologie verzichten. Meist wird man jedoch nicht umhinkommen, wenigstens einige Teilespekte der Meteorologie zu modellieren. Es handelt sich dabei meist um bestimmte Parameter, die den Zustand der atmosphärischen Grenzschicht in bezug auf die Ausbreitung von luftgetragenen Schadstoffen beschreiben, wie beispielsweise die Höhe der Mischungsschicht oder die Diffusionskategorie.

Tabelle 3.2 zeigt eine grobe Auswahl meteorologischer Modelle. Die *Modelle der allgemeinen atmosphärischen Zirkulation* sind interessant für Abschätzungen der Verweilzeiten und Transporte langlebiger chemischer Spezies auf globalem Scale. Für den hier betrachteten Transport von Schwefelverbindungen innerhalb Europas sind jedoch die Modelle des synoptischen Scales besser geeignet. *Vorhersagemodelle* bieten gegenüber der direkten Verwendung gemessener meteorologischer Parameter gewisse Vorteile, da alle benötigten Parameter an Punkten eines regelmäßigen dreidimensionalen Gitters in konstantem zeitlichen Abstand vorliegen und in sich konsistent sind. Es gibt eine große Anzahl von Vorhersagemodellen im Routineeinsatz der meteorologischen Dienste (z. B. dem Deutschen Wetterdienst). Für die Ausbreitungsrechnung können Vorhersagemodelle unter anderem zur Berechnung von Trajektorien unter Berücksichtigung von Vertikalbewegungen verwendet werden /Kuo et al., 1985/. Der Zusammenhang zwischen den einzelnen meteorologischen Parametern der synoptischen Störungen mittlerer Breiten lässt sich jedoch auch mit Hilfe *diagnostischer Beziehungen* beschreiben (siehe dazu: /Holton, 1972/). Sie können beispielsweise zur Berechnung großräumiger Vertikalbewegungen aus der Drucktendenz benutzt werden, wie das bei /Martin, Mithieux, 1987/ zur Bestimmung dreidimensionaler Trajektorienverläufe geschehen ist.

Mit Hilfe von *Mesoscale-Modellen* lässt sich das atmosphärische Strömungsfeld unter Berücksichtigung orografischer Effekte (beispielsweise durch Berge und

Tab. 3.2: Auswahl meteorologischer Modelltypen

Globaler Scale	Klimamodelle Modelle der allgemeinen Zirkulation
synoptischer Scale	Vorhersagemodelle diagnostische Modelle
Mesoscale	Mesoscalemodelle
Micro- bis Mesoscale (Modellierung meteorologischer Teilespekte)	Grenzschichtmodelle Wolkenmodelle

Talabschnitte oder den Übergang vom Meer zum Land) simulieren. Diese Modelle sind oft sehr aufwendig und haben eine feine zeitliche und räumliche Auflösung, was zu hohen Rechenzeiten führt. Daher werden sie vor allem für Episodenrechnungen im regionalen Maßstab verwendet. Allerdings sind Ergebnisse von Rechnungen mit Mesoscale-Modellen auch zur Beurteilung überregionaler und langfristiger Schadstofftransportvorgänge zu verwenden, was die in Abbildung 3.14 gezeigten berechneten Bodenwindrosen für das Rhein-Main-Gebiet zeigen. Für eine vorgegebene Häufigkeitsverteilung des geostrophischen Windes stellt sich am Boden, in Abhängigkeit vom Ort und der Topografie, eine entsprechende Verteilung des Bodenwindes ein /Heimann, 1986/.

Von den Modellen, die sich auf die Beschreibung meteorologischer Teilespekte, wie der Wolken- und Niederschlagsbildung, beschränken, seien hier nur die *Grenzschichtmodelle* erwähnt. In den reinen Grenzschichtmodellen geht es vor allem um die Simulation vertikaler Profile, beispielsweise der Temperatur, Vertikalgeschwindigkeit und der turbulenten Flüsse von Wärme bzw. kinetischer Energie sowie des Tagesganges der Struktur der atmosphärischen Grenzschicht. Meist wird dabei noch zwischen Modellen unterschieden, die einerseits die konvektive Grenzschicht am Tage und andererseits die nächtliche stabile Grenzschicht beschreiben. Im Zusammenhang mit den Rechnungen zum weiträumigen

Schadstofftransport sind insbesondere einfache Grenzschichtmodelle zur Bestimmung der Mischungsschichthöhe von Interesse, wie sie z.B. bei */Ball, 1960; Tennekes, 1973; Carson, 1973; Mahrt, Lenschow, 1976; Driedonks, 1982/* beschrieben werden.

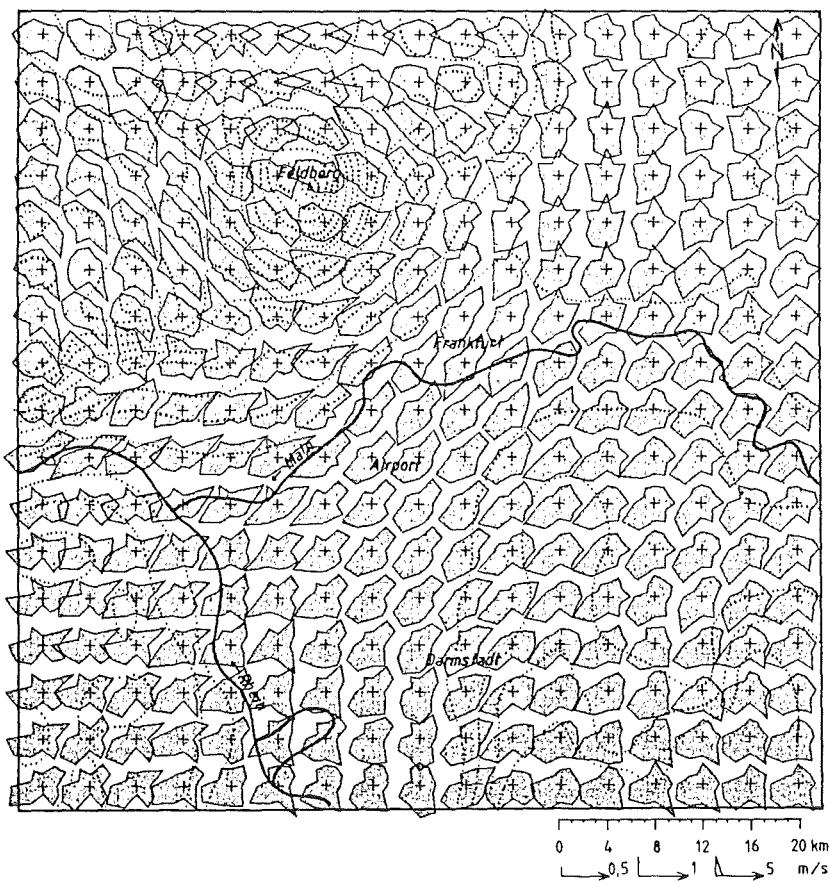


Abb. 3.14: Mit Hilfe von REWIMET berechnete Bodenwindrosen für das Main-Taunus Gebiet. Vorgegeben wird dabei die geostrophische Windrose.

Quelle: */Heimann, 1986/*

3.1.5 Ausbreitungsmodelle

Die Klassifizierung und Beurteilung von in der Ausbreitungsrechnung verwendeten Modellen kann auf die unterschiedlichste Art erfolgen. Beispielsweise interessieren sich viele Anwender vor allem für eine einfache Handhabbarkeit der Modelle und möglichst eindrucksvolle und bunte Darstellung der Ergebnisse /Hidy, 1984/. Ein weiteres Auswahlkriterium ist die vom Modell benötigte und zur Verfügung stehende Rechnerleistung. Darüberhinaus muß überprüft werden, ob die benötigten Eingabedaten bereitgestellt werden können. Dabei kann es sich um folgende Arten von Eingabedaten handeln /Saxena et al., 1986/:

- Emissionsdaten
- meteorologische Daten
- Angaben zur Orografie
- Immissionswerte.

Eng verknüpft mit den eben genannten Auswahlkriterien ist eine Klassifizierung der Ausbreitungsmodelle nach den zugrundegelegten Gleichungen und Lösungsverfahren. Wie das Schaubild in Abbildung 3.15 zeigt, haben bestimmte Modelle ganz charakteristische Rechenzeiten und einen bestimmten Bedarf an Eingabedaten und sind daher zur Lösung spezifischer Aufgabenstellungen in der Ausbreitungsrechnung zu verwenden.

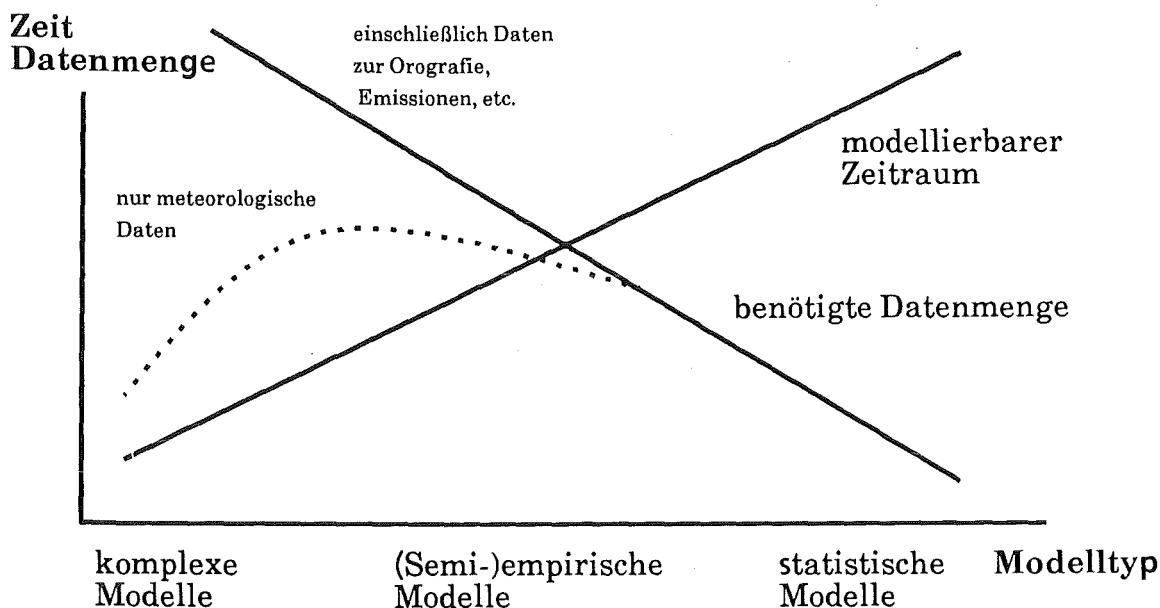


Abb. 3.15: Eigenschaften von Ausbreitungsmodellen

Auf der einen Seite stehen dabei die statistischen Modelle, mit deren Hilfe Mittelwerte der Konzentration und Ablagerung von Luftbeimengungen für relativ lange Zeiträume abgeschätzt werden können. Die Rechenzeiten sind kurz und an Eingabedaten werden statistisch aufbereitete meteorologische Parameter und Langzeitmittel der Emissionen benötigt. Den statistischen Modellen liegt in der Regel folgende Beziehung zugrunde /Venkatram, 1986/:

$$C(x_r) = \sum_s Q(x_s) \int_0^{\infty} p(x_s|x_r, t) dt \quad (1)$$

Dabei ist $C(x_r)$ die Konzentration von Luftbeimengungen am Aufpunkt x_r . Diese entspricht der Summe von Emissionen $Q(x_s)$ multipliziert mit dem Integral über die Wahrscheinlichkeit $p(x_s|x_r, t)$, mit der ein am Quellort x_s freigesetztes Teilchen den Aufpunkt innerhalb der Zeit t erreicht.

Auf direkteste Art wird die Wahrscheinlichkeitsdichte p dabei in Monte-Carlo Modellen bestimmt, die vor allem für regionale Schadstofftransporte unter Berücksichtigung der Topografie, aber auch für den Ferntransport von Schadstoffen Verwendung finden /Shannon, 1981/. Das Gauss-Modell wird meist ebenfalls als statistisches Ausbreitungsmodell angewendet. Die mittlere Konzentration am betrachteten Aufpunkt hängt dabei von Häufigkeitsverteilungen der Windrichtung, Windgeschwindigkeit und Diffusionskategorie am Quellort ab. Es ist charakteristisch für die statistischen Ausbreitungsmodelle, daß die mittleren berechneten Schadstoffverteilungen direkt aus den Häufigkeitsverteilungen der Modellparameter bestimmt werden.

Zur Abschätzung von Langzeitmittelwerten der großräumigen Verteilung von Luftbeimengungen und deren Ablagerung gibt es eine größere Anzahl statistischer Modelle, die in ihren Grundannahmen gewisse Ähnlichkeiten aufweisen (siehe z.B.: /Fisher, 1978; Smith, 1981; Pasquill, Smith, 1983; Venkatram, Pleim, 1985/). Für die obengenannte Wahrscheinlichkeitsdichte p wird dabei allgemein der folgende Ansatz gemacht:

$$p(x_s|x_r, t) = M(x_s|x_r, t) D(x_s|x_r, t) \quad (2)$$

Durch M werden hierbei die trockene und nasse Ablagerung sowie die Umwandlungsprozesse repräsentiert. M hängt in den meisten auf diesem Ansatz aufbauenden Modellen von der mittleren Dauer von Niederschlags- und Trockenperioden im Untersuchungsgebiet und den Ablagerungs - und Umwandlungsraten ab. D beschreibt die Diffusion der betrachteten Luftbeimengungen und setzt sich

wiederum aus Termen zusammen, die eine Funktion der horizontalen bzw. vertikalen Durchmischung sind.

Statistische Modelle bieten sich vor allem zur Berechnung unterschiedlicher Emissionsszenarien an. Den Vorteilen statistischer Modelle stehen jedoch einige Nachteile entgegen. So sind die meisten Modelle nicht für kürzere Mittelungszeiträume geeignet und als wichtigster Kritikpunkt wird häufig angegeben, daß hier die niedrigen Anforderungen an Rechnerleistung und Eingabedaten und die damit verknüpften Vorteile auf Kosten der physikalischen Wirklichkeitsnähe gehen /Johnson, 1983/.

Den statistischen Modellen stehen in Abbildung 3.15 die komplexen Ausbreitungsmodelle für regionale Analysen und Episodenrechnungen gegenüber. Diese sind sehr rechenzeitintensiv und benötigen ein zeitlich und räumlich hoch aufgelöstes Emissionskataster und detaillierte Angaben zur orografischen Struktur des Untersuchungsgebietes. An meteorologischen Eingabedaten wird jedoch oft nur der Vektor des geostrophischen Windes am oberen Rand des Modellgebietes benötigt. Die komplexeren Ausbreitungsmodelle sind in der Regel Euler'sche Modelle, d.h. alle Größen werden an Punkten eines zwei- bis dreidimensionalen fest mit der Erdoberfläche verbundenen Gitters berechnet. Die den meisten Euler'schen Ausbreitungsmodellen zugrunde liegende Gleichung lautet für die Konzentration C einer Luftbeimengung /Klug et al., 1984/:

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta C}{\delta t} = & -u \frac{\delta C}{\delta x} - v \frac{\delta C}{\delta y} - w \frac{\delta C}{\delta z} + & \text{(Advektionsterm)} \\
 & \frac{\delta}{\delta x} (k_x \frac{\delta C}{\delta x}) + \frac{\delta}{\delta y} (k_y \frac{\delta C}{\delta y}) + \frac{\delta}{\delta z} (k_z \frac{\delta C}{\delta z}) - & \text{(Diffusionsterm)} \\
 & D_D - D_W - T + S & \text{(Quellen und Senken)}
 \end{aligned} \tag{3}$$

Die vollständige Zeitableitung dq/dt wird hier in die lokalzeitliche Ableitung $\delta/\delta t$ und den Advektionsterm aufgespalten, wobei u , v und w die einzelnen Komponenten des Windvektors darstellen. Bei der Bestimmung des Windfeldes wird zu meist auf Meßwerte zurückgegriffen, die durch ein geeignetes Interpolationsverfahren und Annahmen über das vertikale Windprofil in Gitterpunktswerte umgerechnet werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, obige Advektions-Dif-

fusions-Gleichung in ein meteorologisches Gittermodell einzubauen, in dem die benötigten Werte von vornherein an Gitterpunkten vorliegen und somit die Suche nach einem geeigneten Interpolationsverfahren entfällt.

Die horizontale Diffusion (k_x und k_y in Gleichung 3) wird vor allem in den Euler'schen Modellen des überregionalen Schadstofftransports meist recht einfach behandelt oder auch ganz gegenüber der horizontalen Advektion vernachlässigt. Für die vertikale Diffusion gibt es unterschiedliche Ansätze. Der Diffusionsparameter k_z wird entweder auf einfache Weise aus dem vertikalen Temperaturprofil abgeschätzt oder die Windgeschwindigkeit, der Bedeckungsgrad und die Bodenrauhigkeit dienen dazu, Grenzschichtparameter wie die Schubspannungsgeschwindigkeit u_* oder die Monin-Obukhov-Länge L_* als Grundlage zur Bestimmung von k_z zu berechnen. In meteorologischen Modellen stehen diese oder andere Grenzschichtparameter unmittelbar zur Verfügung. Ein weiterer wichtiger, die vertikale Diffusion kontrollierender Parameter ist in den meisten Modellen die Mischungsschichthöhe.

Die in der obigen Gleichung mit D_D , D_W und T abgekürzten Prozesse der trockenen und nassen Ablagerung sowie Umwandlung der betrachteten Luftbeimengungen können in Euler'schen Gittermodellen sehr komplex behandelt werden, was vor allem für die Betrachtung chemischer Prozesse gilt.

Zu den Vorteilen vieler Euler'scher Ausbreitungsmodelle gehört die Möglichkeit weitgehender dreidimensionaler Simulationsrechnungen, wobei durch Verknüpfung mit meteorologischen Mesoscale-Modellen auch die Berücksichtigung orographischer Effekte möglich wird /Nester et al., 1987/. Weiterhin können nichtlineare chemische Prozesse berücksichtigt werden. Diesen Vorteilen stehen jedoch Nachteile gegenüber, die zur Folge haben, daß Euler'sche Gittermodelle meist nur zur Berechnung der Konzentrations- und Ablagerungsverteilungen auf begrenztem Gebiet für abgegrenzte Episoden verwendet werden. Zu diesen Nachteilen gehören vor allem die langen Rechenzeiten und der große Speicherplatzbedarf. Euler'sche Ausbreitungsmodelle, die nicht im Rahmen eines meteorologischen Modells laufen, benötigen zudem sehr viele Eingabedaten, die in der benötigten räumlichen und zeitlichen Auflösung meist nicht im Routinedienst erhoben werden /Johnson, 1983/.

Eine große Zahl von Ausbreitungsmodellen zur Analyse des Ferntransports von Luftbeimengungen läßt sich zwischen den einfachen statistischen und den komplexen Modellen einordnen. Es handelt sich meist um (semi-)empirische Aus-

breitungsmodelle, die durch die Verwendung aktueller meteorologischer Daten in den Anwendungsmöglichkeiten im Vergleich zu den statistischen Modellen recht flexibel bleiben. Da nur wenige Teilespekte der Meteorologie modelliert werden und der Rest mittels diagnostischer Beziehungen aus den Werten der meteorologischen Datenbasis berechnet wird, bleiben die Rechenzeiten in einem vernünftigen Rahmen.

Fast alle bekannteren und häufig eingesetzten Modelle des Ferntransports von Luftbeimengungen sind *Lagrange'sche Modelle*. Charakteristisch für diese Modelle ist, daß sich das benutzte Bezugssystem mit der atmosphärischen Strömung bewegt. Das bietet den Vorteil, daß in Gleichungen, in denen Ableitungen nach der Zeit auftreten, der *Advektionsterm* entfällt. Dieser berücksichtigt im Euler'schen, gegenüber der Strömung ortsfesten Bezugssystem, die zeitliche Änderung der betrachteten Größe durch horizontale und vertikale Advektion. So ist an einem Punkt auf der Erdoberfläche im Euler'schen Bezugssystem die Lufttemperatur beispielsweise nicht allein von der Erwärmung durch Einstrahlung abhängig, sondern auch vom Antransport (Advektion) warmer oder kalter Luftmassen. Im Lagrange'schen System bleibt man hingegen immer in derselben Luftmasse, deren Eigenschaften jedoch durch Strahlung bzw. Kontakt mit dem Erdboden modifiziert werden können.

Die Gleichungen für den Massenhaushalt von Luftschaadstoffen in Lagrange'schen Ausbreitungsmodellen gelten demnach für Luftpakete, die entlang ihrer Trajektorien verfolgt werden. Zur Berechnung des Trajektorienverlaufs aus dem Windfeld gibt es eine Vielzahl von Verfahren, die sich meist auf die folgenden Ansätze zurückführen lassen:

- Interpolation von Winddaten
 - a) Bodenwind
 - b) Radiosonden-Windmessungen (RAWIN)
- Berechnung des Windfeldes aus Bodenluftdruckdaten (geostrophische Approximation)
- Trajektorienberechnungen in meteorologischen Vorhersagemodellen

Prinzipiell werden bei den Lagrange'schen Modellen des Ferntransports von Luftschaadstoffen *quellorientierte* und *rezeptororientierte* Modelle unterschieden (siehe dazu: /Eliassen, 1983/).

In den rezeptororientierten Modellen werden für vorgegebene Rezeptorpunkte Rückwärtsprojektionen berechnet - d.h. Projektionen, die zu einem bestimmten Zeitpunkt den Rezeptor erreichen und die auf ihrem Weg zum Empfänger freiwerdenden Emissionen aufsammeln. Unterschiedliche chemische Spezies kommen dabei in einer "Box" zusammen und können miteinander reagieren. Die exakte Beschreibung dieser Reaktionen wird jedoch erschwert, wenn zeit- bzw. entfernungsabhängige Diffusion berücksichtigt wird. Rezeptororientierte Modelle haben gegenüber quellorientierten den Nachteil, daß die Lage einer Schadstoffquelle nicht exakt berücksichtigt werden kann und die Emissionen im allgemeinen über eine ganze Rasterfläche verschmiert werden müssen. Zusätzlich werden die emittierten Stoffe sofort über die gesamte Mischungsschicht verteilt.

Das in dieser Studie verwendete Modell MESOS gehört zu den quellorientierten Modellen, mit deren Hilfe Schadstoffe auf ihrem Weg von der Quelle hin zu möglichen Empfängergebieten verfolgt werden /ApSimon et al., 1985 a, b/. Zur Bestimmung des Projektionenverlaufs wird in diesem Modell der aus dem Bodenluftdruckfeld berechnete geostrophische Wind benutzt. Entlang der Projektionen werden Schadstoffpäckchen ("puffs") verfolgt, die in dreistündigem Abstand von einer Quelle gestartet werden. Für die in den Schadstoffpäckchen enthaltenen Schadstoffmassen Q gilt dabei folgende Gleichung:

$$\frac{\delta Q}{\delta t} = -k_d Q - k_w Q - k_t Q \quad (4)$$

mit den Zeitkonstanten k_d , k_w und k_t für die Abreicherung des betreffenden Schadstoffs durch trockene und nasse Deposition und durch chemische Umwandlung. Für das durch die chemische Umwandlung entstehende Sekundärprodukt S gilt entsprechend:

$$\frac{\delta S}{\delta t} = -k_{dS} S - k_{wS} S + k_t Q \quad (5)$$

wobei im Falle von SO_2 und SO_4 diese Gleichungen auf die jeweiligen Schwefelmassen bezogen werden müssen. Neben einer ausführlichen Beschreibung des Modells finden sich auch die Zahlenwerte aller benutzten Parameter im Anhang dieser Studie.

Außer vom Trajektorienverlauf und den eben beschriebenen Prozessen der Ablagerung und chemischen Umwandlung wird in MESOS bei der Ausbreitung der Schadstoffe auch ein Tages- und Jahresgang der Mischungsschichthöhe berücksichtigt. Abbildung 3.16 zeigt, wie beim Absinken der Mischungsschichthöhe die Schadstoffe in die darüberliegenden Schichten gelangen können und dort wegen der fehlenden trockenen Deposition über große Entferungen transportiert werden. Bei einem erneuten Ansteigen der Mischungsschicht kann dies zu einem Ansteigen der Schadstoffkonzentrationen in der Mischungsschicht in großen Quellentfernungen führen.

Zu den Nachteilen der quellorientierten Modelle gehört es, daß der Rechenaufwand bei einer großen Zahl von Quellen stark ansteigt und komplexe chemische Prozesse nur schwer berücksichtigt werden können, da Luftkonzentrationen zunächst nicht vorliegen und die von den unterschiedlichen Quellen freigesetzten Schadstoffpakete nicht vermischt werden. Eine Fehlerquelle stellt bei allen Lagrange'schen Modellen der Übergang vom Lagrange'schen zum Euler'schen Bezugssystem dar, d.h. wenn Gitterwerte der Konzentrationen und Ablagerungen berechnet werden müssen. Der Rechenaufwand bei den Lagrange'schen Modellen bleibt in einem vernünftigen Rahmen, vor allem wenn die Untersuchung unterschiedlicher Emissionsszenarien mit Hilfe einmal erstellter Transfermatrizen geschieht. Diese Transfermatrizen geben den Zusammenhang zwischen den einzelnen, jeweils berücksichtigten Quellen und den Immissionswerten im Empfängergebiet für den Fall von Einheitsemissionen an.

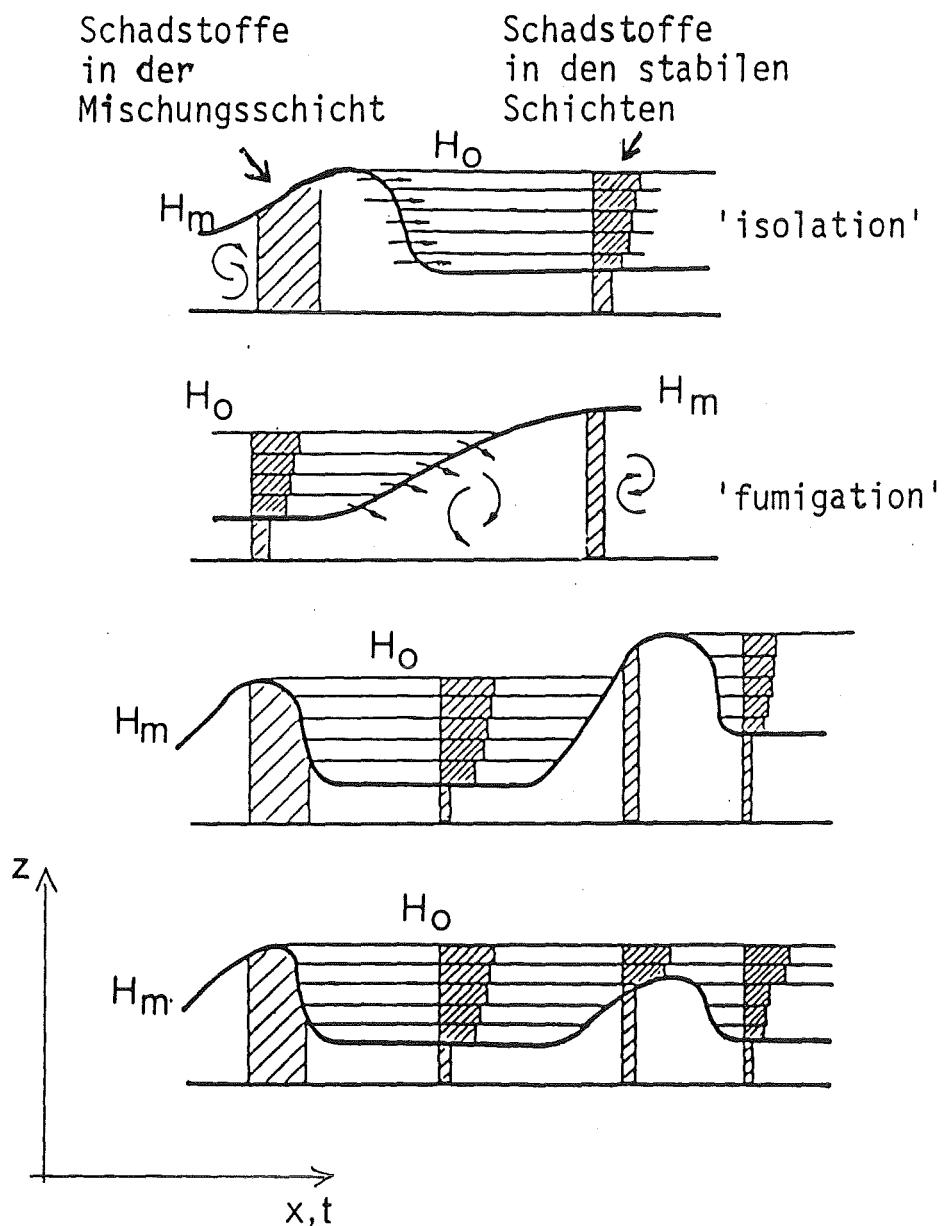


Abb. 3.16: Einfluß der tages- und jahreszeitabhängigen Variation der Mischungsschichthöhe auf die vertikale Verteilung von Schadstoffen in der Atmosphäre.

3.2 Die klimatologischen Bedingungen und das Großwettergeschehen des Jahres 1982 in Europa im Vergleich zu den langjährigen Mittelwerten

Die Modellrechnungen dieser Studie zum Ferntransport luftgetragener Schadstoffe wurden im wesentlichen für das Bezugsjahr 1982 durchgeführt. In den nachfolgenden Abschnitten werden daher das Wetter und die klimatologischen Bedingungen des Jahres 1982 im Vergleich zu den langjährigen Mittelwerten charakterisiert. Dies geschieht vor allem anhand des in den Klimaberichten des Deutschen Wetterdienstes und des Instituts für Meteorologie der FU Berlin veröffentlichten Daten- und Kartenmaterials. Zur Darstellung der räumlichen und zeitlichen Verteilung ausgewählter klimatologischer Parameter wird zusätzlich die meteorologische Datenbasis des verwendeten Ausbreitungsmodells MESOS herangezogen. Die darin enthaltenen Parameter, wie Lufttemperatur, Bedeckungsgrad und Niederschlagsintensität basieren auf den dreistündigen Melldungen der synoptischen Stationen Europas.

In einem weiteren Abschnitt dieses Kapitels wird die Häufigkeit des Auftretens bestimmter Großwetterlagen im Jahr 1982 im Vergleich zu anderen Jahren dazu benutzt, das betrachtete Jahr in bezug auf die meteorologischen Bedingungen der Ausbreitung von Schadstoffen in der Luft einzuordnen. Es wird gezeigt, daß bestimmte Großwetterlagen besonders häufig mit hohen Schadstoffkonzentrationen in der Luft einhergehen, während bei anderen die Immissionsbelastung in der Regel niedrig bleibt. Mit einzelnen Großwetterlagen verknüpfte Kombinationen bestimmter meteorologischer Parameter (z.B. hohe Temperatur, große Sonnenscheindauer und niedrige Windgeschwindigkeiten) haben zudem großen Einfluß auf die Bildung von Sekundärschadstoffen wie beispielsweise Ozon.

3.2.1 Überblick über die Witterung des Jahres 1982

Das Jahr 1982 war in weiten Gebieten Mitteleuropas zu warm bei überwiegendem Hochdruckeinfluß; verstärkte Zyklonentätigkeit war hingegen über dem Nordatlantik und Nordeuropa zu beobachten. Hochdrucklagen waren vor allem im östlichen Mitteleuropa wetterbestimmend, so daß es hier ein trockenes und sonnenscheinreiches Jahr gab. Im südlichen Europa blieb dagegen die Sonnenscheindauer zum Teil weit unter den langjährigen Durchschnittswerten. Abbildung 3.17 gibt einen Eindruck von den klimatischen Verhältnissen im Jahre

1982 im Vergleich zu anderen Jahren. Grundlage dieser Darstellung sind die Temperaturreihen der Stationen DeBilt, Potsdam, Basel und Wien seit 1761 und die Niederschlagsmessungen an 14 deutschen Stationen westlich der Oder seit dem Jahr 1851. Demnach erreicht die Abweichung der Mitteltemperatur des Jahres 1982 vom vieljährigen Durchschnittswert +1,3 Grad; von den dargestellten Jahren 1974 bis 1984 war nur noch das Jahr 1983 wärmer. Zum Vergleich werden noch die Temperaturabweichungen vom Mittelwert der Jahre 1971 bis 1980 dargestellt, die deutlich geringer ausfallen. Das Niederschlagsmittel der 14 betrachteten Stationen lag 1982 mit 630 mm bei 91% des Mittels über die Jahre 1851 bis 1970. Damit war dieses Jahr in Deutschland etwas zu trocken.

Die mittleren Temperatur- und Niederschlagsverhältnisse der einzelnen Monate des Jahres 1982 werden in Abbildung 3.18 dargestellt. Der *Januar* war im Vergleich zu den langjährigen Mittelwerten um 1 Grad zu kalt und sehr niederschlagsreich (148% des Normalwerts). Weiterhin war dieser Monat durch langandauernde austauscharme Wetterlagen gekennzeichnet. Im *Februar* gab es bei überwiegend antizyklonalen Wetterlagen nur geringe Niederschlagsmengen. Diese erreichten in Europa nur 32% des Normalwertes. Aufgrund der vorherrschenden Hochdrucklagen wurden im Februar zeitweise hohe Schadstoffkonzentrationen gemessen. Im *März* wurden wiederholt atlantische Tiefausläufer nach Zentraleuropa gelenkt. Am 23. bildete sich jedoch wieder ein starkes europäisches Zentralhoch, wobei die Schadstoffkonzentrationen kräftig anstiegen. Der *April* 1982 war bei überdurchschnittlicher Sonnenscheindauer in Mitteleuropa zu kalt und meist zu trocken. Die zweite Monatshälfte wurde durch eine Antizyklone über den Britischen Inseln und einem zentral- bzw. osteuropäischen Trog bestimmt, wobei aus Skandinavien subpolare Kaltluft nach Deutschland einfloß. Die zu kalte Witterung setzte sich bis in den *Mai* hinein fort; in der zweiten Hälfte des Monats Mai lagen die Temperaturen jedoch allgemein über den Normalwerten. Nach den Monatswerten war der Mai 1982 überwiegend zu warm. Beim Niederschlag gab es regionale Unterschiede, wobei es in Nordwest- und Süddeutschland zu trocken und in den anderen Gebieten zu naß war.

Ein Blick auf Abbildung 3.18 zeigt, daß ebenso wie der *Mai* auch die folgenden Monate im Vergleich zu den Normalwerten zu warm ausfielen. Der *Juni* hatte dabei überdurchschnittlich viel Niederschlag zu verzeichnen, der vor allem während der vom 11. Juni bis zum Monatsende andauernden *südlichen Westlage* fiel (zu den Großwetterlagen siehe Abschn. 3.2.3). Zu Monatsbeginn wurde das Wetter im größten Teil Europas von einer starken zentralen Antizyklone beherrscht,

wobei bei hohen Sonnenscheindauern die Temperaturen in Deutschland verbreitert über 30°C stiegen. Im *Juli* kam es nach großräumigem Luftdruckanstieg zu einer Blockierungslage, die bis in den August hinein anhielt. Die Sonnenscheinsumme erreichte mit 340 Stunden im nordöstlichen Mitteleuropa einen Rekordwert; im Norden Deutschlands fielen im Juli teilweise weniger als 20% der mittleren Niederschlagsmenge. In Südwestdeutschland gab es jedoch zwischen dem 23. und 27. Juli einige sehr ergiebige Starkniederschläge.

Der *August* war nach den Monatswerten im Südwesten zu kalt, sonst zu warm. Im äußersten Norden Deutschlands, vor allem aber im Süden fiel überdurchschnittlich viel Niederschlag; insgesamt war der Monat jedoch etwas zu trocken. Die in der zweiten Augusthälfte vorherrschenden Troglagen mit den dazugehörigen Tiefdruckgebieten bestimmten auch das Wetter in der ersten Hälfte des folgenden Monats *September*. Am 10. September stellte sich jedoch eine mittel- bzw. osteuropäische Hochdrucklage ein, die mit einer kurzen Unterbrechung bis zum Monatsende wetterbestimmend war. Der Monat war erheblich zu trocken, wobei in weiten Gebieten der DDR kaum 20% der mittleren Niederschlagswerte erreicht wurden.

Im *Oktober* wurde die mittlere Zirkulation durch einen kräftigen Trog über Westeuropa und dem Mittelmeerraum gekennzeichnet, während das östliche Mitteleuropa im Einfluß des gegenüber dem Vormonat sogar verstärkten Hochkeils blieb, bei gering unterdurchschnittlichen Niederschlagswerten. Westlich der Elbe erreichten in Deutschland die Niederschlagssummen Werte von teilweise über 300% der Normalwerte. Im *November* lag Mitteleuropa an der Vorderseite eines kräftigen nordostatlantischen Tropen, wobei sehr warme Luft herantransportiert wurde. Die Niederschlagssumme lag unter dem Erwartungswert mit sehr geringen Werten wiederum im östlichen Deutschland. Auch im *Dezember* war es im Osten Deutschlands zu trocken; es fielen jedoch im Gegensatz zum November im Südwesten Deutschlands mehr als 200% des Normalwertes an Niederschlägen. Die mittlere Luftdruckverteilung im Dezember glich der des Vormonats, wobei durch die vorherrschenden Westwetterlagen subpolare Meeresluft nach Deutschland verfrachtet wurde. Dies ließ die Mitteltemperaturen in Südwestdeutschland auf mehr als 2 Grad über den Normalwerten ansteigen.

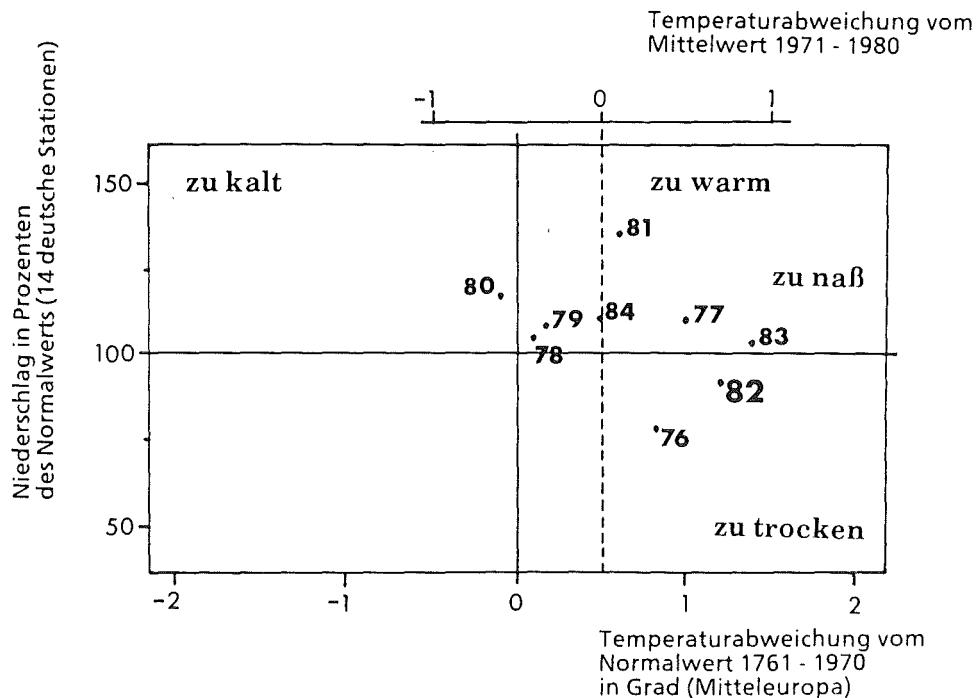


Abb. 3.17: Vergleichende Darstellung der Temperatur- und Niederschlagsverhältnisse in den Jahren 1976 bis 1984.

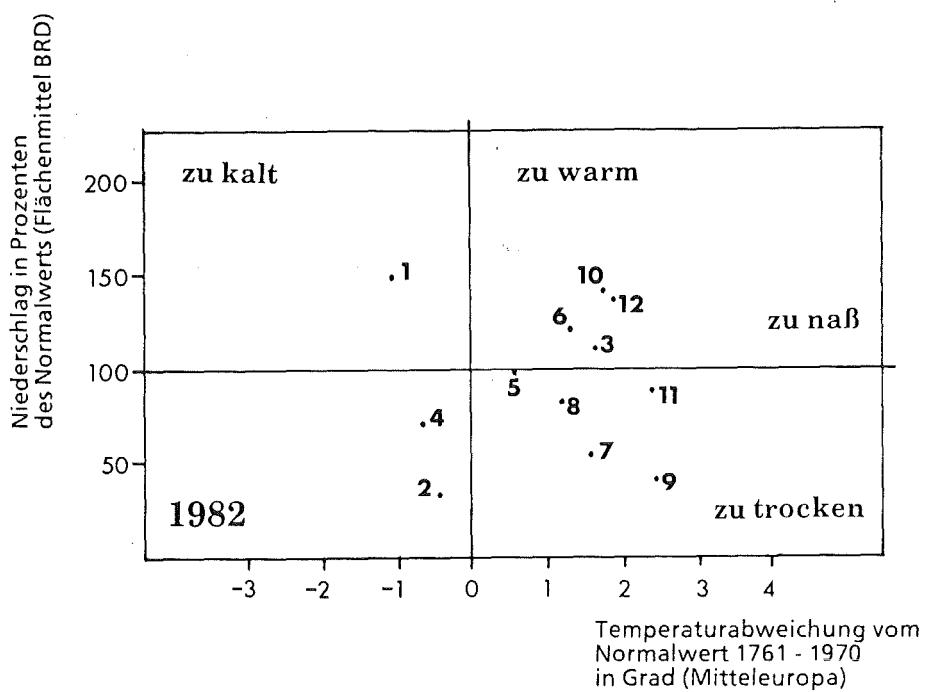


Abb. 3.18: Abweichungen der monatlichen Temperatur und Niederschlagsmittelwerte von den langjährigen Monatsmittelwerten.

3.2.2 Räumliche und zeitliche Verteilung ausgewählter klimatologischer Parameter in Mitteleuropa

In Abbildung 3.19 wird das sich aus den dreistündigen Angaben in der MESOS-Datenbasis für 1982 ergebende *Temperaturmittel* ausgewählten Werten der jährlichen Mitteltemperatur aus Klimameldungen gegenübergestellt. Es zeigt sich dabei im Rahmen der für die Darstellung der MESOS-Werte gewählten Klasseneinteilung eine recht gute qualitative Übereinstimmung. Die regionale Verteilung der Abweichung der Mitteltemperatur des Jahres 1982 von den langjährigen Mittelwerten ist in Abbildung 3.20 schematisch wiedergegeben. Bis auf das Gebiet um die ägäische Halbinsel und das Seegebiet nördlich Irlands und Schottlands sind überall in Europa die Mitteltemperaturen des Jahres 1982 höher als das langjährige Mittel, wie es bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt wurde. Die größten Temperaturabweichungen finden sich in einem Streifen, der sich von Spanien über Frankreich, den Westen und Norden der Bundesrepublik Deutschland und Dänemark bis hinein in die DDR und nach Polen erstreckt.

Interessant ist eine Betrachtung der Abweichungen der Januar-Mitteltemperaturen vom langjährigen Monatsmittelwert. In diesem Monat traten 1982 die höchsten SO₂-Konzentrationen während einer acht Tage dauernden Smogepisode auf. Abbildung 3.21 zeigt die Temperaturabweichungen auf dem Gebiet der Bundesrepublik und der DDR. Im allgemeinen war es im Januar um etwa zwei Grad zu kalt, positive Temperaturabweichungen gab es jedoch auf den höhergelegenen Stationen des betrachteten Gebiets. So war es auf den Höhenlagen des Schwarzwaldes, des Bayerischen Waldes und des Harzes teilweise mehr als zwei Grad wärmer als im langjährigen Mittel. Dieser beträchtliche Unterschied kann durch die Bildung von Kaltluft über einer geschlossenen Schneedecke und dem Antransport von Warmluft in der Höhe, die sich während der Smogepisode wie ein Deckel über die unteren Luftsichten legte, erklärt werden. Während eines Großteils des Januars befanden sich so die höhergelegenen Stationen in warmen Luftmassen, während die in der Ebene gelegenen Stationen in der bodennahen Kaltluft lagen.

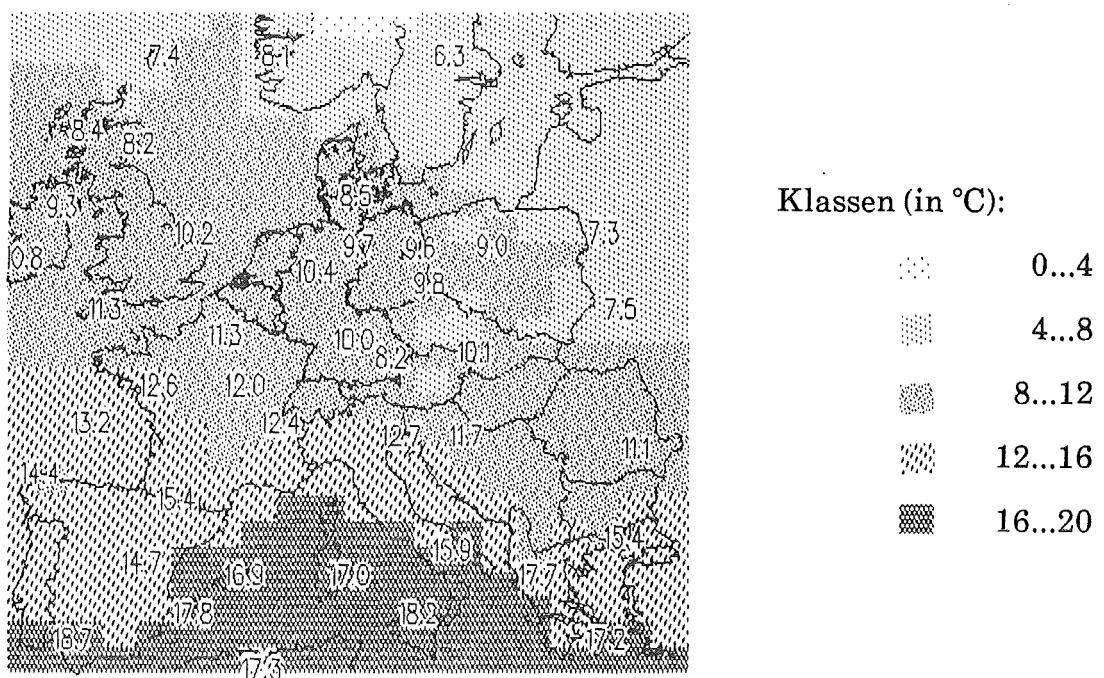


Abb. 3.19: Klasseneinteilung der Jahresmitteltemperaturen aus der MESOS-Datenbasis im Vergleich zu Klima-Meldungen.

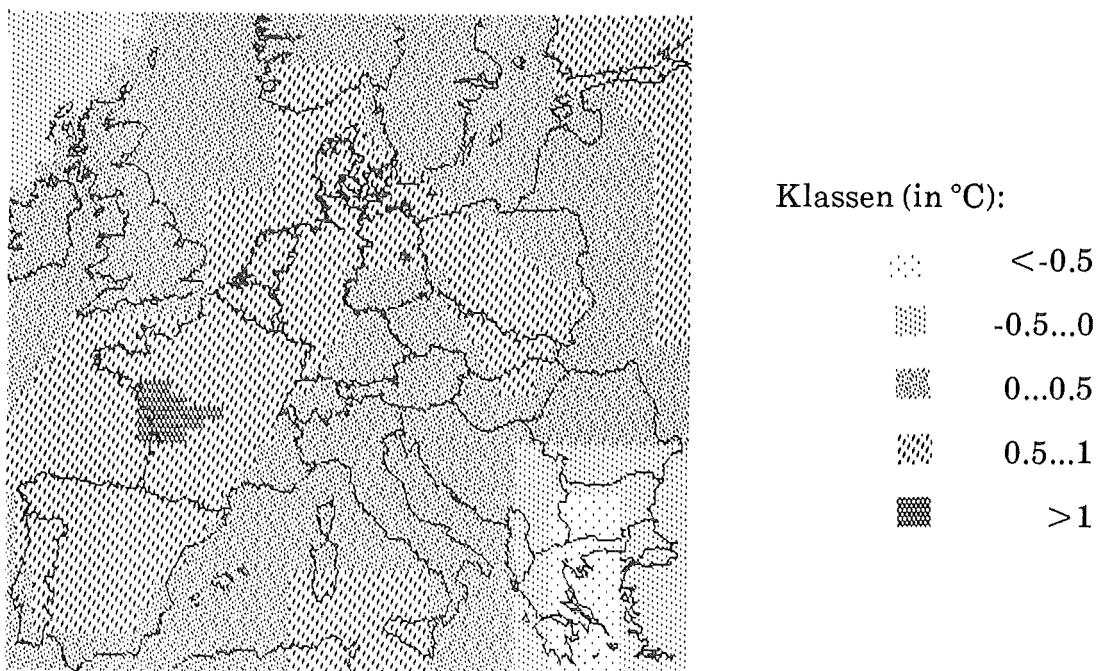


Abb. 3.20: Regionale Verteilung der Abweichung der Jahresmitteltemperatur im Jahr 1982 von den langjährigen Mittelwerten.

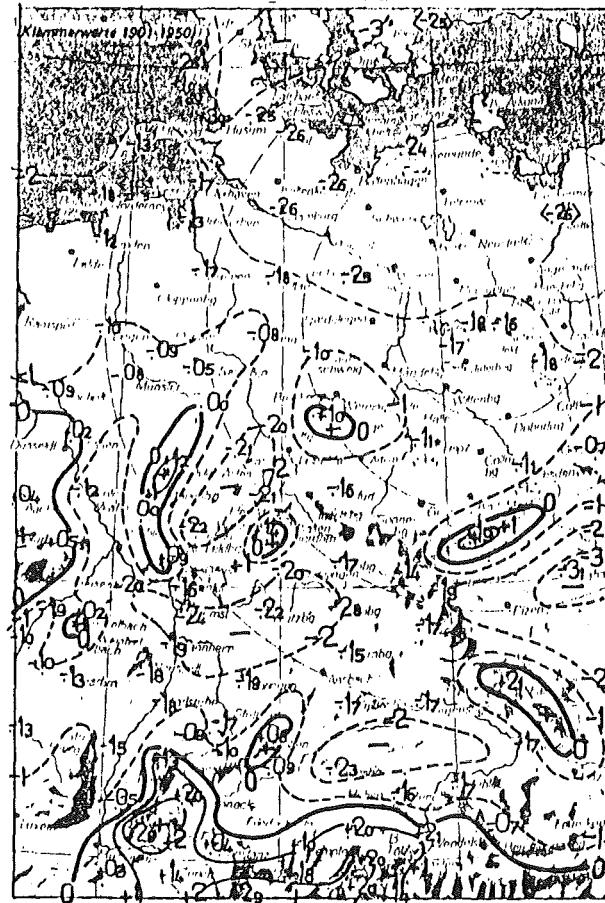


Abb. 3.21: Abweichungen der Januar-Mitteltemperaturen im Jahr 1982 vom langjährigen Mittelwert in Deutschland.

Quelle: /Berliner Wetterkarte, 1982/

In Abbildung 3.22 ist die Abweichung der *Sonnenscheindauer* im Jahr 1982 vom langjährigen Mittel dargestellt. Nördlich der Alpen schien demnach die Sonne teilweise 200 Stunden länger als im Durchschnitt, während südlich der Alpen eine unterdurchschnittliche Sonnenscheindauer registriert wurde. Das Maximum der positiven Abweichungen befindet sich in einem Gebiet zwischen den BENELUX-Ländern und Polen. Die hohen Werte der Sonnenscheindauer und damit der Einstrahlung lassen für 1982 auf ein großes Potential zur Bildung von Sekundärschadstoffen und Photooxidantien in diesem Bereich schließen, in dem auch die Hauptemittenten Europas liegen.

In der MESOS-Datenbasis sind Werte für die Sonnenscheindauer oder die Einstrahlung nicht explizit enthalten. Die Einstrahlung wird mit Hilfe des jeweiligen Bedeckungsgrades und der sich aus dem tages- und jahreszeitabhängigen Sonnenstand theoretisch ergebenden Sonneneinstrahlung abgeschätzt. Abbildung 3.23 zeigt die nach MESOS für jede Rasterfläche berechnete Einstrahlung in Prozent der astronomisch möglichen. Es zeigt sich hierbei, daß im Gebiet um die Britischen Inseln die Einstrahlung 1982 nur 42 bis 56% der astronomisch möglichen erreichte. Über weiten Teilen des Mittelmeeres, über Spanien, Süditalien und Griechenland waren es hingegen über 70%.

Abbildung 3.24 zeigt einen Vergleich zwischen der sich aus der MESOS-Datenbasis ergebenden *Niederschlagsmenge* und den entsprechenden Klimawerten des Jahres 1982. In der MESOS-Datenbasis liegen jedoch nur Niederschlagsraten in neun Größenstufen vor, die für Rasterflächen der Ausdehnung 1 Breitengrad * 2 Längengrade aus den Angaben über den Wetterverlauf in den synoptischen Meldungen (ww-Code) abgeschätzt wurden. Trotz der sehr groben Abschätzung ist die Übereinstimmung zwischen den MESOS-Werten und den Klimameldungen überraschend gut. Es ist hierbei zu beachten, daß Niederschlagsprozesse eine große zeitliche und räumliche Variabilität aufweisen und die Meßwerte beispielsweise stark von der Höhenlage der jeweiligen Station abhängen. Die hohen jährlichen Niederschlagswerte im Stau der Mittelgebirge und der Alpen können jedoch anhand der in der MESOS-Datenbasis vorliegenden Werte reproduziert werden, wie das relative Niederschlagsmaximum im Süden der Bundesrepublik, in Österreich und in der Schweiz zeigt. Die höchsten Niederschlagsmengen gibt es nach der MESOS-Datenbasis nördlich und westlich Großbritanniens. Abbildung 3.25 zeigt, daß in diesem Gebiet 1982 überdurchschnittlich viel Niederschlag fiel. Über den langjährigen Mittelwerten liegende Niederschlagsmengen gab es auch in Frankreich, dem Südwesten der Bundesrepublik Deutschland, im Osten Spaniens und großen Teilen des Mittelmeeres. Ein sehr trockenes Jahr gab es, wie schon in Abschnitt 3.2.1 erwähnt wurde, im östlichen Mitteleuropa. Das Niederschlagsminimum lag dabei in einem Bereich, der sich von der Tschechoslowakei über die DDR und dem westlichen Teil Polens zur Ostsee erstreckte. Im September, dem trockensten Monat des Jahres 1982, fiel in diesem Gebiet teilweise weit weniger als 20% der durchschnittlichen Niederschlagsmenge.

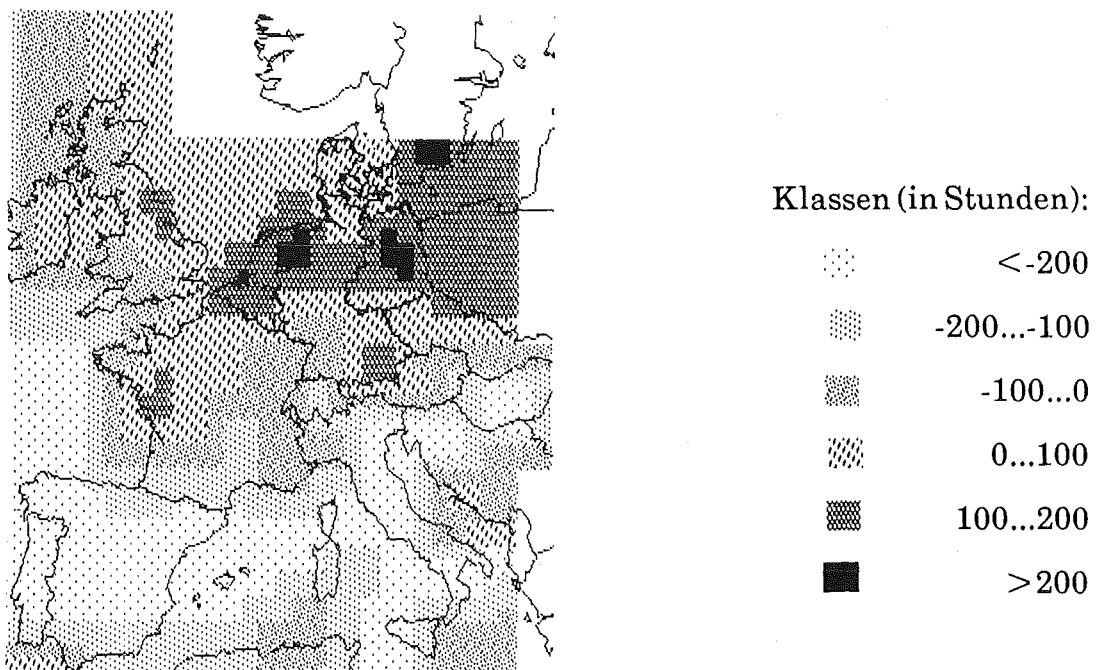


Abb. 3.22: Abweichung der Sonnenscheindauer im Jahr 1982 von den langjährigen Mittelwerten in Stunden.

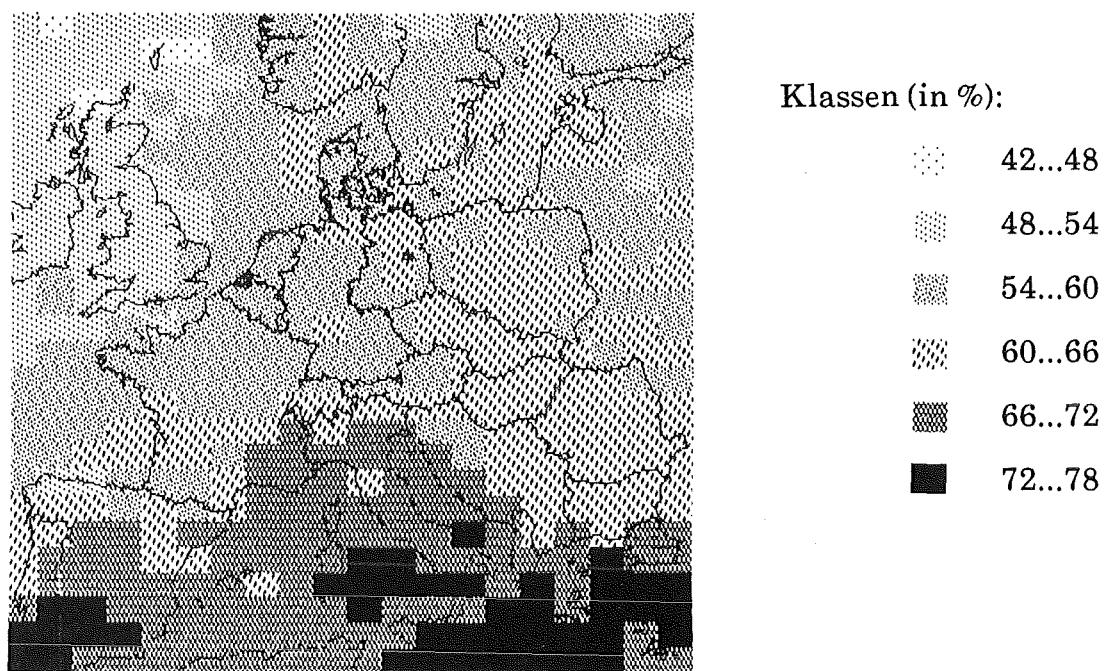


Abb. 3.23: Verteilung der nach MESOS mit Hilfe des Bedeckungsgrades berechneten Einstrahlung in Prozent der allein von der Tages- und Jahreszeit abhängigen astronomisch möglichen Einstrahlung.

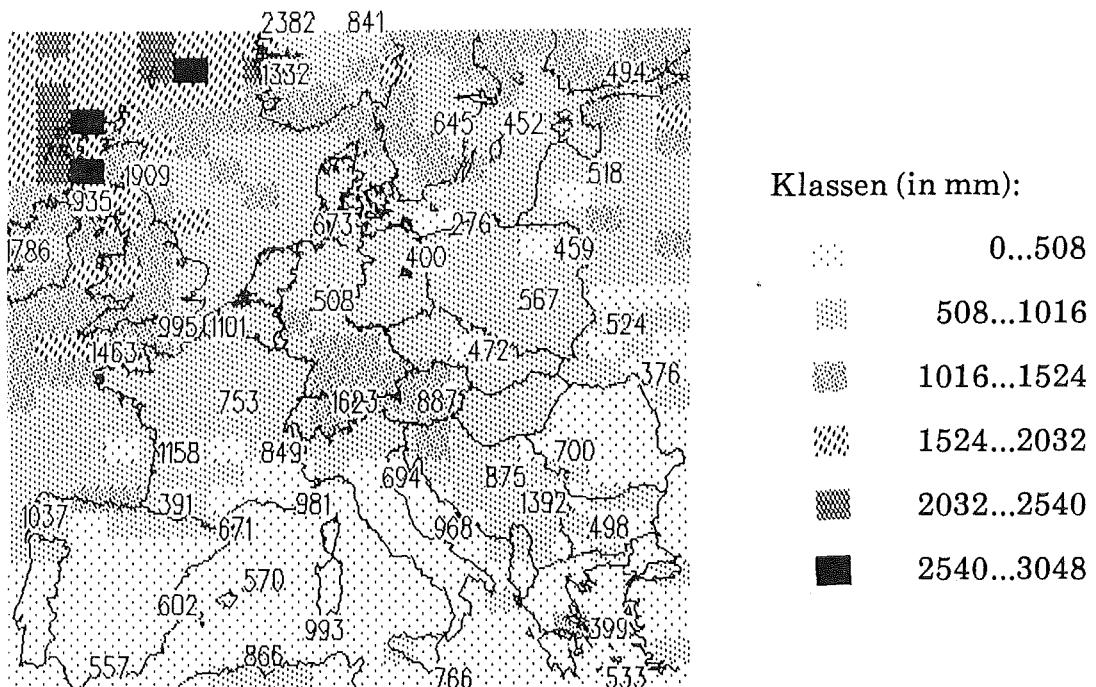


Abb. 3.24: Mit Hilfe der MESOS-Datenbasis berechnete Niederschlagssumme des Jahres 1982. Zum Vergleich sind die Niederschlagswerte aus Klimameldungen eingefügt.

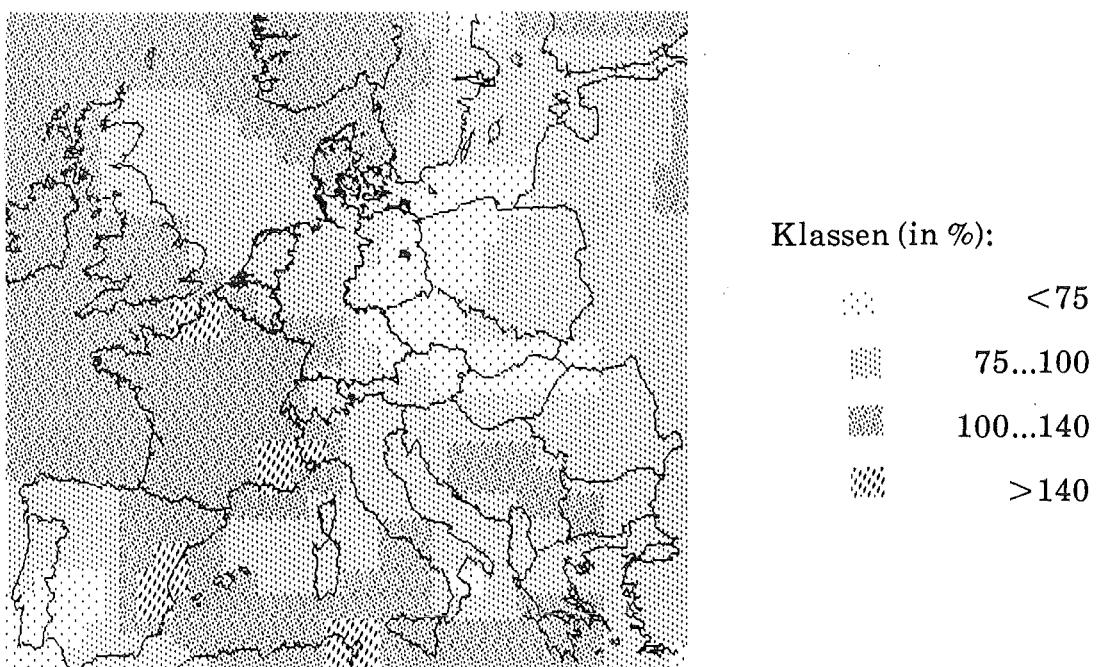


Abb. 3.25: Niederschlagssumme des Jahres 1982 im Vergleich zu den langjährigen Mittelwerten (in Prozent)

3.2.3 Charakteristika großräumiger Strömungsverhältnisse des Jahres 1982 im Vergleich zu langjährigen Beobachtungen

Der Ferntransport von Luftschaadstoffen wird hauptsächlich durch die synoptischen und mesoskaligen Zirkulationsformen bestimmt. Eine gebräuchliche Klassifizierung dieser Strömungsverhältnisse ist die von *Hess und Brezowsky, 1977*. Danach wird im Routinedienst des Deutschen Wetterdienstes jede Konstellation der Druckgebiete und der dadurch hervorgerufenen Strömungsverhältnisse im europäischen Raum in

- drei Zirkulationsformen,
- zehn Großwettertypen (GWT) und
- dreißig Großwetterlagen (GWL)

eingeteilt. Verschiedene Großwetterlagen werden hierbei zu Großwettertypen zusammengefaßt, und mehrere Großwettertypen werden der zonalen, gemischten oder meridionalen Zirkulationsform zugeordnet. Tabelle 3.3 gibt einen Überblick über die Bezeichnungen der verschiedenen Großwetterlagen und Großwettertypen zusammen mit den allgemein gebräuchlichen Kürzeln und der Häufigkeit des Auftretens der betreffenden Lagen im langjährigen Mittel.

Abbildung 3.26 zeigt die für die einzelnen Großwettertypen charakteristischen Bodenluftdruckverteilungen und Strömungsverhältnisse. Die Namensgebung der Großwettertypen erfolgt in der Regel nach der Hauptströmungsrichtung über Mitteleuropa. Der im langjährigen Mittel (1881 bis 1968) mit 26,9% am häufigsten vorkommende Großwettertyp "West" ist dementsprechend mit einer vorwiegenden Westströmung verknüpft, wobei Fronten oder Frontausläufer über Mitteleuropa hinweggeführt werden. Je nach Einfluß dieser Fronten und damit Lage des steuernden Tiefs kann der Großwettertyp "West" in die entsprechenden Großwetterlagen WA, WZ, WS und WW unterteilt werden. Wegen der häufig hohen Windgeschwindigkeiten sind während Westlagen im allgemeinen die Schadstoffkonzentrationen in der Luft niedrig. Alle Westlagen werden der zonalen Zirkulationsform zugerechnet, bei der zwischen einem hochreichenden subtropischen Hochdruckgebiet über dem Nordatlantik und einem gleichfalls hochreichenden System tiefen Luftdrucks im subpolaren Raum eine mehr oder weniger glatte West-Ostströmung besteht.

Tab. 3.3: Zusammenstellung der in der Klassifikation des Großwettergeschehens nach /Hess, Brezowsky, 1977/ verwen-
deten Zirkulationsformen, Großwettertypen und Großwetterlagen und deren relativer Häufigkeit im lang-
jährigen Mittel (1881-1968)

Zirkulations- form	H _Z	Großwettertyp		H _{GWT}	Großwetterlage		H _{GWL}
zonal	26.9	West	W	26.9	Westlage, antizyklonal Westlage, zyklonal südliche Westlage winkelförmige Westlage	WA WZ WS WW	5.8 15.2 3.3 2.6
gemischt	32.5	Südwest	SW	3.6	Südwestlage, antizyklonal	SWA	2.0
		Nordwest	NW	9.2	Südwestlage, zyklonal Nordwestlage, antizyklonal	SWZ NWA	1.6 4.7
		Hoch, Mitteleuropa	HM	17.0	Nordwestlage, zyklonal Hoch, Mitteleuropa	NWZ HM	4.5 11.0
		Tief, Mitteleuropa	TM	2.7	Hochdruckbrücke, Mitteleuropa (dto.)	BM	6.0
meridional	39.7	Nord	N	16.3	Nordlage, antizyklonal Nordlage, zyklonal Hoch, Nordmeer-Island, antizyklonal Hoch, Nordmeer-Island, zyklonal Hoch, Britische Inseln Trog, Mitteleuropa	NA NZ HNA HNZ HB TRM	1.1 2.9 3.7 1.4 3.3 3.9
		Nordost	NE	5.0	Nordostlage, antizyklonal	NEA	2.7
		Ost	E	7.2	Nordostlage, zyklonal Hoch, Fennoskandien, antizyklonal Hoch, Fennoskandien, zyklonal Hoch, Nordmeer-Fenn., antizyklonal Hoch, Nordmeer-Fenn., zyklonal	NEZ HFA HFZ HNFA HNFZ	2.3 3.7 0.8 1.2 1.5
		Südost	SE	3.7	Südostlage, antizyklonal	SEA	2.2
		Süd	S	7.5	Südostlage, zyklonal Südlage, antizyklonal Südlage, zyklonal Tief, Britische Inseln Trog, Westeuropa	SEZ SA SZ TB TRW	1.5 2.0 0.9 2.1 2.5
					Übergangslage	Ü	0.9

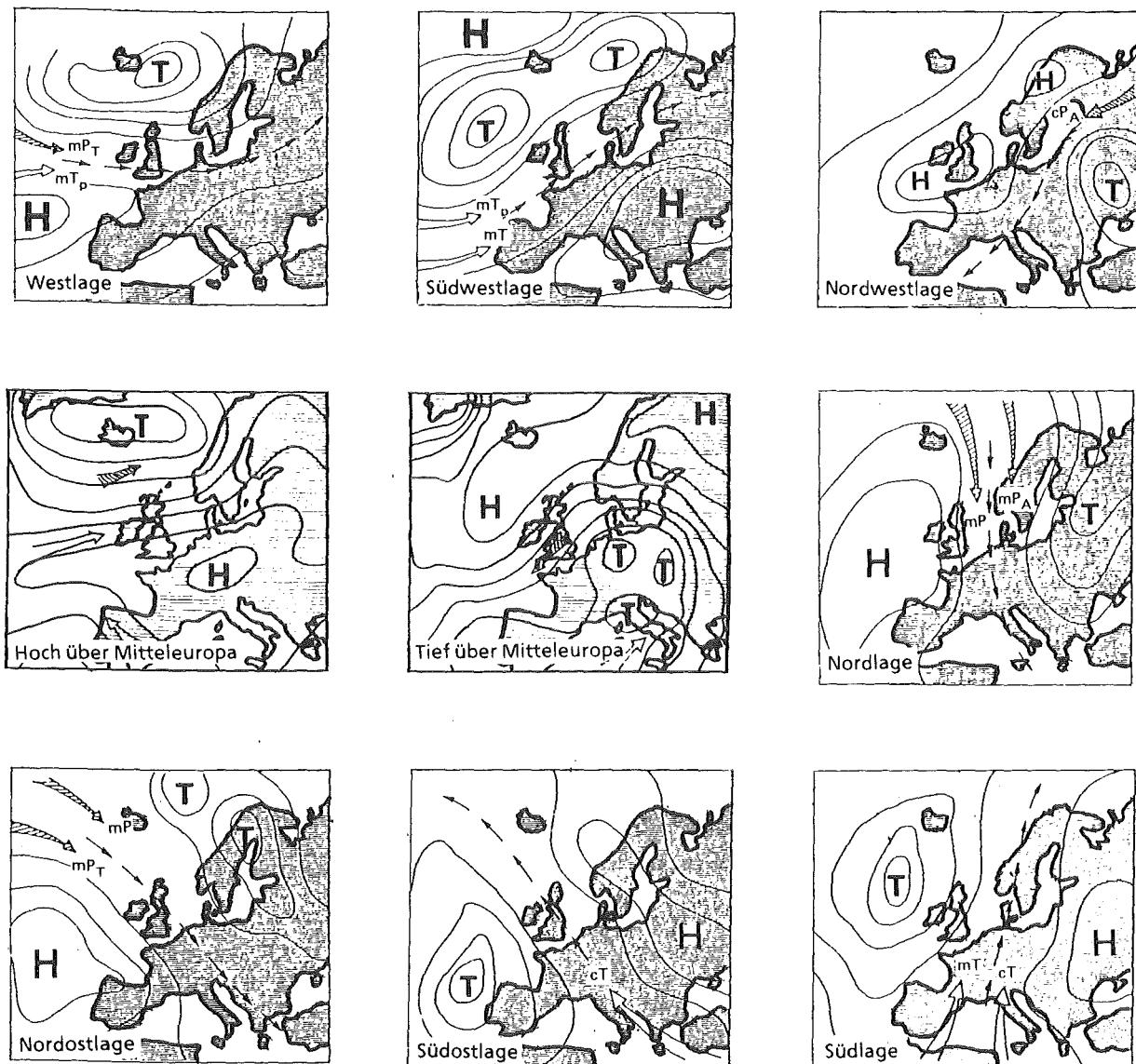


Abb. 3.26: Generalisierte Darstellung von Großwetterlagen

H;T: steuernde Hoch und Tiefdruckgebiete

→ → → Lage der Frontalzonen, darüber Jetstream

↗ Warmluft

↗ Kaltluft

Bezeichnung der Luftmassen:

mP: maritime Polarluft

mPT: maritime gealterte Polarluft

mPA: maritime arktische Polarluft

cP: kontinentale Polarluft

cPT: kontinentale gealterte Polarluft

cT: kontinentale Tropikluft

mT: maritime Tropikluft

mTP: maritime gealterte Tropikluft

Quelle: nach /Klaus, 1984; Hess, Brezowsky, 1977/

Gute Ausbreitungsbedingungen bei relativ hohen Windgeschwindigkeiten herrschen im allgemeinen auch bei den Nordwestlagen *NWA* und *NWZ* und Südwestlagen *SWA* und *SWZ*. Das Affix "A" (=antizyklonal) bzw. "Z" (=zyklonal) kennzeichnet die Isobarenkrümmung über Mitteleuropa, wobei die antizyklonalen Lagen mit Hochdruckeinfluß verbunden sind und somit häufiger mit ruhigem, vielfach aufgeheitertem Wetter einhergehen.

Befindet sich über Mitteleuropa ein abgeschlossenes, in der Höhe durch Abschnürung von einem weit nach Süden reichenden Trog entstandenes Tief, so kann man nicht mehr von einer Hauptströmungsrichtung sprechen. Störungen werden kreisförmig um das Tief herumgeführt und wandern beispielsweise an dessen Nordseite von Osten nach Westen. Es kommt zu ergiebigen Niederschlägen; im Sommer ist es schwül und gewittrig. Innerhalb des Tiefs sind die Windgeschwindigkeiten aufgrund geringer Druckgegensätze relativ niedrig.

Die nach den Westlagen mit 17% am zweithäufigsten anzutreffenden Hochdrucklagen über Mitteleuropa sind entweder durch ein abgeschlossenes Hoch über Mitteleuropa (*HM*) gekennzeichnet oder durch eine Hochdruckbrücke (*BM*) zwischen einem Subtropenhoch nördlich der Azoren und einem osteuropäischen Hoch (Abb.3.27). Hochdrucklagen sind vor allem im Winter mit stabiler Schichtung und Absinken der Luft aus der Höhe verbunden. Vor allem bei geschlossener Schneedecke kommt es bei den vorherrschenden niedrigen Windgeschwindigkeiten häufig zu Inversionslagen mit hohen Schadstoffkonzentrationen. Die Großwetterlage *BM* ist zudem über großen Teilen der Bundesrepublik mit einer östlichen bzw. südöstlichen Strömung verknüpft, wodurch Schadstoffe aus den Emissionszentren der DDR, CSSR und Polens herantransportiert werden können. Im Sommer erfolgt nahezu ungestörte Sonneneinstrahlung und die Lufttemperaturen sind hoch; allerdings kann die auftretende Konvektion zu Gewittern führen.

Die eben beschriebenen Großwettertypen "Südwest", "Nordwest", "Tief über Mitteleuropa" und "Hoch über Mitteleuropa" gehören der gemischten Zirkulationsform an. Bei dieser sind die zonalen und meridionalen Strömungskomponenten etwa gleich groß, d.h. der Austausch von Luftmassen verschiedener geographischer Breiten erfolgt nicht auf dem kürzesten (meridionalen) Weg, sondern mit einem deutlichen zonalen Strömungsanteil. Wegen der wechselnden Strömungskomponenten wird auch die Großwetterlage "Tief Mitteleuropa" zur gemischten Zirkulation gerechnet.

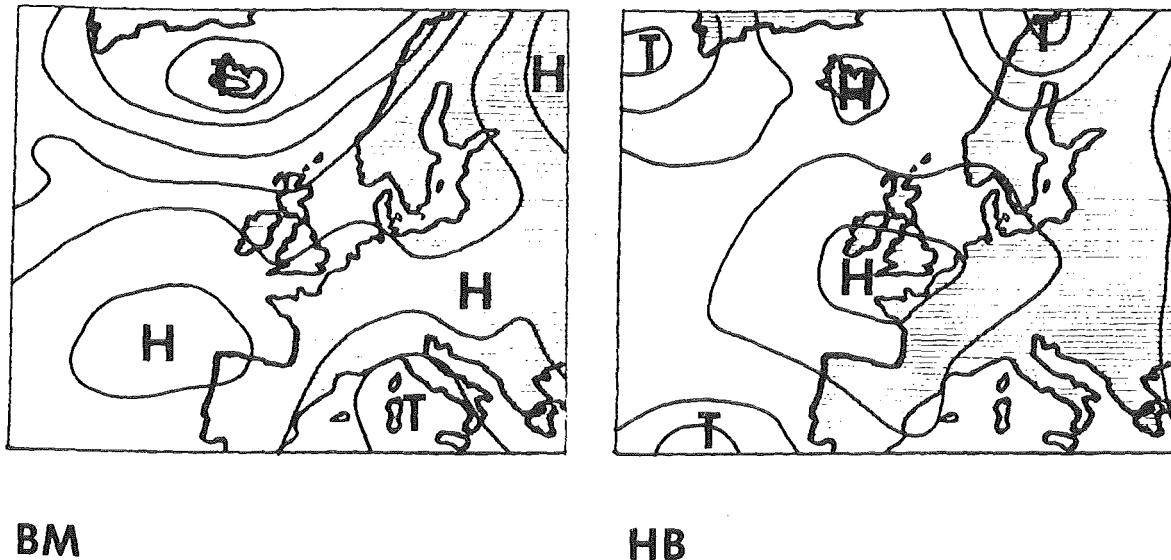


Abb. 3.27: Typische Wetterkarten für die Hochdrucklagen *BM* und *HB*
Quelle: nach /Hess, Brezowsky, 1977/

Alle im weiteren beschriebenen Großwetterlagen und -typen weisen die meridionale Zirkulationsform auf. Charakteristisch für die meridionale Zirkulationsform sind stationäre, blockierende Hochdruckgebiete zwischen dem 50. und 65. Breitengrad. Auch alle Troglagen mit nordsüdlicher Achsenrichtung werden dieser Zirkulationsform zugeordnet. Je nach Lage der Steuerungszentren und der nach Mitteleuropa gerichteten Strömung sprechen wir von Nord-, Ost- oder Südlagen. Einen Grenzfall bilden die Nordost- und die Südostlagen. Da sie jedoch allgemein mit einem blockierenden nord- oder osteuropäischen Hoch verbunden sind, gehören sie ebenfalls zur meridionalen Zirkulationsform.

Der Großwettertyp "Nord" faßt die sechs Großwetterlagen *NA*, *NZ*, *HNA*, *HNZ*, *HB* und *TRM* zusammen, die alle mit einer Nordströmung über Mitteleuropa einhergehen, aber unterschiedlichen Einfluß auf das Wetter und die Immissionssituation in Mitteleuropa ausüben (zur Großwetterlage *HB* siehe Abb. 3.27). Mit 16,3% kommen die Nordlagen nahezu so oft vor wie der Großwettertyp "Hoch über Mitteleuropa". Die Witterung im Sommer reicht dabei von heiter und

trocken (*HB, HNA*) bis zu unbeständigem und kühlem Schauerwetter (*NZ, TRM*). Im Winter kommt es bei niedrigen Windgeschwindigkeiten häufig zu strengen Frösten und Strahlungslagen (*HB, HNA, NA*), was hohe Schadstoffbelastungen begünstigt. Für die Nordost- und Ostlagen gilt ähnliches. Im Großwettertyp "Ost" sind die vier Großwetterlagen *HFA, HFZ, HNFA* und *HNFZ* zusammengefaßt, die durch ein kräftiges Hochdruckgebiet oder zumindest eine Hochdruckbrücke im Norden Mitteleuropas gekennzeichnet sind. Durch die vorherrschende Strömung wird trockene Festlandsluft herantransportiert, was im Sommer zu heiterem, trockenem Wetter führt, im Winter jedoch meist zu extrem niedrigen Temperaturen.

Während bei den Südostlagen *SEA, SEZ* und den Großwetterlagen *SA, SZ* (Südlagen) der Einfluß eines über Osteuropa liegenden, häufig blockierenden Hochs dominiert, bestimmt bei den Südlagen *TB* und *TRW* ein abgeschlossenes Tiefdruckgebiet über den Britischen Inseln bzw. ein vom Nordmeer über den westeuropäischen Küstenraum bis zur iberischen Halbinsel reichender Trog das Wetter in Mitteleuropa. Im Winter gibt es bei Süd- und Südostlagen oft Inversionswetterlagen, bei denen sich die Warmluft in der Höhe über die am Boden liegende Kaltluft schiebt. Im Nordalpenraum kommt es während der Süd- und Südostlagen häufig zu Föhn.

Die Abbildungen 3.28 a und b veranschaulichen am Beispiel langjähriger Messungen an den Reinluftstationen des Umweltbundesamtes Schauinsland und Brotjacklriegel den Zusammenhang zwischen Großwetterlagen und SO₂-Konzentrationen /Klaus, 1984/. Die Immissionsverhältnisse an auf Bergen gelegenen Reinluftstationen werden hier als charakteristisch für den Einfluß des Ferntransportes von Luftschadstoffen angesehen. Jeweils 80% der täglichen SO₂-Konzentrationen liegen unter den in der Abbildung für einen Großwettertyp markierten Konzentrationen. Zusätzlich sind diejenigen Großwetterlagen eines Großwettertyps angegeben, bei denen es zu den höchsten bzw. niedrigsten Konzentrationen kommt.

Auf dem Brotjacklriegel liegen die Meßwerte allgemein auf einem höheren Niveau, was auf die Nähe osteuropäischer Emissionszentren zurückzuführen sein dürfte. Während West- und Südwestlagen sind wegen der guten Ausbreitungsbedingungen die SO₂-Konzentrationen an beiden Reinluftstationen meist sehr niedrig. Bis auf Südlagen werden während der anderen Großwetterlagen weit höhere SO₂-Konzentrationen gemessen. Innerhalb eines Großwettertyps kann es dabei Großwetterlagen geben, bei denen die gemessenen Konzentrationen in der Regel

hoch sind, während bei anderen niedrigere Konzentrationen auftreten. So sind bei beiden Stationen während der Großwetterlage *HM* (Hoch über Mitteleuropa) die Konzentrationen häufig niedriger als bei der Großwetterlage *BM* (Hochdruckbrücke über Mitteleuropa). Bei den Nordlagen ist die Großwetterlage *HB* (Hoch über den Britischen Inseln) mit den höchsten Konzentrationen verbunden; bei den Ostlagen ist es die Großwetterlage *HNFZ*.

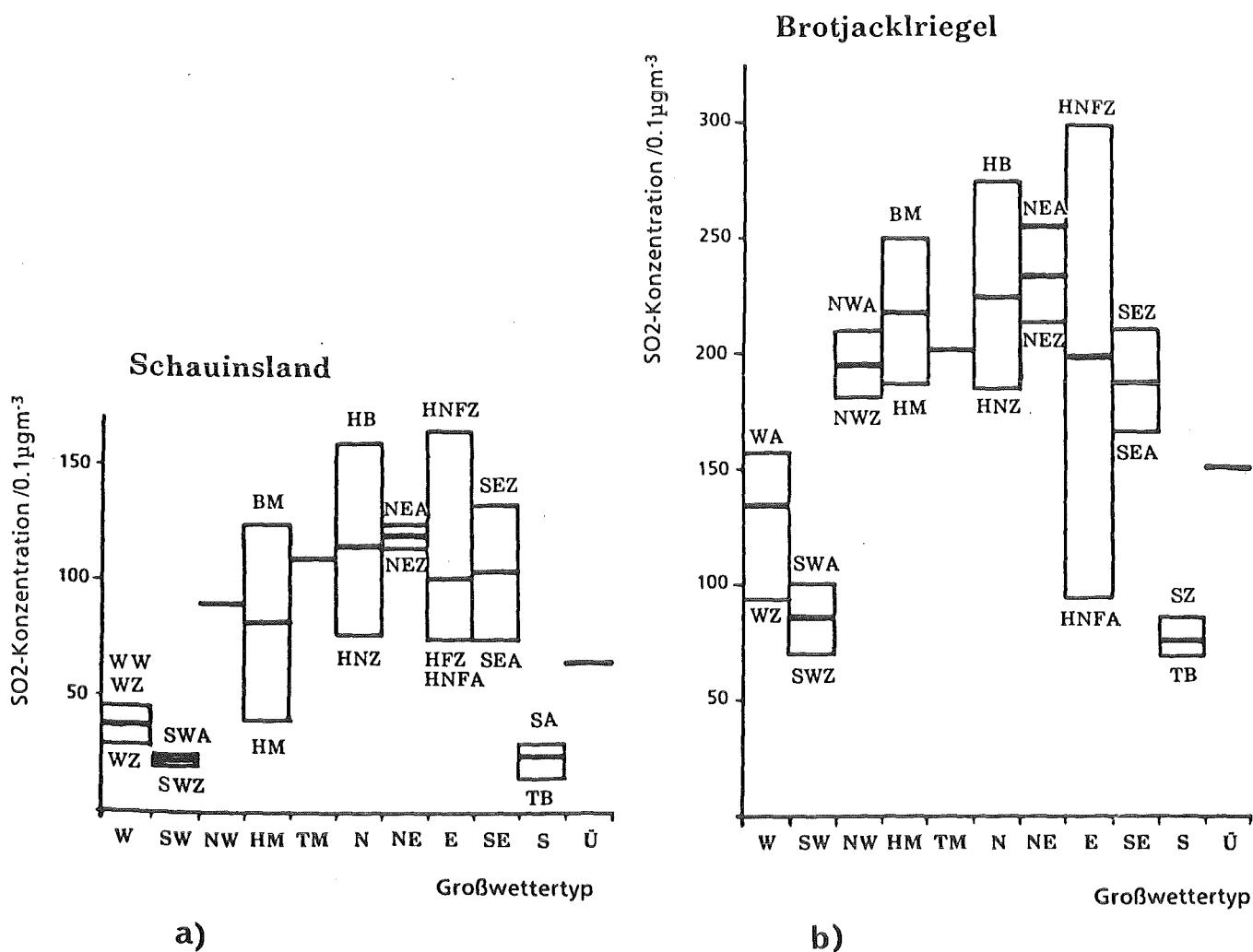


Abb. 3.28: Summenhäufigkeit der täglichen SO₂-Konzentrationen auf dem Schauinsland (a) und Brotjacklriegel (b) in Abhängigkeit vom Großwettertyp.

Quelle: nach *Klaus, 1984*

Nach einer Auswertung der maximalen monatlichen SO₂-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Großwetterlage treten in den Jahren von 1973 bis 1985 die Monatsmaxima der SO₂-Konzentrationen auf dem Schauinsland besonders häufig während der Großwetterlage *BM* auf. Weitere Großwetterlagen, die für kritische Immissionssituationen von Bedeutung sind, sind die Lagen *TRM*, *HB*, *HM* und *WA*. Weiterhin können Schwankungen der Häufigkeit der Großwetterlagen *BM* bzw. der Ostlagen *HNFZ*, *HNA* und *HNFB* Schwankungen und Trends der über das Jahr gemittelten SO₂-Konzentrationen am Schauinsland bzw. Brotjacklriegel zumindest mit erklären *Klaus, 1984/*.

Eine nähere Betrachtung verdienen die extrem geringen SO₂-Konzentrationen an den Bergstationen Brotjacklriegel und Schauinsland während Südlagen. Dazu sind in Abbildung 3.29 Mittelwerte der SO₂-Konzentrationen während Südlagen und die entsprechenden Monatsmittelwerte aufgetragen. Ein Vergleich zwischen der in der Ebene gelegenen Reinluftstation Waldhof und dem Schauinsland zeigt dabei die folgenden Besonderheiten: In Waldhof liegen die Episodenmittelwerte während der Südlagen fast durchweg über den Monatsmittelwerten; zudem finden sich in dieser Zeit sehr häufig die Monatshöchstwerte. Auf dem Schauinsland ist es genau umgekehrt, d.h. die Episodenmittelwerte liegen unter den Monatsmittelwerten und während der Südlagen finden sich meist die Monatsminima der SO₂-Konzentrationen. Da während Südlagen sich besonders in den Wintermonaten häufig in der Höhe warme Luft über bodennahe Kaltluft schiebt, kommt es zu Inversionslagen, bei denen der vertikale Austausch von Luftschaadstoffen unterbunden ist. Waldhof liegt dabei unterhalb der Inversionsschicht, unter der sich Schadstoffe ansammeln und zu Smog oder smogähnlichen Situationen führen, während sich die Station auf dem Schauinsland oberhalb der Inversion befindet und somit von potentiellen Schadstoffquellen abgeschnitten ist. Die in der Regel extrem kleinen SO₂-Konzentrationen an den höher gelegenen Stationen Schauinsland und Brotjacklriegel zeigen weiterhin, daß oberhalb der Inversion während Südlagen kein nennenswerter Ferntransport luftgetragener Schadstoffe stattfindet.

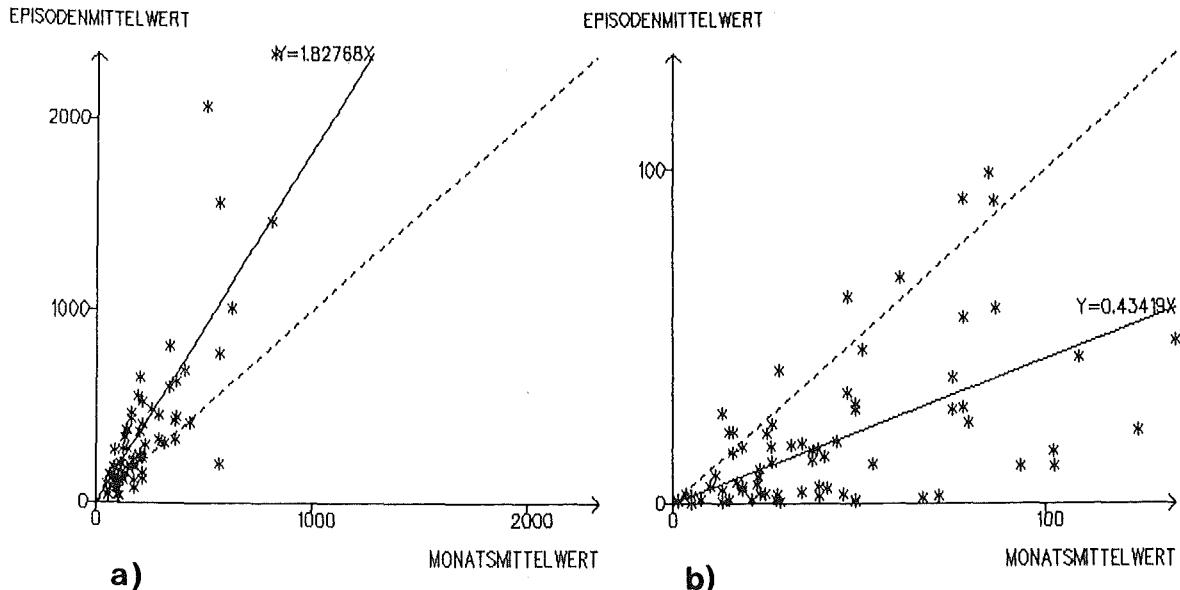


Abb. 3.29: Mittlere SO_2 -Konzentrationen ($0,1 \mu\text{gm}^{-3}$) während der in den Jahren 1976 bis 1983 aufgetretenen Südlagen und die dazugehörigen Monatsmittel.

b) Waldhof
a) Schauinsland

Der Zusammenhang zwischen Großwetterlagen und der bodennahen Oxidantienverteilung wird bei *Muschalik, 1979* anhand der Ozonkonzentrationen im Köln-Bonner Raum beschrieben. Eine Auswertung der Ozonmeßreihen von sieben Stationen während der Sommermonate in den Jahren 1975 und 1976 zeigt, daß sich für die antizyklonalen bzw. Hochdrucklagen *HNA*, *HM*, *HFA*, *BM*, *NEA* und *HNFZ* die höchsten Ozonkonzentrationen ergeben. Diese Wetterlagen sind im allgemeinen durch lange Sonnenscheindauer, starke Einstrahlung und hohe Temperaturen gekennzeichnet, wodurch die Bildung von Ozon gefördert wird. Geringe Windgeschwindigkeiten und eine Absinkinversion verhindern zusätzlich die horizontale und vertikale Durchmischung. Die Auswertung der Ozontagesmittelwerte an den Reinluftstationen des UBA Deuselbach und Schauinsland für das Jahr 1982 zeigt ebenfalls, daß vor allem die Hochdrucklagen mit hohen Ozonmeßwerten verknüpft sind (Abb.3.30). Die in den Sommermonaten aufgetre-

tenen höchsten Konzentrationen (über 70 ppb in Deuselbach und über 80 ppb auf dem Schauinsland) liegen zumeist in der Großwetterlage *HM*. Bei den etwas niedrigeren, aber immer noch überdurchschnittlichen Konzentrationen ist die Großwetterlage *BM* besonders häufig. Dies gilt besonders für die Monate im Frühjahr und Herbst, in denen die dargestellten Konzentrationen zwischen 50 ppb und 60 ppb bzw. 60 ppb und 70 ppb im Vergleich zu den Monatsmittelwerten relativ hoch sind. In den Sommermonaten gehören Ozonkonzentrationen in dieser Größenordnung nicht mehr zu den Extrema, so daß hier auch zyklonale Lagen oder Westlagen auftreten können.

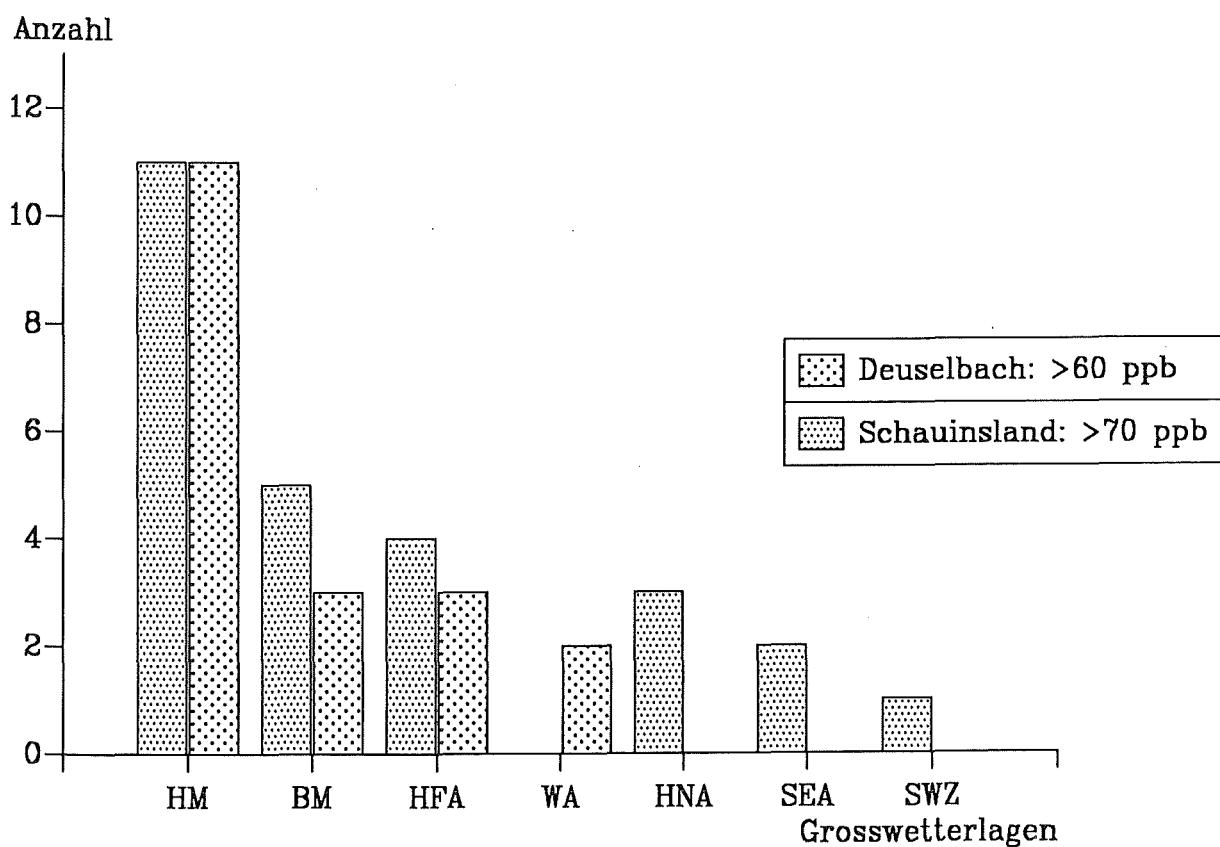


Abb. 3.30: Häufigkeitsverteilung von Großwetterlagen während maximaler Ozonkonzentrationen an den Stationen Deuselbach und Schauinsland im Jahr 1982

Tabelle 3.4 gibt einen Überblick über die Häufigkeit des Auftretens der einzelnen Großwetterlagen und Großwettertypen im Jahr 1982. Im Vergleich zum langjährigen Mittel traten überdurchschnittlich viele West- und Südwestlagen auf, was sich positiv auf die Immissionssituation auswirkte. Sehr häufig war jedoch auch der Großwettertyp "Hoch über Mitteleuropa", wobei es allgemein zu hohen Schadstoffkonzentrationen kommt. Hier trat insbesondere die für den Ferntransport von Luftschadstoffen wichtige Großwetterlage *BM* mehr als doppelt so oft wie im langjährigen Mittel auf. Bei den Nordlagen war zwar die ebenfalls mit erhöhten Schadstoffkonzentrationen einhergehende Großwetterlage *HB* überdurchschnittlich oft vertreten, alle anderen Nordlagen traten jedoch mit geringer Häufigkeit auf. Damit lag die Häufigkeit der Nordlagen ebenso wie die der Nordost-, Ost- und Südostlagen im Jahre 1982 unterhalb des langjährigen Mittels. Die Häufigkeit der Südlagen entsprach im Bezugsjahr in etwa dem langjährigen Mittel, wobei die Großwetterlage *SA* allein in einer 8 Tage andauernden Episode im Januar auftrat und dabei zu einer Smogsituation mit extrem hohen Luftschadstoffkonzentrationen führte.

In Tabelle 3.5 ist das Großwettergeschehen des Jahres 1982 im einzelnen dargestellt. Der schon im Abschnitt 3.2.1 erwähnte Unterschied in der Witterung der Wintermonate Januar, Februar, März im Vergleich zu den Monaten Oktober, November und Dezember zeigt sich auch in den dazugehörigen Häufigkeiten der Großwetterlagen. In den ersten Monaten des Jahres waren Hochdrucklagen und antizyklonale Lagen besonders häufig. Die letzten Monate des Jahres waren jedoch vor allem durch Westlagen und zyklonale Lagen geprägt.

Der April ist durch ein völliges Fehlen von Westlagen gekennzeichnet. Die Lagen *HM*, *BM*, und *HB* sind jedoch besonders häufig. Die SO₂-Konzentrationen auf dem Schauinsland und dem Brotjacklriegel sind demgemäß auch über einen längeren Zeitraum hinweg recht hoch. Auch der Mai weist eine große Anzahl von Hochdrucklagen *HM* bzw. *BM* auf, die alle in eine Episode am Ende des Monats bis hinein in den Juni fallen. Durch die dabei auftretende hohe Sonnenschein-dauer kam es zu überdurchschnittlich hohen Ozonkonzentrationen über weiten Teilen Mitteleuropas. Am 11. Juni begann eine bis zum Ende des Monats andauernde Westlage, wobei es nur geringe Belastungen durch SO₂ bzw. Photooxidantien gab. Der Juli hingegen war fast ausschließlich durch Hochdrucklagen und antizyklonale Wetterlagen gekennzeichnet. Im August überwogen die Westlagen bei meist geringen Schadstoffkonzentrationen in der Atmosphäre. Die Lagen *HM*, *BM*, und *HB* traten im Vergleich zu den anderen Monaten des Jahres ex-

Tab. 3.4: Häufigkeit des Auftretens von Großwetterlagen 1982 im Vergleich zu den langjährigen Mittelwerten

Großwetterlage	Häufigkeit 1982 in %	Mittlere Häufigkeit in %	Differenz
WA	5.5	5.8	
WZ	15.6	15.2	
WS	9.6	3.3	
WW	-	2.6	
West	30.6	26.9	3.7
SWA	3.0	2.0	
SWZ	7.9	1.6	
Südwest	10.9	3.6	7.3
NWA	-	4.7	
NWZ	2.7	4.5	
Nordwest	2.7	9.2	-6.5
HM	11.2	6.0	
BM	13.4	6.0	
Hoch, Mitteleuropa	24.6	17.0	7.6
Tief, Mitteleuropa	1.6	2.7	-1.1
NA	-	1.1	
NZ	1.6	2.9	
HNA	1.4	3.7	
HNZ	-	1.4	
HB	5.7	3.3	
TRM	3.6	3.9	
Nord	12.3	16.3	-4.0
NEA	-	2.7	
NEZ	-	2.3	
Nordost	-	5.0	-5.0
HFA	3.0	3.7	
HFZ	-	0.8	
HNFA	2.2	1.2	
HNFZ	0.5	1.5	
Ost	5.7	7.2	-1.5
SEA	1.6	2.2	
SEZ	0.8	1.5	
Südost	2.5	3.7	-1.2
SA	2.2	2.0	
SZ	0.8	0.9	
TB	0.8	2.1	
TRW	3.3	2.5	
Süd	7.1	7.5	-0.4
Übergangslage	1.6	0.9	0.7

trem selten auf. Im September gab es noch einmal eine längere Episode mit den Hochdrucklagen *HM* und *BM* mit einem großen Potential zur Bildung von Photooxidantien. Die Sonneneinstrahlung in den darauf folgenden Monaten reichte der Jahreszeit gemäß nicht mehr zur Entwicklung extrem hoher Ozonkonzentrationen aus. Zudem überwogen zyklonale Lagen und Westlagen, so daß auch die SO₂-Konzentrationen auf einem niedrigen Niveau blieben. Da im Winter vor allem die antizyklonalen Lagen bzw. Hochdrucklagen am Boden mit extrem niedrigen Temperaturen verknüpft sind, dürften in den ersten Monaten des Jahres 1982 die SO₂-Emissionen auf relativ hohem Niveau gelegen haben, während in den letzten Monaten des Jahres die relativ hohen Temperaturen zu kleineren Emissionswerten führten.

Abschließend soll nun die Häufigkeitsentwicklung der einzelnen Großwetterlagen in den letzten Jahren beschrieben werden. Bei *Klaus, 1984* findet sich eine ausführliche Diskussion der Trends und Schwankungen der Häufigkeit von Großwetterlagen für den Zeitraum von 1881 bis 1982. Demnach waren die allgemein mit hohen Schadstoffkonzentrationen einhergehenden Nordostlagen, Ostlagen und die Großwetterlage *BM* vor allem in den siebziger Jahren sehr häufig. Dasselbe gilt für die Südlagen, die schon seit den sechziger Jahren überdurchschnittlich oft auftraten. Westlagen hingegen schwankten in den letzten Jahrzehnten nur wenig um den langjährigen Mittelwert. Die Häufigkeit der ebenfalls mit niedrigen Immissionswerten auftretenden Südwestlagen nahm nach einem Maximum in den fünfziger und sechziger Jahren wieder ab und erreichte Ende der siebziger Jahre unterdurchschnittliche Werte. Damit waren die siebziger Jahre gekennzeichnet durch ein Vorherrschen solcher Großwetterlagen, die die Entstehung hoher Schadstoffkonzentrationen begünstigen, während in den Jahren davor, insbesondere in den sechziger Jahren, Großwetterlagen mit guten Ausbreitungsbedingungen besonders häufig waren.

Abbildung 3.31 zeigt die Häufigkeit von Großwettertypen in den Jahren 1976 bis 1986. Über diesen Zeitraum hinweg sind keine wesentlichen systematischen Abweichungen von den langjährigen Mittelwerten zu erkennen. In den Jahren bis 1980 liegt jedoch die Häufigkeit von West, Südwest und Nordwestlagen in der Regel unter den Durchschnittswerten, während Ostlagen überdurchschnittlich häufig sind. Dies bestätigt die obige Aussage über die potentiell schlechteren Ausbreitungsbedingungen in den siebziger Jahren. Nach 1980 nimmt die Häufigkeit der Großwettertypen *West*, *Südwest* und *Nordwest* wieder zu und liegt meist oberhalb der langjährigen Mittelwerte. Die Zahl der Ostlagen liegt dagegen unter

Tab. 3.5: Großwetterlagen des Jahres 1982. Quelle: /DWD, 1982/

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31		
Jan.	SWz	SWz	SWz	SWz	SWz ⁺	HNFa	HNFa	HNFa ⁺	Wz	Wz	Wz ⁺	U ⁺	Sa	Sa	Sa	Sa	Sa	Sa	Sa ⁺	BM	BM	BM	BM ⁺	NWz	NWz	NWz	NWz	NWz	NWz ⁺				
Febr.	HM	HM	HM	HM	HM ⁺	Wa	Wa	Wa	Wa ⁺	SWa	SWa	SWa	SWa ⁺	HFa	HFa	HFa	HFa	HFa	HFa ⁺	SEa	SEa ⁺	TM	TM ⁺	BM	BM ⁺	Wz							
März	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz ⁺	BM	BM	BM ⁺	Wz	Wz	Wz	Wz ⁺	TB	TB	TB ⁺	TrM	TrM	TrM ⁺	BM	BM	BM	BM	BM	BM ⁺	U ⁺	HB	HB ⁺						
April	SWz	SWz	SWz ⁺	HM	HM ⁺	SWz	SWz ⁺	Nz	Nz	Nz	Nz	Nz ⁺	BM	BM	BM ⁺	HB	HB	HB ⁺	BM	BM	BM ⁺	HB	HB	HB ⁺	NWz	NWz	NWz						
Mai	NWz ⁺	U ⁺	TrW	TrW	TrW	TrW	TrW	TrW	TrW	TrW ⁺	HM	HM	HM	HM ⁺	SWz	SWz	SWz	SWz	SWz ⁺	Wz	Wz	Wz ⁺	BM	BM	BM	BM ⁺	HM	HM	HM				
Juni	HM	HM ⁺	SEa	SEa	SEa ⁺	HNa	HNa	HNa	HNa	HNa ⁺	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz ⁺					
Juli	U ⁺	TW	TW ⁺	Wa	Wa	Wa	Wa	Wa ⁺	HM	HM	HM ⁺	HFa	HFa	HFa	HFa ⁺	BM	BM	BM ⁺	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB ⁺	HNFa			
Aug.	HNFa	HNFa	HNFa	HNFa	HNFa ⁺	HNFz	HNFz	HNFz ⁺	U ⁺	Wa	Wa	Wa	Wa	Wa ⁺	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz ⁺	HM	HM	HM ⁺	TrM
Sept.	TrM ⁺	Wa	Wa	Wa ⁺	Wz	Wz	Wz	Wz ⁺	BM	BM	BM	BM ⁺	HM	HM	HM ⁺	SWa	SWa	SWa ⁺	Wz	Wz	Wz ⁺	SWz	SWz	SWz	SWz	SWz	SWz ⁺						
Okt.	BM	BM	BM ⁺	SEz	SEz	SEz ⁺	TM	TM	TM	TM ⁺	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz ⁺	TrW	TrW ⁺	U ⁺	BM	BM	BM ⁺	HM	HM	HM ⁺			
Nov.	BM	BM	BM ⁺	HM	HM	HM ⁺	Sz	Sz	Sz ⁺	SWa	SWa	SWa ⁺	TrM	TrM	TrM	TrM ⁺	Wz	Wz	Wz ⁺	SWz	SWz	SWz	SWz	SWz	SWz ⁺	BM	BM	BM ⁺					
Dez.	HM	HM	HM	HM	HM ⁺	Wz	Wz	Wz	Wz ⁺	Wz	Wz	Wz ⁺	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz	Wz ⁺	TrM	TrM	TrM ⁺	Wa	Wa	Wa ⁺	HM	HM	HM ⁺					

dem Durchschnitt. Die mit meist schlechten Ausbreitungsbedingungen verknüpften Hochdrucklagen schwanken während des betrachteten Zeitraums in der Häufigkeit um den langjährigen Mittelwert, wobei das Maximum im Jahre 1982 auftritt. Die ebenfalls häufig mit hohen Immissionen einhergehenden Südlagen sind in diesen Jahren überdurchschnittlich oft aufgetreten. Obwohl gerade während Südlagen besonders häufig Smogsituationen entstehen, ist jedoch die Zahl der Südlagen in einem Jahr nicht unbedingt ein Maß für die Wahrscheinlichkeit von Smoglagen in diesem Jahr. Dies zeigt besonders die relativ kleine Zahl von Südlagen in den Jahren 1982 und 1985, in denen es zu kritischen Smogsituationen kam.

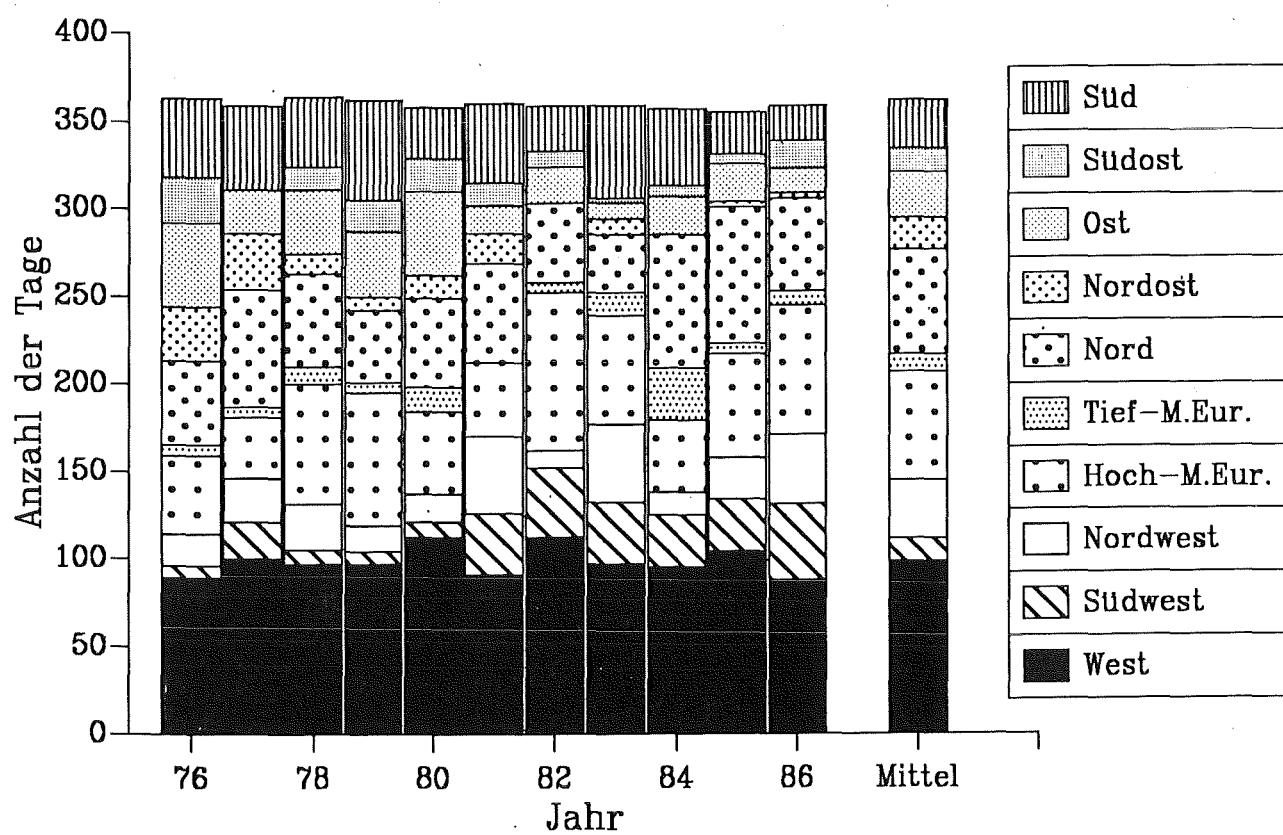


Abb. 3.31: Häufigkeit von Großwettertypen in den Jahren 1976 bis 1986. Zum Vergleich wurde der Mittelwert über den Zeitraum 1881 bis 1968 angegeben.

3.3 Modellrechnungen zur Bestimmung des Einflusses großräumiger Strömungsverhältnisse auf den Ferntransport luftgetragener Schadstoffe

Der Einfluß großräumiger Strömungsverhältnisse auf den Ferntransport von luftgetragenen Schadstoffen wird im folgenden durch Rechnungen mit MESOS analysiert. Dabei werden hauptsächlich Trajektorienverläufe betrachtet. Der Verlauf von Trajektorien ist in MESOS vor allem vom Druckfeld abhängig. Andere Modellparameter, wie beispielsweise die Mischungsschichthöhe und die vertikale Erstreckung eines Schadstoffpaketes haben einen geringen Einfluß auf den Verlauf von Trajektorien, sind aber für die Berechnung der Schadstoffkonzentrationen oder abgelagerter Massen von Bedeutung.

Unterschieden wird hier zwischen *rezeptororientierten* und *quellorientierten* Rechnungen. Bei den rezeptororientierten Rechnungen wird untersucht, welche Trajektorien innerhalb bestimmter Zeiträume ein vorgegebenes Zielgebiet erreichen. Als Ergebnis erhält man sogenannte Trajektorieneinzugsgebiete. Die quellorientierten Untersuchungen sind vergleichbar mit der Betrachtung von Windrosen für bestimmte Standorte. Es wird bei der Erstellung von Trajektorienwindrosen sowohl die räumliche als auch die zeitliche Variabilität des Windfeldes berücksichtigt, was vor allem für die Beurteilung des Ferntransports von luftgetragenen Schadstoffen wichtig ist.

Die Berechnung von Trajektorieneinzugsgebieten und Trajektorienwindrosen erfolgte für die Jahre 1973/74, 1976, 1982 und 1983. Für diese Jahre existieren meteorologische Daten, die als Eingabe für MESOS-Rechnungen aufbereitet worden sind. Leider sind die von den einzelnen Datenbasen überdeckten Gebiete nicht identisch. Das Bezugsgebiet liegt für das Jahr 1973/74 zwischen 10° westlicher und 20° östlicher Länge sowie zwischen dem 44. und 62. Breitengrad. Zudem fehlen eine größere Anzahl von Tagen in dieser Datenbasis. Für das Jahr 1976 wurde die Datenbasis nach Süden bis zum 36. Breitengrad erweitert. Die Datenbasen der Jahre 1982 und 1983 reichen zusätzlich weiter nach Osten und decken den Bereich bis 30° östlicher Länge ab.

3.3.1 Jahresmittel der Trajektorieneinzugsgebiete

Zur Bestimmung von Trajektorieneinzugsgebieten für vorgegebene Empfängerregionen werden von den Mittelpunkten aller Land-Rasterflächen in dreistündi-

gem Abstand Trajektorien gestartet und die Anzahl derjenigen Trajektorien, die aus der jeweiligen Quellrasterfläche die betrachtete Empfängerregion erreichen, ihrem Ursprungsraster zugeordnet. Das Ergebnis für alle Quellrasterflächen wird grafisch dargestellt. Wegen der großen Anzahl von Trajektorien wird ein vereinfachtes Verfahren zur Ermittlung des Trajektorienverlaufes angewandt und der Transportvektor direkt aus dem geostrophischen Wind unter Annahme einer konstanten Mischungsschichthöhe von 1000 m berechnet. Das Ergebnis wird dadurch nur unwesentlich beeinflußt (s. dazu die Modellbeschreibung im Anhang).

Das hier benutzte Verfahren zur Berechnung von Trajektorieneinzugsgebieten unterscheidet sich von dem anderer Autoren /Ashbough, 1983; Nasstrom et al., 1985/ durch die Verwendung von Vorwärtsstrajektorien anstatt von Rückwärtsstrajektorien. Die von diesen Autoren gewählte Darstellung der Aufenthaltsdauer von Rückwärtsstrajektorien ist jedoch vergleichbar mit den hier vorgestellten Häufigkeitsverteilungen von Vorwärtsstrajektorien.

Tabelle 3.6 gibt einen Überblick über die Anzahl von Trajektorien, die in den Jahren 1973/74, 1976, 1982 und 1983 die Rasterfläche um Stuttgart (mit dem Nordschwarzwald und der schwäbischen Alb) erreichen. In der Tabelle wird die Anzahl aller während des jeweiligen Jahres von Landrasterflächen gestarteten Trajektorien durch N angegeben. Davon kommen n Trajektorien im baden-württembergischen Empfängerraster an. Daß im Jahr 1973/74 von allen gestarteten Trajektorien 3,25 Prozent das Rezeptorraster erreichen, im Jahr 1982 jedoch nur 2,04 Prozent dort ankommen, liegt vor allem an der unterschiedlichen Größe des betrachteten Gebietes. Die Wahrscheinlichkeit, daß Trajektorien das Rezeptorgebiet erreichen, nimmt mit zunehmender Entfernung der Quellrasterfläche ab. Da für die Jahre 1982 und 1983 das Bezugsgebiet größer ist als für die anderen betrachteten Jahre, ist dementsprechend auch der Anteil der ankommenden Trajektorien geringer.

In den Abbildungen 3.32a und b sind exemplarisch die Trajektorieneinzugsgebiete der Jahre 1982 und 1983 für Stuttgart dargestellt. Von jeder Quellrasterfläche wurden dafür insgesamt $365*8$ Trajektorien gestartet. Die Trajektorieneinzugsgebiete weisen für das betrachtete Rezeptorraster eine sehr ähnliche Form auf. Interessant ist, daß Trajektorien aus Gebieten östlich des Rezeptorrasters etwa genauso häufig dort eintreffen wie die von westlich gelegenen Rasterflächen gestarteten Trajektorien. Das hat seinen Grund darin, daß nicht allein die reine Windrichtungsverteilung, die eine vorrangige Beeinflussung aus den westlich ge-

Tab. 3.6: Summe der von allen Quellrasterflächen gestarteten Trajektorien (N), Anzahl der das Rezeptorgebiet erreichenden Trajektorien (n) und deren prozentualer Anteil r .

Jahr	N	n	r
1973/4	319 232	10 384	3,25%
1976	649 264	17 318	2,67%
1982	1 016 688	21 676	2,13%
1983	1 016 688	20 766	2,04%

legenen Gebieten nahelegen würde, sondern auch die zeitliche Veränderung und räumliche Verlagerung der synoptischen Druckgebilde (Hoch- und Tiefdruckgebiete) einen Einfluß auf die Form der Trajektorieneinzugsgebiete haben. So sind Trajektorien aus westlichen Richtungen häufig mit durchziehenden Tiefdruckgebieten verknüpft, während Ostlagen oft eine große Persistenz aufweisen. Die Abbildungen 3.33a und b zeigen, daß im Jahresmittel des Jahres 1983 die Westlagen zwar mit einer größeren Anzahl von Tagen zur Beeinflussung des Rezeptorgebietes beitragen, jedoch bei Ostlagen wegen deren größerer Beständigkeit mehr Trajektorien pro Tag den Rezeptor erreichen. Ein weiterer Unterschied zwischen West- und Ostlagen liegt in den unterschiedlichen Windgeschwindigkeiten während dieser Lagen. Die mit den Westlagen verknüpften höheren Windgeschwindigkeiten bedingen eine kürzere Reisezeit von Luftpaketen, so daß Schadstoffe aus Gegenden westlich der betrachteten Rezeptorfläche im Jahresmittel nur etwa halb so lange unterwegs sind wie Schadstoffe aus östlichen Richtungen (Abb. 3.33c).

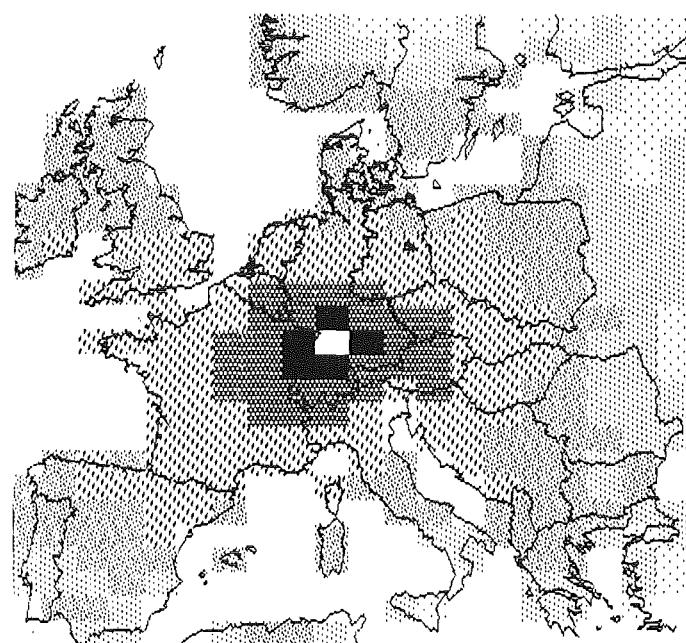
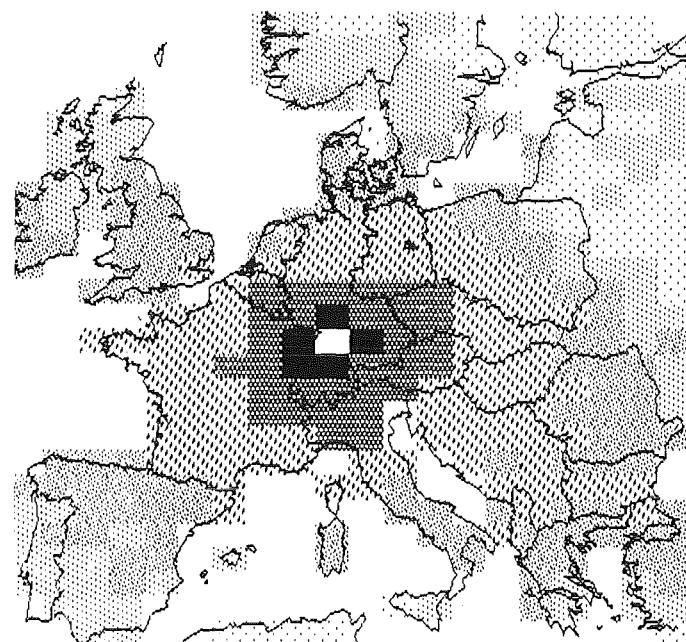


Abb. 3.32: Trajektorieneinzugsgebiete für das Rezeptorraster um Stuttgart für die Jahre 1982 (oben) und 1983 (unten).

Klasseneinteilung (Zahl der Trajektorien, die Stuttgart erreichen):

0-7 7-20 20-54 54-148 148-403 403-1096

..... ■

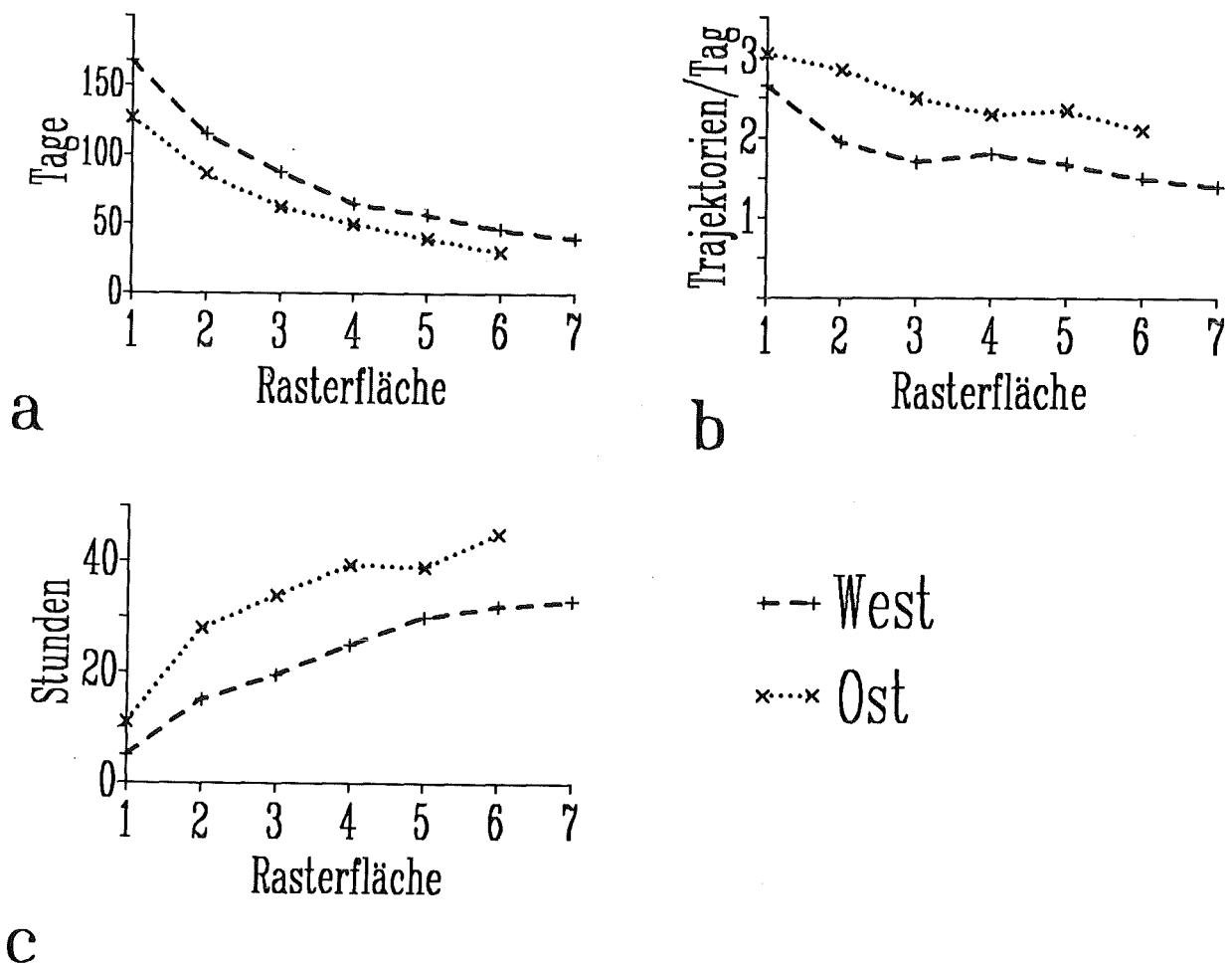


Abb. 3.33: Beeinflussung der Rezeptorrasterfläche durch östlich bzw. westlich davon gelegene Quellraster. Die Rasterflächen werden ausgehend von der Quellrasterfläche gezählt.

- Anzahl der Tage, an denen in den jeweiligen Quellrasterflächen gestartete Trajektorien die Rezeptorrasterfläche erreichen.
- Mittlere Anzahl der Trajektorien pro Tag, die zu einer Beeinflussung des Rezeptorrasters führen.
- Mittlere Zeit in Stunden, die die Trajektorien bis zum Erreichen des Rezeptors benötigen

Der Einfluß von Niederschlagsprozessen kann auf zweifache Art abgeschätzt werden. So zeigen die Abbildungen 3.34a und b Trajektorieneinzugsgebiete für Trajektorien, die während eines Niederschlagsereignisses im Rezeptorraster die betrachtete Rezeptorfläche überstreichen. Dazu wurde zusätzlich der in der MESOS-Datenbasis vorliegende Niederschlagsparameter ausgewertet. Regen im betrachteten Empfängerraster bedeutet, daß es zu nasser Ablagerung von Schadstoffen, die aus dem Trajektorieneinzugsgebiet herantransportiert werden, kommt. In den Jahren 1982 und 1983 stammen die Trajektorien, die während eines Niederschlagsereignisses das Gebiet des Nordschwarzwaldes und der Schwäbischen Alb erreichen, überwiegend aus westlichen Richtungen. 1982 liegt der Schwerpunkt des Trajektorieneinzugsgebietes südwestlich der Rezeptorfläche, während es sich 1983 mehr nach Nordwesten erstreckt, mit dem Ruhrgebiet und den BENELUX-Staaten als mögliche Quellregionen. Aus Gebieten östlich der Rezeptorrasterfläche kommen in beiden Jahren relativ wenige Trajektorien, die dort zur nassen Deposition beitragen könnten.

Eine andere Möglichkeit, die Bedeutung von Niederschlagsprozessen für eine Rezeptorregion abzuschätzen, besteht darin, die nasse Ablagerung auf dem Weg eines Luftpakets von der Quelle zum Rezeptor zu untersuchen. In den Abbildungen 3.35a und b wurde die Niederschlagsmenge (in mm), die auf dem Weg einer Trajektorie zum Empfängerraster fällt, der betreffenden Quellrasterfläche zugeordnet und ein Mittelwert über alle dort während eines Jahres gestarteten Trajektorien gebildet. Die auf dem Weg einer Trajektorie gefallene Niederschlagsmenge konnte mit Hilfe des in der MESOS-Datenbasis vorliegenden Niederschlagsindex sehr einfach berechnet werden, da dieser Index eine Verschlüsselung der aufgrund von SYNOP-Beobachtungen abgeschätzten Niederschlagsraten (in mm/h) darstellt. Es ergeben sich recht unterschiedliche Muster der trajektorienbezogenen Niederschlagsmenge für die beiden Jahre 1982 und 1983. Wegen der großen räumlichen und zeitlichen Variabilität von Niederschlagsvorgängen weisen die Darstellungen eine sehr unregelmäßige Struktur auf. Bemerkenswert für beide Jahre ist, daß Trajektorien aus östlichen Richtungen auf ihrem Weg in Einzelfällen mehr ablagern können als Trajektorien aus dem Westen. Trajektorien aus Nordeuropa lagern auf ihrem Weg nach Baden-Württemberg ebenfalls mehr ab als Trajektorien aus Südeuropa. Das gilt insbesondere für das Jahr 1983.

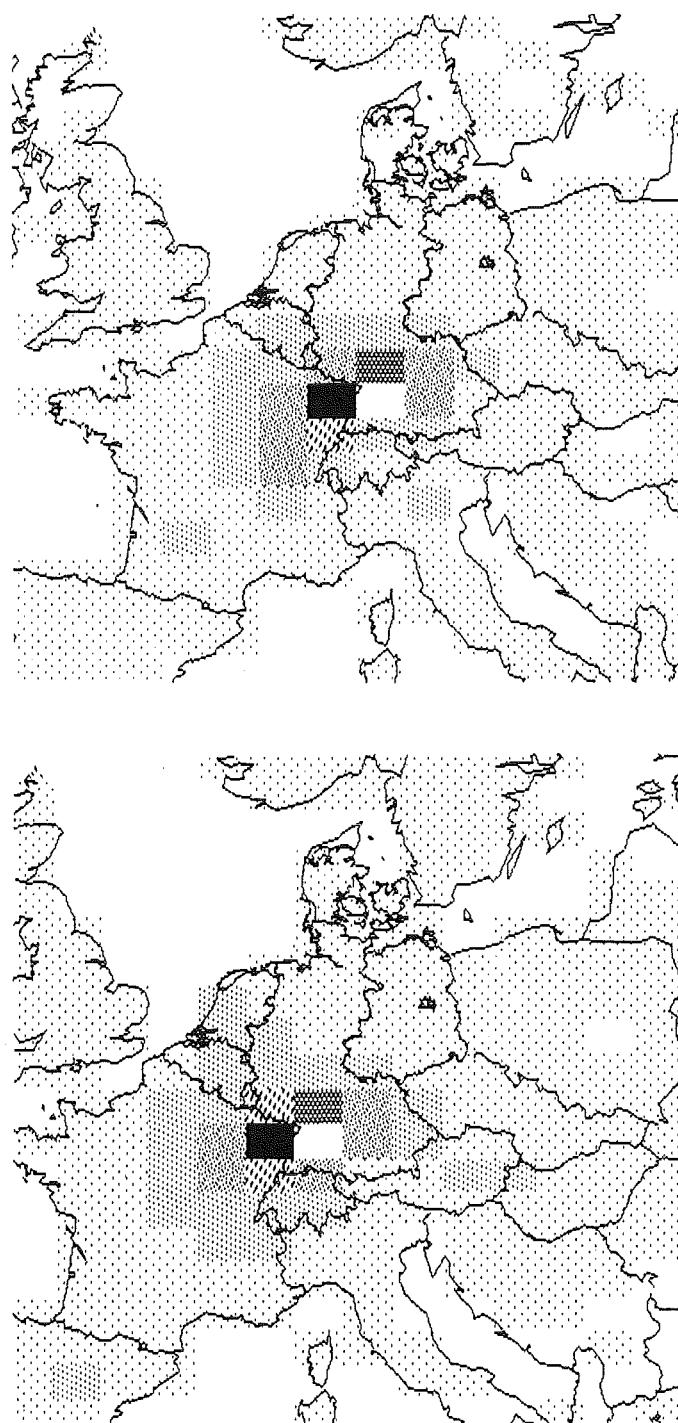


Abb. 3.34: Trajektorieneinzugsgebiet für das Rezeptorraster Stuttgart bei Regen im Rezeptorgebiet für die Jahre 1982 (oben) und 1983 (unten).

Klasseneinteilung (Anzahl der Trajektorien):

0-25 25-50 50-75 75-100 100-125 125-150

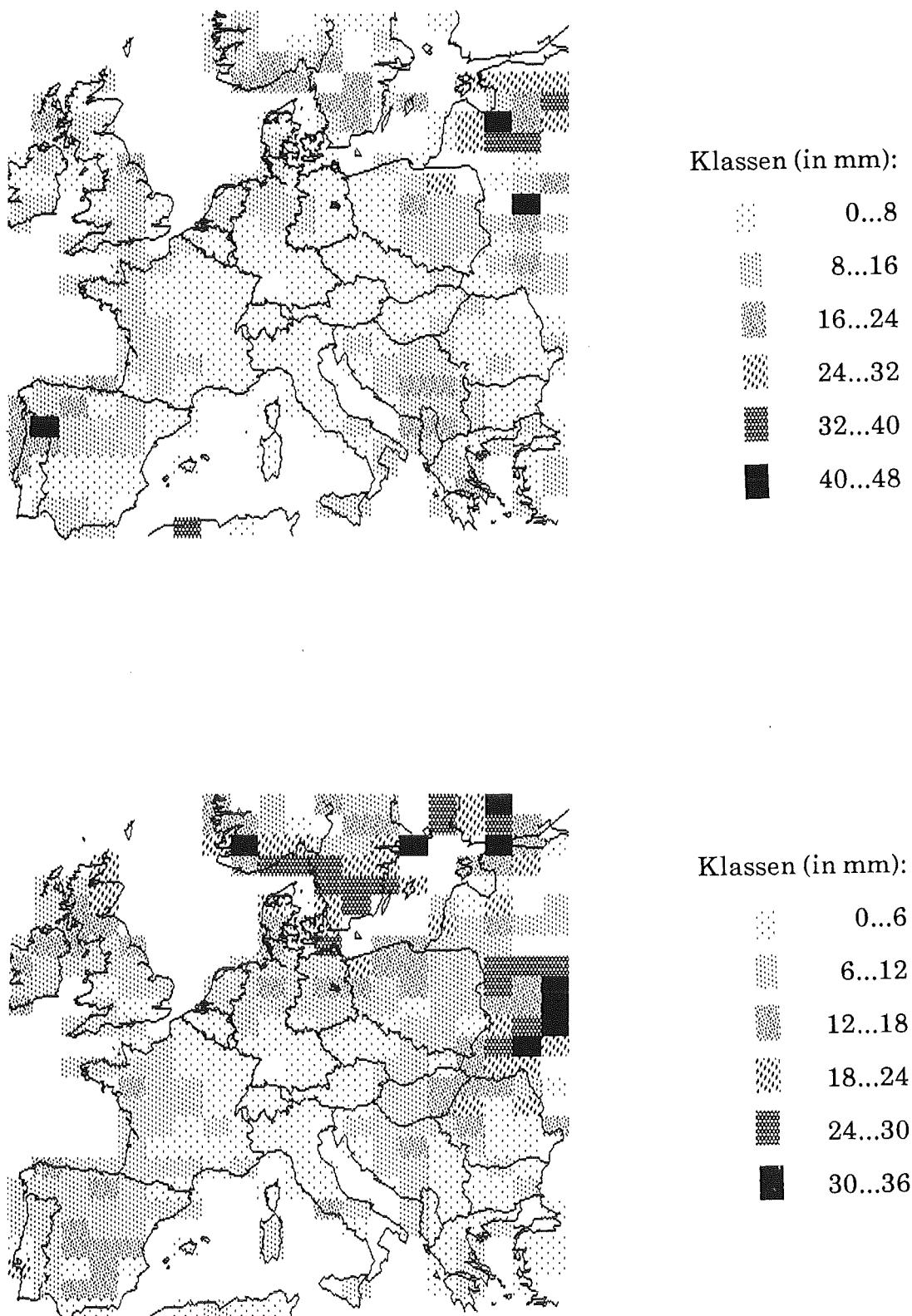


Abb. 3.35: Trajektorienbezogene Niederschlagsmengen in mm für das Rezeptorraster Stuttgart für die Jahre 1982 (oben) und 1983 (unten).

3.3.2 Jahreszeitabhängige Trajektorieneinzugsgebiete

Die Einzeldarstellungen der Abbildung 3.36 und 3.37 zeigen Trajektorieneinzugsgebiete für die jeweiligen Jahreszeiten der Jahre 1982 und 1983. Während sich die Trajektorieneinzugsgebiete der Jahreszeiten des Jahres 1983 zum Teil recht deutlich unterscheiden, sind für das Jahr 1982 nur wenige prägnante Unterschiede zu erkennen.

Der *Winter* 1982 (d.h. die Monate Januar, Februar und Dezember des Jahres 1982) zeigt eine deutliche Beeinflussung des Rezeptorrasters durch Quellen südöstlich und zum geringeren Teil südwestlich des betrachteten Gebietes. Der Norden trägt nur wenig zu einer Belastung bei. Im Winter des Jahres 1983 liegt das Hauptgewicht des Trajektorieneinzugsgebietes westlich des Rezeptors.

Im *Frühjahr* (März, April und Mai) des Jahres 1982 wird Baden-Württemberg vor allem durch Quellen im Norden beeinflußt. Ein gewisser Trajektorienanteil kommt zusätzlich aus westlichen Richtungen. Das Frühjahr 1983 ist nach diesen Rechnungen ganz besonders durch das Vorherrschen von Westlagen gekennzeichnet. Die sonst häufig in den Trajektorieneinzugsgebieten zu findende Bedeutung der Ost-West-Achse fehlt hier.

Die *Sommermonate* Juni, Juli und August des Jahres 1982 sind durch keine besondere Vorzugsrichtung des Trajektorienverlaufs gekennzeichnet, während das Rezeptorraster im Sommer 1983 besonders durch östlich gelegene Quellen beeinflußt wird.

Der *Herbst* (September, Oktober und November) beider betrachteten Jahre weist eine geringe Beeinflussung des Rezeptorgebietes durch nördlich davon gelegene Quellregionen auf. Der Schwerpunkt des Trajektorieneinzugsgebietes liegt für beide Jahre südlich des Rezeptorgebietes.

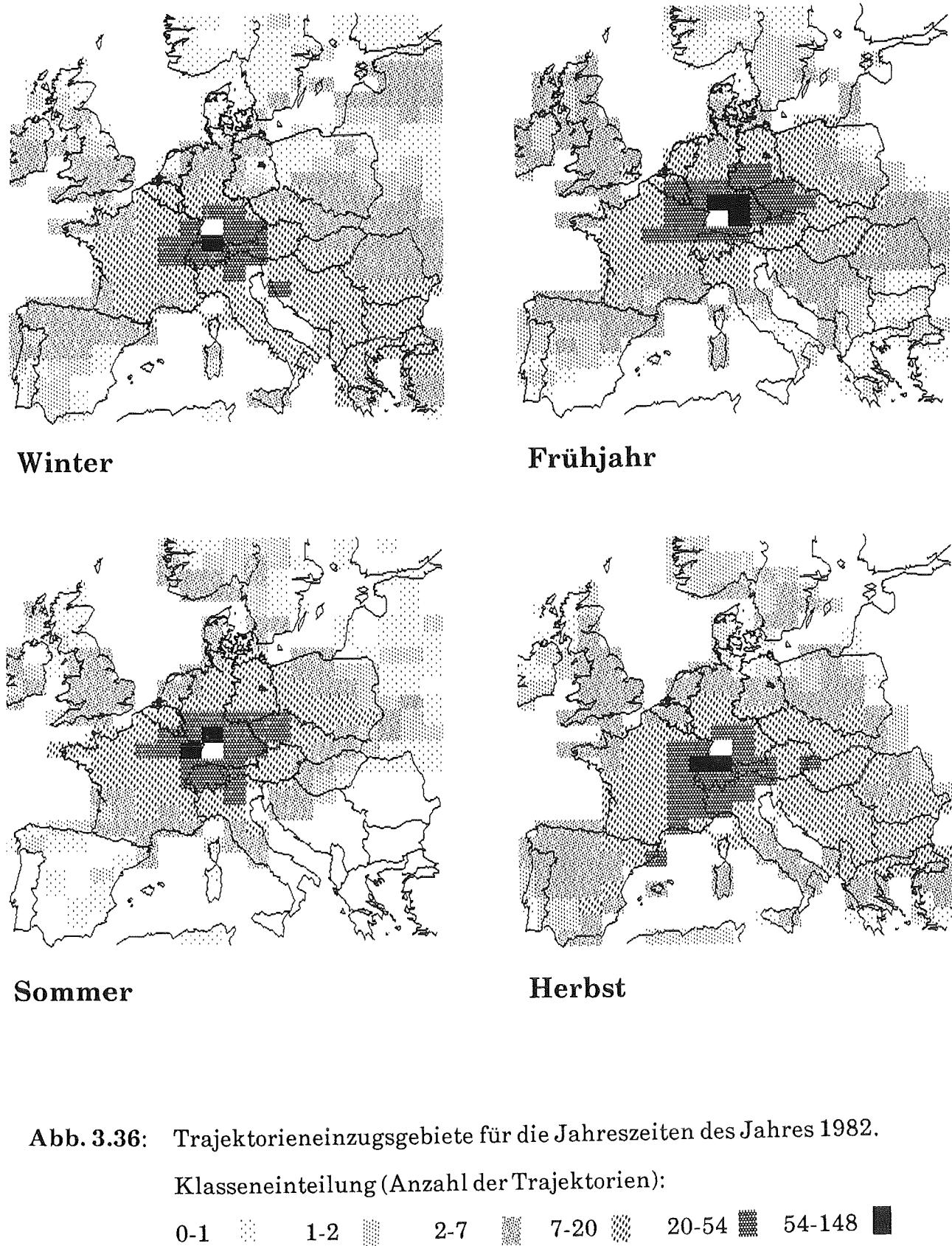
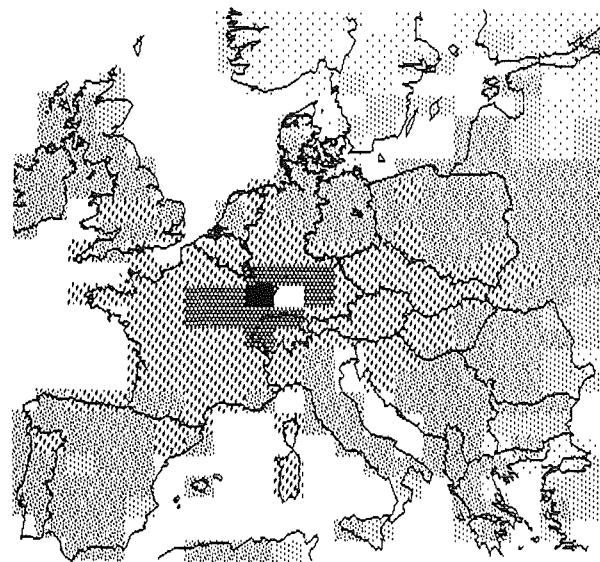


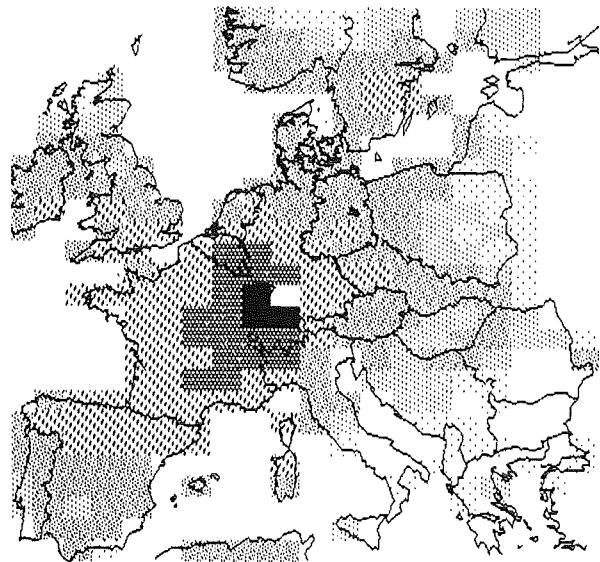
Abb. 3.36: Trajektorieneinzugsgebiete für die Jahreszeiten des Jahres 1982.

Klasseneinteilung (Anzahl der Trajektorien):

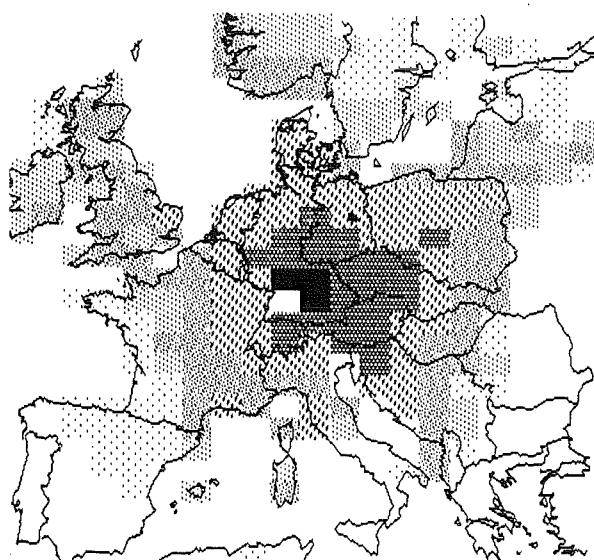
0-1 1-2 2-7 7-20 20-54 54-148 148+



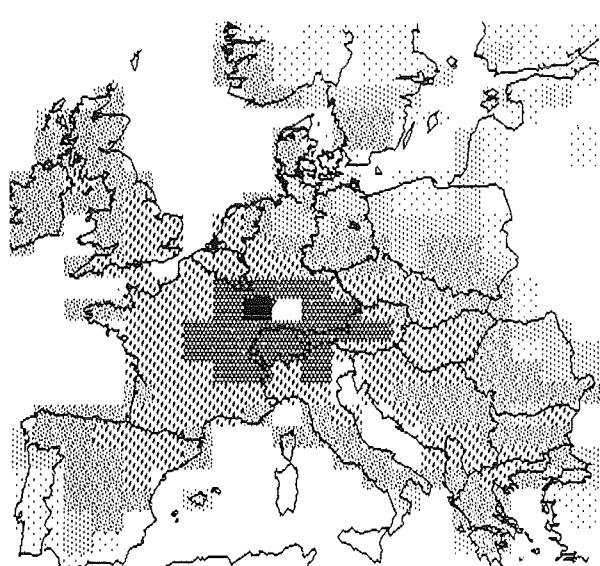
Winter



Frühjahr



Sommer



Herbst

Abb. 3.37: Trajektorieneinzugsgebiete für die Jahreszeiten des Jahres 1983.

Klasseneinteilung (Anzahl der Trajektorien):

0-1 1-2 2-7 7-20 20-54 54-148

3.3.3 Zusammenhang des weiträumigen Transports mit Großwetterlagen

In dieser Untersuchung werden Trajektorieneinzugsgebiete für das Rezeptorraster um Stuttgart in Abhängigkeit vom jeweiligen Großwettertyp bestimmt. Dazu werden alle Jahre herangezogen, für die MESOS-Datenbasen existieren. Zur Darstellung der über die Jahre gemittelten Trajektorieneinzugsgebiete wird jedoch die Datenbasis des Jahres 1973/74 wegen der großen Anzahl fehlender Daten und der relativ kleinen überdeckten Fläche nicht genutzt. In Abbildung 3.38 sind die Trajektorieneinzugsgebiete der häufigsten Großwettertypen zusammengestellt. Da das Bezugsgebiet der Datenbasis des Jahres 1976 kleiner ist als das der beiden anderen Jahre, erstrecken sich auch die Trajektorieneinzugsgebiete nur bis zu 20° östlicher Länge.

Die Zugrichtung der Trajektorien während der gezeigten Großwetterlagen entspricht recht gut der Hauptströmungsrichtung, die durch die Bezeichnung der Großwetterlagen angedeutet wird. So zeigen die Trajektorieneinzugsgebiete während Ostlagen und des Großwettertyps *Hoch über Mitteleuropa* deutlich eine Beeinflussung durch Quellgebiete, die östlich des betrachteten Rezeptorrasters liegen. Das Maximum der Häufigkeitsverteilung liegt im süddeutschen Raum und über Teilen der Tschechoslowakei, wobei bei reinen Ostlagen das Maximum langsamer nach Osten hin abfällt als beim Großwettertyp HM. Bei Nordlagen kommt der größte Teil der Trajektorien aus den nördlich gelegenen Gebieten der Bundesrepublik, der DDR und aus dem Westteil der CSSR. Während *Westlagen* ist die Beeinflussung durch Gebiete westlich der Rezeptorrasterfläche deutlich zu erkennen. Die Trajektorieneinzugsgebiete von Süd- und Südwestlagen sind recht ähnlich. Bei beiden fällt das Maximum der Trajektorienhäufigkeiten langsam nach Südwesten hin ab und die Haupteinflußgebiete liegen nach den MESOS-Rechnungen in Südostfrankreich, der Schweiz und Norditalien.

Der prozentuale Anteil von Trajektorien, die bei bestimmten Großwettertypen das betrachtete Rezeptorgebiet erreichen, ist in Tabelle 3.7 dargestellt. Bezieht man diesen Anteil auf die insgesamt während eines Jahres eintreffenden Trajektorien, so entspricht die daraus resultierende Verteilung in etwa derjenigen der Großwetterlagen des betreffenden Jahres. Weiterhin ist es möglich, den prozentualen Anteil der während eines bestimmten Großwettertyps eintreffenden Trajektorien an den während dieser Zeit gestarteten Trajektorien anzugeben. Die Werte für die jeweiligen Großwetterlagen eines Jahres schwanken dabei um den Jahresmittelwert (siehe Tab. 3.6). In Abbildung 3.39 sind die Abweichungen von

diesem Mittelwert zusammengefaßt. Dabei wird deutlich, daß bei bestimmten Wetterlagen die Wahrscheinlichkeit, daß eine Trajektorie das Rezeptorgebiet erreicht, kleiner ist als bei anderen Wetterlagen. So "treffen" beim Großwettertyp *West* bzw. *Nordwest* deutlich weniger Trajektorien das Rezeptorgebiet als bei Ostwetterlagen. Ein Grund für dieses unterschiedliche Verhalten liegt unter anderem in den unterschiedlichen Windgeschwindigkeiten während der jeweiligen Wetterlagen. Die hohen Windgeschwindigkeiten bei Westlagen bedingen, daß eine Trajektorie relativ schnell das Bezugsgebiet verläßt, während aufgrund der meist niedrigeren Windgeschwindigkeiten bei Ostlagen eine Trajektorie wesentlich länger im Bezugsgebiet bleibt und das Rezeptorgebiet mit größerer Wahrscheinlichkeit erreichen kann.

Tab. 3.7: Vergleich des prozentualen Anteils von Großwettertypen am Großwettergeschehen der Jahre 1973/74, 1976, 1982 und 1983 (r_1) mit dem Anteil der Trajektorien, die bei den jeweiligen Großwettertypen das Rezeptorgebiet erreichen (r_2 ; in Prozent aller während des Jahres eintreffenden Trajektorien)

Jahr:	1973		1976		1982		1983	
	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
West	33.64	32.37	24.52	22.65	31.28	27.17	27.02	21.71
Südwest	3.70	0.91	1.93	2.26	11.17	11.24	9.75	10.86
Nordwest	5.25	2.27	4.96	4.18	2.79	2.08	12.53	10.54
Hoch M.E	17.59	19.36	12.40	11.77	25.14	28.17	17.27	19.61
Tief M.E	0.62	0.56	1.65	1.46	1.68	2.00	3.62	5.47
Nord	19.14	22.91	13.22	13.04	12.57	12.62	9.19	9.06
Nordost	1.85	3.31	8.54	8.07	0.0	0.0	2.51	3.01
Ost	4.01	7.23	13.22	14.94	5.87	6.84	2.51	2.32
Südost	2.78	1.33	7.16	7.16	2.51	2.86	0.84	1.53
Süd	11.42	9.74	12.40	14.46	6.98	2.15	14.76	15.87

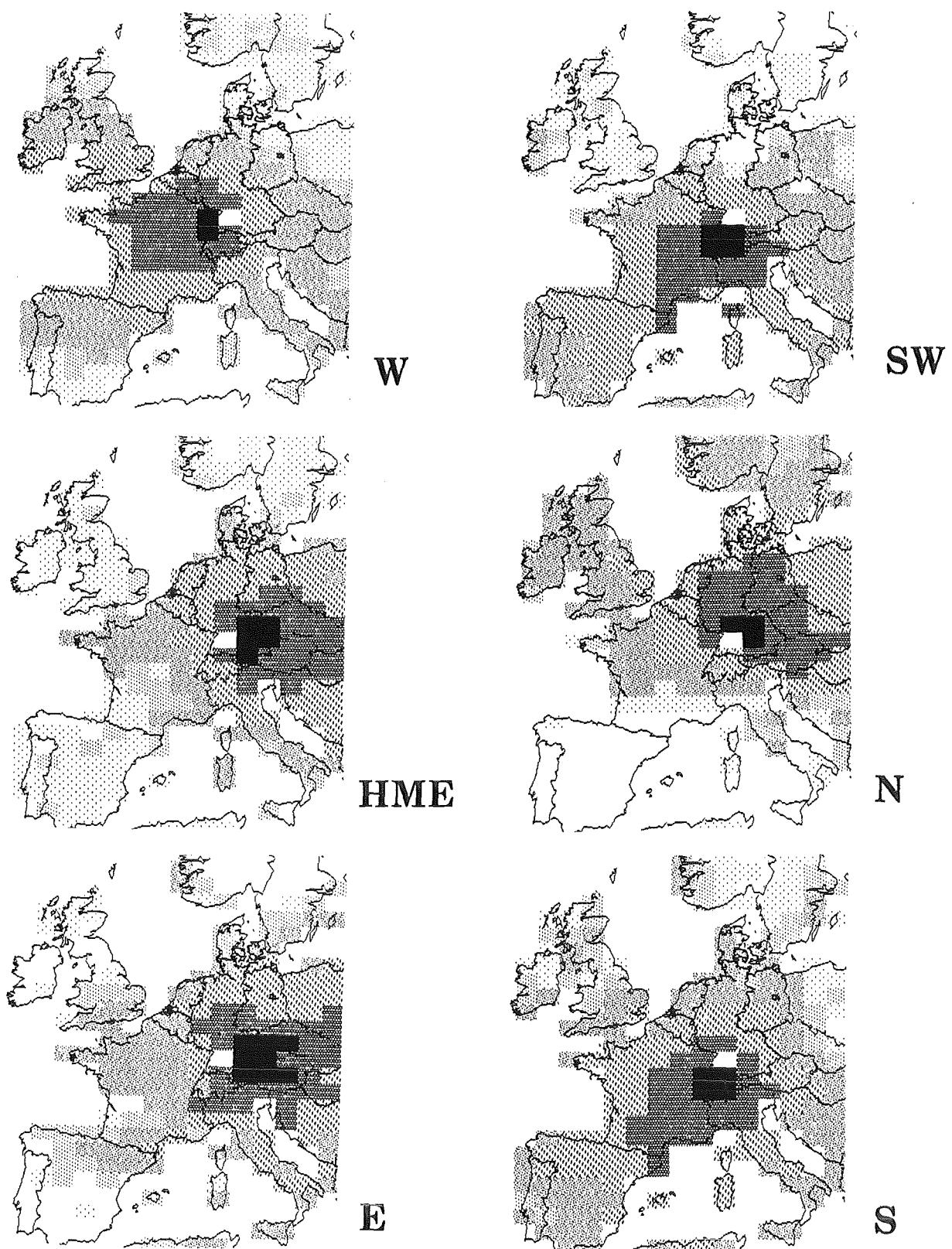


Abb. 3.38: Über die Jahre 1976, 1982 und 1983 gemittelte Trajektorieneinzugsgebiete für die häufigsten Großwettertypen

Klasseneinteilung (Anzahl der Trajektorien):

0-1 1-2 2-7 7-20 20-54 54-148 >148

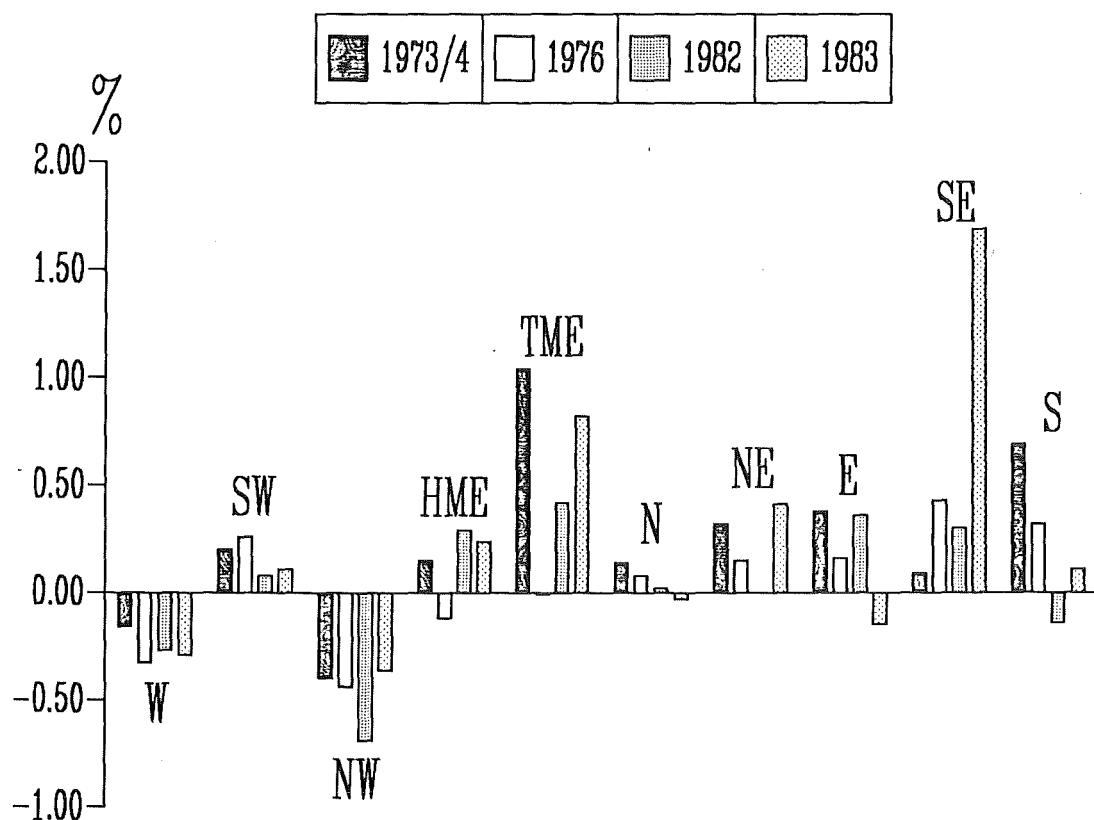


Abb. 3.39: Abweichungen des prozentualen Anteils der während eines bestimmten Großwettertyps eintreffenden Trajektorien an den während dieser Zeit gestarteten Trajektorien vom Jahresmittelwert für die Jahre 1973/74, 1976, 1982 und 1983

3.3.4 Quellorientierte Studien mittels Trajektorienwindrosen

Die hier vorgestellten Trajektorienwindrosen sind eine Darstellung der mittleren Häufigkeit bzw. Dauer, mit der sich Trajektorien in einer bestimmten Richtung und Entfernung relativ zur Quelle aufhalten. Direkt an der Quelle entsprechen die Trajektorienwindrosen der eigentlichen Windrose, also der Häufigkeitsverteilung von Windrichtungen an diesem Ort. In größerer Quellentfernung macht sich die Krümmung der Trajektorien bemerkbar, so daß sich dort die Trajektorienwindrose in Abhängigkeit von charakteristischen Strömungsmustern in der Atmosphäre von der Windrose an der Quelle unterscheiden kann. Im Gegensatz zu den sonst in der Meteorologie gebräuchlichen Windrosen, bei denen die Häufigkeit der Richtungen dargestellt wird, aus denen der Wind weht, wird bei den hier vorgestellten Trajektorienwindrosen die Häufigkeit dargestellt, mit der diese Trajektorien in eine bestimmte Richtung gehen.

Die Abbildung 3.40 zeigt über das Jahr gemittelte Trajektorienwindrosen für 1982. Es handelt sich hierbei um Häufigkeitsverteilungen der Trajektorienzugrichtungen in 30° Sektoren direkt an den dargestellten Quellpunkten, entsprechend der mit MESOS berechneten Windrichtungsverteilung an diesem Ort. Charakteristisch ist die Abnahme der Häufigkeit von Westwinden von Nord nach Süd. Über Großbritannien, der Nordsee und dem nördlichen Mitteleuropa treten nach den Rechnungen mit MESOS vor allem West- und Südwestwinde mit großer Häufigkeit auf. Zwischen dem 45. und 50. Breitengrad sind Südwest- und Nordostwinde mit etwa gleichen Häufigkeiten vertreten. Im Südosten des hier gezeigten Ausschnitts aus der MESOS-Datenbasis dominieren im Jahresmittel die Ostwindlagen, während im Südwesten über dem Mittelmeer, Frankreich und Norditalien Nordostwinde vorherrschen.

Abbildung 3.41 zeigt Trajektorienwindrosen für unterschiedliche Entfernungsstufen im Jahr 1982 auf dem Gebiet der Bundesrepublik und der angrenzenden Länder. Die grundsätzlichen Charakteristika entsprechen sich in etwa. Besonders jedoch bei den südlich gelegenen Trajektorienwindrosen fällt auf, daß sich für größere Entfernung von der Quelle Vorzugsrichtungen des Trajektorienverlaufs herauskristallisieren. Die Trajektorienwindrosen erscheinen im Vergleich zu den quellnahen Trajektorienwindrosen "gestreckter". Bei den weiter nördlich gelegenen Trajektorienwindrosen wird deutlich, daß sich Trajektorien in größeren Quellentfernungen besonders häufig nordöstlich der Quelle bewegen. Dieses Maximum ist in den quellnahen Trajektorienwindrosen meist schon ansatzweise vorhanden, bei größeren Quellentfernungen jedoch weit ausgeprägter.

Besonders die nördlichsten dargestellten Trajektorienwindrosen scheinen zudem eine Drehung der allgemeinen Trajektorienzugrichtung von Ost (entsprechend einem Westwind) in Quellnähe nach Nordost (=Südwestwind) in größeren Entfernungsnahen zu legen.

Die großwetterlagenabhängigen Trajektorienwindrosen zeigen, wie auch schon die entsprechenden Trajektorieneinzugsgebiete, ein deutliches Häufigkeitsmaximum bei den Windrichtungen, die auch zur Namensgebung der jeweiligen Großwetterlage beitragen. Dies kann unter anderem als Bestätigung für die Richtigkeit des in MESOS verwendeten Verfahrens zur Berechnung des Trajektorienverlaufs angesehen werden. In den Abbildungen 3.42a und b sind stellvertretend für alle anderen Großwetterlagen die Trajektorienwindrosen für West- und Ostlagen dargestellt. Die Darstellung der Trajektorienwindrose für den Großwettertyp *Hoch über Mitteleuropa* (Abb. 3.42c) zeigt den überwiegenden Einfluß von Ostwinden, so daß auch hier wie bei den Trajektorieneinzugsgebieten für diesen Großwettertyp der Einfluß von Quellen im Osten und östlich der Bundesrepublik deutlich wird.

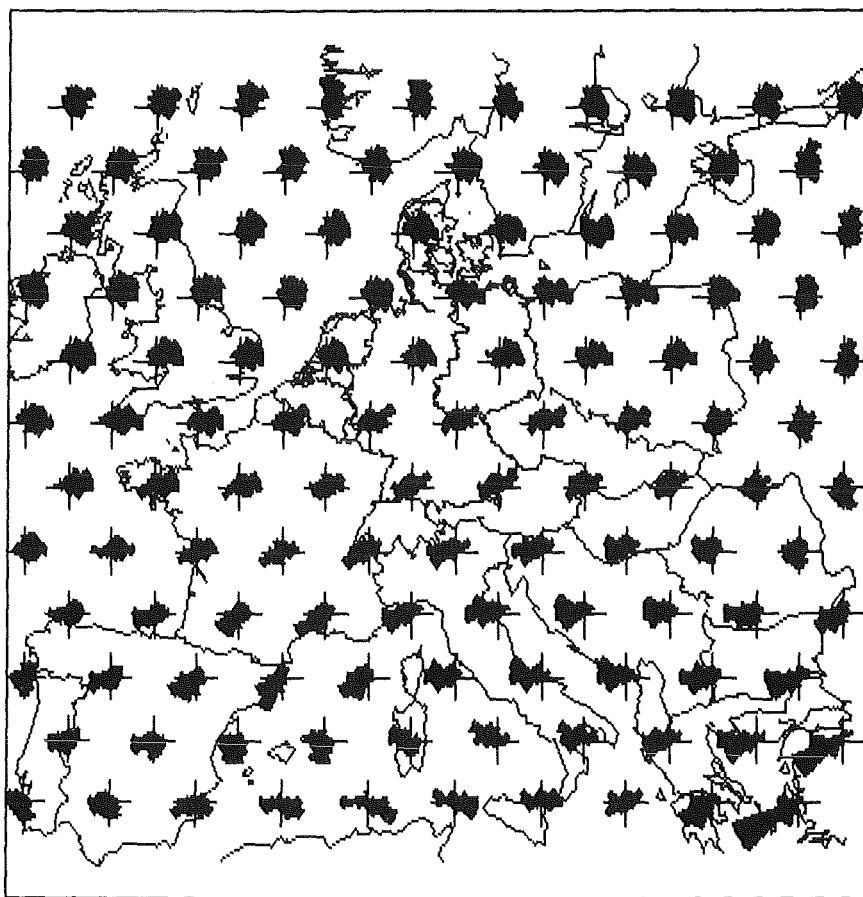
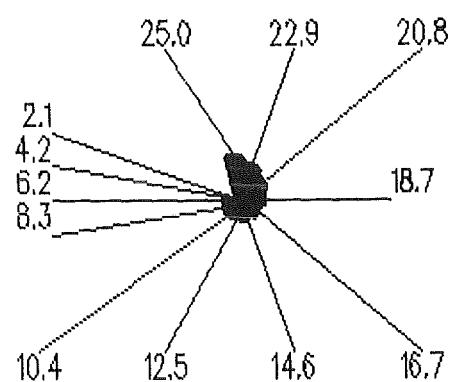


Abb. 3.40: Trajektorienwindrosen am Quellort für das Jahr 1982
Häufigkeiten in Prozent:



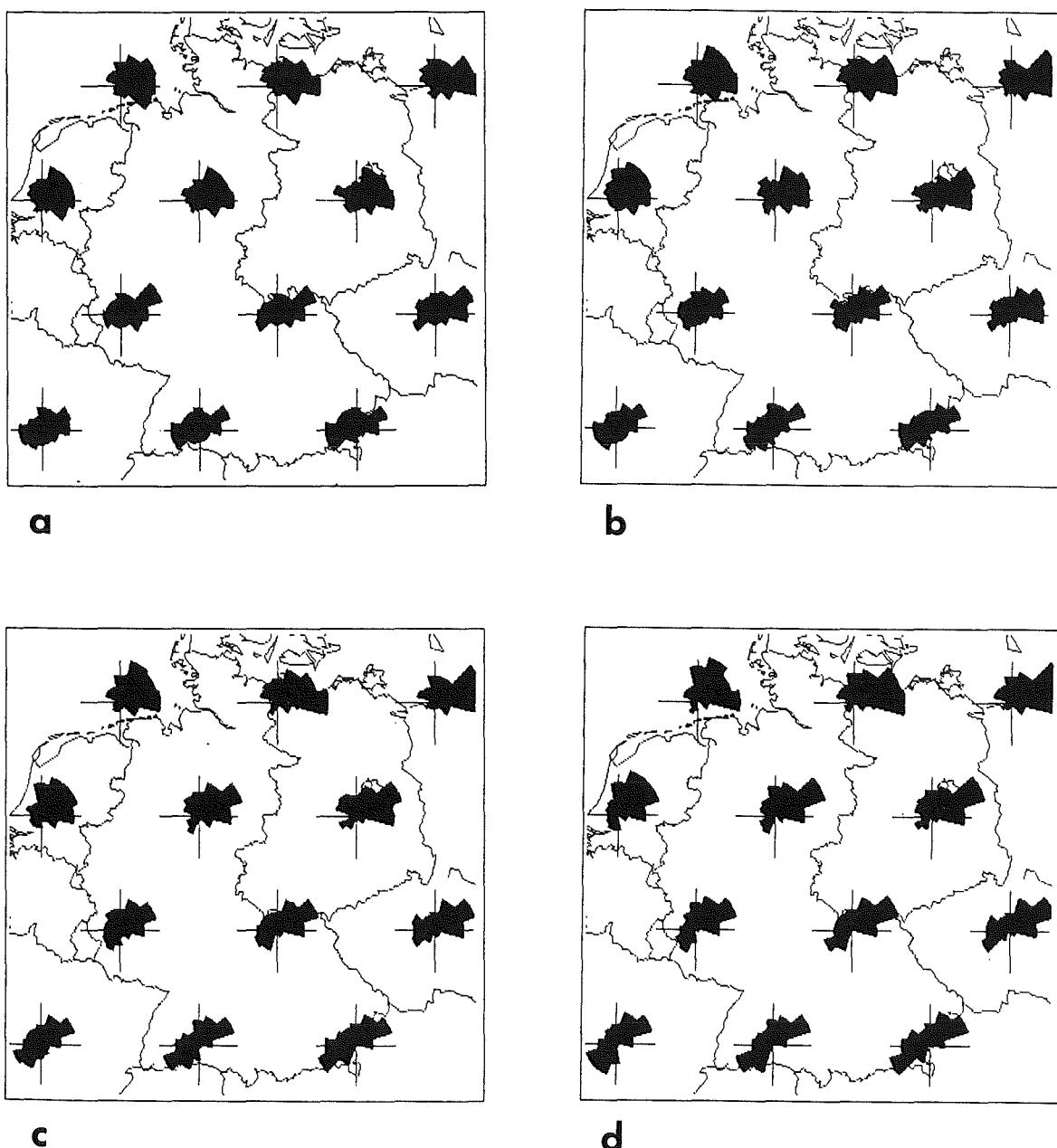
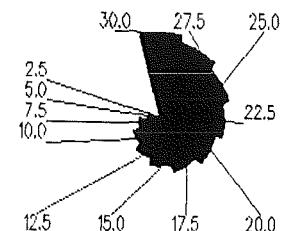


Abb. 3.41: Trajektorienwindrosen des Jahres 1982 für unterschiedliche Entfernungsschritte.

Häufigkeiten in Prozent:

- a) Quelle
- b) 100 km
- c) 200 km
- d) 300 km



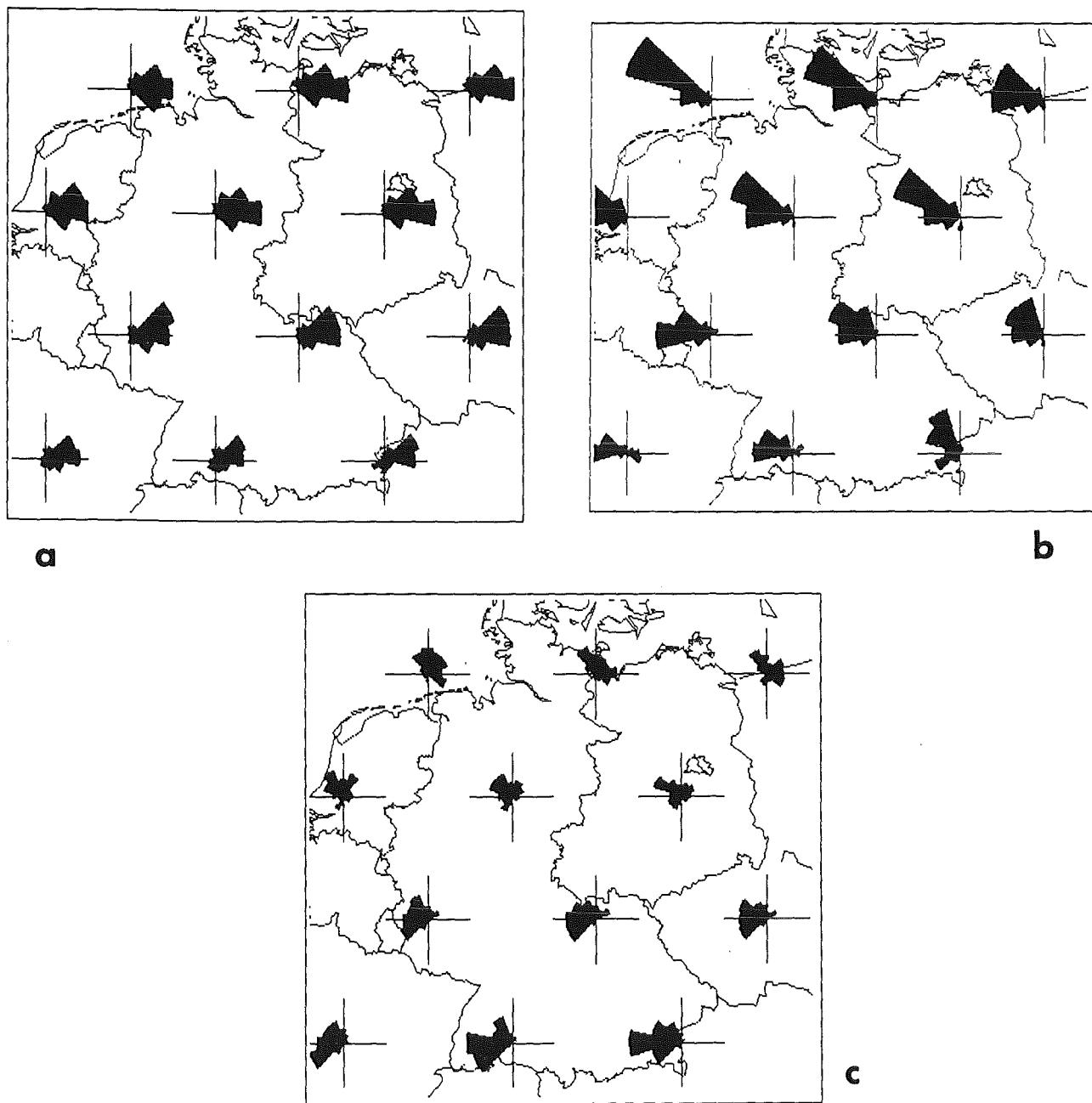
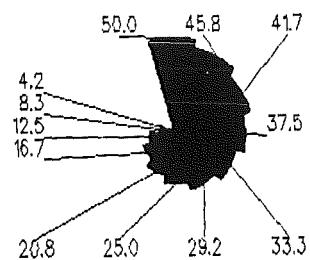


Abb. 3.42: Trajektorienwindrosen für das Jahr 1982 während bestimmter Großwetterlagen
Häufigkeiten in Prozent:

- a) Westlagen
- b) Ostlagen
- c) Hoch über Mitteleuropa





4. Kenntnisstand zum luftchemischen Verhalten von Schwefel- und Stickstoffverbindungen

In diesem Kapitel wird der Kenntnisstand zum "Luftchemischen Verhalten von Schwefel- und Stickstoffverbindungen" dargestellt. Die Schadstoffe, die in der Biosphäre - in tierischen und pflanzlichen Organismen, in Gewässern und in den Böden - Schäden anrichten, sind nicht nur die, die primär von Kraftwerken, dem Straßenverkehr, der Industrie und den Haushalten freigesetzt werden, vielmehr sind es vor allem auch sekundäre Schadstoffe, die in der Atmosphäre durch eine Fülle von chemischen Umwandlungsketten daraus entstehen. Diese chemischen Umwandlungen finden in der Gasphase und in der Flüssigphase in Wolken- und Regentröpfchen und in Aerosolen zusammen mit physikalischen und meteorologischen Transportvorgängen dieser Substanzen statt. Da hier nur auf die Luftchemie eingegangen wird, schließt die Betrachtung mit der Deposition der primären und sekundären Schadstoffe auf der Erdoberfläche ab (Abb. 4.1).

Für das Verständnis der in der Atmosphäre ablaufenden luftchemischen Prozesse reicht es nicht aus, einzelne Phänomene gesondert zu betrachten. Eine treffende Beschreibung dynamischer Vorgänge und quantitativer Beziehungen erhält man vielmehr erst dann, wenn die Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Vorgängen bei der Emission, dem Transport, der Umwandlung und bei den Übergängen von der Gas- in die Flüssigphase und umgekehrt berücksichtigt wird. Ziel der nachfolgenden Darstellungen ist es vor allem, einen zusammenfassenden Überblick über die Vielschichtigkeit dieser Wechselwirkungen zu geben.

In Abschnitt 4.1 werden zunächst die Gasphasenreaktionen beschrieben. Ihre Vielfalt lässt sich auf einfache Strukturen abbilden. Im wesentlichen können die Phänomene durch drei einfache Zyklen beschrieben werden, die allerdings stark ineinander greifen. Zyklen sind dabei in bestimmter Weise geschlossene Reaktionsketten, die immer wieder von neuem durchlaufen werden. Die drei Zyklen der Gasphase sind: der Stickstoffoxid-Ozon-Zyklus, der Zyklus der organischen Verbindungen und der Zyklus der Nachtchemie. In der Atmosphäre liegen mehr als zehntausend unterschiedliche organische Verbindungen vor. Sie werden alle im Zyklus der organischen Verbindungen nach dem gleichen Muster oxidiert. Eine wesentliche Rolle für den Antrieb der Zyklen spielen dabei die sogenannten freien Radikale.

Die Beschreibung der Gasphasenreaktionen in der Atmosphäre durch die drei genannten Zyklen führt zu einem übersichtlich strukturierten Gleichungssystem. Darüberhinaus kann mit Hilfe der drei Zyklen für die Schadstoffbildung die Stadt / Land-, Tag / Nacht-, Winter / Sommer-Problematik und der Los-Angeles (Photo)- und London (Schwefel)-Smog einheitlich behandelt werden.

In Abschnitt 4.2 wird über den aktuellen Kenntnisstand der atmosphärischen Flüssigphasenchemie berichtet. Dies geschieht so einfach wie möglich und so detailliert, wie es nötig ist, um die wesentlichen Gedanken nachvollziehen zu können. Dabei werden vor allem die physikalischen und chemischen Prozesse betrachtet, die zur Aufnahme der Schadstoffe in die Tröpfchen und ihrer chemischen Umwandlung in den Tröpfchen führen.

In Abschnitt 4.3 werden die luftchemischen Reaktionen unter speziellen Umweltbedingungen erläutert. Es wird die Frage behandelt, wie im Zusammenhang mit Luftverschmutzung und saurer Deposition "Chemie" und "Meteorologie" zusammenspielen. Zivilisatorische Strukturen (z.B. Stadt und Land) und bestimmte meteorologische Bedingungen (z.B. Tief- und Hochdruck) wirken mit chemischen Vorgängen so zusammen, daß bezüglich der Zusammensetzung und Verteilung charakteristische Schadstoffmuster entstehen. Es werden hier Tages- und Jahreszyklen der Atmosphärenchemie und ländliche, städtische und regionale Schadstoffsituationen betrachtet.

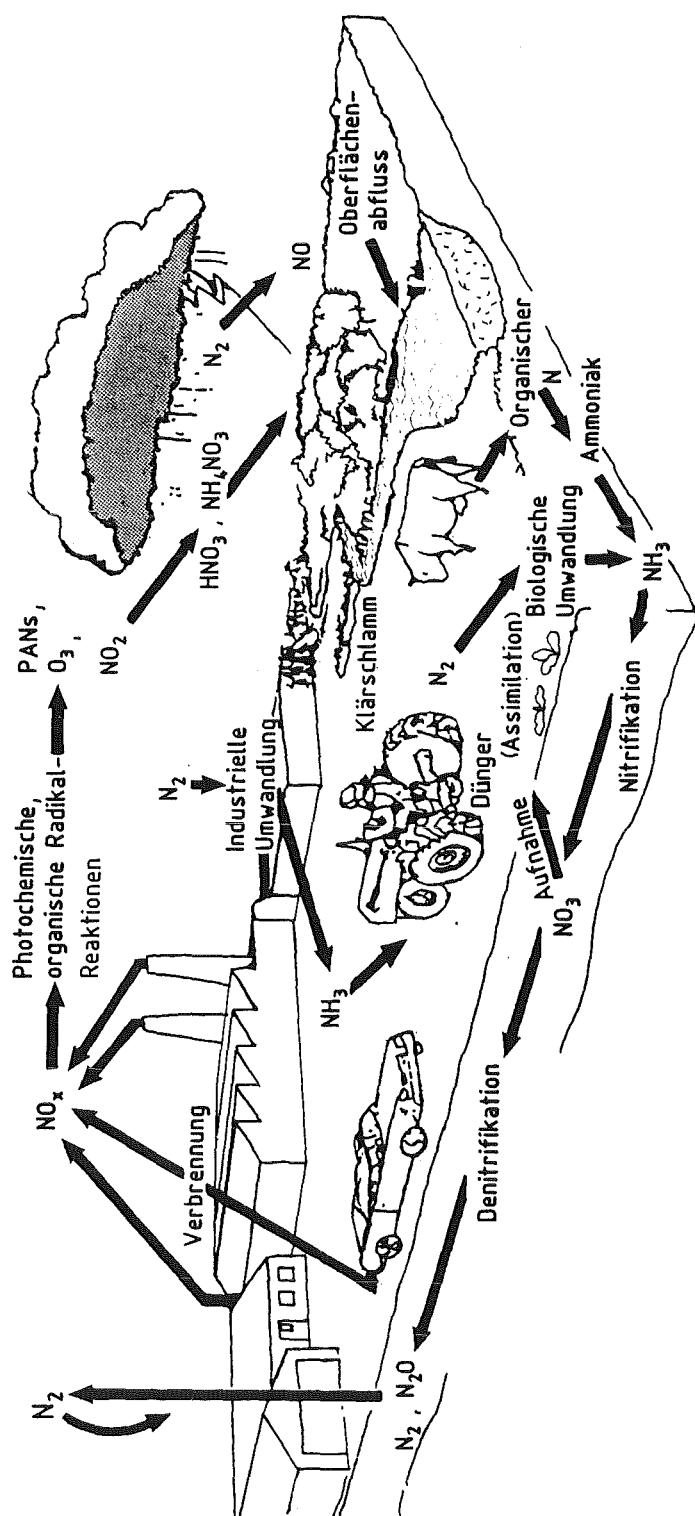


Abb. 4.1: Stickstoff und Stickstoffverbindungen: Quellen und Austausch
Quelle: */NO_x, 1983/*

4.1 Die Gasphasenreaktionen

Die Gasphasenreaktionen, die in der belasteten und unbelasteten Atmosphäre ablaufen, lassen sich in photolytische und thermische Reaktionen unterteilen. Im allgemeinen starten dabei die photolytischen Reaktionen, das sind Dissoziationen von Verbindungen nach der Absorption von Sonnenstrahlung, längere thermische Reaktionsketten, die zu einer Vielzahl von Folgeprodukten führen. Dabei können diese Folgeprodukte wiederum auch photolytisch spaltbar sein und neue Reaktionsketten initiieren. Durch diese chemischen Prozesse werden die primären Schadstoffe natürlichen oder anthropogenen Ursprungs (Schwefeldioxid, Stickstoffoxide und organische Verbindungen) in die sekundären Schadstoffe (Schwefelsäure, Salpetersäure, Ozon und Peroxiacetylinitrat) umgewandelt. Ozon und Peroxiacetylinitrat (PAN) zählen dabei zu den sogenannten Photooxidantien. Von Bedeutung ist auch das Photooxidans Wasserstoffperoxid (H_2O_2), weil es gut wasserlöslich ist und SO_2 in Wolkentröpfchen zu Schwefelsäure oxidieren kann.

Die wesentlichen Reaktionen, die die Umwandlung in der Gasphase bestimmen, sind in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Innerhalb dieses komplexen Reaktionsschemas sind drei Zyklen, die eng miteinander verknüpft sind, von besonderer Bedeutung:

- (1) Der *Stickstoffoxid-Ozonzyklus* (siehe den unteren Teil des Diagramms, links).
- (2) Der *Zyklus der organischen Verbindungen* (siehe den Kreis links oben im Diagramm).
- (3) Der *Zyklus der Nachtchemie* (siehe rechte Seite des Diagramms).

Quellen für die drei Zyklen sind vor allem Emissionen von Schwefeldioxid, Stickstoffoxiden und organischen Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Aldehyde). Senken sind trockene und nasse Deposition primärer (d.h. emittierter) und sekundärer Schadstoffe (Schwefel-, Salpetersäure, Ozon und PAN).

Für die Bildung sekundärer Schadstoffe haben die drei Zyklen folgende Bedeutung:

Ozon wird durch das Zusammenwirken des Stickstoffoxid-Ozon-Zyklus und des Zyklus der organischen Verbindungen produziert.

PAN wird an einer Schnittstelle des Zyklus der organischen Verbindungen und des Stickstoffoxid-Ozon-Zyklus (siehe Abschn. 4.1.1) gebildet.

Säuren, vor allem Schwefelsäure und Salpetersäure, entstehen vorwiegend durch die Oxidation von SO_2 und NO_2 durch das OH-Radikal aus dem Zyklus der organischen Verbindungen. Salpetersäure wird außer durch das OH-Radikal auch noch durch den Zyklus der Nachtchemie gebildet (siehe Abschn. 4.1.3).

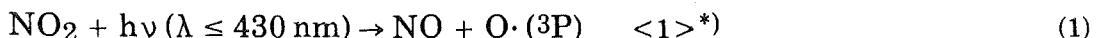
Die für die Oxidation von SO_2 in der Flüssigphase besonders wichtigen Substanzen O_3 und H_2O_2 entstehen im Zyklus der organischen Verbindungen und im Stickstoffoxid-Ozon-Zyklus.

In den folgenden Abschnitten werden die obengenannten Zyklen näher beschrieben.

4.1.1 Der Stickstoffoxid-Ozon-Zyklus

In einer (fiktiven) Atmosphäre, die nur Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO_2), aber keine Kohlenwasserstoffe enthält, wird die Ozonkonzentration durch folgende Reaktionen bestimmt /Seinfeld, 1986/:

Durch die photolytische Spaltung von NO_2 bildet sich ein Sauerstoffatom im Grundzustand:



Das Sauerstoffatom reagiert mit molekularem Sauerstoff und bildet Ozon in Gegenwart eines dritten Stoßkörpers M (N_2 oder O_2):



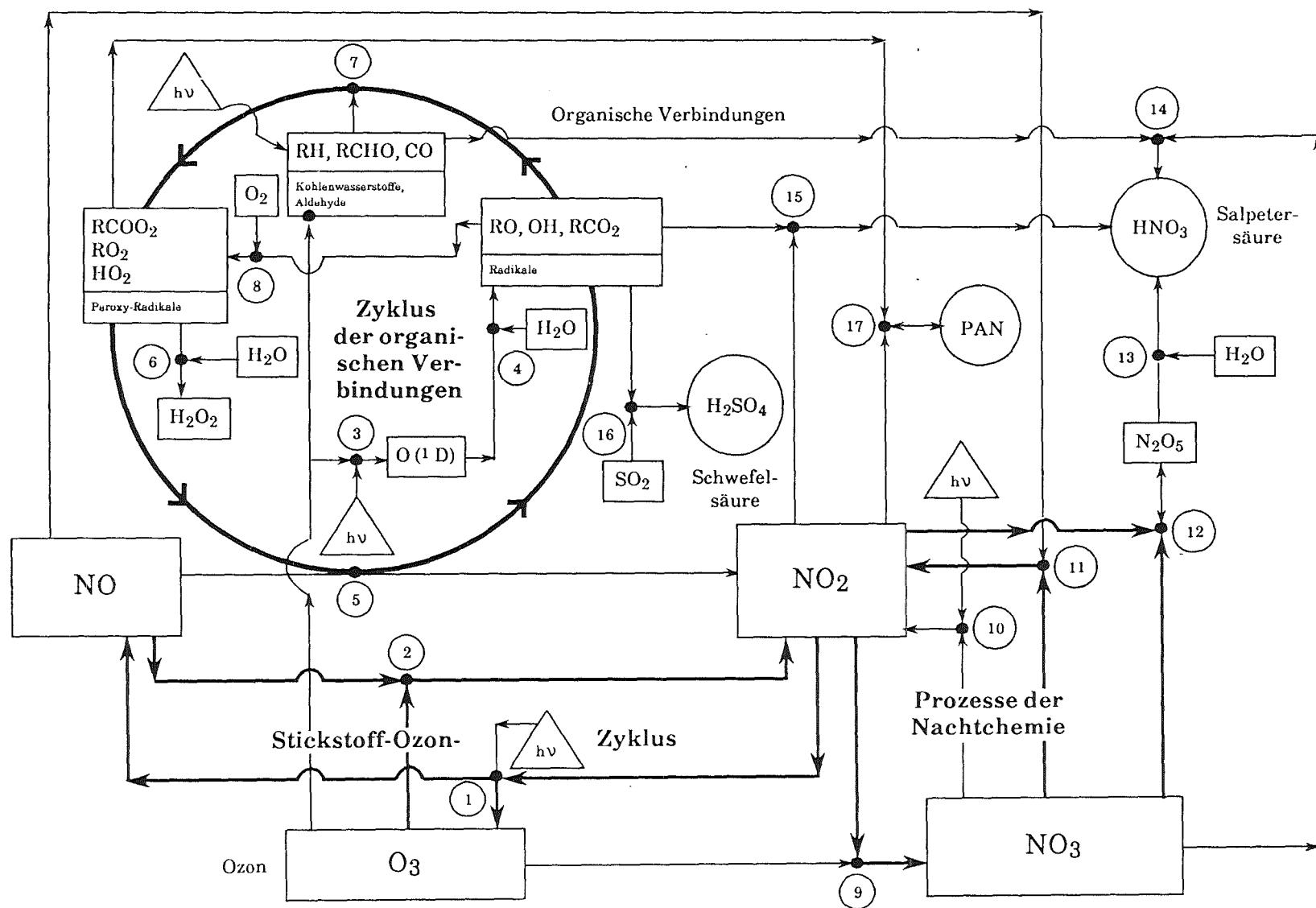
Das Ozon reagiert schnell mit dem in Reaktion (1) gebildeten NO zu NO_2 :



Dieser Reaktionszyklus ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Nimmt man nun an, daß das Ozon genauso schnell gebildet wird, wie es zerstört wird (quasi-stationäre Näherung), so erhält man folgende Beziehung für die quasi-sta-

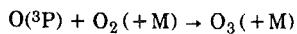
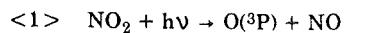
*) Die Zahlen in den Klammern $<>$ beziehen sich auf Verzweigungspunkte im Reaktionsschema der Abbildung 4.2

Abb. 4.2: Reaktionsschema für die Luftchemie in der Gasphase

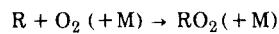
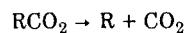
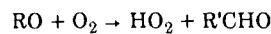


Reaktions-Gleichungen der Luftchemie in der Gasphase

Der Stickstoff-Ozon-Zyklus

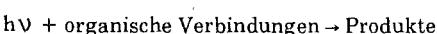
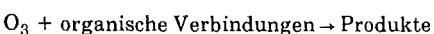
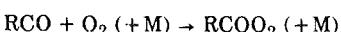
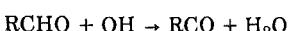
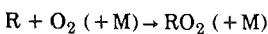
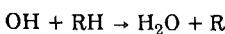
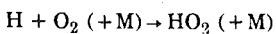
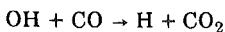
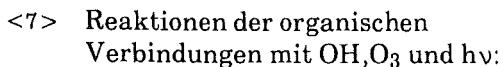
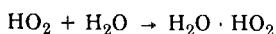
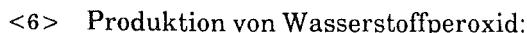
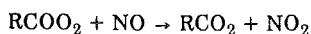
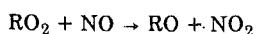
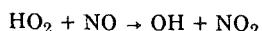
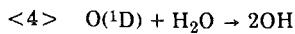
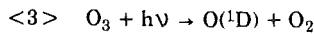


<8> Nebenstrang im Zyklus der organischen Verbindungen:

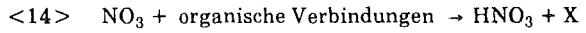
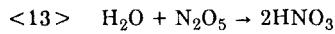
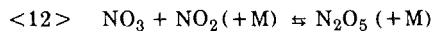
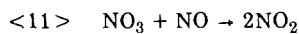
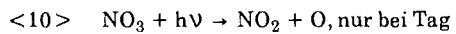
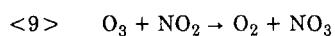


Der Zyklus der organischen Verbindungen

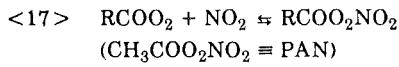
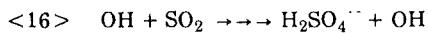
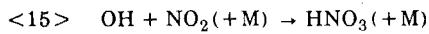
Produktion von Hydroxyl-Radikalen:



Prozesse der Nachtchemie



Die Bildung von Säuren und von PAN



Liste der Namen der Verbindungen:

OH = Hydroxyl-Radikal

RCO_2 = Acyloxy-Radikal

R = Alkylgruppe, z.B. CH_3 , oder C_2H_5

RCOO_2 = Acylperoxy-Radikal

RO = Alkoxy-Radikal

RCHO = Aldehyd

HO_2 = Peroxy-Radikal

HCHO = Formaldehyd

RO_2 = Peroxyalkyl-Radikal

RCO = Acylradikal

tionäre Ozonkonzentration, die auch photostationäres Gleichgewicht genannt wird:

$$[\text{O}_3]_{\text{qst}} = (k_1/k_3) \cdot [\text{NO}_2] / [\text{NO}] \quad (4)$$

wobei k_1 und k_3 die Geschwindigkeitskonstanten der Gleichungen (1) und (3) sind. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 ist abhängig vom Sonnenstand, und deshalb ändert sich auch dieses Gleichgewicht während des Tages.

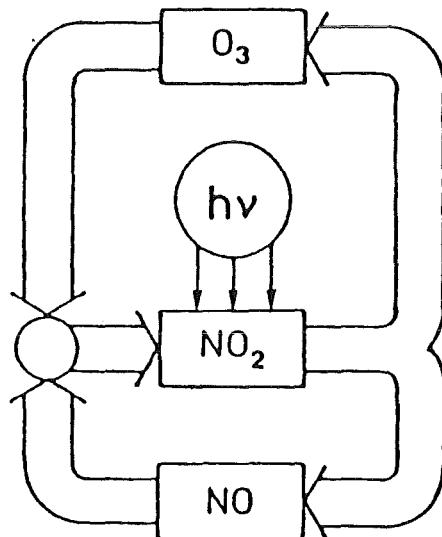
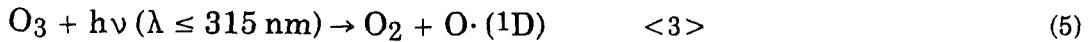


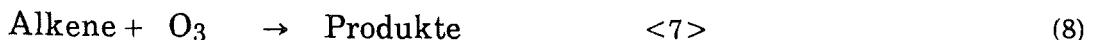
Abb. 4.3: Schematische Darstellung des Stickstoffoxid-Ozon-Zyklus
Quelle: /Ernst et al., 1985/

Über das photostationäre Gleichgewicht lässt sich die Konzentration von O_3 auf einfache Weise berechnen, wenn die Konzentrationen von NO und NO_2 bekannt sind. Mehrere experimentelle und theoretische Arbeiten /Calvert, Stockwell, 1983; Shetter et al., 1983/ zeigen, daß dieses Gleichgewicht sich unter vielen Bedingungen einstellt, aber nicht, wenn andere Reaktionen als (3) signifikant zu einem Ozonabbau führen. Hierzu gehören:

die photolytische Spaltung von Ozon zu Sauerstoff und einem energetisch angeregten Sauerstoffatom, das mit Wasserdampf weiterreagiert



die Reaktionen von Stickstoffdioxid und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Ozon



und die Reaktionen von Ozon mit den Radikalen OH· und HO2·



Radikale (gekennzeichnet durch einen Punkt hinter der chemischen Formel) sind Substanzen, die ein ungepaartes Elektron besitzen. Diese spezifische elektronische Konfiguration führt dazu, daß sie im allgemeinen sehr reaktiv sind.

Wenn die Luftmasse eine hohe Konzentration an NO_x und ein niedriges Verhältnis der Kohlenwasserstoffe zu den Stickstoffoxiden (< 5) besitzt, was in hochbelasteten Ballungsräumen oft vorkommt /Calvert, 1976/, ist die Auswirkung der Reaktionen (5) bis (10) sehr gering und die Beziehung (4) gilt nahezu exakt. Bei anderen Kohlenwasserstoff/Stickstoffoxid-Verhältnissen (> 5) treten Abweichungen vom photostationären Gleichgewicht auf; in /Calvert, Stockwell, 1983/ wird gezeigt, daß die Ozonkonzentrationen, die mit einem detaillierten chemischen Reaktionsmechanismus errechnet wurden, bis um 60 % von den nach dem photostationären Gleichgewicht bestimmten abweichen können, wenn NMHC/NO_x-Verhältnisse vorliegen, wie sie in ländlichen Gebieten vorherrschen (> 15).

Schließlich muß noch beachtet werden, daß das photostationäre Gleichgewicht bei Sonnenaufgang und -untergang nicht erreicht werden kann, da die Photolyserate k₁ von Reaktion (1) zu gering ist und somit die Bedingungen für die quasistationäre Näherung nicht erfüllt sind /Calvert, Stockwell, 1983/.

4.1.2 Der Zyklus der organischen Verbindungen

Organische Verbindungen werden in der Atmosphäre durch eine Reihe von Oxi-dationsprozessen, die zyklisch durchlaufen werden, abgebaut. Dieser Zyklus kann nur aufrecht erhalten werden, wenn genügend Stickstoffoxide zur Verfü-gung stehen. Dabei kommt es durch die Wechselwirkung mit dem Stickstoffoxid-Ozon-Zyklus zur Ozonakkumulation.

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß das photostationäre Gleichgewicht in ge-wissen Fällen näherungsweise gilt und die O_3 -Konzentration durch das Verhältnis NO_2/NO bestimmt wird. Da die anthropogenen Stickstoffoxidemissionen ein Stickstoffdioxid/Stickstoffmonoxid-Verhältnis von etwa 1 : 9 aufweisen, kann die Reaktionsfolge (1) bis (3) nicht die Höhe der Ozonkonzentrationen erklären, die häufig in städtischen Schadstofffahnen auftreten (> 100 ppb).

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_3 ist bei voller Sonnenein-strahlung ungefähr 1 : 100, so daß ein NO_2/NO -Verhältnis von 10 : 1 nötig ist, um eine Gleichgewichtskonzentration von 100 ppb Ozon zu erhalten. Reaktion (1) produziert das Sauerstoffatom, das in Reaktion (2) ein neues Ozonmolekül bildet, gleichzeitig wird jedoch NO_2 zu NO umgewandelt, das in Reaktion (3) ein Ozonmolekül wiederum zerstört. Insgesamt führt also der gesamte Reaktionszyklus zu keiner Nettobildung von Ozon. Es existiert aber ein weiterer Reaktionspfad von NO zu NO_2 , der die NO_2 -Konzentration und damit das Verhältnis NO_2/NO erhöht, jedoch kein Ozon zerstört. Damit kann sich Ozon akkumulieren und ent-sprechend der Gleichung (4) wird ein Gleichgewicht auf höherem Niveau er-reicht. Dieser zusätzliche Pfad ist die Reaktion von NO mit Radikalen, die durch luftchemische Umsetzung aus den reaktiven Kohlenwasserstoffen entstanden sind:



wobei R irgendein organischer Rest, wie CH_3 oder C_3H_7 , oder auch H sein kann.

Die Schlüsselrolle zur Erzeugung der Peroxiradikale $RO_2 \cdot$ spielt das OH-Radi-kal durch seine Reaktion mit den Kohlenwasserstoffen RH



wobei Alkylradikale gebildet werden, die mit molekularem O_2 zu Alkylperoxira-dikalen weiterreagieren,

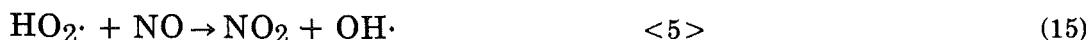


die dann gemäß Gleichung (11) NO zu NO_2 oxidieren.

Das in Reaktion (11) entstandene Alkoxiradikal $RO \cdot$ kann wiederum mit O_2 unter Verlust (Abstraktion) eines H-Atoms reagieren,



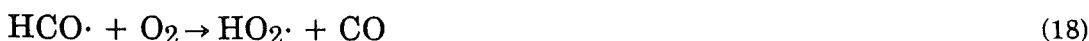
wobei ein Hydroperoxiradikal und eine Carbonylverbindung entstehen. Das Hydroperoxiradikal $HO_2 \cdot$ kann gleichfalls NO zu NO_2 oxidieren:



Das dabei entstandene OH-Radikal kann eine neue Reaktionskette starten. Die in (14) gebildeten Carbonylverbindungen sind photolytisch spaltbar, so z.B. das Formaldehyd $HCHO$,



wobei zwei Radikale produziert werden, die wiederum zwei Hydroperoxiradikale bilden können:



Damit kann die in (15) beschriebene Reaktion wieder angestoßen werden. Bei der Folgereaktion des CO mit dem OH-Radikal wird CO_2 gebildet,



das sich bildende H-Radikal kann mit O_2 nach Reaktion (17) wieder zu einem Hydroperoxiradikal weiterreagieren.

Die Reaktionen (11) bis (19) sind ein Beispiel für den Oxidationszyklus der Kohlenwasserstoffe, der letztlich diese zu CO_2 und H_2O oxidiert (siehe Reaktion (12) und (19)). Einzelne Reaktionsketten können dadurch unterbrochen werden, daß stabile Verbindungen gebildet werden. Über die Gleichungen (11), (15) und die Gleichungen des Stickstoffoxid-Ozon-Zyklus (1) - (3) kommt es zur Ozonakkumulation. In Abbildung 4.4 ist dieses Zusammenwirken zwischen dem Stickstoffoxid-Ozon-Zyklus (unterer Teil der Abbildung) und dem Zyklus der organischen Ver-

bindungen (oberer Teil der Abbildung), das als einziges die Ozonakkumulation ermöglicht, schematisch dargestellt.

Zusätzlich sei auf eine andere wichtige Schnittstelle zwischen dem Zyklus der organischen Verbindungen und dem Stickstoffoxid-Ozon-Zyklus hingewiesen: O_3 kann eine Reihe von organischen Verbindungen oxidieren (Alkene), wobei, ähnlich wie bei der Oxidation durch das $OH\cdot$ -Radikal, andere organische Verbindungen und oxidierende Radikale entstehen können. Welche komplexe Reaktionsfolge entsteht, wenn ein Alken von $OH\cdot$ oder O_3 in Gegenwart von NO_x angegriffen wird, ist in Abbildung 4.5 wiedergegeben.

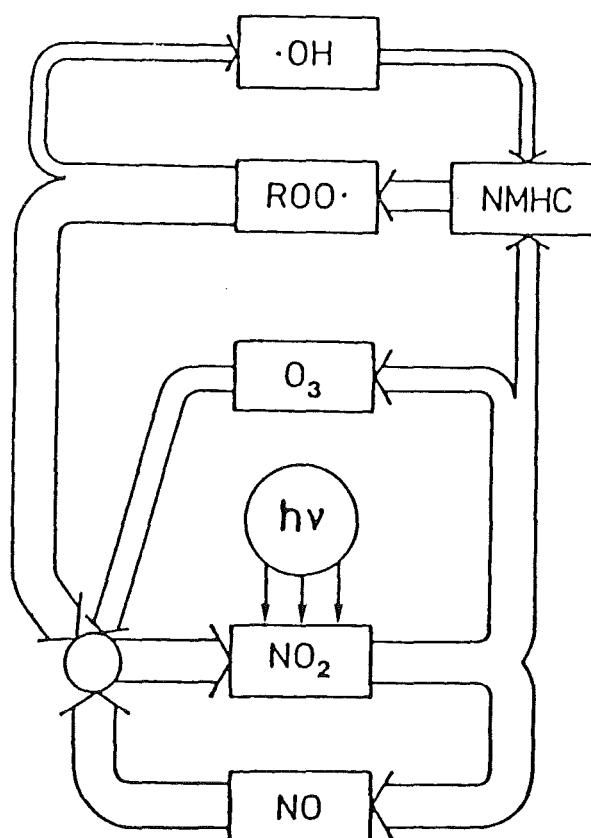


Abb. 4.4: Schematische Darstellung des Reaktionsablaufs in einem bestrahlten NO_x -Luft-Gemisch bei Anwesenheit reaktiver Kohlenwasserstoffe (NMHC: non-methane hydrocarbons)

Quelle: /Ernst et al., 1985/

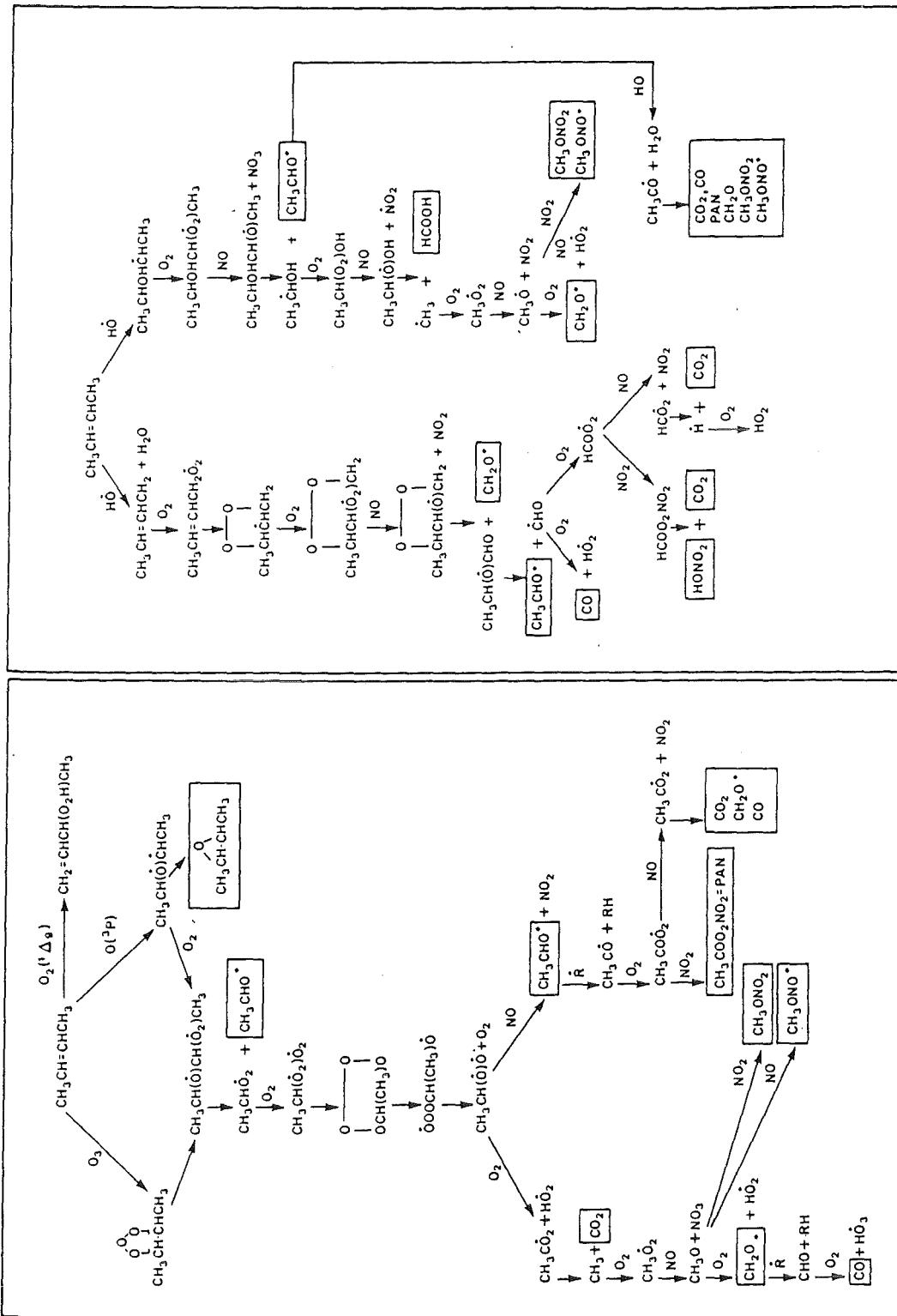


Abb. 4.5: Reaktionsschema für den Abbau von trans-2-Buten in einer mit NO_x belasteten Atmosphäre
 Quelle: /Demerjan et al., 1974/

Im einzelnen kann bei den verschiedenen Gruppen organischer Verbindungen (Alkane, Alkene, Aromaten und Aldehyde) der Oxidationsprozeß auf unterschiedliche Weise eingeleitet werden. Die verschiedenen Gruppen reagieren i.a. wie folgt:

- Alkane: nur mit dem OH-Radikal
- Alkene: mit dem OH-Radikal und mit Ozon
- Aromaten: mit dem OH-Radikal (und in gewissen Fällen mit Ozon)
- Aldehyde: mit dem OH-Radikal und photolytisch

Das OH-Radikal, das eine herausragende Rolle als die den Zyklus antreibende Verbindung spielt, wird unter anderem durch die nachfolgend angeführten Reaktionen produziert:

in sauberer und verschmutzter Atmosphäre durch photolytische Spaltung von O_3



in verschmutzter Atmosphäre unter anderem durch die Reaktion von NO und $HO_2\cdot$



und durch die photolytischen Reaktionen von salpetriger Säure (wichtig zum Aufbau von OH· am Morgen)



und von Formaldehyd nach folgender Reaktionssequenz



Die Stärke dieser Quellen von OH· hängt von der Zusammensetzung der Luftmasse und damit auch vom Ort und der Zeit ab. In Abbildung 4.6 werden die relativen Beiträge der drei OH·-Quellen O_3 , HNO_2 und $HCHO$ in Abhängigkeit von

der Tageszeit für eine städtische Schadstofffahne dargestellt. Die salpetrige Säure HNO_2 ist die stärkste Quelle am frühen Morgen. Dann folgt HCHO und schließlich gegen Mittag O_3 , dessen Konzentration sich bis dahin signifikant erhöht hat.

Kettenabbrüche, die den Kohlenwasserstoffabbau beenden, treten dann auf, wenn stabile Verbindungen gebildet werden. Dazu zählen folgende Reaktionen:

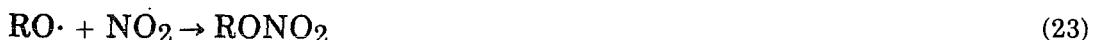
die Bildung von Wasserstoffperoxid, einem wichtigen Oxidanz für die wäßrige SO_2 -Oxidation



die Reaktion von Alkylperoxiradikalen mit $\text{HO}_2 \cdot$ zu stabilen organischen Säuren



die Umsetzung der Alkoxiradikale mit NO_2 zu thermisch stabilen Alkylnitraten



und die Bildung von Salpetersäure

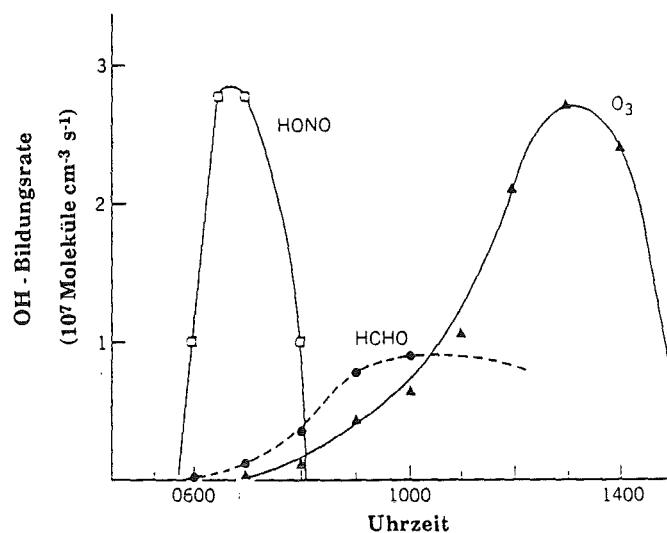


Abb. 4.6: Quellen des OH-Radikals in einer städtischen Schadstofffahne
Quelle: /Winer, 1985/

4.1.3 Der Zyklus der Nachtchemie

Dieser Zyklus wird deshalb so genannt, weil in ihm Verbindungen auftreten, die infolge des fehlenden Sonnenlichts nicht photolytisch gespalten werden und sich daher in nennenswertem Umfang anreichern können. Eine dieser Verbindungen ist die salpetrige Säure (HNO_2), die, wie im letzten Abschnitt gezeigt, durch die Photolyse eine wichtige Quelle des OH-Radikals ist. Sie wird durch die Reaktion von NO mit dem OH-Radikal gebildet:



Daneben werden in der Literatur noch andere Bildungsprozesse diskutiert, wie z.B. die homogene Gasphasenreaktion */Pitts et al., 1984/*



oder die Umsetzung



Es ist jedoch fraglich, ob diese oder weitere Reaktionen die vorhandenen Konzentrationen von HNO_2 erklären können */Stockwell, Calvert, 1983 a; Heikes, Thomson, 1983/*.

Die andere wichtige Verbindung der Nachtchemie ist das Nitratradikal $\text{NO}_3 \cdot$. Es bildet sich aus der Umsetzung von NO_2 mit O_3 :



Da es jedoch schnell mit NO reagiert,



kann es in meßbaren Konzentrationen nur dann auftreten, wenn sehr geringe NO-Konzentrationen in der nächtlichen Luft vorhanden sind.

Das Nitratradikal kann mit einer Vielzahl von olefinischen, phenolischen und heterozyklischen Verbindungen reagieren. In bestimmten Fällen ist die nächtliche Reaktion von $\text{NO}_3 \cdot$ mit biogenen Verbindungen wie den Terpenen deren hauptsächlicher Abbauweg. Bei den meisten dieser Umsetzungen handelt es sich

um eine Wasserstoff-Abtrennung, wobei gleichzeitig Salpetersäure (HNO_3) entsteht /Carter *et al.*, 1981/:



Von größerer Bedeutung ist jedoch die Umwandlung von $\text{NO}_3 \cdot$ über Distickstoffpentoxid (N_2O_5) zu HNO_3 :



Es ist bis heute unklar, welchen genauen Beitrag diese Reaktionsfolge zur HNO_3 -Bildung in der Atmosphäre leistet, da die Gleichgewichtskonstante von Reaktion (31) und die Geschwindigkeitskonstante von Reaktion (29) nicht genau bestimmt sind /Atkinson *et al.*, 1986; Russel *et al.*, 1985; Roberts *et al.*, 1985; Tuazon *et al.*, 1981/. Diese Unsicherheit röhrt teilweise daher, daß keine N_2O_5 -Messungen in der Atmosphäre vorliegen. Untersuchungen weisen jedoch darauf hin, daß mit großer Wahrscheinlichkeit die nächtliche Bildungsrate von HNO_3 unter Einschluß der Reaktion (30) mit der HNO_3 -Produktion während des Tages vergleichbar ist /Atkinson *et al.*, 1986/.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß N_2O_5 auch eine wichtige Rolle bei der Bildung von mutagenen Nitro- und Dinitro-Verbindungen aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen spielt /Pitts *et al.*, 1985 a - c/. So konnte gezeigt werden, daß N_2O_5 mit Fluoranthen in der Gasphase zu dem sehr mutagenen Nitroaren 2-Nitro-Fluoranthen reagiert /Sweetman, 1986/.

4.1.4 Die PAN-Chemie und die Stickstoffoxidspeicherung

Peroxiacetyl nitrat (PAN) nimmt aus folgenden Gründen eine besondere Stellung im photochemischen Geschehen der Atmosphäre ein und wird deshalb eingehend in einem eigenen Kapitel besprochen:

- (1) Es tritt überall in der Atmosphäre auf und ist nach Ozon das wichtigste Photooxidans;
- (2) nach dem Zerfall kann das gebildete Peroxiacetyl-Radikal als Quelle von Radikalen dienen, die auch während der Nacht Kettenreaktionen initiieren können;

- (3) es ist bei Temperaturen unter 0°C relativ stabil und kann dann über große Entfernungen transportiert werden (Stickstoffoxidspeicherung);
- (4) es ist pflanzentoxisch;
- (5) es führt bei höheren Konzentrationen zu Augenreizungen.

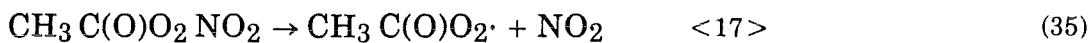
Neben PAN können sich noch eine Reihe anderer Acetylnitrate bilden, die alle ähnliche Eigenschaften wie PAN besitzen. Sie treten jedoch in viel geringeren Konzentrationen auf. PAN entsteht durch die Reaktion von O₂ mit einem Acetylradikal:



und Weiterreaktion mit NO₂



Da PAN thermisch nicht stabil ist, kann es wiederum zu NO₂ und einem Acetylradikal zerfallen:

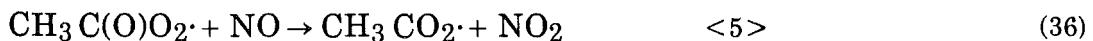


Die zugehörige Reaktionskonstante ist temperaturabhängig. Die daraus resultierenden Lebenszeiten von PAN sind in Tabelle 4.1 angeführt.

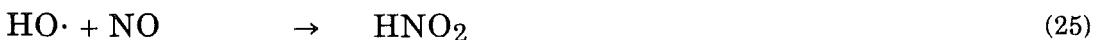
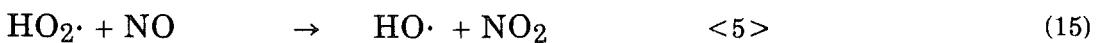
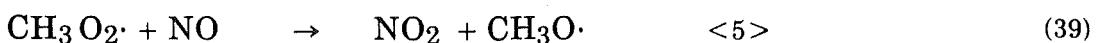
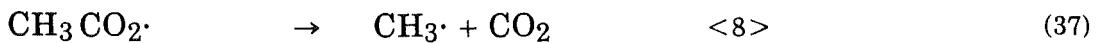
Tab. 4.1: Temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten und Lebenszeiten von PAN
Quelle: */Finlayson-Pitts, Pitts, 1986/*

Temperatur (° C)	k (s ⁻¹)	τ
- 30	3.1 x 10 ⁻⁵	9 h
- 20	1.7 x 10 ⁻⁴	1.6 h
- 10	8.1 x 10 ⁻⁴	20 min
0	8.1 x 10 ⁻³	5 min
+ 10	1.3 x 10 ⁻²	75 s
+ 20	4.7 x 10 ⁻²	21 s
+ 30	1.5 x 10 ⁻¹	7 s
+ 40	4.6 x 10 ⁻¹	2 s

Allerdings sind diese Lebenszeiten nur dann gültig, wenn das in der Zerlegung von PAN gebildete Peroxyacetyl-Radikal schnell, verglichen mit seiner Reaktion mit NO₂ zur Bildung von PAN, entfernt wird. Das ist in Anwesenheit von NO der Fall, weil das Peroxiacetyl-Radikal mit NO reagiert:



/Finlayson-Pitts; Pitts, 1986/ führten folgende quantitative Abschätzung durch: Solange das Konzentrationsverhältnis von NO zu NO₂ größer als etwa 7 ist, werden (bei 298 Grad Kelvin) nur bis zu 10 Prozent Peroxiacetyl-Radikale zu PAN reformiert. Allgemein gilt für realistische Immissionssituationen, daß es keine nennenswerte PAN-Dekomposition gibt, wenn das Konzentrationsverhältnis NO zu NO₂ klein und/oder die Temperatur niedrig ist. PAN kann dann akkumulieren und über große Entfernung transportiert werden. Wenn Emissionen von NO zu den Luftmassen hinzukommen oder die Temperatur stark steigt, zerfällt PAN. Am Tage kann dann das entstehende NO₂ die Ozonbildung über den Stickstoffoxid-Ozon-Zyklus (siehe Abschn. 4.1.1) unterstützen; nachts können nach der folgenden Reaktionssequenz aus dem Peroxiacetylradikal photochemisch aktive Verbindungen wie HCHO und HNO₂ gebildet werden, die am Morgen photolytisch gespalten werden und die photochemische Smogbildung beschleunigen:



Da PAN im Gegensatz zu Ozon keine nennenswerten nicht-anthropogenen Quellen hat, wird es auch als Indikator für anthropogen verursachte Schadstoffe diskutiert. Abbildung 4.7 zeigt die im Februar und April des Jahres 1981 an der ländlichen Meßstation Harwell/England gemessenen stark erhöhten Konzentrationen von PAN /Brice et al., 1984/. Eine genaue Analyse aller chemischen und meteorologischen Daten ergab, daß die hohe PAN-Konzentration auf den Ferntransport vom europäischen Festland zurückzuführen war.

Auch in der Bundesrepublik Deutschland wurden schon PAN-Konzentrationen von 5 ppb gemessen, wie aus Abbildung 4.8 hervorgeht. Diese hohe Konzentration wurde jedoch nicht durch den Ferntransport hervorgerufen, sondern sie entstand während eines Tages mit großer Ozonbildung /Schurath, 1979/.

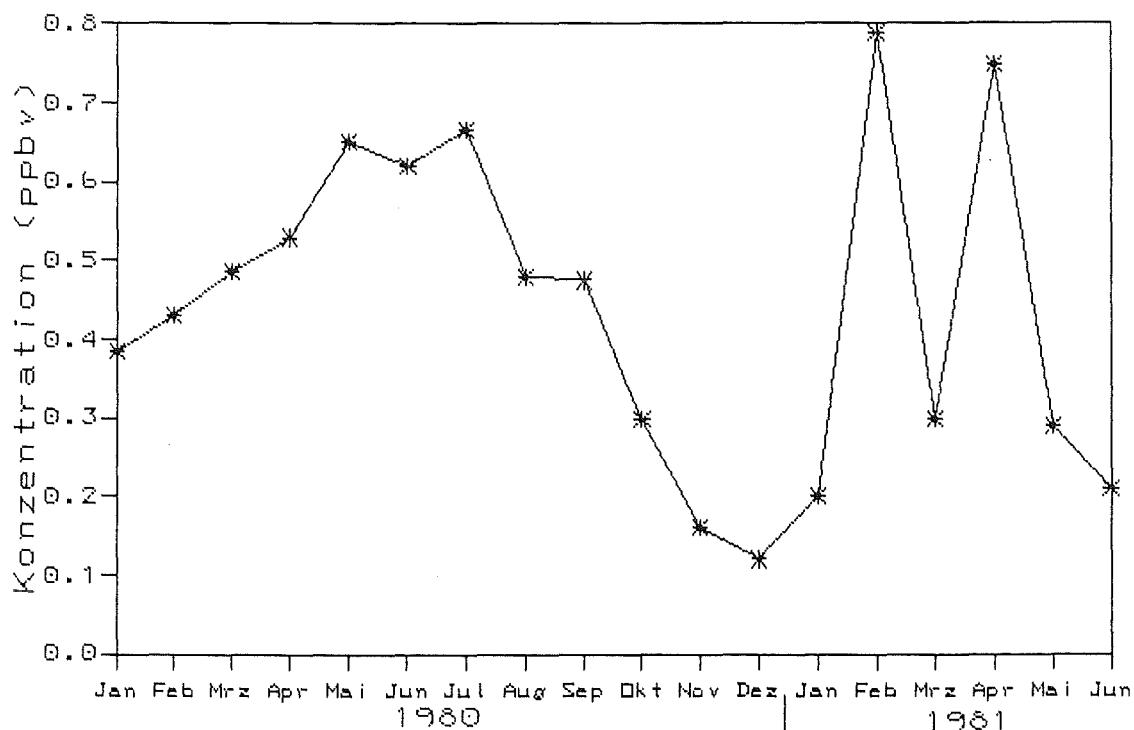


Abb. 4.7: Monatliche gemittelte PAN-Konzentrationen in Harwell/England
Quelle: /Brice et al., 1984/

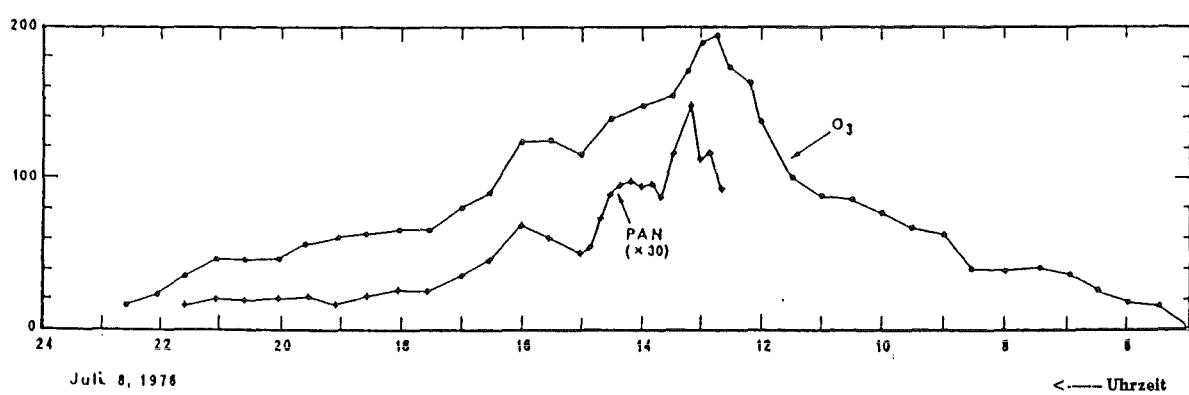


Abb. 4.8: Ozon- und PAN-Entwicklung am 8. Juli 1976 in Bonn
Quelle: /Schurath, 1979/

4.1.5 Die Reaktivität von Kohlenwasserstoff-Stickstoffoxid-Gemischen

In Abschnitt 4.1.2 wurde gezeigt, wie durch den Abbau von organischen Verbindungen reaktive Zwischenprodukte wie $\text{RO}_2\cdot$ und $\text{HO}_2\cdot$ erzeugt werden, die NO zu NO_2 oxidieren und damit letztendlich Ozon produzieren. Unterschiedliche Kohlenwasserstoffe führen bei sonst gleichen Bedingungen zu unterschiedlichen Ozonkonzentrationen. Sie lassen sich durch ihr Potential zur Ozonbildung in eine bestimmte Reihenfolge, die sogenannte Reaktivitätsskala, bringen. Daneben gibt es noch andere Reaktivitätsskalen, die die organischen Verbindungen nach ihrem Potential zur Augenreizung, NO_2 -Produktion und Pflanzentoxizität oder nach der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem OH-Radikal einordnen. Da jedoch zwischen den einzelnen Skalen keine eindeutigen Wechselbeziehungen bestehen, wird die Reaktivität eines Kohlenwasserstoffes meistens anhand seines Potentials zur Ozonbildung definiert. Sie wird durch folgende Faktoren beeinflußt /Seinfeld, 1986/:

- (1) Die Geschwindigkeit, mit der eine organische Verbindung vor allem mit dem OH-Radikal (oder photolytisch bzw. mit Ozon) reagiert, bestimmt wesentlich ihre Reaktivität.
- (2) Die Menge des produzierten Ozons wird durch die Anzahl der oxidierten NO -Moleküle pro oxidiertem organischen Molekül bestimmt. Dieses Verhältnis hat für die meisten Verbindungen einen Wert zwischen 2 und 3, kann jedoch für Kohlenwasserstoffe, die während des Abbauprozesses zu Umbau (Isomerisierung)- oder Spaltungsreaktionen neigen, größer sein.
- (3) Die Geschwindigkeit der Ozon-Produktion hängt für die organischen Stoffe, die hauptsächlich durch das OH-Radikal oxidiert werden, entscheidend von der Konzentration aller Radikale in der Schadstoffwolke ab. Es gibt nun spezielle organische Stoffe (z.B. die, deren Oxidation durch Photolyse eingeleitet wird), die das Gesamt-Radikal-Niveau erhöhen, andere (zum Beispiel große Alkane), die es durch Kettenabbrüche erniedrigen. In einer Mischung von organischen Verbindungen können diese speziellen Stoffe durch Anheben oder Absenken des Gesamt-Radikal-Niveaus die Ozon-Produktion durch die anderen organischen Stoffe wesentlich beeinflussen.
- (4) Es gibt organische Verbindungen, deren Oxidation mit einer Verringerung von NO_x einhergeht. Da eine O_3 -Produktion nur stattfinden kann, solange NO_x vorhanden ist, bewirken diese Verbindungen, daß weniger Ozon produ-

ziert wird. So hat man beobachtet, daß Toluole (sehr reaktiv nach Punkt (1) und (3)), zu einer Mischung aus NO_x und organischen Verbindungen hinzugefügt, die Ozon-Produktion vermindert haben.

- (5) Es gibt organische Verbindungen, die selbst mit Ozon reagieren und auf diese Weise die Ozon-Konzentration vermindern.
- (6) Das Kohlenwasserstoff/Stickstoffoxid-Verhältnis wirkt sich auf das Ozonbildungspotential aus.

Bei kleineren und mittleren Kohlenwasserstoff/Stickstoffoxid-Verhältnissen ($\text{NMHC}/\text{NO}_x \leq 10$) findet man folgende Reihenfolge der Reaktivität (siehe auch Abschn. 5.6):

[Alkene mit innerer Doppelbindung] > [Di- und Trialkylaromaten sowie terminale Alkene] > [Äthylen] > [Monoalkylaromaten] > [C_6 und höhere Alkane] > [C_2 - C_5 Alkane].

So zeigen Untersuchungen */Dodge, 1984; Bufalini, Dodge, 1983/* für Kohlenwasserstoff zu Stickstoffoxid-Verhältnisse, die kleiner als 5 sind, große Reaktivitätsunterschiede zwischen den verschiedenen organischen Verbindungen. Alkene, Aromaten, Alkane waren (in dieser Reihenfolge) stark, mittel und schwach reaktiv. Die Reaktivität war außerdem etwa proportional zur Reaktionskonstanten. Bei NMHC/NO_x -Verhältnissen größer als 10 fanden sich im allgemeinen nur sehr geringe Reaktivitäts-Unterschiede zwischen den verschiedenen Kohlenwasserstoffen: die schwach reaktiven und die stark reaktiven gleichen sich in ihrem Reaktivitätsniveau an.

Besondere Bedeutung hat diese Tatsache im Zusammenhang mit der Stadt-Land-Problematik und der Frage der Emissionskontrolle. Ein in der Stadt (Kohlenwasserstoff zu Stickstoffoxid-Verhältnis klein) vergleichsweise schwach reaktiver Kohlenwasserstoff kann unter Umständen auf dem Lande (Kohlenwasserstoff zu Stickstoffoxid-Verhältnis groß), windabwärts der Stadt, vergleichsweise stark reaktiv sein. Daraus ergibt sich, daß es problematisch wäre, in der Stadt nur bestimmte Kohlenwasserstoffe (die in der Stadt besonders reaktiv sind) durch Kontrollmaßnahmen zu begrenzen.

Die im Zusammenhang mit dem Begriff Reaktivität wichtigen Isoplethendiagramme werden in Kapitel 5 beschrieben und angewandt.

4.1.6 Die Oxidation von SO₂ in der Gasphase

SO₂ kann in der Gasphase durch Radikale wie OH·, HO₂·, CH₃O₂·, NO₃·, durch O₃ und durch die Criegee-Biradikale R₁R₂COO, sowie durch das O· (3P)-Atom zu Schwefelsäure H₂SO₄ oxidiert werden. Das wichtigste Oxidationsmittel ist das OH-Radikal:



Die Weiterreaktion des HOSO₂-Radikals zu H₂SO₄ wurde bis vor kurzer Zeit, da der Reaktionsmechanismus nicht bekannt war, durch eine vereinfachte Reaktionsfolge beschrieben:



Neuere Untersuchungen von /Stockwell, Calvert, 1983b; Calvert, Stockwell, 1984; Margitan, 1984/ machen jedoch folgendes Reaktionsschema sehr wahrscheinlich:



Dabei kann das in (43) gebildete HO₂-Radikal durch Reaktion mit NO das in der Startreaktion (41) verbrauchte OH-Radikal wieder zurückbilden:



Reaktion (15) weist darauf hin, daß die SO₂-Oxidation die OH-Radikalkonzentration in belasteter Luft sehr wenig beeinflußt. Infolge der Wiederbildung des OH-Radikals in der letzten Reaktion ist die Oxidation von SO₂ durch das OH-Radikal selbst ein linearer Prozeß.

Einen geringen Beitrag zur SO₂-Oxidation können auch die Criegee-Biradikale R₁R₂CHOO liefern, die aus der Reaktion von O₃ mit Alkenen entstehen:



Diese Umsetzung kann ebenso wie die Reaktion von SO₂ mit NO₃· und O₃ auch in der Nacht stattfinden:





Dadurch unterscheiden sich diese drei Reaktionen von den anderen SO_2 -Oxidationsreaktionen durch Radikale wie O^\cdot (3P), OH^\cdot und RO_2^\cdot , da diese Radikale nur unter dem Einfluß von Sonnenlicht gebildet werden (siehe 4.1.2). Das in den Reaktionen (45) - (47) gebildete SO_3 reagiert dann mit H_2O schnell zu H_2SO_4 weiter.

Die genauen Reaktionsmechanismen der Radikale RO_2^\cdot , RO^\cdot und HO_2^\cdot mit SO_2 sind unbekannt /Calvert, Stockwell, 1984/, sie sind jedoch ebenso wie die Reaktionen (45) - (47) kaum von Bedeutung, deshalb wird hier nicht näher auf sie eingegangen. Der geringe Beitrag dieser Reaktionen zur SO_2 -Oxidation wird auch durch Tabelle 4.2 verdeutlicht, wo ihre Oxidationsraten mit der des OH-Radikals verglichen werden. Eindeutig ist zu erkennen, daß das OH-Radikal das wichtigste Oxidationsmittel von SO_2 in der Gasphase ist. Nicht einmal alle Reaktionsraten zusammengenommen können SO_2 -Oxidationsraten von 10 % pro Stunde, wie sie in der Atmosphäre experimentell bestimmt werden, erklären. Diese Diskrepanz röhrt daher, daß die Oxidation von SO_2 in der flüssigen Phase, wie sie in den nächsten Abschnitten besprochen wird, die SO_2 -Oxidation in der Gasphase übertreffen kann.

Tab. 4.2: Oxidationsmittel und ihr Beitrag zur SO_2 -Oxidation in der Gasphase
Quelle: /Finlayson-Pitts, Pitts, 1986/

Oxidationsmittel	Maximale Konzentrationen (Anzahl/ cm^{-3})	Geschwindigkeitskonstante k ($\text{cm}^3 \text{Molek}\text{ü}^{-1} \text{s}^{-1}$)	SO_2 -Oxidationsrate ($\% \text{ h}^{-1}$)
OH	1×10^7	9×10^{-13}	3.2
O_3	5×10^{12}	$< 8 \times 10^{-24}$	$< 1 \times 10^{-5}$
$\text{R}_1\text{R}_2\text{COO}$	1×10^6	7×10^{-14}	3×10^{-2}
$\text{O}^{(3\text{P})}$	8×10^4	6×10^{-14}	2×10^{-3}
HO_2	2×10^9	$< 1 \times 10^{-18}$	$< 7 \times 10^{-4}$
RO_2	3×10^9	$< 1 \times 10^{-18}$	$< 1 \times 10^{-3}$
RO	1×10^4	5×10^{-13}	2×10^{-3}

4.2 Flüssigphasenprozesse

Schon im Jahre 1872 prägte Robert Angus Smith in seinem Buch "Luft und Regen: Die Anfänge einer chemischen Klimatologie" den Begriff "saurer Regen". Intensive Forschungen, welche Prozesse zur Bildung von saurem Regen führen, begannen aber erst in den siebziger Jahren dieses Jahrhunderts. Dabei zeigte es sich, daß zum Beispiel die Oxidation von SO_2 zu H_2SO_4 (Schwefelsäure) in der Flüssigphase viel schneller als in der Gasphase verläuft /*Mc Murry, Wilson, 1983/*. Zu den Flüssigphasenprozessen zählen alle die Reaktionen, die in Wolken-, Regen- und Nebeltröpfchen oder in der wässrigen Oberflächenschicht von hygroskopischen Aerosolen stattfinden.

Aerosole in städtischen Schadstoffahnen sind in den meisten Fällen hygroskopisch und besitzen einen durchschnittlichen Wassergehalt von 30 % bis 50 % am Gesamtgewicht /*Whitby et al., 1972/*. In Abbildung 4.9 ist schematisch ein wasserhaltiges Aerosol dargestellt. Die Wasserschicht enthält Moleküle oder ionische Bestandteile, die aus dem Aerosolkern gelöst oder aus der Gasphase aufgenommen wurden. Der Oberflächenfilm aus organischen Molekülen kann das Aerosol teilweise oder vollständig bedecken; er behindert den Transport von Molekülen in und aus der wässrigen Lösung /*Gill et al., 1983/*. Der Durchmesser der städtischen Aerosole liegt zwischen 0,001 μm und 100 μm (siehe auch Abb. 4.10).

Der Flüssigwassergehalt L , definiert als der Anteil des Wassers in einem Kubikmeter Luft, ist eine dimensionslose Größe. Für Aerosole liegt sein Wert zwischen 10^{-10} und 10^{-11} . Wolken und Nebel haben einen viel größeren Flüssigwassergehalt, der auch vom Typ der Wolke abhängt. Cumulonimbus haben den höchsten Wert von bis zu 10^{-5} und Altocumulus den geringsten von 10^{-8} /*Fletcher, 1966/*. In Tabelle 4.3 sind durchschnittliche Werte für den Flüssigwassergehalt von Wolken, Regen, Nebel und Aerosolen wiedergegeben. Die Tropfengröße für Wolken liegt zwischen 1 μm und 100 μm . Dabei haben kontinentale Wolken hohe Tröpfchenkonzentrationen mit kleinen Tröpfchengrößen und schmale Größenspektren. Maritime Wolken haben geringe Tröpfchenkonzentrationen, breite Spektren und große Tröpfchenradien. Dieser Unterschied ist für Cumulus-Wolken in den Abbildungen 4.11 a, b deutlich zu erkennen. Nebel hat ein ähnliches Tröpfchenspektrum wie die kontinentalen Wolken mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 20 μm . Bei Regentropfen liegt der Durchmesser zwischen 1 mm und 10 mm, in den tropischen Regionen sind die durchschnittlichen Radien größer als in den gemäßigten Zonen (siehe Abb. 4.12).

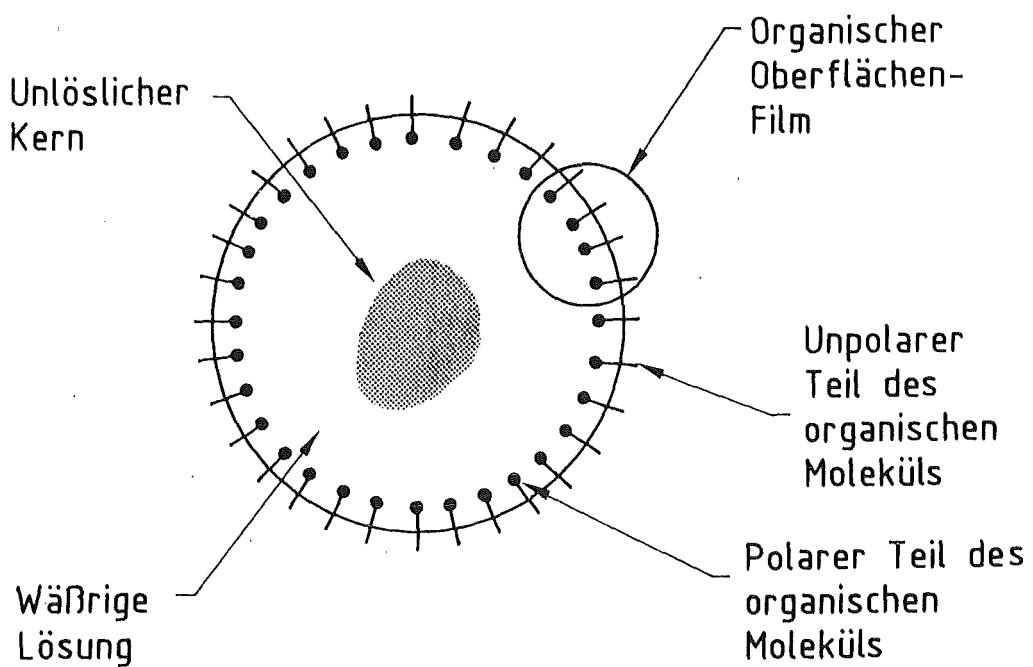


Abb. 4.9: Schematische Darstellung eines wasserhaltigen Aerosols
Quelle: /Graedel, Weschler, 1981/

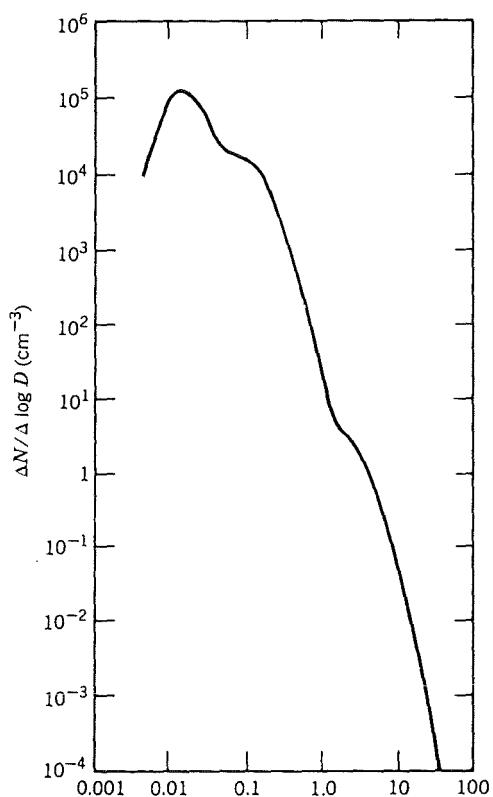


Abb. 4.10: Größenverteilung der städtischen Aerosole
Quelle: /Whitby, Sverdrup, 1980/

Tab. 4.3: Überblick über Flüssigwassergehalte

Tröpfchen oder Partikel	Flüssigwassergehalt L
Aerosole	$10^{-11} - 10^{-10}$
Nebel	$5 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-7}$
Regen	$10^{-7} - 10^{-6}$
Wolken	$10^{-7} - 10^{-6}$

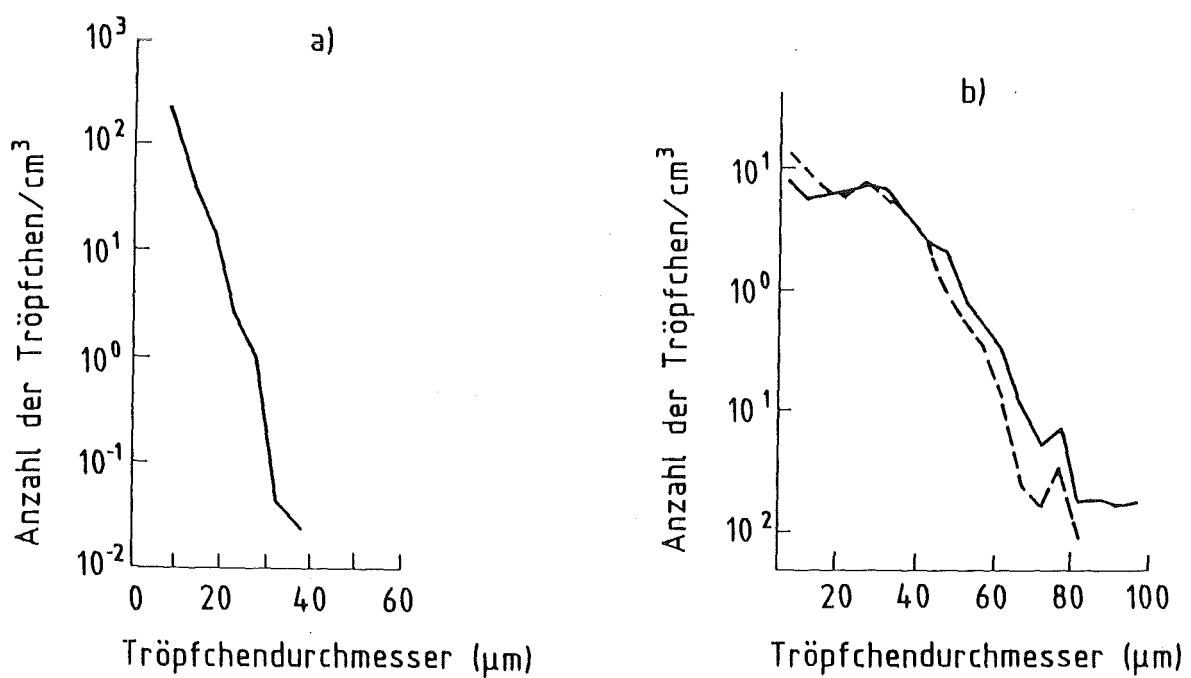


Abb. 4.11: a) Tröpfchenspektrum einer kontinentalen Cumulus-Wolke
b) Tröpfchenspektrum einer maritimen Cumulus-Wolke
Quelle: /Battan, Reitan, 1957/

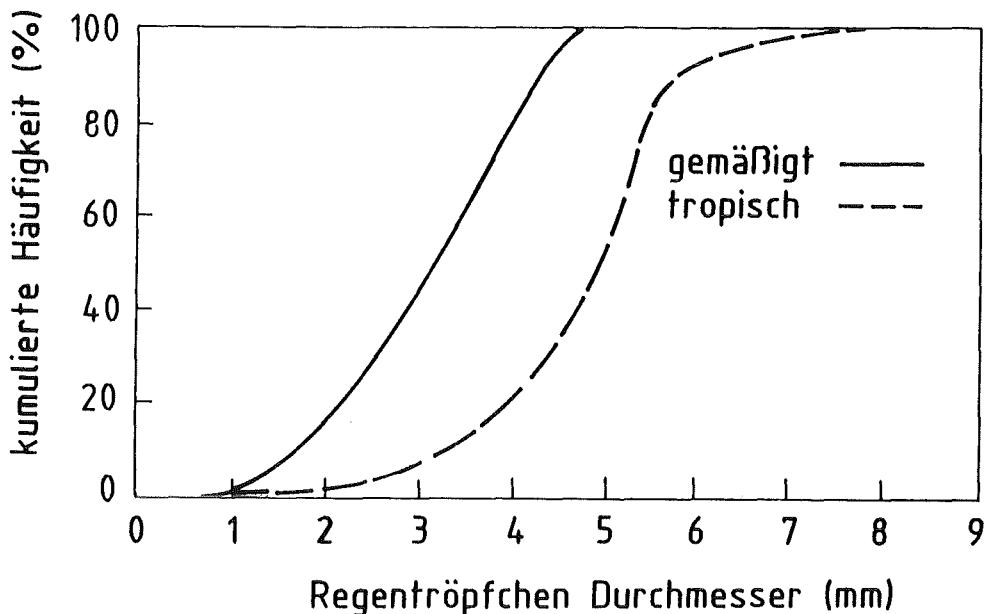


Abb. 4.12: Tröpfchenspektrum für Regen in tropischen und gemäßigten Zonen
Quelle: /Simpson, 1967/

Damit Flüssigphasenprozesse in Wolken stattfinden können, müssen sich die Wolkentröpfchen zumindest zeitweilig in der Flüssigphase befinden und reaktiven Substanzen ausgesetzt sein, die aus der Wolkenumgebung durch turbulente Prozesse in die Wolke eingemischt werden. Diese Eigenschaften haben vor allem Wolken niedriger Höhenniveaus - stratocumulus, stratus, nimbostratus - und Wolken mit bedeutender vertikaler Ausdehnung - cumulus, cumulonimbus - /Brock, Durham, 1984/.

Auf die Dynamik von Wolkenbildungsprozessen kann hier nicht weiter eingegangen werden, sie beeinflussen aber in starkem Maße die Oxidationsvorgänge in der Flüssigphase. Zum Beispiel können sich Wolken wieder auflösen, wobei die in den Wolkentröpfchen gelösten Stoffe wieder als Gase oder Aerosole in die Gasphase gelangen. Diese Gase oder Aerosole können wiederum von neuen Wolkentröpfchen aufgenommen werden. An die Aerosole kann sich aber auch eine Wasserschicht anlagern, in die gasförmige Luftschadstoffe oder andere Aerosole aufgenommen werden können.

Neben diesen dynamischen Prozessen ist es vor allem die chemische Zusammensetzung der Wolken-, Regen- und Aerosoltröpfchen, die die Oxidation von Luft-

schadstoffen wie SO_2 oder NO_x in der Flüssigphase zu einem so komplexen Vorgang macht. Aus der Gasphase aufgenommene Verbindungen liegen in den Tropfen als gelöste Moleküle, Radikale oder Ionen vor. Da die Wolken- oder Aerosoltröpfchen sehr lichtdurchlässig sind, können auch photochemische Reaktionen stattfinden. Gelöste Metallverbindungen der Übergangsmetalle wie z.B. Mangan (Mn) und Eisen (Fe) können in der wässrigen Phase die Oxidation von SO_2 homogen katalysieren. Festkörper wie Kohlenstoffteilchen oder nichtlösliche Übergangsmetallverbindungen können Oxidationsprozesse in den Tröpfchen heterogen katalysieren. In Tabelle 4.4 sind die Konzentrationen von Übergangsmetallen in der Atmosphäre angegeben.

Tab. 4.4: Konzentration von Übergangsmetallen in der Atmosphäre
Quelle: /Graedel, Weschler, 1981/

Konzentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$									
Element	städtisch		nichtstädtisch		global				
Fe	1.1	-	2.1	0.10	-	0.51	0.5	-	2.0
Cu	0.15	-	0.26	0.16	-	0.36	0.01	-	0.80
Zn							0.10	-	0.80
Ti	0.03	-	0.05	0.009	-	0.028	0.01	-	0.08
Mn	0.04	-	0.08	0.004	-	0.018	0.01	-	0.12
V	0.016	-	0.052	0.004	-	0.008	0.01	-	0.10
Ni	0.014	-	0.017	0.002	-	0.011	0.008	-	0.05
Cr	0.006	-	0.009	0.002	-	0.004	0.005	-	0.02
Cd	0.001	-	0.004	0.0001	-	0.0005	0.001	-	0.010
Co	0.001			0.002			0.0003	-	0.003
Sc							0.0001		
Hg							0.0003	-	0.002
Ag							0.001	-	0.003

Der Wissensstand der Flüssigphasenumwandlung ist im Gegensatz zur Gasphasenumwandlung noch nicht sehr weit fortgeschritten, obwohl gerade auf diesem Gebiet viele Anstrengungen in der letzten Zeit im Zusammenhang mit den Themen "Saurer Regen" - "Waldsterben" unternommen wurden. Bei vielen Reaktionen sind die Mechanismen und die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht genau bekannt, so daß ihr Beitrag zur Versauerung des Regens nur abgeschätzt werden kann. Die experimentelle Erforschung dieser Reaktionen stößt auf große Schwierigkeiten, da es nicht möglich ist, Wolken- oder Aerosolprozesse im Labormaßstab nachzuvollziehen. Die Hauptreaktionen, die zum sauren Regen führen, sind jedoch bekannt. Sie werden in den folgenden Abschnitten eingehend beschrieben.

Die Versauerung von Wolken-, Regen- und Aerosoltröpfchen kann auf verschiedenen Wegen erfolgen:

- (1) Verbindungen, wie die Gase SO_2 und CO_2 , werden von der wässrigen Phase absorbiert und reagieren mit Wasser zu den schwachen Säuren $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{SO}_2$ und $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2$. N_2O_5 reagiert mit Wasser zur Salpetersäure HNO_3 .
- (2) Die anorganischen Säuren H_2SO_4 und HNO_3 und organische Säuren wie Ameisensäure HCOOH oder Essigsäure CH_3COOH werden in der Gasphase gebildet. Nach der Absorption in die Flüssigkeitströpfchen hydrolysieren sie und erhöhen die Konzentration der H_3O^+ -Ionen in der wässrigen Phase (die Konzentration der H_3O^+ -Ionen ist das Maß für die Säurekonzentration).
- (3) Vorläufer dieser Säuren, wie Schwefeldioxid oder auch Kohlenwasserstoffe, werden in die Flüssigphase inkorporiert und dort zu den Säuren H_2SO_4 und HCOOH oxidiert.
- (4) Nebel-, Wolken- und Regentröpfchen können auch dadurch sauer werden, daß sie Aerosole inkorporieren, die schon durch die in ihnen vorher stattgefundenen Prozesse (2) und (3) eine hohe Säurekonzentration enthalten.

Für die Stickstoff- und Schwefeloxide NO_x und SO_2 sind die einzelnen Reaktionswege schematisch in Abbildung 4.13 dargestellt. Im rechten unteren Teil des Bildes sieht man, daß die gebildeten Säuren durch verschiedene Verbindungen neutralisiert werden können. Die gebildeten Salze sind jedoch nicht alle stabil, so daß sich z.B. festes NH_4NO_3 wiederum zersetzen kann, wobei dann HNO_3 in die Gasphase transportiert wird.

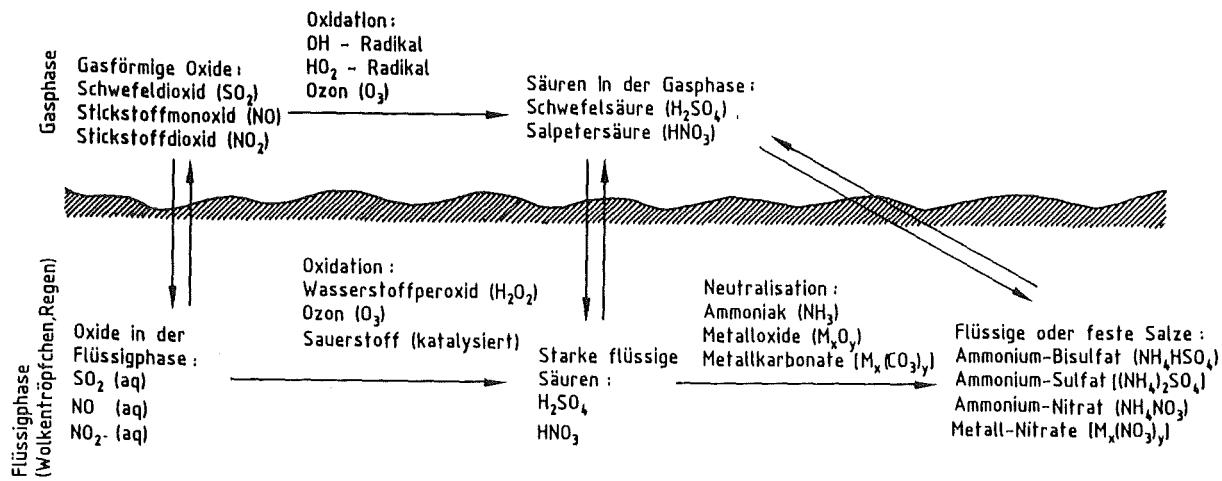


Abb. 4.13: Pfade zur Bildung von atmosphärischem Sulfat und Nitrat
Quelle: /Catact, 1983/

Bevor die einzelnen Oxidationsprozesse in der Flüssigphase näher beschrieben werden, werden zuerst im nächsten Abschnitt einige grundlegende Aspekte der Flüssigphasenumwandlung erörtert.

4.2.1 Darstellung der grundlegenden Phänomene und Zusammenhänge der Flüssigphasenprozesse

Im Zusammenhang mit Umwandlungen in der Flüssigphase sind für Schadstoffe folgende physikalischen und chemischen Prozesse von Bedeutung:

- (1) Transport in der Gasphase zur Tröpfchenoberfläche;
- (2) Absorption in das Tröpfchen (Transport durch die Luft-Wasser-Grenzschicht);
- (3) Dissoziation in der Flüssigphase (Einstellen der Gleichgewichte);
- (4) Transport in der Flüssigphase;
- (5) Oxidationsprozesse im Volumen des Tröpfchens.

Die Abfolge dieser Prozesse ist für die Oxidation von SO_2 in einem Tröpfchen in Abbildung 4.14 anschaulich dargestellt.

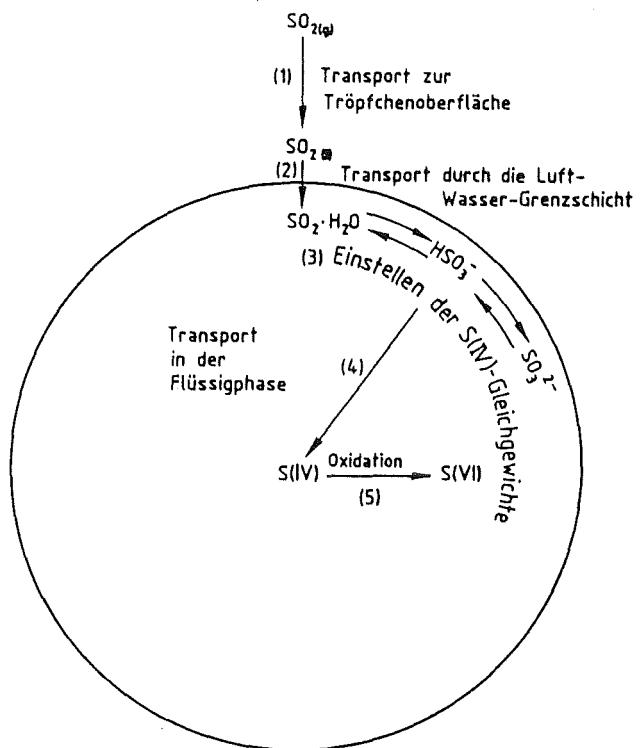


Abb. 4.14: Wichtige physikalische und chemische Prozesse für die Flüssigphasenumwandlung

Quelle: /Finlayson-Pitts, Pitts, 1986/

Dieses Tröpfchen kann ein Wolken-, Regen-, aber auch ein Aerosoltröpfchen sein, bei dem der Übergang von der Gas- in die Flüssigphase durch einen organischen Oberflächenfilm behindert sein kann (siehe Abb. 4.9). Grundsätzlich aber sind die Einzelprozesse, wie sie im folgenden beschrieben werden, für alle Tröpfchen gleich.

Transport in der Gasphase zur Tröpfchenoberfläche und Absorption von Gasen in das Tröpfchen

Der Transport von Gasen zur Luft-Wasser-Grenzschicht wird im allgemeinen als Diffusionsprozeß beschrieben. Die charakteristischen Zeiten für diesen Prozeß liegen zwischen 10^{-10} bis 10^{-2} Sekunden. Bevor das gasförmige Teilchen in der Flüssigkeit absorbiert werden kann, muß es die Luft-Wasser-Grenzschicht überwinden. Die charakteristische Zeit liegt zwischen 10^{-15} und 10^{-1} Sekunden, wenn

man annimmt, daß jede Gas-Tröpfchen-Kollision zur Absorption führt (Kollisionskoeffizient gleich 1). Ist der Kollisionskoeffizient kleiner, ist die charakteristische Zeit länger.

Bevor eine gasförmige Spezies A (zum Beispiel SO_2 , NO_x , O_3 , HNO_3 , NH_3) in der Flüssigphase chemisch reagieren kann, muß der Prozeß der Absorption dieser Spezies durch die Flüssigkeit stattfinden. Während des Absorptionsvorgangs stellt sich nach einiger Zeit (10^{-6} bis 1 s) eine Gleichgewichtskonzentration zwischen Gas- und Flüssigphase ein. Dieses Gleichgewicht kann durch das sogenannte Henry'sche Gesetz beschrieben werden:

$$[\text{A}\cdot\text{H}_2\text{O}] = H_A \cdot p_A \quad (48)$$

p_A ist der Partialdruck von A in der Gasphase, $[\text{A}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ die Konzentration des gelösten Gases im Wasser und H_A die Henry'sche Konstante. Sie bestimmt die physikalische Löslichkeit der Stoffe, wobei die der Lösung nachfolgenden Prozesse der Dissoziation nicht berücksichtigt werden.

In Tabelle 4.5 werden die Henry'schen Konstanten einiger relevanter Substanzen angegeben. Man sieht, daß sich die Löslichkeit verschiedener Stoffe um Größenordnungen unterscheiden kann. HNO_3 und H_2O_2 sind sehr gut, O_3 ist sehr schlecht löslich, SO_2 liegt dazwischen. Substanzen mit $H_A > 10^3$, z.B. HNO_3 , werden von Wasser fast völlig absorbiert. H_A ist temperaturabhängig und wächst im allgemeinen, wenn die Temperatur fällt, das heißt Substanzen sind bei niedrigeren Temperaturen in der Regel löslicher.

Wesentlich für das Verständnis der Vorgänge in Wolken ist es, auch den Flüssigwassergehalt L zu betrachten. Er bestimmt neben der Henry'schen Konstanten den Anteil der Schadstoffe, der in der Flüssigphase gelöst wird. Je größer der Flüssigwassergehalt einer Wolke ist, desto größer ist der Anteil der Schadstoffe, der in der Flüssigphase gelöst wird (siehe Abb. 4.15).

Tab. 4.5: Henry'sche Konstanten atmosphärischer Gase
 Quelle: /Finlayson-Pitts, Pitts, 1986/

Gas	$H \text{ (mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}\text{)}$	Gas	$H \text{ (mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}\text{)}$
O_2	$1,3 \times 10^{-3}$	NH_3	62
NO	$1,9 \times 10^{-3}$	H_2CO	$6,3 \times 10^3$
C_2H_4	$4,9 \times 10^{-3}$	H_2O_2	$(0,7 - 1,0) \times 10^5$
NO_2	1×10^{-2}	H_2O_2	$1,4 \times 10^5$
O_3	$1,3 \times 10^{-2}$	H_2O_2	$6,9 \times 10^4$
N_2O	$2,5 \times 10^{-2}$	HNO_3	$2,1 \times 10^5$
CO_2	$3,4 \times 10^{-2}$	HO_2	$(1 - 3) \times 10^3$
SO_2	1,24	PAN	5
HONO	49		

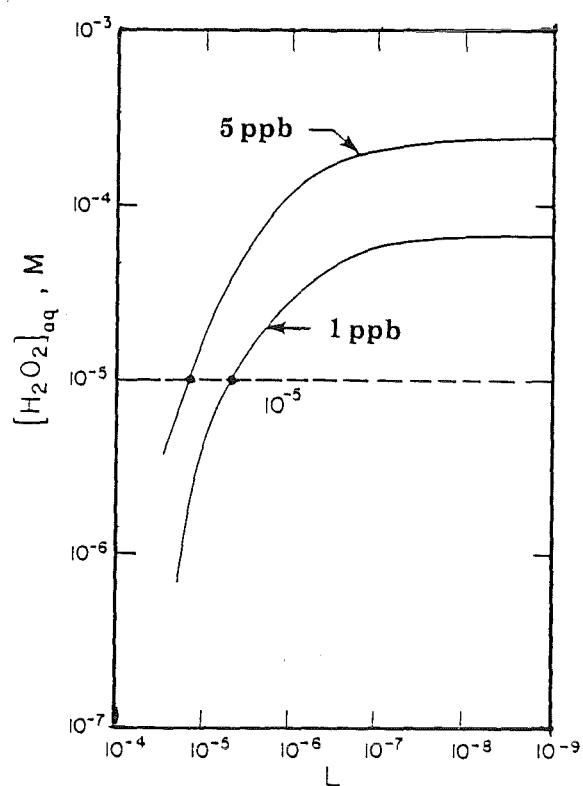


Abb. 4.15: Gelöstes H_2O_2 in Abhängigkeit vom Flüssigwassergehalt L für anfängliche Gasphasenkonzentrationen von 1 und 5 ppb H_2O_2
 Quelle: /Seinfeld, 1986/

Dissoziationsprozesse in der Flüssigkeit

Stoffe, die durch Absorption in Tröpfchen gelangt sind, können durch Protopolyse die H_3O^+ -Ionen-Konzentration der wässrigen Phase erhöhen. Die H_3O^+ -Konzentration bestimmt die Azidität einer Lösung. Der pH-Wert dieser Lösung ist definiert als negativer, dekadischer Logarithmus dieser H_3O^+ -Konzentration:

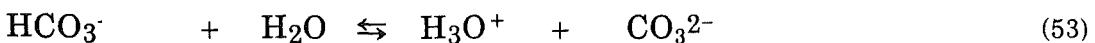
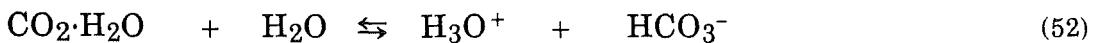
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (49)$$

Stark saure Lösungen haben deshalb einen niedrigen, basische Lösungen einen hohen pH-Wert.

Reines Wasser unterliegt der Autoprotolyse:



Für reines Wasser ist die Konzentration $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ bei 298 K. Gemäß Gleichung (49) hat deshalb reines Wasser bei 298 K einen pH-Wert von 7, der auch als neutraler pH-Wert bezeichnet wird. Absorption von CO_2 aus der Gasphase führt nun über folgende Reaktionen zur Änderung des pH-Wertes:

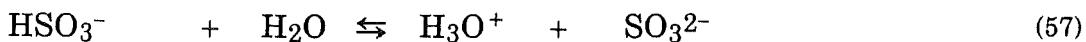
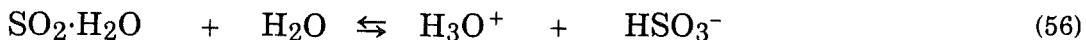
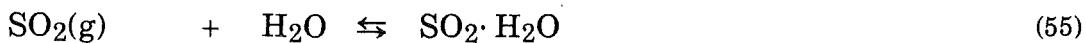


Gelöstes Kohlendioxid, bezeichnet als C (IV), besteht damit aus drei Verbindungen: hydratisiertem CO_2 ($\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), dem Bikarbonat-Ion (HCO_3^-) und dem Karbonat-Ion (CO_3^{2-}). Unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (K_{50} - K_{53}), wobei man beachten muß, daß K_{51} der Henry'sche Konstanten für CO_2 entspricht, läßt sich leicht eine Beziehung für die H_3O^+ -Konzentration bei Gleichgewichtseinstellung ableiten:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 - (K_{50} + K_{51} \cdot K_{52} \cdot p_{\text{CO}_2}) [\text{H}_3\text{O}^+] - 2 \cdot K_{51} \cdot K_{52} \cdot K_{53} \cdot p_{\text{CO}_2} = 0 \quad (54)$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß bei durchschnittlichen CO_2 -Konzentrationen von 330 ppm in der Luft sogenanntes "reines Regenwasser" einen pH-Wert von 5,6 hat, also schwach sauer ist (aus demselben Grund sind kohlensäurehaltige Mineralwasser auch schwach sauer).

Analog zu CO_2 reagiert SO_2 mit Wasser:



Für die Gleichgewichtseinstellung (sie erfolgt schnell in ca. 1 μs) ergibt sich wiederum eine Beziehung für die H_3O^+ -Konzentration:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 - (\text{K}_{50} + \text{K}_{55} \cdot \text{K}_{56} \cdot \text{p}_{\text{SO}_2}) [\text{H}_3\text{O}^+] - 2 \cdot \text{K}_{55} \cdot \text{K}_{56} \cdot \text{K}_{57} \cdot \text{p}_{\text{SO}_2} = 0 \quad (58)$$

Der gesamte gelöste Schwefel der Oxidationsstufe 4 wird als S (IV) bezeichnet; er setzt sich aus dem hydratisierten SO_2 ($\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), dem Bisulfit-Ion (SO_3^-) und dem Sulfit-Ion (SO_3^{2-}) zusammen:

$$[\text{S (IV)}] = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \quad (59)$$

Wenn man die den Gleichungen (55) - (57) entsprechenden Gleichgewichte betrachtet, leitet man leicht ab ($\text{K}_{55} = \text{H}_{\text{SO}_2}$):

$$[\text{S (IV)}] = \text{H}^* \text{S (IV)} \cdot \text{p}_{\text{SO}_2} \quad (60)$$

mit

$$\text{H}^* \text{S (IV)} = \text{H}_{\text{SO}_2} (1 + \text{K}_{56}/[\text{H}_3\text{O}^+] + \text{K}_{56} \cdot \text{K}_{57}/[\text{H}_3\text{O}^+]^2) \quad (61)$$

Dabei sind K_{56} und K_{57} die zu Gleichung (56) und (57) gehörenden Gleichgewichtskonstanten. Gleichung (60) kann formal als modifiziertes Henry'sches Gesetz mit der modifizierten Henry'schen Konstante $\text{H}^* \text{S (IV)}$ aufgefaßt werden.

Ebenso läßt sich für CO_2 eine modifizierte Henry'sche Konstante bilden:

$$\text{H}^* \text{C (IV)} = \text{H}_{\text{CO}_2} (1 + \text{K}_{52}/[\text{H}_3\text{O}^+] + \text{K}_{52} \cdot \text{K}_{53}/[\text{H}_3\text{O}^+]^2) \quad (62)$$

Aus den Gleichungen (61) und (62) folgt:

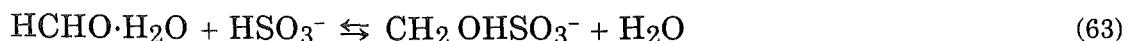
- (1) Die Konzentration des gesamten gelösten Schwefels S (IV) oder des Kohlenstoffs C(IV) ist immer größer als die durch das Henry'sche Gesetz (Gleichung 41) vorhergesagte, weil der zweite Faktor auf der rechten Seite der Gleichungen (61) und (62) immer größer als 1 ist. Es wird also mehr Schwefel gelöst.

fel oder CO_2 in die Lösung "hineingezogen", als es auf der Basis des Henry'schen Gesetzes allein möglich wäre.

(2) Die Konzentrationen von S (IV) und C (IV) in der wäßrigen Phase sind abhängig von der Säurekonzentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ und damit vom pH-Wert der wäßrigen Phase, wie man anhand des Auftretens der Terme $[\text{H}_3\text{O}^+]$ und $[\text{H}_3\text{O}^+]^2$ in den Gleichungen (61) und (62) sehen kann. Physikalisch-chemisch kann man diesen Vorgang dadurch verstehen, daß man die Reaktionen (55) bis (57) betrachtet. Diese Reaktionen beschreiben ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den gelösten S (IV)-Verbindungen und dem gasförmigen SO_2 . Setzt man der Lösung nun eine starke Säure zu (z.B. durch Inkorporierung von gasförmigem HNO_3), so erhöht sich in Gleichung (57) auf der rechten Seite die $[\text{H}_3\text{O}^+]$ -Konzentration. Deshalb verlagert sich das Gleichgewicht auf die linke Seite der Gleichung (57) (Le Chatelier's Prinzip). Das wiederum stört das Gleichgewicht (56) und schließlich das Gleichgewicht (55), so daß am Ende SO_2 aus der Lösung als Gas entweicht. Das gleiche gilt für die CO_2 -Lösung (säuert man z.B. Mineralwasser mit Zitronensaft an, dann entweicht CO_2). Diese pH-Abhängigkeit ist für SO_2 als Funktion der Gaskonzentration von SO_2 und der Temperatur in Abbildung 4.16 dargestellt.

Le Chatelier's Prinzip sagt aber auch aus, daß mehr S (IV) in der Lösung ist, wenn HSO_3^- oder SO_3^{2-} durch irgendwelche Reaktionen dem dynamischen Gleichgewicht (55) bis (57) entzogen werden, ohne dabei die Oxidationsstufe zu ändern. Zwei Reaktionen können dabei in Wolken- und Nebeltröpfchen von signifikanter Bedeutung sein:

(1) die Reaktion von HSO_3^- mit gelöstem Formaldehyd zum Hydroximethansulfonat-Ion /Kumar, 1986; Munger et al., 1984/



(2) die Komplexbildung von SO_3^{2-} mit Fe^{3+} -Ionen /Huie, Peterson, 1983/



Tatsächlich wurden im Nebel- und Wolkenwasser von Los Angeles weit höhere S (IV)-Konzentrationen gemessen, als aufgrund der Gleichungen (55) bis (57) hätten vorhanden sein dürfen /Munger et al., 1984; Richards et al., 1983/.

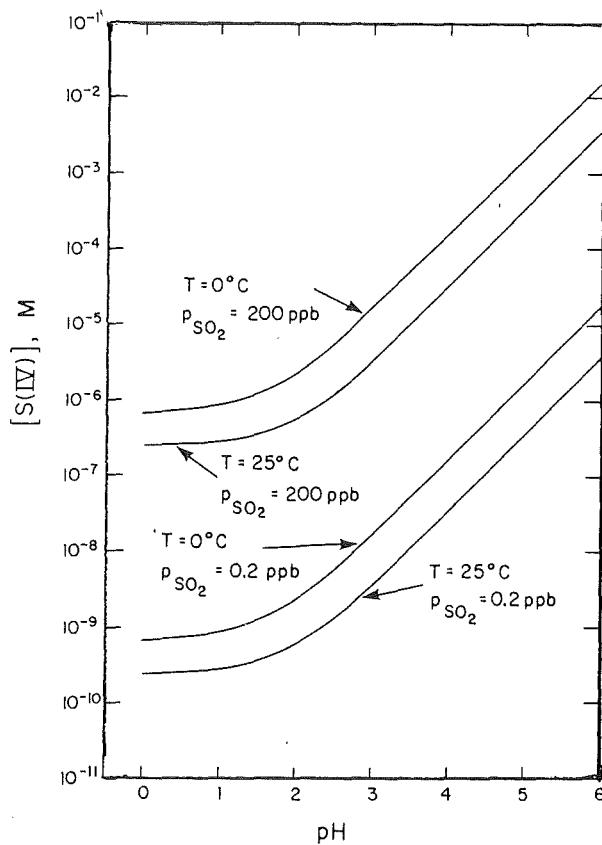
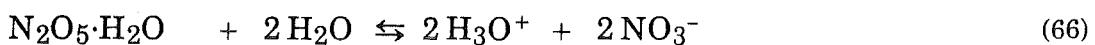
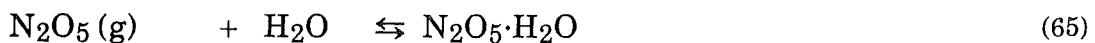


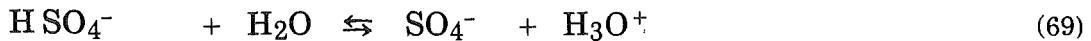
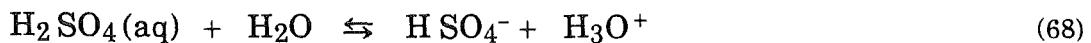
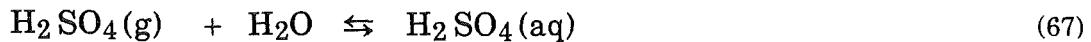
Abb. 4.16: Gelöstes S (IV) im Gleichgewichtszustand, dargestellt als Funktion des pH-Wertes, des Gasphasen-Partialdruckes und der Temperatur
Quelle: /Seinfeld, 1986/

In der Nacht kann auch N_2O_5 (nur dann wird es in größerem Maße gebildet) zur Versauerung der Wassertröpfchen beitragen:

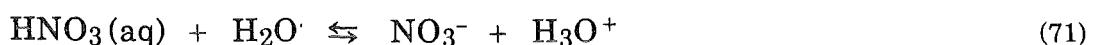
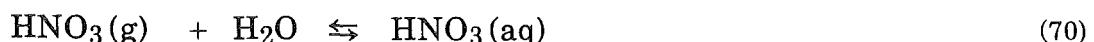


Die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen sind jedoch noch nicht genau bekannt.

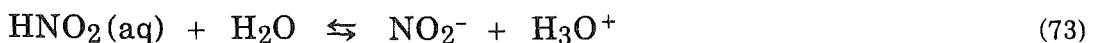
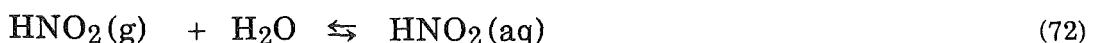
Die Verbindungen SO_2 , CO_2 und N_2O_5 können erst in gelöster Form (z.B. $SO_2 \cdot H_2O$) sauer reagieren, da sie keine eigenen H^+ -Ionen zur Protolyse besitzen. Andere Verbindungen, wie HNO_3 oder H_2SO_4 , sind Säuren, die schnell mit Wasser reagieren:



Die gelöste Form wird hier mit dem Suffix (aq) gekennzeichnet (z.B. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$), um den Unterschied zu den obengenannten Verbindungen aufzuzeigen. Salpetersäure und salpetrige Säure reagieren nach folgendem Schema:

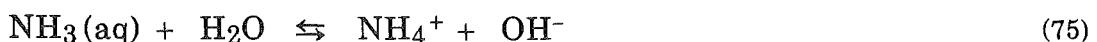


und



wobei HNO_2 eine schwache Säure ist und nur wenig dissoziiert.

Zuletzt sei noch eine wichtige Dissoziations-Reaktion genannt, die den Säuregehalt im Regen neutralisieren kann. Diese Reaktion wird durch die Lösung von NH_3 (Ammoniak) in die Wolkentröpfchen eingeleitet:



Das gebildete OH^- -Ion kann dann mit dem H_3O^+ reagieren, wodurch die Säurekonzentration abnimmt:



Der Transport in der Flüssigphase

Da die Diffusion in der Flüssigphase viel langsamer ist als in der Gasphase, sind die charakteristischen Diffusionszeiten innerhalb des Tröpfchens etwa 10^5 mal größer als die Diffusionszeiten von der Gasphase zur Luft-Flüssigkeits-Grenzschicht. Tröpfchen mit einem Radius von 10^{-5} bis 10^{-2} cm weisen entsprechende

Diffusionszeiten zwischen 10^{-6} und 1 Sekunde auf. Für die meisten Prozesse ist das schnell genug, nur bei der Oxidation von S (IV) durch O₃ kann bei hohen pH-Werten die Reaktionsrate diffusionskontrolliert sein.

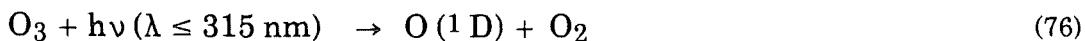
Oxidationsprozesse im Volumen des Tröpfchens

Im Innern des Tröpfchens können gelöstes NO_x, gelöstes SO₂ und gelöste Kohlenwasserstoffe zu Säuren oxidiert werden. Die Oxidationsmittel können aus der Gasphase aufgenommen, oder sie können erst durch photolytische und radikalische Reaktionen in der Flüssigkeitsphase aus aufgenommenen Verbindungen gebildet worden sein. Ihre Konzentration in der Flüssigphase wird durch ihre oder durch die ihrer Vorläufer in der Gasphase bestimmt. Neben dem pH-Wert kann auch die Fremd-Ionen-Konzentration in dem Tröpfchen die Oxidationsrate beeinflussen, da die Ionenkonzentration die sogenannte Aktivität der Ionen bestimmt. Bei katalytischen Reaktionen können durch Anwesenheit eines weiteren Katalysators synergistische Effekte auftreten.

4.2.2 Die Wasserstoff-Sauerstoff-Chemie der wäßrigen Phase

Die wichtigsten Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindungen, die in der wäßrigen Phase eine Rolle spielen, sind O₃, O₂ und H₂O₂. O₂ hat eine typische Konzentration von $\sim 3 \times 10^{-4}$ M (M = mol/Liter) in wäßrigen Lösungen und kann als Oxidationsmittel wirken. Obwohl die durchschnittliche Konzentration von gelöstem H₂O₂ mit $\sim 3 \times 10^{-6}$ M viel geringer ist, kommt ihm eine größere Bedeutung in der Aerosolchemie zu, da das H₂O₂ sowohl als direktes Oxidationsmittel als auch als Quelle für das oxidierende OH-Radikal dienen kann. Gelöstes H₂O₂ kann aus der Gasphase inkorporiert werden, oder es kann in der wäßrigen Phase aus dem gelösten O₃ oder dem gelösten HO₂-Radikal gebildet werden. Daneben kommen noch andere Bildungsmechanismen in Frage. Die Geschwindigkeitskonstanten vieler dieser Reaktionen sind noch nicht bekannt, es ist jedoch allgemein anerkannt, daß der Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktionskomplex eine wichtige Rolle in der Flüssigphasenchemie spielt /Graedel, Weschler, 1981; Graedel, Goldberg, 1983; Chameides, 1984; Graedel et al., 1985; Weschler et al., 1985; Mc Elroy, 1986/.

Von geringer Bedeutung sind die Bildung von H_2O_2 aus O_3 :



und aus dem OH-Radikal:



Der wichtigste Bildungsmechanismus von H_2O_2 ist die Disproportionierungsreaktion des HO_2 -Radikals. Das HO_2 -Radikal bildet in wässriger Lösung ein Dissoziationsgleichgewicht:



(Das Superoxid-Ion O_2^- wird zur Vereinfachung künftig O_2^- geschrieben). Aus diesem Gleichgewicht heraus kann die Disproportionierungsreaktion zu H_2O_2 auf drei verschiedenen Wegen erfolgen:



wobei die in den Reaktionen (81) und (82) gebildeten Hydroperoxy-Ionen HO_2^- schnell über das Gleichgewicht



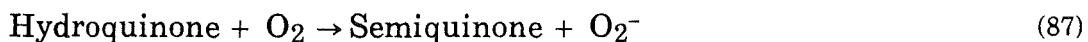
in H_2O_2 überführt werden. Die schnellste Bildung verläuft über die Reaktionen (82) und (83), sie dominiert bei einem pH-Wert von 4,7, wenn die HO_2^- - und O_2^- -Konzentrationen gleich sind. Bei niedrigem pH-Wert erfolgt die H_2O_2 -Bildung hauptsächlich durch Reaktion (80), bei hohem pH-Wert durch die Reaktionen (81) und (83).

O_3 kann eine Senke für $\text{HO}_2 \cdot$ und O_2^- sein:

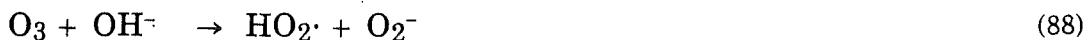


wobei Hydroxylradikale gebildet werden. Die pH-Abhängigkeit der H_2O_2 -Bildungsrate innerhalb dieses Reaktionskomplexes ist in Abbildung 4.17 für unterschiedliche Einstrahlungsverhältnisse während des Sommers und Winters dargestellt.

Das Superoxid-Ion O_2^- , das über die Reaktionen (79) bis (83) H_2O_2 bilden kann, wird in wäßrigen Lösungen auch dann erzeugt, wenn reaktive organische Verbindungen oder auch Übergangsmetalle vorliegen. Die Reaktionsmechanismen und -raten sind unbekannt. /Zafiriou *et al.*, 1984/ vermuten, daß folgende Reaktionen vorliegen.



Bei der H_2O_2 -Bildung könnten auch folgende drei Reaktionen von O_3 von Bedeutung sein:



Das gebildete oder inkorporierte H_2O_2 kann, wie schon gesagt, eine wichtige Quelle für das OH-Radikal sein, das Oxidationsprozesse in der Flüssigphase auslöst:



In Abbildung 4.18 ist die Wechselwirkung zwischen den wichtigsten Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen, denen eine prinzipielle Bedeutung für die Flüssigphasenchemie zugemessen wird, schematisch dargestellt. Dabei bedeuten die wellenförmigen Pfeile, daß diese Verbindungen auch aus der Gasphase aufgenommen werden können.

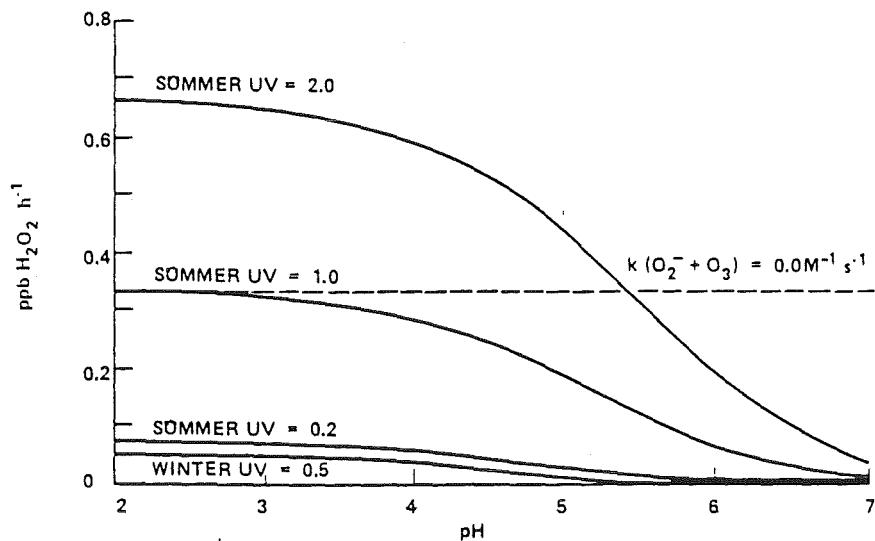


Abb. 4.17: Produktionsrate von H_2O_2 in Wolkenwasser in Abhängigkeit vom pH-Wert im Sommer und im Winter
 Quelle: /McElroy, 1986/

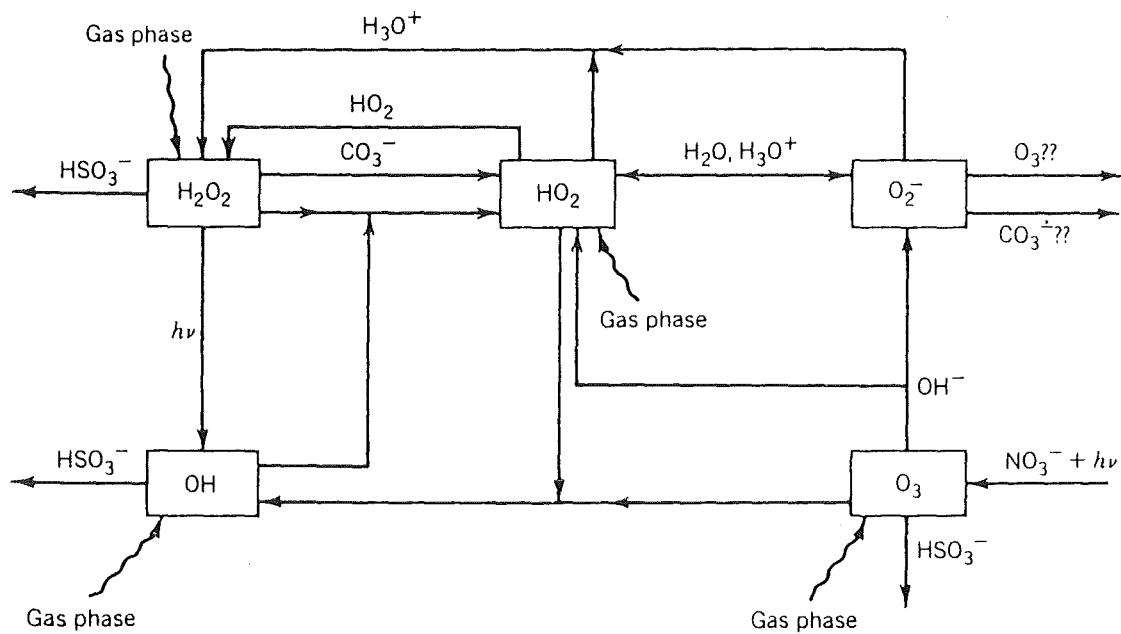


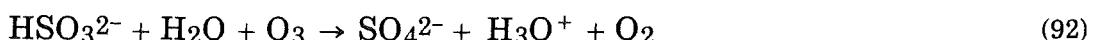
Abb. 4.18: Schematische Darstellung der Wechselwirkung der wichtigsten Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen in der Flüssigphase
 Quelle: /Graedel, Goldberg, 1983/

4.2.3 Oxidation von SO₂ in der Flüssigphase

Die gelösten S (IV)-Verbindungen SO₂·H₂O, HSO₃²⁻ und SO₃²⁻ können in der wäßrigen Phase durch mehrere Oxidationsprozesse in Sulfat, SO₄²⁻, das im folgenden S (VI) genannt wird, umgewandelt werden. Mögliche Oxidantien sind O₃, H₂O₂, O₂, gelöste Radikale wie OH[·] und HO₂[·] und die Stickstoffoxide (z.B. NO, NO₂, HNO₂). Das Oxidationsvermögen der einzelnen Oxidantien hängt von ihrer Löslichkeit in der wäßrigen Phase und ihrer pH- und temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit ab. Die Löslichkeit wird durch die Henry'sche Konstante bzw. die modifizierte Henry'sche Konstante beschrieben, wenn Dissoziationsprozesse wie bei CO₂ oder SO₂ auftreten (siehe Abschn. 4.2.1). Beide Konstanten sind temperaturabhängig, wobei letztere noch eine starke pH-Abhängigkeit aufweist. Die Einstellung des Gleichgewichts kann jedoch durch einen organischen Film auf der Tröpfchenoberfläche behindert sein. Im folgenden werden die einzelnen Oxidationsprozesse näher beschrieben.

Oxidation von S (IV) durch O₃

Im Verhältnis zur Reaktion von Ozon mit SO₂ in der Gasphase ist die Reaktion in der flüssigen Phase schnell. Der Reaktionsmechanismus ist nicht genau bekannt. Er kann sowohl die Bildung von Radikalen durch Ozon (siehe Abschn. 4.2.2) enthalten, als auch ionischer Natur sein, was folgendermaßen ausgedrückt werden kann:



Die Geschwindigkeitskonstante der S (IV)-Oxidation durch O₃ hängt vom pH-Wert des Wolkentröpfchens ab. Diese pH-Abhängigkeit ist in Abbildung 4.19 dargestellt.

Da einerseits die Löslichkeit von SO₂ (siehe Abschn. 4.2.1) und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit O₃ mit fallendem pH-Wert abnehmen, andererseits bei der S (IV)-Oxidation durch Ozon der pH-Wert laufend erniedrigt wird (siehe Gleichung (84)), nimmt die Reaktionsrate der S (IV)-Oxidation mit Fortdauer der Reaktion immer mehr ab. Dieser Selbstbeschränkungseffekt führt dazu, daß die S (IV)-Oxidation durch Ozon nur in Wolkentröpfchen mit einem pH-Wert > 4,5 von Bedeutung ist.

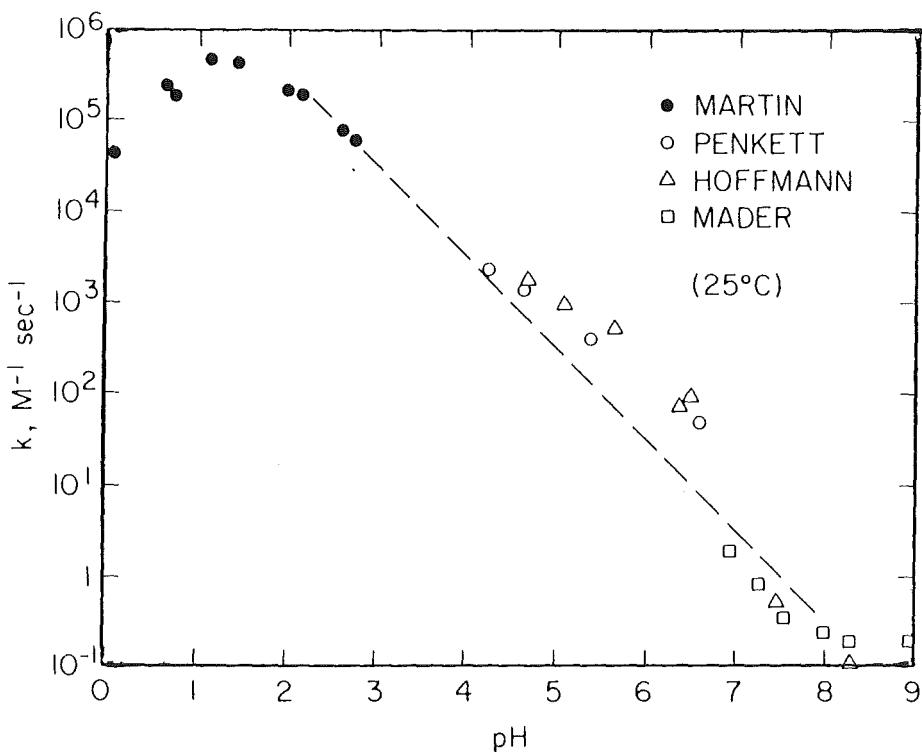


Abb. 4.19: Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation von S (IV) durch Ozon als Funktion des pH-Wertes
 Quelle: /Schwartz, 1984/

Oxidation von S (IV) durch H_2O_2

Im Gegensatz zu O_3 ist H_2O_2 sehr gut wasserlöslich. Es reagiert relativ schnell mit HSO_3^- nach folgendem Mechanismus:



Die gebildete peroxischweflige Säure $\text{SO}_2 \text{OOH}^-$ reagiert schnell weiter zu Sulfat:



Die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion ist wiederum pH-abhängig, im Gegensatz zur O_3 -Oxidation steigt sie aber mit fallendem pH-Wert (siehe Abb. 4.20). Da die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von SO_2 und der Geschwindigkeitskonstanten einander entgegengesetzt sind, ist die Reaktionsrate der S (IV)-Oxidation relativ unabhängig vom pH-Wert in Wolken-, Nebel- und Regentröpfchen ($2 \leq \text{pH} \leq 6$).

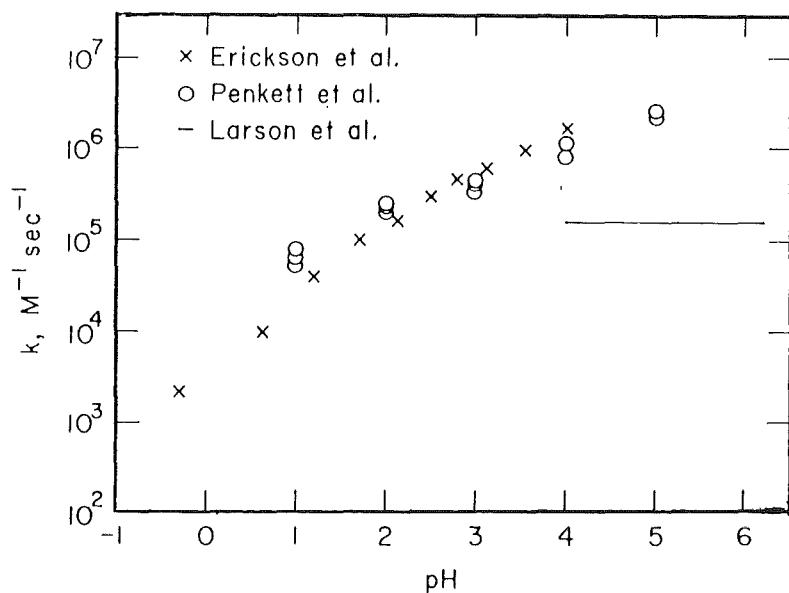
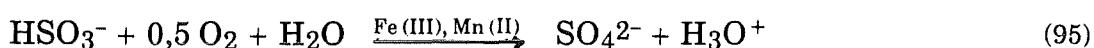


Abb. 4.20: Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation durch H_2O_2 als Funktion des pH-Wertes
 Quelle: /Schwartz, 1984/

Oxidation von S (IV) durch O₂ unter homogener Katalyse von Eisen (Fe) und Mangan (Mn)

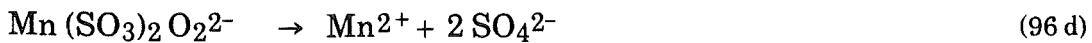
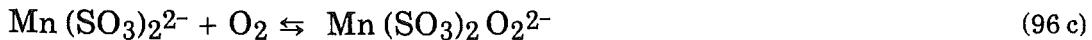
Die unkatalysierte Oxidation von S (IV) durch molekularen Sauerstoff in wäßriger Lösung ist vernachlässigbar. Beinhaltet jedoch das Wolken-, Nebel- oder Regentröpfchen lösliche oder unlösliche Verbindungen von Übergangsmetallen, so kann die Reaktionsrate durch Katalyse erheblich beschleunigt werden. Liegen die Verbindungen der Übergangsmetalle als lösliche Metallionen oder lösliche Komplexe vor, so spricht man von homogener Katalyse; liegen sie als Festkörper vor, wird die Katalyse als heterogen bezeichnet.

Fast alle Übergangsmetalle kommen für eine homogene Katalyse in Frage, am meisten untersucht ist jedoch die Katalyse durch Fe (III) und Mn (II). Allgemein kann die katalysierte Oxidation von S (IV) durch O₂ nach folgendem Reaktionsschema beschrieben werden.



Für diesen Reaktionsprozeß könnten ganz unterschiedliche Mechanismen verantwortlich sein: Radikalkettenmechanismen /Bäckström, 1934; Hayon et al., 1972/, polare Mechanismen /Basset, Parker, 1951; Hoffmann, Boyce, 1983/ und

photochemische Mechanismen /Hoffmann, Boyce, 1983/. Auf eine ausführliche Beschreibung aller dieser Mechanismen muß im Rahmen dieses Berichts verzichtet werden, zur Veranschaulichung sei nur ein polarer Mechanismus /Basset, Parker, 1951/ wiedergegeben:



Inwieweit die einzelnen Mechanismen zum Gesamt-oxidationsprozeß beitragen, ist unklar. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fe(III) und Mn(II) wird das Gesamtgeschehen noch komplexer, da synergistische Effekte auftreten. So ist in diesem Fall die Oxidationsrate 3 bis 10 mal schneller, als wenn man nur die Oxidationsraten der durch Fe(III)- und Mn(II)-katalysierten Prozesse addiert /Martin, 1984/.

Obwohl die Reaktionsmechanismen nicht genau bekannt sind, existieren für jeden pH-Wert empirische Geschwindigkeitsgesetze, die es erlauben, den Beitrag durch homogene Katalyse zur S(IV)-Oxidation abzuschätzen. Modelluntersuchungen haben gezeigt, daß nachts, wenn die Oxidantien O_3 und H_2O_2 nicht in größerem Maße zur Verfügung stehen, bis zu 90 % der S(VI)-Bildung durch homogene Metallkatalyse erfolgt /Hoffmann, Jacob, 1984/.

Oxidation von S(IV) durch O_2 unter heterogener Katalyse von Kohlenstoff, Eisen und Mangan

Wäßrige Aerosole bestehen oft zum großen Teil aus Rußpartikeln. Andere Aerosole enthalten hohe Anteile an unlöslichen Übergangsmetalloxiden wie Fe_2O_3 und MnO_2 . Diese Feststoffe können eine große katalytische Aktivität bei der S(IV)-Oxidation durch O_2 entfalten. Diese Katalyse wird heterogen genannt, da sie an den Grenzflächen zwischen flüssiger Phase und dem Festkörper stattfindet.

Am besten untersucht ist die Katalyse durch kohlenstoffreiche Aerosole. Ihre pH- und Temperatur-Abhängigkeit wurde von /Chang et al., 1981; Benner et al., 1982/

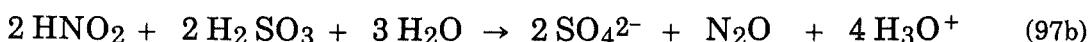
analysiert. Die Extrapolation ihrer Ergebnisse auf atmosphärische Verhältnisse läßt vermuten, daß diese heterogenen Prozesse eine wichtige Rolle bei der Flüssigphasenumwandlung von SO_2 spielen können.

Insgesamt ist die heterogene S(IV)-Oxidation ein noch wenig erforschtes Gebiet; weitere Untersuchungen werden zeigen müssen, welche Bedeutung ihr zukommt.

Oxidation von S(IV) durch NO_x

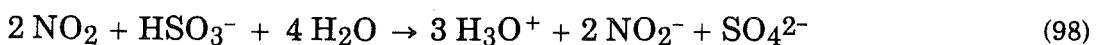
Von den Stickstoffverbindungen NO , NO_2 , HNO_2 und HNO_3 wurde vermutet, daß sie S(IV) in wässriger Lösung oxidieren könnten. Untersuchungen /Martin, 1984; Schwartz, 1984/ zeigten jedoch, daß die Reaktionen von NO und HNO_3 zu langsam sind, um von signifikanter Bedeutung zu sein.

Nitrose Säure HNO_2 reagiert dagegen schneller mit S(IV) :



Bei niedrigem pH-Wert verläuft die Oxidation hauptsächlich nach Gleichung (97 b). Da aber HNO_2 nur in geringen Konzentrationen in der Gasphase auftritt (1 bis 8 ppb), ist, verbunden mit der niedrigen Henry'schen Konstanten von HNO_2 , der Beitrag dieser Verbindung zur S(IV)-Oxidation von untergeordneter Bedeutung.

NO_2 reagiert ebenfalls relativ schnell mit S(IV), wie Untersuchungen /Lee, Schwartz 1983; Lee, 1984/ zeigen:



Zwar ist die Henry'sche Konstante von NO_2 niedriger als die von HNO_2 , da aber hohe gasförmige NO_2 -Konzentrationen auftreten können (bis zu 500 ppb), muß der S(IV)-Oxidation durch NO_2 in sehr belasteten Schadstoffwolken eine gewisse Bedeutung zugemessen werden.

Oxidation von S(IV) durch freie Radikale

Wie schon im Abschnitt 4.2.2 und bei der Oxidation durch O₃ beschrieben wurde, können die Radikale OH· und HO₂· einerseits aus der Gasphase in die wäßrige Phase inkorporiert oder aber auch erst in der Flüssigphase aus H₂O₂ oder O₃ gebildet werden. Beide Radikale können mit HSO₃⁻ reagieren /Penkett *et al.*, 1979/:



Das gebildete Bisulfit-Radikal HSO₃· kann dann über mehrere Stufen mit Hilfe von O₂ zum Sulfat umgesetzt werden:



Das Hydroperoxiradikal HO₂· reagiert direkt mit HSO₃⁻:



wobei ein OH-Radikal erzeugt wird, das wiederum im Reaktionskomplex der Wasserstoff-Sauerstoff-Chemie weiterreagieren kann. Die Rolle dieser Radikalenchemie der flüssigen Phase ist zur Zeit in einigen Bereichen noch als spekulativ anzusehen, auch auf diesem Gebiet sind noch weitere Forschungen notwendig.

Vergleich der verschiedenen S(IV)-Oxidationsprozesse

Wie in den vorhergehenden Abschnitten schon aufgezeigt wurde, bestehen sehr große Unsicherheiten hinsichtlich der Geschwindigkeiten der verschiedenen homogenen und heterogenen Flüssigphasenreaktionen von S(IV). Deshalb ist es unmöglich, die genauen quantitativen Beiträge der verschiedenen Reaktionen zur gesamten S(IV)-Oxidation abzuschätzen.

Mittels der Geschwindigkeitskonstanten, wie sie in der Literatur zu finden sind, kann man jedoch versuchen, eine grobe Abschätzung der relativen Bedeutung der verschiedenen Reaktionen zu erhalten. In Abbildung 4.21 ist eine solche Abschätzung von /Martin, 1984/ für eine Gasphasenkonzentration von 5 ppb SO₂ bei einer Temperatur von 25° C dargestellt.

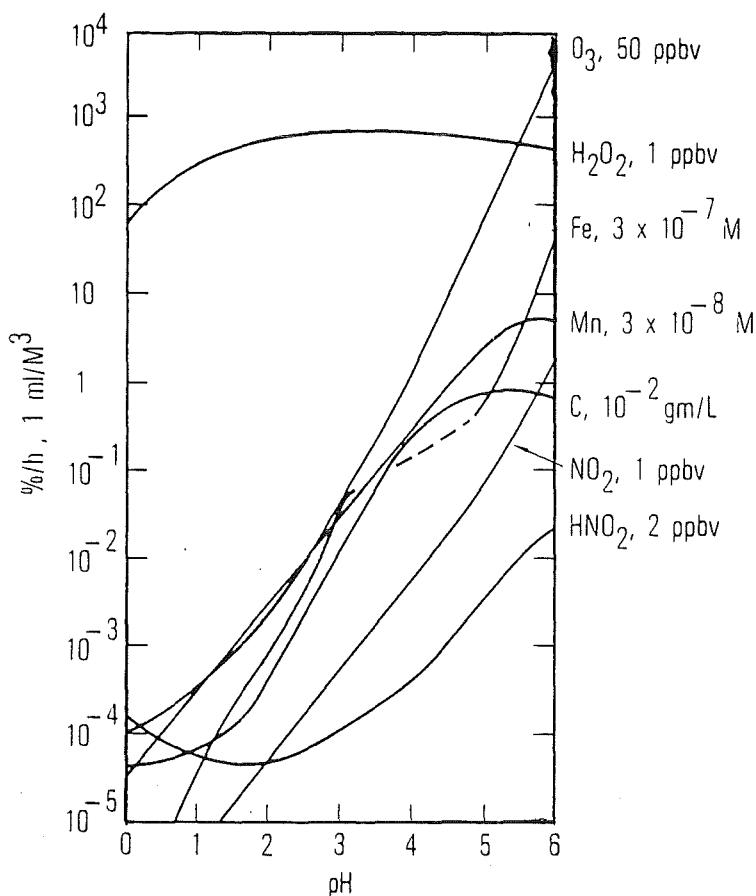


Abb. 4.21: Abschätzung der S(IV)-Oxidationsrate als Funktion des pH-Wertes
 Quelle: /Martin, 1984/

Es wurde angenommen, daß der Flüssigwassergehalt L der Wolke 10^{-6} beträgt. Die Konzentrationen der Verbindungen O_3 , H_2O_2 , NO_2 und HNO_2 in der Gasphase und die Konzentrationen von Fe, Mn und C in der Flüssigphase sind am rechten Bildrand angegeben.

Nur die Oxidation durch H_2O_2 ist relativ unabhängig vom pH-Wert. Das kommt daher, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und die Löslichkeit von S(IV) eine entgegengesetzte pH-Abhängigkeit haben. Bei allen anderen Verbindungen wirkt die pH-Abhängigkeit dieser beiden Variablen in die gleiche Richtung, woraus eine starke Gesamtabhängigkeit der S(IV)-Oxidation vom pH-Wert resultiert. Bei pH-Werten unterhalb von 4 überwiegt die Oxidation durch H_2O_2 , bei pH-Werten über 5 die Oxidation durch O_3 . Bei diesen hohen pH-Werten trägt auch

die Fe- und Mn-Katalyse signifikant zur Sulfatbildung bei, ebenso wie NO_2 . Dagegen kommt HNO_2 bei allen pH-Werten eine geringe Bedeutung zu.

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von S(IV) und der Reaktionsgeschwindigkeit verläuft entgegengesetzt. Bei tieferen Temperaturen werden mehr Gasmoleküle gelöst, die Umsetzungsgeschwindigkeiten dagegen nehmen ab. Außer bei der Fe- und Mn-katalysierten Oxidation überwiegt der Effekt der gesteigerten Löslichkeit, die Sulfatproduktion nimmt deshalb mit fallender Temperatur zu.

Die Oxidationsraten für verschiedene Substanzen bzw. für unterschiedliche Konzentrationen einzelner Substanzen in der Atmosphäre sind in Tabelle 4.6 für einen Flüssigwassergehalt von $L = 10^{-6}$ angegeben.

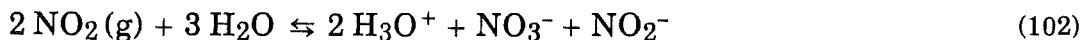
Tab. 4.6: Beispiele für S(IV)-Oxidationsraten
Quelle: */Brock, Durham, 1984/*

	Oxidationsrate (% h ⁻¹)	
	$L = 10^{-6}$	
	$pH = 2$	$pH = 3$
Mn (II), 20 $\mu\text{g m}^{-3}$	2×10^5	2×10^7
Fe (III), 2 $\mu\text{g m}^{-3}$	10^4	10^8
C (O), 10 $\mu\text{g m}^{-3}$	6×10^5	6×10^5
O_3 , 40 ppb	4×10^{-2}	4
O_3 , 120 ppb	0,12	12
H_2O_2 , 1 ppb	600	600
H_2O_2 , 10 ppb	4×10^3	6×10^3

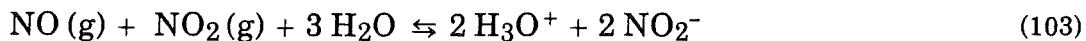
4.2.4 Oxidation von NO_x in der Flüssigphase

Ebenso wie bei der S(IV)-Oxidation bestehen noch sehr viele Unsicherheiten bezüglich der Oxidation von Stickstoffoxiden zu Nitrat in wässrigen Phasen. Bis vor kurzer Zeit wurden insbesondere zwei Reaktionen von NO_x in der wässrigen Phase für wichtig gehalten: Die Disproportionierungsreaktion von NO_2 (Oxidations-

stufe IV) zu Nitrat NO_3^- (Oxidationsstufe V) und Nitrit NO_2^- (Oxidationsstufe III):



und die Synproportionierungsreaktion von NO (Oxidationsstufe II) und NO_2 zu Nitrit:



Eingehende Untersuchungen von /Schwartz, 1984; Lee, Schwartz, 1981/ haben jedoch gezeigt, daß diese Reaktionen zu langsam sind, um von größerer Bedeutung für die Flüssigphasenchemie zu sein. Sie sind unter atmosphärischen Bedingungen deshalb so langsam, weil die Henry'sche Konstante für NO und NO_2 sehr klein ist und andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit in 2. Ordnung vom Partialdruck von NO und NO_2 abhängt.

Eine Quelle für Nitrat wird in der Reaktion von Nitrit mit H_2O_2 oder O_3 vermutet /Gertler et al., 1984; Lee, 1984/:



Eine wichtige Rolle könnte auch das Nitratradikal $\text{NO}_3\cdot$ für die Nitratbildung in der wässrigen Phase spielen /Heikes, Thompson, 1983; Platt et al., 1984/:



Ein anderer Reaktionsweg des NO_3 -Radikals könnte eine Wasserstoff-Abtrennung von einem gelösten organischen Molekül sein, wie sie auch in der Gasphase erfolgt /Carter et al., 1981/:



OH-Radikale, wie sie in Reaktion (106) oder durch die wässrige Wasserstoff-Sauerstoff-Chemie gebildet werden (siehe Abschn. 4.2.2), können gelöstes NO_2 direkt zu HNO_3 oxidieren /Chameides, Davis, 1982/:



Der Beitrag einiger dieser Reaktionen zur HNO_3 -Bildung ist nicht genau bekannt. Messungen der chemischen Zusammensetzung von Niederschlag und den Niederschlag umgebenden Luftmassen lassen jedoch vermuten, daß signifikante Mengen an HNO_3 auch in der wäßrigen Phase gebildet werden /Lazarus et al., 1983; Misra et al., 1985/. In Abbildung 4.22 ist zur Zusammenfassung der Stickstoffoxidchemie in der wäßrigen Phase eine schematische Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den wichtigsten Stickstoffoxid-Verbindungen ohne Berücksichtigung des NO_3 -Radikals wiedergegeben. Wellenförmige Pfeile deuten darauf hin, daß diese Verbindungen auch aus der Gasphase aufgenommen werden können.

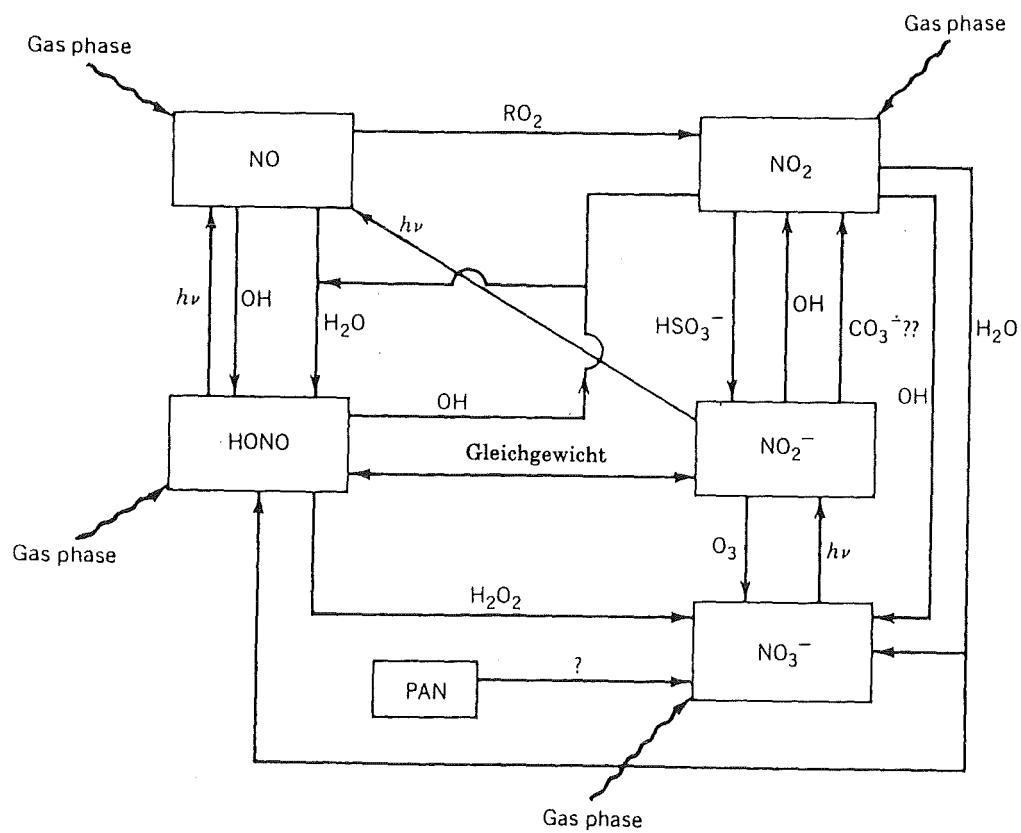
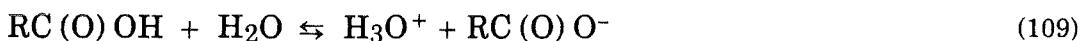


Abb. 4.22: Schematische Darstellung der Wechselwirkung der wichtigsten Stickstoffoxid-Verbindungen in der wäßrigen Phase
Quelle: /Graedel, Goldberg, 1983/

4.2.5 Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Flüssigphase

Da Aerosole häufig innerhalb der Flüssigphase oder auch an der Flüssig-Gasphasengrenzschicht gelöste Kohlenwasserstoffe enthalten und gleichzeitig sehr lichtdurchlässig sein können, ist prinzipiell die Möglichkeit gegeben, daß photochemische Prozesse, analog denen in der Gasphase, auch in der Flüssigphase stattfinden /Chameides, Davis, 1982/.

Durch diese Flüssigphasenprozesse können dann die Kohlenwasserstoffe unter anderem zu organischen Säuren oxidiert werden, die über ihr Säure-Base-Gleichgewicht zur Versauerung des Regenwassers beitragen:



So bestimmen in einigen abgelegenen Teilen der Erde organische Säuren, die entweder aus der Gasphase aufgenommen oder erst in der Flüssigphase gebildet worden sind, den pH-Wert des Regens /Keene et al., 1983/.

Hier soll nun nicht weiter auf die einzelnen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen in der Flüssigphase eingegangen werden. Wichtig ist jedoch der Reaktionskettenstart durch das OH-Radikal, der dann zu Peroxiradikalen führt (siehe Reaktionen (12) und (13) in Abschn. 4.1). Durch weitere Kettenreaktionen und auch Kettenabbruchsreaktionen werden dann Hydroperoxide, Alkohole, Aldehyde und Ketone gebildet. Den Aldehyden wird eine besondere Bedeutung zugemessen, da sie auch in der Gasphase in relativ großen Konzentrationen als Form- oder Acetaldehyd vorkommen können.

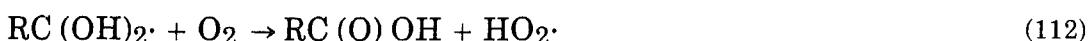
Aldehyde werden schnell von Wasser hydrolysiert:



Das Glykol RCH(OH)_2 kann dann mit dem OH-Radikal reagieren, wobei ein Glykolradikal entsteht:



Die Reaktion mit gelöstem molekularen Sauerstoff führt dann zur Säure, z.B. Ameisen- oder Essigsäure:



Aus alledem geht hervor, daß die Kohlenwasserstoffchemie, die durch das OH- und HO₂-Radikal auch mit der Wasserstoff-Sauerstoff-Chemie der wäßrigen Phase verbunden ist, bei der Bildung des sauren Regens beachtet werden sollte, auch wenn ihr Beitrag zur Zeit nicht einmal grob abgeschätzt werden kann, da wichtige Informationen über Reaktionsraten, Löslichkeiten und andere relevante Daten noch nicht existieren /Mill et al., 1980/.

4.2.6 Einfluß der Meteorologie

Neben Diffusionsvorgängen transportieren insbesondere meteorologische Prozesse die Vorläufer zur Versauerung des Regens in der Gas- oder in der Flüssigphase. Dabei können sie zu Säuren oxidiert werden und sich in weiter Entfernung von der Quelle (z.B. ~ 1000 km) als saurer Regen ablagern. Den Wolkenbildungsprozessen und ihrer Dynamik kommt dabei eine außerordentliche Bedeutung zu, da die Flüssigphasenprozesse die Säurenbildung erheblich beschleunigen können.

Durch vertikale und horizontale Zirkulationen innerhalb der Wolken können die Schadstoffinhalte großer Luftmassen in die Flüssigphase überführt werden. Je nach Art der Wolkenbildung (z.B. durch Warm- oder Kaltfronten oder konvektive Wolkenbildung) gelangen mehr oder weniger Schadstoffe in die Flüssigphase.

Die Wolken können sich wieder auflösen, wodurch die gebildeten Säuren als Gase oder Aerosole wieder in die Gasphase gelangen, sie können aber auch ausregnen ("rainout, in-cloud-scavenging"), wobei während des Fallens weitere Schadstoffe in die Flüssigphase inkorporiert werden können ("washout" oder "below-cloud-scavenging"). Die dynamischen Prozesse, die beim "rainout" und "washout" die Schadstoffe in die Tröpfchen überführen, sind gleich (siehe Abschn. 6.2).

Ein anderer wichtiger meteorologischer Faktor ist die Intensität der Sonnenstrahlung. Sie beeinflußt nicht nur die Energiebilanz der Wolkenbildung, sondern ist auch die maßgebliche Größe für die in der Gas- und Flüssigphase stattfindenden photochemischen Reaktionen.

Auch die Temperatur ist eine wichtige Einflußgröße. Sie bestimmt sowohl über das Henry'sche Gesetz die Löslichkeit der Gase in den Tröpfchen als auch die Reaktionsgeschwindigkeit der in der Gas- oder Flüssigphase verlaufenden Oxidationsprozesse (siehe Abschn. 4.2.3). Bei tieferen Temperaturen, z.B. in Kalt-

fronten, können Eisbildungsprozesse ablaufen, die die Schadstoffinkorporation maßgeblich beeinflussen (sogenannter Bergeron-Prozeß).

In den nächsten Abschnitten werden einige Aspekte dieser Vorgänge herausgegriffen. In Abbildung 4.23 werden am Beispiel einer Kaltfront die mikrophysikalischen Prozesse innerhalb einer Wolke dargestellt.

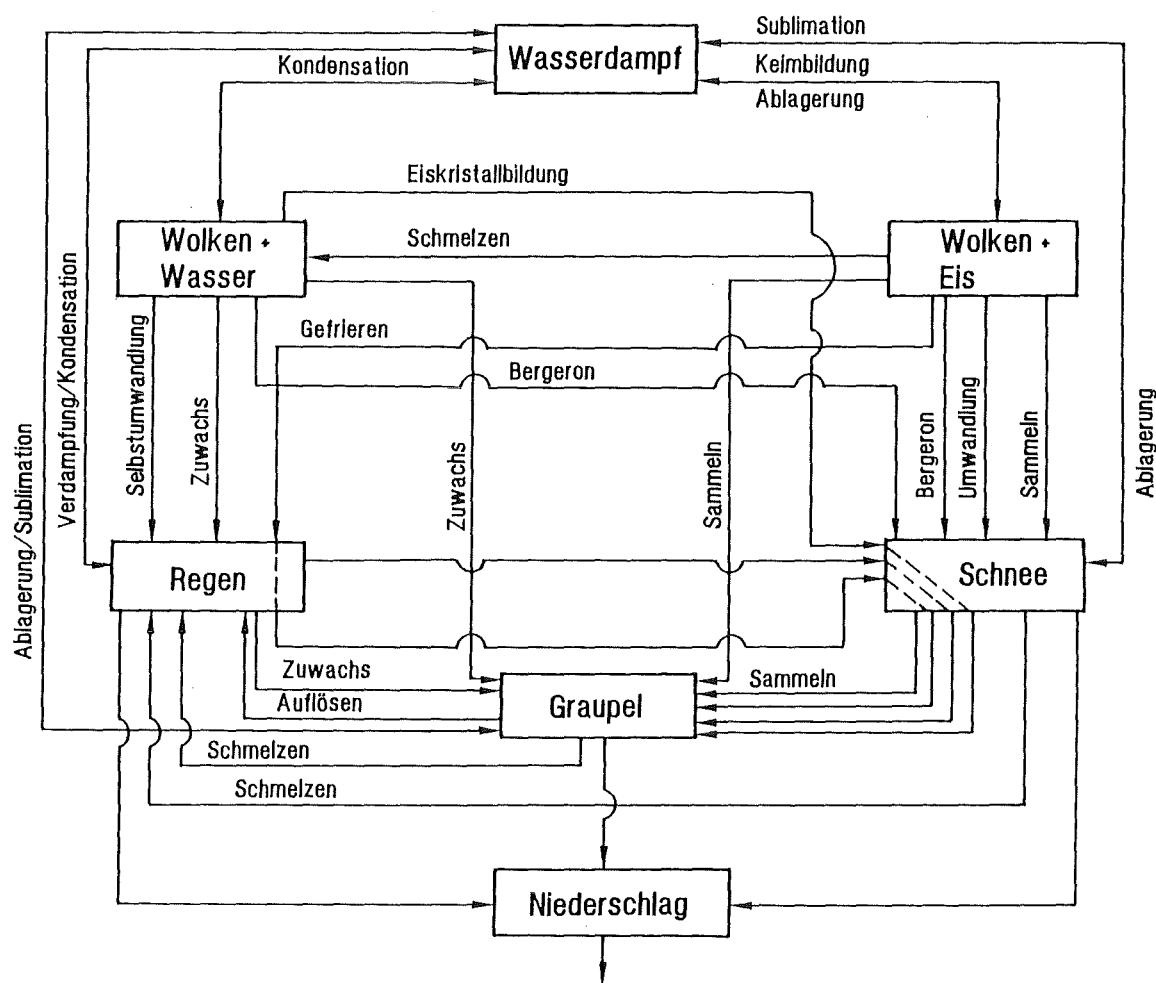


Abb. 4.23: Schematische Darstellung der mikrophysikalischen Prozesse in einer Kaltfront
 Quelle: /Rutledge, Hobbs, 1986/

4.2.7 Einige Modellstudien auf Tröpfchen-Ebene unter Umweltbedingungen

In Abschnitt 4.2.1 wurde gezeigt, daß in der Flüssigphase eine Reihe grundlegender chemischer und physikalischer Prozesse betrachtet werden müssen, um die zur Debatte stehenden Phänomene zu verstehen. Zugleich muß ihr Zusammenwirken mit "makroskopischen" Prozessen (gesteuert durch die von der Meteorologie mitbestimmten Energie-, Impuls- und Flüssigwasserbilanzen) in Wolken berücksichtigt werden.

Damit ist man heute im allgemeinen überfordert. Es existiert eine Fülle von Untersuchungen, die ihr Gewicht jeweils nur auf einzelne Aspekte des Geschehens legen. Über einige Sensitivitätsstudien auf der elementaren Ebene des Tröpfchens und seiner näheren Umgebung wird im folgenden berichtet. Diese Studien werden in */Seinfeld, 1986/* als essentiell für die in der Atmosphäre stattfindende Flüssigphasenchemie referiert.

Flüssigphasen-Umwandlungen in offenen und geschlossenen Systemen

Offene und geschlossene Systeme sind wie folgt definiert: In offenen Systemen werden die Partialdrücke in der Gasphase konstant gehalten. (Konstante Partialdrücke treten auf, wenn der Wolke kontinuierlich neue, unverbrauchte Volumina von Luft zur Verfügung stehen.) In geschlossenen Systemen nehmen die Gas-Partialdrücke mit der Zeit ab, da die Flüssigphasenprozesse die Schadstoffe des ihr zur Verfügung stehenden Luftvolumens erschöpfen und keine neue Luft eingemischt werden kann. Beide Systeme können je nach Wolkendynamik und Wolkentypus, abhängig von meteorologischen Parametern, der Realität entsprechen. Meist werden jedoch Mischformen dieser beiden Fälle anzutreffen sein.

Die hier referierten Vergleichsrechnungen für offene und geschlossene Systeme gehen von den gleichen Anfangskonzentrationen der Stoffe SO_2 , HNO_3 , NH_3 , O_3 und H_2O_2 in beiden Systemen aus. Die Ergebnisse der Rechnungen werden in den Abbildungen 4.24 und 4.25 gezeigt. Die großen Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Systemen können wie folgt verstanden werden:

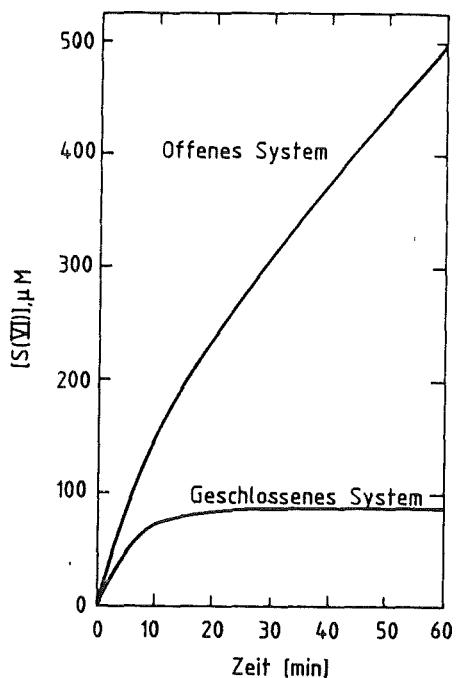


Abb. 4.24: Sulfatanteil in der Flüssigphase für offene und geschlossene Systeme für feste Anfangskonzentrationen der Schadstoffe SO_2 , HNO_3 , NH_3 , O_3 und H_2O_2
Quelle: /Seinfeld, 1986/

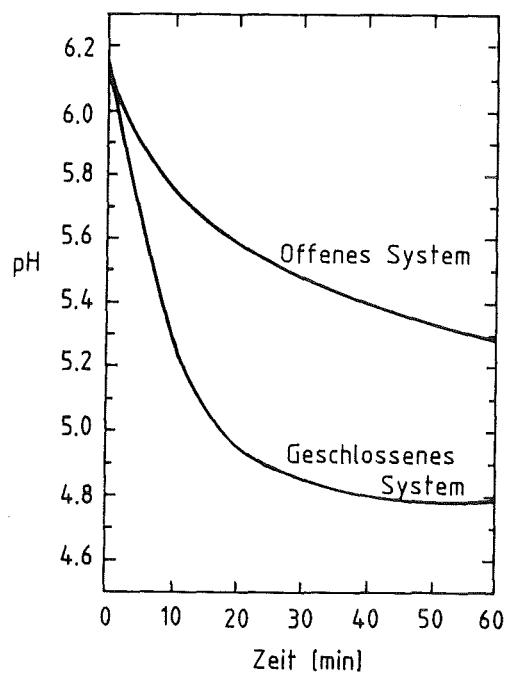


Abb. 4.25: pH-Wert der Flüssigphase für offene und geschlossene Systeme für feste Anfangskonzentrationen der Schadstoffe SO_2 , HNO_3 , NH_3 , O_3 und H_2O_2
Quelle: /Seinfeld, 1986/

- (1) Im geschlossenen System wird wegen der Erschöpfung von H_2O_2 und O_3 weniger Sulfat produziert.
- (2) Im geschlossenen System kann wegen der Erschöpfung von NH_3 die gebildete Säure nicht so wirksam neutralisiert werden. Daraus erklärt sich der Unterschied in den pH-Werten.
- (3) Der niedrigere pH-Wert im geschlossenen System treibt S(IV) aus der Lösung (siehe Abschn. 4.2.1), deshalb wird weniger S(IV) oxidiert.
- (4) Der niedrigere pH-Wert im geschlossenen System drückt die Rate der Oxidation von SO_2 durch O_3 (siehe Abschn. 4.2.3).
- (5) S(IV) wird im geschlossenen System kontinuierlich abgereichert; es wird oxidiert, und es wird kein "neues" S(IV) zugeführt.
- (6) Das gesamte (gasförmige und gelöste) HNO_3 nimmt im offenen System ab, weil der pH-Wert sinkt und die Löslichkeit von HNO_3 (im wesentlichen NO_3^-) deshalb abnimmt.
- (7) Im offenen System wächst die Bedeutung von H_2O_2 für die Oxidation während der beobachteten Stunde sehr stark von 20 auf 80 Prozent an. Dieses Anwachsen wird im geschlossenen System durch die Erschöpfung von H_2O_2 so stark unterdrückt, daß die Sulfat-Produktion nach 30 Minuten beendet ist.

Einfluß der Anfangskonzentrationen von Schadstoffen auf die Oxidationsprozesse

Die Abhängigkeit der Oxidation von SO_2 in einem Tröpfchen von den Anfangskonzentrationen einiger Schadstoffe wird von */Seinfeld, 1986/* untersucht. Das Tröpfchen befindet sich in einer Umgebung von SO_2 , NH_3 , HNO_3 und H_2O_2 (Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase ist vorausgesetzt), und es werden folgende Variationen der Anfangsbedingungen durchgeführt:

- (1) Die SO_2 -Niveaus werden von leichter (1 ppb) bis schwerer (100 ppb) Verschmutzung variiert.
- (2) Es werden zwei H_2O_2 (aq)-Niveaus betrachtet: 10^{-7} M und 10^{-5} M
- (3) Es werden zwei HNO_3 -Niveaus betrachtet: $\text{p}_{\text{HNO}_3} = 0$ bzw. $\text{p}_{\text{HNO}_3} = 0,01 \text{ ppb}$.

Das Ergebnis dieser Sensitivitätsstudie wird für ein offenes System in Tabelle 4.7 angegeben.

Tab. 4.7: Sulfat-Niveaus und pH-Werte in einem offenen System für variierte Anfangsniveaus von SO_2 , HNO_3 und H_2O_2 eine Stunde nach Beginn der Oxidation
 Quelle: /Seinfeld, 1986/

	p_{SO_2} in ppb			
		1	10	100
$\text{p}_{\text{HNO}_3} = 0$				
1. $[\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (aq)}] = 10^{-7} \text{ M}$	pH [S (IV)]	5.5 $0,83 \times 10^{-3} \text{ M}$	5,2 $0,18 \times 10^{-2} \text{ M}$	4,8 $0,38 \times 10^{-2} \text{ M}$
2. $[\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (aq)}] = 10^{-5} \text{ M}$	pH [S (VI)]	5.5 $0,85 \times 10^{-3} \text{ M}$	5,1 $0,20 \times 10^{-2} \text{ M}$	4,6 $0,63 \times 10^{-2} \text{ M}$
$\text{p}_{\text{HNO}_3} = 0,01 \text{ ppb}$				
3. $[\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (aq)}] = 10^{-7} \text{ M}$	pH [S (VI)]	3.6 $0,45 \times 10^{-6} \text{ M}$	3.6 $0,45 \times 10^{-5} \text{ M}$	3.6 $0,45 \times 10^{-4} \text{ M}$
4. $[\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (aq)}] = 10^{-5} \text{ M}$	pH [S (VI)]	3.6 $0,36 \times 10^{-4} \text{ M}$	3.6 $0,36 \times 10^{-3} \text{ M}$	3,6 $0,36 \times 10^{-2} \text{ M}$

$$p_{\text{HNO}_3} = 5 \text{ ppb}; p_{\text{O}_3} = 50 \text{ ppb}$$

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt erklären:

- (1) Ohne HNO_3 ist der pH-Wert im Tröpfchen völlig vom Schwefel bestimmt :
 - a) durch die Menge des gelösten SO_2 und
 - b) durch die Konzentration des gebildeten Sulfats.
- (2) Bei Anwesenheit von HNO_3 bewirken höhere H_2O_2 -Niveaus deutlich höhere Sulfat-Niveaus. (Siehe den Unterschied zwischen der 3. und 4. Zeile in Tab. 4.7.)
- (3) Die Nicht-Linearität zwischen SO_2 und Sulfat für den Fall, daß kein HNO_3 vorhanden ist (vergleiche die Spalten innerhalb der 1. und 2. Zeile), ist folgendermaßen zu erklären: weniger SO_2 ergibt weniger Sulfat; das hat einen größeren pH-Wert im Tröpfchen zur Folge, was zu einer größeren Oxidationsrate durch O_3 führt, die pH-abhängig ist. Das Ergebnis hat den

Nettoeffekt, daß die Sulfat-Niveaus weniger als proportional bei einer Reduzierung der SO₂-Niveaus sinken.

- (4) Wenn HNO₃ in der Lösung vorhanden ist, bestimmt es ihren pH-Wert (siehe 3. und 4. Zeile). Die daraus folgende Linearität der SO₂-Umwandlung kann wie folgt verstanden werden: ein fester pH-Wert resultiert in einem festen Anteil [S (IV)]; bei festem [H₂O₂] führt dies zu linearer SO₂-Umwandlung, weil bei dem niedrigen pH-Wert von 3,6 H₂O₂ der pH-unabhängige Hauptoxidant ist. Für [H₂O₂] von 10⁻⁷ M bzw. 10⁻⁵ M werden 80 bzw. 99 Prozent des S (IV) von H₂O₂ oxidiert.
- (5) Das Sulfat-Niveau wird wesentlich vom pH-Wert bestimmt. Bei niedrigeren pH-Werten wird weniger SO₂ gelöst und O₃ als Oxidant fällt aus (siehe die Zeilen 3. und 4. gegenüber den Zeilen 1. und 2.).

Da für sehr lösliche Gase, wie H₂O₂ und HNO₃, die Annahme eines offenen Systems nicht sehr realistisch ist, wird das System auch als geschlossenes System betrachtet.

Ganz analoge Diskussionen, wie die oben durchgeführten, zeigen als wesentliches Ergebnis, daß es für einen Flüssigwassergehalt, wie er in Wolken zu finden ist ($L = 10^{-6}$), und den Bereich $p_{SO_2} < 100$ ppb und H₂O₂-Niveaus $> 0,1$ ppb keine Erschöpfung von H₂O₂ gibt. In diesem Bereich ist die SO₂-Umwandlung linear. Nichtlineare Effekte treten erst für $p_{SO_2} > 100$ ppb auf. Es ist wichtig, sich der Tatsache bewußt zu sein, daß die hier angegebenen Grenzen des Linearitätsbereiches nur unter den vorgegebenen Modellannahmen gültig sind. Mit anderen Modellannahmen erhält man unter Umständen andere Ergebnisse.

Auswaschen von Schadstoffen durch Niederschlag

In diesem Abschnitt wird die Frage untersucht, in welchem Ausmaß gasförmige Substanzen durch fallende Tropfen ausgewaschen werden und wie dies die Flüssigphasen-Oxidation beeinflußt.

HNO₃, für das im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, daß seine Anwesenheit in der Flüssigphase chemische Umwandlungsprozesse entscheidend beeinflußt, ist eine Substanz, die sehr gut wasserlöslich ist. Der Prozeß des Auswaschens von HNO₃ ("rainout" bzw. "washout") wird sehr stark vom Spektrum der

Tröpfchenradien des Niederschlags bestimmt. Legt man ein Tröpfchenradius-spektrum zugrunde, wie es für Wolken kennzeichnend ist, so erhält man unter umwelttypischen Bedingungen eine charakteristische Zeit von 5 Sekunden, in der das HNO_3 in der Wolke gelöst wird. Das ist sehr kurz, verglichen mit der Zeit, die sich Luftmassen in einer Wolke befinden. Das Auswaschen von HNO_3 in Wolken ("rainout") ist demgemäß von großer Bedeutung. Verwendet man hingegen ein Tröpfchenradiuspektrum, wie es für Regen typisch ist, so erhält man washout-Raten von 1 bis 3 Prozent pro Minute. Es zeigt sich also, daß auch durch "washout" ("below cloud-scavenging") in einem Regenfall von 10 bis 30 Minuten ein beachtlicher Anteil des HNO_3 ausgewaschen werden kann.

Dasselbe gilt für NH_3 und H_2O_2 . SO_2 und O_3 dagegen sind sehr viel schlechter löslich als zum Beispiel HNO_3 . Gerade deshalb wird sehr schnell ein Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase erreicht, es wird jedoch sehr wenig SO_2 und O_3 in den Tröpfchen gelöst. Infolge von Auswaschvorgängen hängt der pH-Wert eines Regentröpfchens und damit auch die Oxidation von SO_2 zu Sulfat hauptsächlich von der Konzentration von NH_3 in der Gasphase und von dem Tröpfchendurchmesser ab, wie eine Sensitivitätsstudie von */Seinfeld, 1986/* aufzeigt. Zugrunde gelegt wurde dabei ein fallendes Tröpfchen in einer Atmosphäre, die die Schadstoffe HNO_3 , NH_3 , O_3 , H_2O_2 , CO_2 und SO_2 enthält. Variiert werden die Schadstoff-Anfangskonzentrationen und der Tröpfchendurchmesser.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Sensitivitätsstudie lassen sich wie folgt beschreiben:

Völlige Abwesenheit von NH_3 bewirkt eine Senkung des pH-Wertes im Tröpfchen, deshalb wird SO_2 allein durch H_2O_2 und nicht durch O_3 oxidiert, was zu einer niedrigeren Sulfatproduktion führt. Die in der Sensitivitätsstudie betrachteten NH_3 -Niveaus (5 ppb) entsprechen in etwa den in der Bundesrepublik Deutschland gemessenen Niveaus von etwa 7 ppb */SRU, 1987/*.

Die Sensitivität der Ergebnisse in Hinblick auf unterschiedliche Tröpfchenradien ist u.a. mit der viel größeren Fallzeit und dem günstigeren Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis für kleinere Tröpfchen zu erklären. Die Fallzeiten von großen (5 mm) und kleinen (0,2 mm) Tröpfchen sind für eine Höhe von 1000 m etwa 2 beziehungsweise 20 Minuten. Für kleinere Tröpfchen steht also viel mehr Zeit zur Verfügung, um die Schadstoffe aus der Gasphase auszuwaschen. Dies ist besonders relevant für die gut löslichen und die Oxidationsvorgänge wesentlich beeinflussenden Stoffe H_2O_2 und HNO_3 .

Wenn man die in diesen Rechnungen erhaltenen Sulfat-Niveaus mit den Niveaus vergleicht, die bei der Oxidation in Wolkentröpfchen auftreten, kann man jedoch feststellen, daß der washout für die Säurebildung im Regen kaum von Bedeutung ist. Grund dafür ist, daß die für die Oxidation zur Verfügung stehenden Zeiten in Wolkentröpfchen größer sind als in fallenden Regentröpfchen /Seinfeld, 1986/.

4.2.8 Das Verhältnis von Flüssigphasen- zu Gasphasenprozessen

Wie aus Abschnitt 4.1 hervorgeht, werden die wichtigsten Flüssigphasenoxidantien O_3 und H_2O_2 hauptsächlich in der Gasphase produziert. Deshalb wird in diesem Abschnitt näher auf den Zusammenhang von Flüssigphasenprozessen und Gasphasenprozessen eingegangen /Catact, 1983/.

Vermutlich fördern in der Gasphase niedrige NO_x - und hohe Kohlenwasserstoff- und Aldehydniveaus die H_2O_2 -Bildung, während hohe Niveaus all dieser Stoffe hohe O_3 -Konzentrationen produzieren. Die Bedingungen für hohe Niveaus von O_3 und H_2O_2 in der Gasphase sind also unterschiedlich und können zu entsprechend unterschiedlicher Oxidation von SO_2 in der Flüssigphase führen.

Die Tatsache, daß die Oxidantien der Flüssigphase vorwiegend in der Gasphase gebildet werden, wo sie oder ihre Vorläufer auch durch Gasphasenreaktionen "verbraucht" werden können (siehe Abschn. 4.1), könnte dazu führen, daß ihre Konzentration in der Flüssigphase nicht genügend hoch ist, um die Linearität der SO_2 -Umwandlung zu gewährleisten.

Die in Abschnitt 4.2.7 referierten Sensitivitätsstudien haben auch gezeigt, daß die in der Gasphase produzierten bzw. emittierten Substanzen HNO_3 und NH_3 nach ihrer Absorption in die Flüssigphase entscheidenden Einfluß auf den pH-Wert und die Löslichkeit von Substanzen und damit auch auf die Flüssigphasenoxidation von SO_2 haben.

Eine wichtige Rolle spielt das Zusammenwirken von Flüssig- und Gasphase auch bei der Frage der Linearität der Flüssigphasenumwandlung.

Die Bedingungen, unter denen die Flüssigphasenumwandlung von SO_2 als linear angenommen werden kann, sind in der wissenschaftlichen Diskussion kontrovers und können nur vage angegeben werden. In /Demerjian, 1985/ wird postuliert, daß die Oxidation nichtlinear im Hinblick auf die Konzentration von SO_2 ist,

wenn $[SO_2] \geq [H_2O_2]$ (hier sind Gasphasen-Anfangs-Konzentrationen gemeint). Eine Reduktion der SO_2 -Konzentration reduziert in diesem Fall die Menge des gebildeten Sulfats nicht linear. Wenn $[SO_2] \leq [H_2O_2]$ ist, führt eine Reduktion von SO_2 zu einer proportionalen Reduktion des gebildeten Sulfats im Regen.

Für Ozon gilt, daß die Umwandlung von SO_2 durch O_3 wegen der Selbstlimitierung der Reaktion (pH-Abhängigkeit der Rate!) in der Regel nichtlinear ist (siehe Abschn. 4.2.3).

Schadstoffemissionen und sekundäre Verbindungen der Gasphase, die die Flüssigphasenoxidation beeinflussen, können zeitlich und räumlich völlig anders verteilt sein als Wolken, Nebel und Aerosole. In der Gasphase produzierte Flüssigphasenoxidantien (O_3 , H_2O_2) können aufgrund ihrer großen Lebensdauer im Gegensatz zu Gasphasenoxidantien (OH-Radikalen) außerdem über weite Entfernung transportiert werden. All dies führt in Verbindung mit den unterschiedlichen Oxidationsmöglichkeiten dazu, daß bei der Flüssigphasenumwandlung gravierende Nicht-Linearitäten auftreten können. Es herrscht jedoch in der Literatur Übereinstimmung darüber, daß es vernünftig ist, Linearität anzunehmen, wenn Rechenergebnisse zeitlich und räumlich gemittelt werden. Je größer der räumliche und zeitliche Bereich der Mittelung ist, desto geringer wird der Fehler, der bei der Annahme der Linearität gemacht wird /Seinfeld, 1986/.

Zuletzt soll die für die atmosphärische Chemie wichtige Frage diskutiert werden, wie sich bei der Oxidation von SO_2 die Beiträge der Flüssig- und Gasphase zueinander verhalten. Erkenntnislücken in der Beschreibung der Phänomene in der Flüssigphase haben zur Folge, daß es heute schwierig ist, diese relativen Beiträge mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Allerdings besteht allgemein der Konsens, daß beide Phasen signifikant zur Bildung von Schwefelsäure in der Atmosphäre beitragen können. Hinweise darauf, welche Größenordnungen die Beiträge der Flüssigphase haben, findet man in folgenden Arbeiten:

In /Middleton et al., 1980/ wird aufgrund sehr einfacher Modellgleichungen qualitativ eine theoretische Abschätzung der Beiträge der verschiedenen Pfade zur Bildung von Schwefelsäure vorgenommen (siehe Abb. 4.26). Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den theoretischen Darlegungen in den vorhergehenden Abschnitten. Auch sie zeigen, daß die Höhe der Beiträge sehr stark von atmosphärischen Bedingungen abhängt.

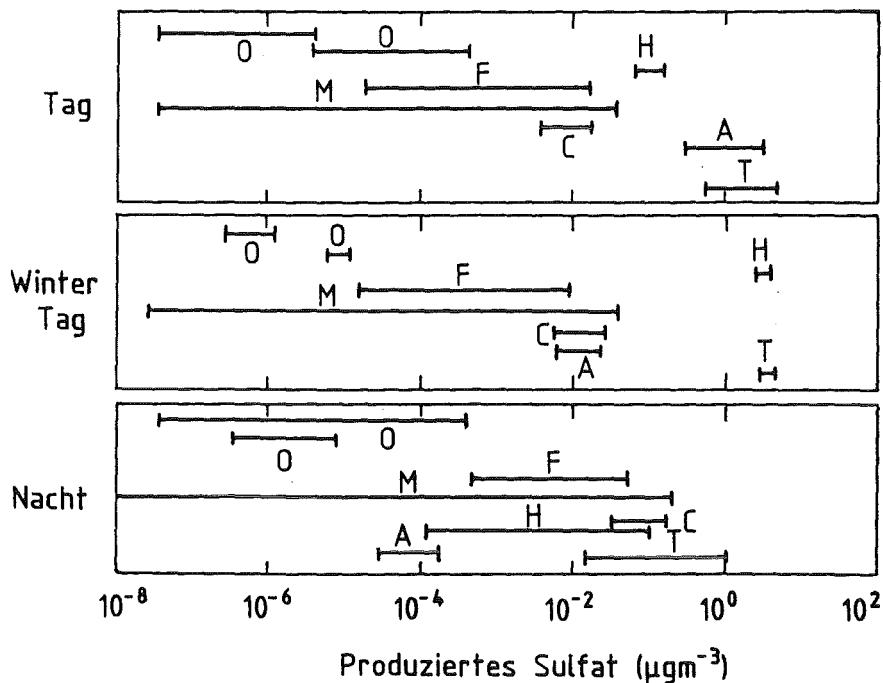


Abb. 4.26: Beiträge verschiedener Mechanismen zur Sulfatbildung in Abhängigkeit von verschiedenen atmosphärischen Bedingungen.

- T = gesamtes Sulfat
- A = H_2SO_4 -Kondensation
- H = H_2O_2 -Oxidation
- O = unkatalysierte Sauerstoff-Oxidation
- Q = O_3 -Oxidation
- F = eisenkatatalysierte Sauerstoff-Oxidation
- M = mangankatalysierte Sauerstoff-Oxidation
- C = rußkatalysierte Oxidation

Quelle: /Middleton et al, 1980/

In /Scott, 1982/ wird ein einfaches chemisches Modell mit einem Sturmmodell kombiniert, um die Größenordnung der Umwandlung in Wolken unter verschiedenen vorgegebenen Bedingungen abzuschätzen. Auch hier bewegen sich die Umwandlungsraten im Rahmen der in dem vorliegenden Kapitel referierten Werte (siehe Abschn. 4.2.3).

In /Gillani et al., 1983 a/ wird eine Abschätzung aufgrund einer teilweisen Parametrisierung der Flüssigphasenumwandlung in Wolken vorgenommen. Die Hauptschwierigkeit in diesem Versuch, der auf detaillierten Fahnenmessungen basiert, ist es, geeignete systematische Daten über Wolkendicken zu erhalten.

Erst die Kenntnis dieses Parameters würde es ermöglichen, in ihrer Größenordnung unsichere Umwandlungsraten in Wolken auf den gesamten Bereich der Atmosphäre geeignet zu "verschmieren" und damit eine parametrisierte, mittlere Geschwindigkeitskonstante der atmosphärischen Flüssigphasen-Umwandlung zu erhalten. Aufgrund von Annahmen für die fehlenden Parameter erhalten die Autoren für eine zeitlich und räumlich gemittelte Geschwindigkeitskonstante der SO₂-Oxidation folgende Werte: für den Sommer 0,8 % h⁻¹ (Gasphase) und 0,4 % h⁻¹ (Flüssigphase); für den Winter 0,08 % h⁻¹ (Gasphase) und 0,4% h⁻¹ (Flüssigphase). Diese Werte sind 24-Stunden-Mittelwerte für den mittleren Westen der USA.

Die in dieser Studie für die Berechnung des weiträumigen Transports verwendeten Umwandlungsraten werden in Kapitel 6 näher beschrieben.

Zum Abschluß dieses Abschnittes sei noch auf die Nitratbildung in der Gas- und Flüssigphase eingegangen. Es ist allgemein anerkannt, daß das meiste Nitrat in der Gasphase gebildet wird. Mehrere Untersuchungen haben aber auch gezeigt, daß die Inkorporation von N₂O₅ und dem NO₃-Radikal in die Flüssigphase und ihre Weiterreaktion zu Nitrat von Bedeutung sein kann /Barrie, 1985; Heikes, Thompson, 1983; Hegg et al., 1984/. Da N₂O₅ und das NO₃-Radikal nur bei fehlendem Sonnenlicht in größerem Maße gebildet werden, spielen diese Reaktionspfade nur bei Nacht eine größere Rolle. Dann aber können sie der Hauptpfad zur Nitratbildung sein, wie eine Studie zur Nachtchemie in Nebeln und nichtregnenden Wolken ergab /Seigneur, Saxena, 1984/.

4.3 Luftchemische Reaktionen unter Berücksichtigung spezifischer Umweltbedingungen

In diesem Abschnitt werden die Tages- und Jahresgänge und die zeitlichen und räumlichen Charakteristika von Episoden (Zeitabschnitte mit erhöhten Schadstoffkonzentrationen) der Schadstoffe SO_4^{2-} , NO_x und O_3 beschrieben, wie sie sich durch das Zusammenwirken von Meteorologie und Luftchemie ergeben. Wichtige Einflußgrößen auf diese Gänge sind die tageszeitlich und jahreszeitlich bedingte Variabilität der Sonneneinstrahlung und die Bewegung von Luftmassen infolge des Steigens oder Absinkens der Mischungsschicht-Obergrenze oder infolge von Luftströmungen, z.B. im Hoch-Tiefdruck-System. Diese Prozesse beeinflussen die Photochemie, den Transport und die Vermischung der Schadstoffe.

4.3.1 Tag- und Nachtzyklen

Sulfat

Wie bereits dargelegt, ist die wichtigste Spezies für die Oxidation von Schwefel-dioxid zu Schwefelsäure in der Gasphase das OH-Radikal. Die Hauptbeiträge zur OH-Produktion kommen von photolytischen Prozessen (siehe Abschn. 4.1.2). Daraus folgt für die Gasphase ein deutlich ausgebildeter Tagesgang der (Pseudo-) Geschwindigkeitskonstanten für die Umwandlung von SO_2 zu Sulfat. Wenn Wolken vorhanden sind, spielen verschiedene Phänomene auf sehr komplexe Weise zusammen /Gillani *et al.*, 1983a, b/. So können Wolken durch Verminderung der Sonneneinstrahlung die Umwandlung in der Gasphase einerseits reduzieren, andererseits können in ihnen Flüssigphasenprozesse mit sehr großen Umwandlungsraten stattfinden. Die Oxidantien der Flüssigphase, O_3 und H_2O_2 , werden allerdings selbst nur bei Sonnenlicht gebildet, so daß man es hier mit teilweise gegenläufigen Effekten zu tun hat, die schwer zu quantifizieren sind (siehe Abschn. 4.2).

Stickstoffoxide

Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) sind in der Atmosphäre an einer Fülle von Prozessen beteiligt. NO wird durch den Kohlenwasserstoffzyklus zu

NO_2 oxidiert <5>*), aus NO_2 entsteht durch Photolyse schließlich O_3 und NO <1>. O_3 oxidiert wiederum NO zu NO_2 <2> (siehe Abschn. 4.1.1). Der unterschiedliche Tagesgang der Stickstoffoxide NO und NO_2 sowie der Verbindungen O_3 und PAN, der für eine städtische Schadstofffahne in Abbildung 4.27 wiedergegeben ist, lässt sich wie folgt erklären:

NO wird im allgemeinen im Laufe des Vormittags zu NO_2 oxidiert. Dies geschieht entweder durch O_3 , das sich während der Nacht über der oft dünnen nächtlichen Mischungsschicht von oft nur wenigen hundert Metern Dicke befinden kann und am Vormittag nach Heben der Mischungsschichtobergrenze nach unten zur Erdoberfläche transportiert wird, oder durch Peroxiradikale, die erst während des Tages im Zyklus der organischen Verbindungen photochemisch produziert werden (siehe Abschn. 4.1.2). Für unterschiedliche Emissionsverläufe der Stickstoffoxide und Kohlenwasserstoffe und für unterschiedliche meteorologische Bedingungen resultieren daraus unterschiedliche Tag- und Nachtverläufe der Konzentrationen der Stickstoffoxide.

Die Oxidation von NO_2 zu HNO_3 erfolgt auf mehreren Pfaden. Der Hauptpfad während des Tages ist die Oxidation durch das photochemisch gebildete OH-Radikal. Analog zu SO_2 ergibt sich daraus eine deutlich ausgebildete Strahlungsflußabhängigkeit der Oxidationsrate. Wie in Abschnitt 4.1.3 geschildert wurde, kann nachts über das NO_3 -Radikal, das dann nicht photolytisch zersetzt werden kann, ebenfalls HNO_3 gebildet werden, so über den Weg $\text{NO}_3 \cdot / \text{N}_2\text{O}_5$ oder über die Reaktion des NO_3 -Radikals mit den Aldehyden.

Für die Oxidationsrate von NO_2 zu HNO_3 ergibt sich daraus der in Abbildung 4.28 dargestellte Verlauf.

*) Die Zahlen in den Klammern <> beziehen sich auf Verzweigungspunkte im Reaktionsschema der Abbildung 4.2

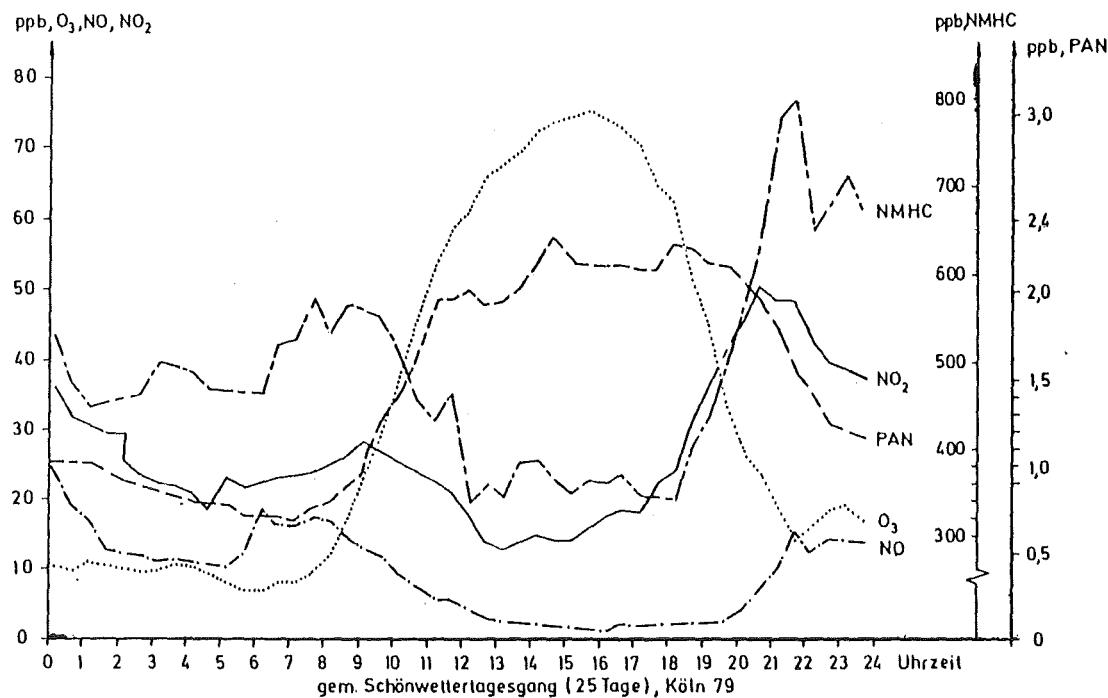


Abb. 4.27: Gemittelter Tagesgang von NO, NO₂, O₃, PAN und NMHC für 25 Schönwettertage an der Station Köln-Rodenkirchen
 Quelle: /Bruckmann, 1983/

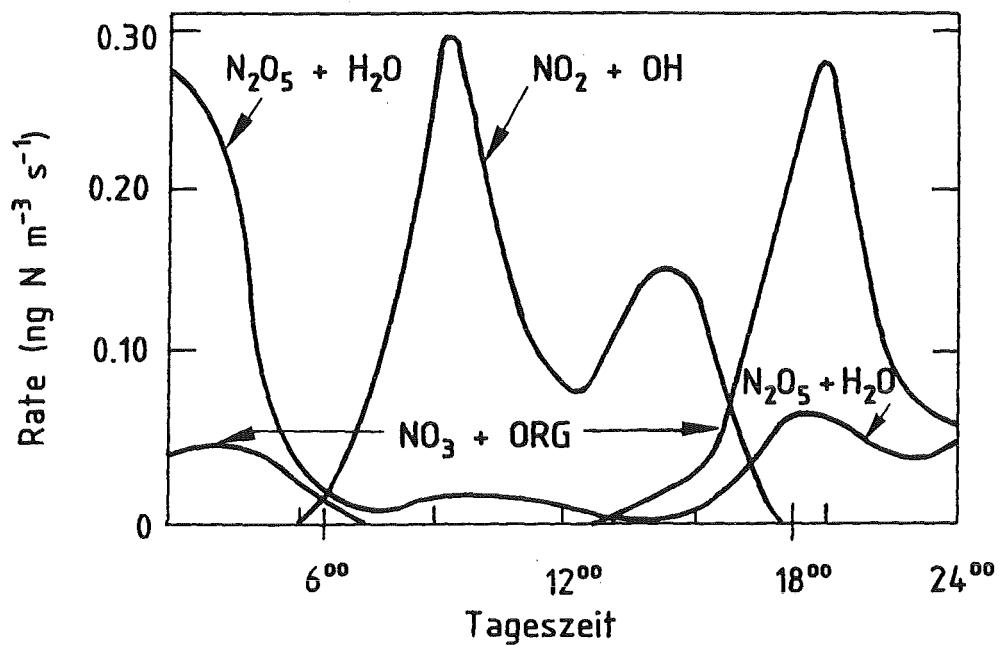


Abb. 4.28: Gesamt-Reaktionsrate für die Bildung von HNO₃ aus NO₂, tageszeitliche Variation der Beiträge der verschiedenen Reaktionspfade
 Quelle: /Russell et al., 1985/

Ozon

Das in bodennahen Schichten gemessene Ozon entsteht, von kleineren stratosphärischen Beiträgen abgesehen, in der unteren Troposphäre allein durch die Photolyse von Stickstoffdioxid. Das bedeutet, daß Ozon nur bei Tageslicht produziert wird. Verlustprozesse für Ozon sind die Photolyse, die Reaktion mit NO, die Reaktion mit NO₂ und Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen und Aldehyden. Wenn Ozon während der Nacht durch eine nächtliche Inversionsschicht von seinen Reaktionspartnern, vor allem von in dieser Zeit emittiertem NO, getrennt ist, bleibt es über der Inversionsschicht erhalten und kann so über weite Entfernung transportiert werden. Am Vormittag wird Ozon in der Regel durch turbulente Prozesse bis an die Erdoberfläche gemischt und kann dort mit NO reagieren. In Abschnitt 4.1.2 wurde dargelegt, daß sich nennenswerte Ozon-Pegel nur dann bilden können, wenn durch den Zyklus der organischen Verbindungen soviel NO zu NO₂ oxidiert wird, daß das vorhandene Ozon nicht weitgehend für die Oxidation von NO verbraucht wird. Da die Bildung von O₃ aus den Vorläufern einige Zeit braucht, treten Ozon-Maxima je nach Windgeschwindigkeit erst in einer Entfernung vom Ort der Emission auf. Quantitativ werden all diese Vorgänge in dem Abschnitt 4.3.3 näher erläutert (siehe auch Abb. 4.27).

4.3.2 Jahreszeitliche Zyklen

Die jahreszeitlichen Zyklen sind vor allem durch die Strahlungsfluß- und Temperaturabhängigkeit der relevanten Prozesse und durch die Veränderung der Zustände der Atmosphäre bedingt. Das für die Gasphasen-Oxidation von Schwefeldioxid und Stickstoffdioxid zu Schwefelsäure bzw. Salpetersäure wichtige Radikal OH· und weitere für die Photochemie wichtige Radikale sind im Sommer wesentlich reichlicher vorhanden als im Winter. Daraus folgen für die Gasphase im Sommer höhere Oxidationsraten als für die kühleren Jahreszeiten.

Für die Flüssigphasenoxidation von SO₂ in Wolken wird in */Gillani et al., 1983 a/* folgendes dargelegt: Die dünnere winterliche Mischungsschicht, das Auftreten spezieller Wolkentypen und die tieferen winterlichen Temperaturen begünstigen chemische Flüssigphasenprozesse. H₂O₂ und O₃, die photochemisch gebildeten Hauptoxidantien in der Flüssigphase, sind im Winter hingegen in geringerem Ausmaß verfügbar als im Sommer. Wie sich diese gegenläufigen Prozesse auf die

Oxidationsrate der verschiedenen Jahreszeiten auswirken, ist bis heute noch nicht genau quantifiziert worden (siehe Abschn. 4.2.3).

Da Ozon photochemisch gebildet wird, werden im Sommer bedeutend höhere Ozon-Niveaus als im Winter erreicht. In Abbildung 4.29 ist diese Abhängigkeit von der Jahreszeit für die Meßstation Mannheim-Mitte wiedergegeben. Daraus läßt sich ersehen, daß im Sommer kurzfristig (3 bis 12 Stunden) sehr hohe Ozonkonzentrationen auftreten können.

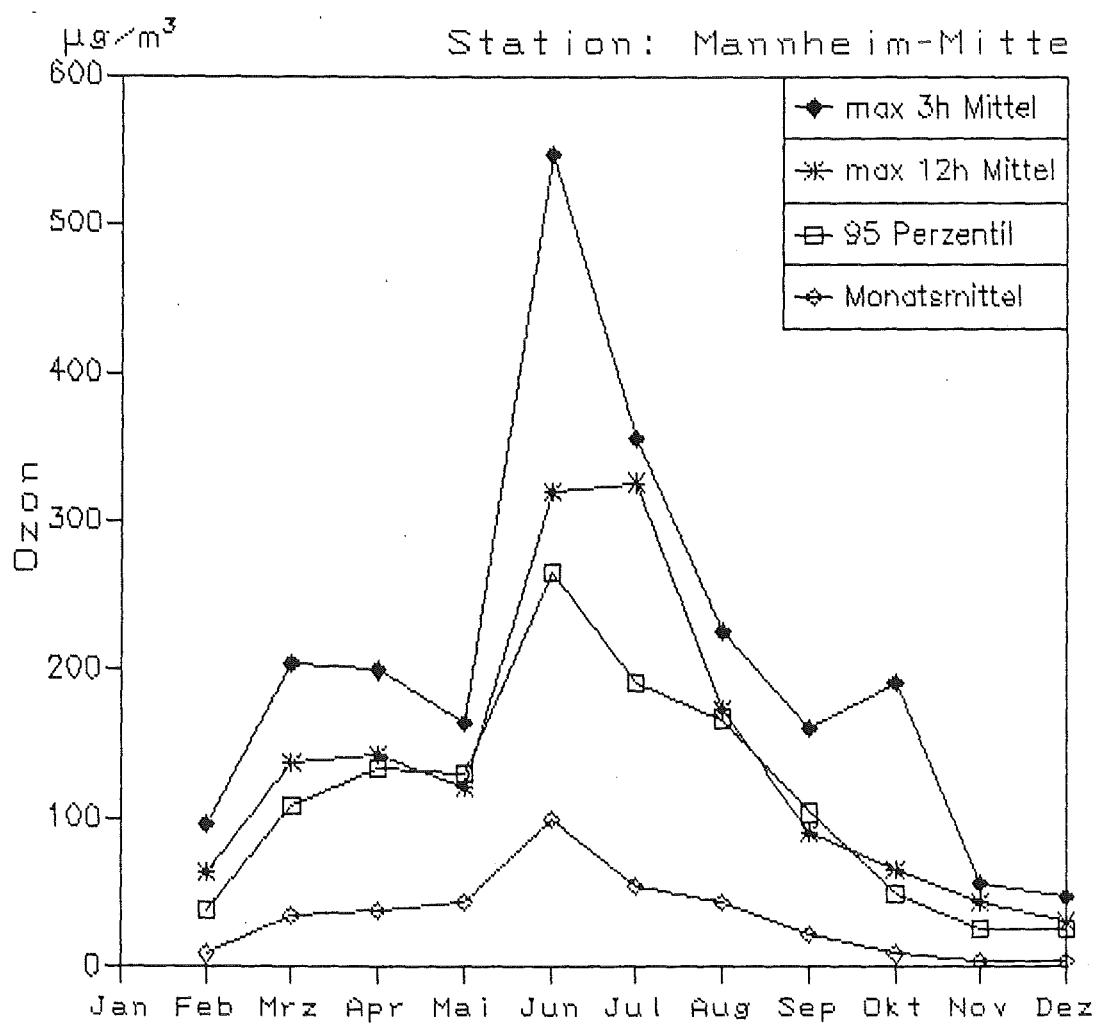


Abb. 4.29: Jahresgang der Ozonkonzentration an der Meßstation Mannheim-Mitte für das Jahr 1976
Quelle: /Becker et al., 1985/

4.3.3 Städtische, regionale und ländliche Schadstoffepisoden

Regionale Schadstoffepisoden überdecken einen räumlichen Bereich bis zu einigen hundert Kilometern. In diesem Bereich können sowohl ländliche als auch städtische Gebiete enthalten sein, die sich durch die Spektren und die Menge der emittierten Stoffe unterscheiden.

Regionale, städtische und ländliche Schadstoffepisoden können durch die im Prinzip gleichen chemischen Mechanismen (siehe die drei Hauptzyklen der Gasphase in Abschn. 4.1 und die Flüssigphasenchemie in Abschn. 4.2) beschrieben werden. Unterschiede zwischen diesen Episoden sind also nicht in unterschiedlicher "Chemie" begründet, sondern in den unterschiedlichen Mengen und Zusammensetzungen der Emissionen und dem daraus resultierenden zeitlichen Ablauf der verschiedenen Prozesse.

Durch viele theoretische und empirische Untersuchungen ist nachgewiesen, daß es weiträumigen Transport vor allem von H_2SO_4 , O_3 und PAN über Hunderte von Kilometern gibt /Clark, Clarke, 1984; Corkum et al., 1986; Liu et al., 1984; Derwent, Hov, 1982/. Daher ist es oft sehr schwierig, an einem bestimmten Ort die Schadstoffniveaus nach ihrer Herkunft zu unterscheiden. Es können nämlich Überlagerungen von Ozonkonzentrationen des natürlichen Hintergrundes (das ist das nicht-anthropogen gebildete Ozon) und anthropogenen Ozons lokaler und regionaler Herkunft stattfinden. Dieses Phänomen der Überlagerung wurde durch Messungen und Analysen auch für die Bundesrepublik Deutschland nachgewiesen. In Abbildung 4.30 werden vertikale Ozon-Profile für den Großraum Köln-Bonn gezeigt, die in Meßflügen ermittelt wurden. Die Analyse der Meßergebnisse erlaubt es, die einzelnen überlagerten Komponenten der Ozon-Niveaus zu identifizieren /Becker et al., 1985/.

Die Gliederung in städtische und regionale Schadstoffepisoden darf nicht mißverstanden werden. Regionale Episoden werden von städtischen und städtische von regionalen wesentlich beeinflußt. So können die in Städten emittierten Schadstoffe wie Stickstoffoxide und Kohlenwasserstoffe massiven Einfluß auf die Schadstoffniveaus ländlicher Gebiete haben /Colbeck, Harrison, 1985; Sexton, Westberg, 1984/.

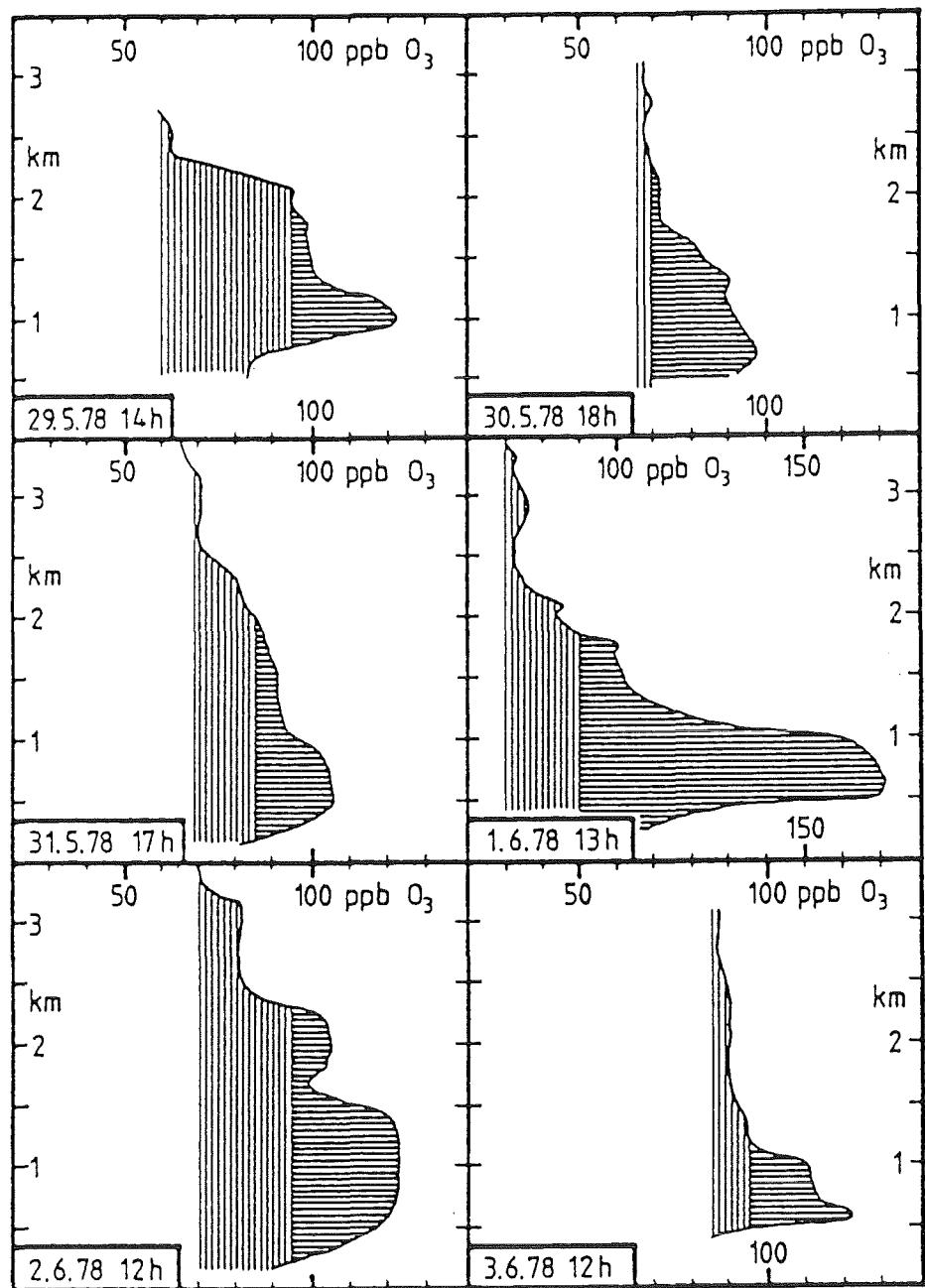


Abb. 4.30: Vertikale Profile der Ozonkonzentration im Raum Köln-Bonn:
Schraffur senkrecht: regionale Beiträge,
Schraffur waagrecht: lokal gebildete Beiträge zur Ozonkonzentration über dem Hintergrund-Niveau

Quelle: /Becker et al., 1985/

Städtische Schadstoffepisoden

Städtische Sulfat-Episoden werden von *Altshuller, 1985* beschrieben. Innerhalb und außerhalb eines städtischen Gebietes (St. Louis, MO, USA) wurden Schadstoffniveaus gemessen. Unter anderem wurde die Herkunft von Fein-Teilchen-Sulfat (FTS), das als anthropogen verursacht angesehen wird, während sogenannter FTS-Episoden analysiert. Darunter sind Zeitintervalle (z.B. Tage) mit erhöhten FTS-Konzentrationsniveaus zu verstehen. Die wichtigste Aussage dieser Arbeit ist, daß es während dieser FTS-Episoden drei unterschiedliche Quellen für die erhöhten Sulfat-Niveaus gibt:

- (1) Atmosphärische photochemische Bildung von FTS in regionalem Bereich; das photochemisch produzierte FTS wird durch nächtliche Winde von hoher Geschwindigkeit über das Gebiet der Stadt transportiert und nach dem morgendlichen Ansteigen der Mischungsschicht in die bodennahen Schichten eingemischt;
- (2) Lokale photochemische Bildung von FTS aus den Emissionen der Stadt während des Tages, wenn Luftpakete langsam über die Stadt transportiert werden;
- (3) Lokale Primär-Emission von FTS.

Die relativen Beiträge dieser drei Prozesse variieren von Tag zu Tag. In Abbildung 4.31 sind die monatlichen Mittelwerte der FTS-Konzentrationen ländlicher und städtischer Meßstationen des Großraumes St. Louis dargestellt.

Beweis für die unter (1) und (2) beschriebene photochemische Bildung von FTS ist die Tatsache, daß die erhöhten FTS-Niveaus sehr oft mit erhöhten O₃-Niveaus verbunden sind. Dies ist aufgrund der Ausführungen des Abschnitts 4.1 zu verstehen. Dort werden die auf ähnlichen photochemischen Prozessen beruhenden Bildungsmechanismen für Sulfat und Ozon beschrieben.

Städtische Durchschnittswerte für Sulfat für das dritte Quartal, das die höchsten Werte aufweist, liegen zwischen 1975 und 1980 für die nordöstliche USA um 14 µg/m³. Zum Vergleich seien die Durchschnittswerte für Frankfurt am Main von 30 µg/m³ in der Stadtmitte und 18 - 30 µg/m³ in Stadtrandnähe genannt */SRU,1987/*. Sogar die Durchschnittswerte für Frankfurt am Main sind also wesentlich höher als die Episodenwerte in St. Louis. Dies weist auf ein höheres Belastungsniveau für städtische Bereiche der Bundesrepublik Deutschland hin.

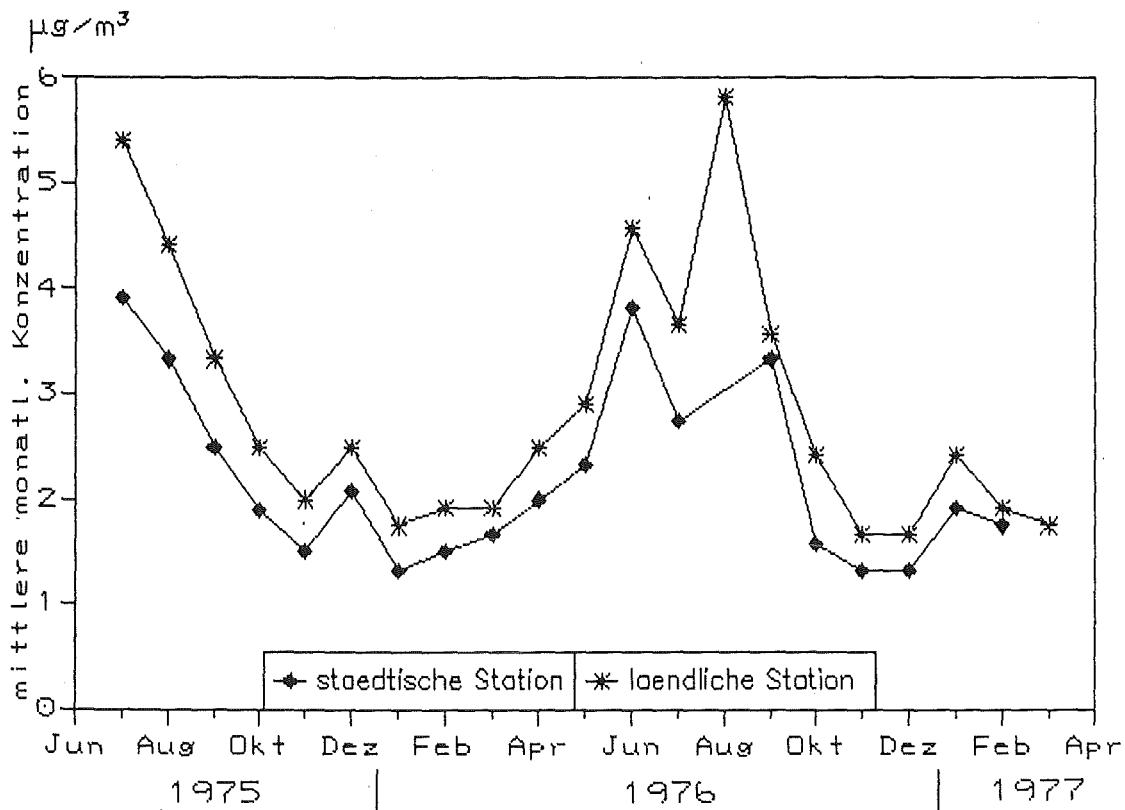


Abb. 4.31: FTS-Konzentrationen an städtischen und ländlichen Meßstationen

des Großraumes St. Louis

Quelle: /Altshuller, 1987/

Städtische Ozonepisoden werden in /Kelly et al., 1986/ beschrieben. In dieser Studie wurden im Sommer 1981 detaillierte Messungen von chemischen und meteorologischen Parametern in und um Detroit durchgeführt. Es wurden unter anderem die 23 Tage mit den höchsten Ozon-Maxima (Hoch-Ozontage) und die 23 Tage mit den niedrigsten Ozon-Maxima (Niedrig-Ozon-Tage) untersucht. Für die Hoch-Ozon-Tage ergibt die Analyse der Meßwerte folgendes:

- Die Ozon-Maxima von 97 bis 180 ppb treten an warmen, dunstigen Tagen mit geringer morgendlicher Verdünnung auf und werden 10 bis 70 km vom Stadtzentrum entfernt in Windrichtung gemessen. Für wachsende Distanzen vom Stadtkern in Windrichtung nehmen die Ozonwerte wieder ab. Es wird eine deutliche Akkumulation von Ozon-Vorläufern (Kohlenwasserstoffen und Stickstoffoxiden) am frühen Morgen gefunden. Ihre Konzentrationen sind hoch korreliert mit dem jeweiligen Ozon-Maximum.

- Es werden zwei Beiträge zu den Ozon-Niveaus unterschieden: photochemische Beiträge aus den Emissionen der Stadt und regionale Beiträge von oberhalb der nächtlichen Mischungsschicht, die am Morgen in das Stadtgebiet transportiert wurden. Der durchschnittliche Beitrag von Photochemie und Transport wurde zu 57 beziehungsweise 47 ppb abgeschätzt (für die Meßstation mit den durchschnittlich höchsten Werten). Diese Werte sind vergleichbar mit denen anderer größerer amerikanischer Städte.

Die hier dargestellten Ergebnisse weisen qualitativ die Charakteristika auf, die in zahlreichen in den letzten Jahren durchgeführten Messungen und Analysen für die Bundesrepublik Deutschland gefunden wurden. Dabei wurden, wie die Abbildung 4.29 zeigt, in der Bundesrepublik Deutschland Ozonmaxima von über 250 ppb gemessen. In */Becker et al., 1985; Fricke, 1980/* werden aus Messungen in der Bundesrepublik Deutschland Korrelationen der Ozonniveaus zu Vorläuferniveaus, eine Abhängigkeit der Ozonbildung von Wetterbedingungen, eine Zeitverzögerung der Bildung von Ozon gegenüber dem Zeitpunkt der Emission der Vorläufer und Überlagerungen der natürlichen, lokalen und regionalen Niveaus, abgeleitet.

In */Bruckmann, Eynck, 1979; Bruckmann, Langensiepen, 1981/* wird die Abhängigkeit der Ozonbildung von meteorologischen Parametern für den Großraum Rhein-Ruhr untersucht. Die Korrelationskoeffizienten der untersuchten meteorologischen Variablen für die drei Städte Essen, Bonn und Köln zeigen, daß die maximale Tagestemperatur den größten Einfluß ausübt, gefolgt von der Sonnenscheindauer und der Windgeschwindigkeit. Diese Reihenfolge stimmt mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen überein */Cvitas et al., 1979; Kelly et al., 1986/*. Die Temperatur wird maßgeblich durch die Sonneneinstrahlung bedingt. An Tagen mit hoher Sonneneinstrahlung ist das Ozonmaximum deutlich erhöht, wie auch aus Abbildung 4.32 hervorgeht. Dort werden Schönwettertagesgänge mit Einstrahlungsverhältnissen $\zeta > 1700$ Joule/m² Schlechtwettertagesgängen mit $\zeta < 700$ Joule/m² gegenübergestellt.

Um das Zusammenwirken von Meteorologie und Transportprozessen in regionalen und lokalen Episoden quantitativ besser verstehen zu können, sind noch viele Untersuchungen notwendig. Ausführliche Trajektorienanalysen und Modellberechnungen können das Verständnis der obengenannten Phänomene vertiefen */Becker et al., 1985/*. In Kapitel 5 werden solche Modellrechnungen für den Großraum München vorgestellt.

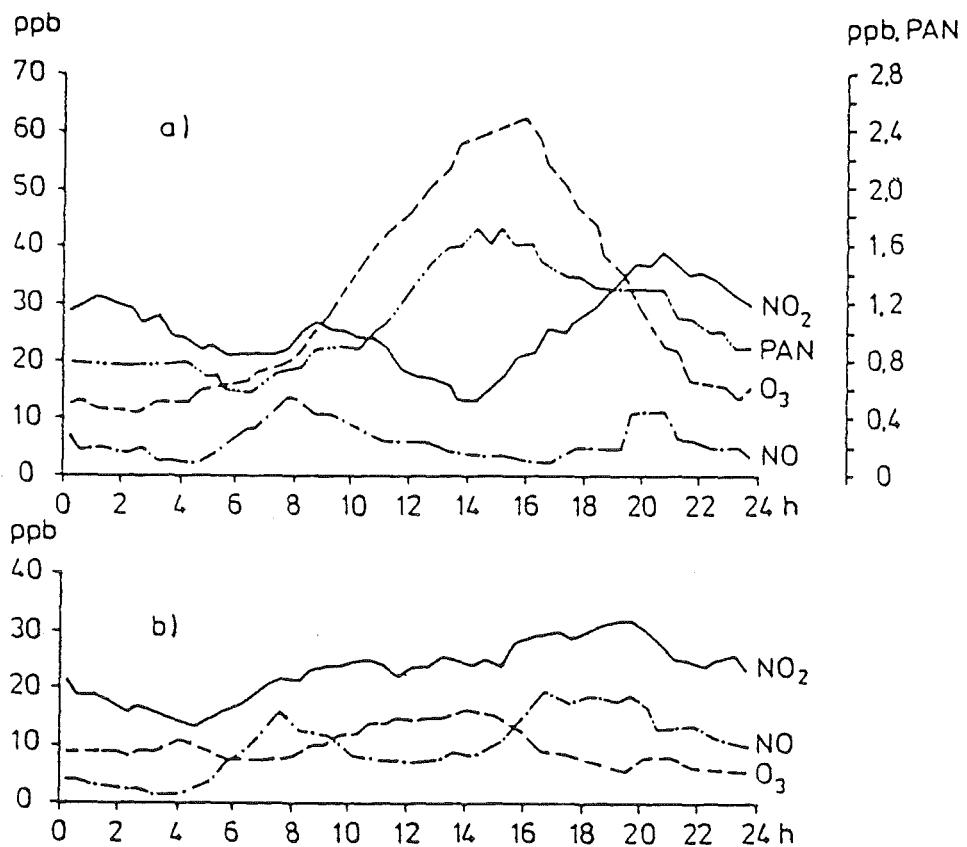


Abb. 4.32: a) gemittelter Schönwettertagesgang
 b) gemittelter Schlechtwettertagesgang in Essen, Sommer 1978
 Quelle: /Bruckmann, Eynck, 1979/

Regionale Schadstoffepisoden

Von den in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen urbanen Schadstoffepisoden müssen regionale Schadstoffepisoden unterschieden werden. In /Altshuller, 1985; Derwent, Hov, 1982; Henmi, 1985/ wird darauf hingewiesen, daß man vor allem in Hochdrucksituationen über große räumliche Gebiete verteilt bedeutende Konzentrationen von Schadstoffen, hauptsächlich Ozon und Sulfat-Aerosole, gefunden hat. Für Ozon gilt dies allerdings nur im Sommer.

Im folgenden wird nur auf regionale Ozonverläufe ausführlicher eingegangen. Die Akkumulation der Schadstoffe erfolgt hier im allgemeinen in ganz anderen zeitlichen und räumlichen Bereichen als in städtischen Großräumen. In urbanen Ozonepisoden erfolgt die wesentliche Schadstoffakkumulation während des ersten Tages in einem räumlichen Bereich von etwa 100 km. In einer sommerli-

chen Hochdruckzelle jedoch kann das Ozon über mehrere Tage zu hohen Konzentrationsniveaus akkumulieren, die räumlichen Dimensionen betragen 100 bis 1000 km. In diesem Zusammenhang ist auch weiträumiger Transport von Schadstoffen nachgewiesen */Derwent, Hov, 1982/*.

Die wichtigsten Charakteristika regionaler Ozonepisoden können der Untersuchung von */Derwent, Hov, 1982/* entnommen werden. In dieser Arbeit werden Modellrechnungen mit einem Box-Modell (Größe der Box: 450 km × 260 km) durchgeführt. Das Hauptgewicht der Modellierung liegt auf der Chemie. Es wird ein regionales Emissionskataster von Großbritannien zugrunde gelegt, und es wird daraus das Potential für Ozonbildung und weiträumigen Transport von sekundären Schadstoffen (vor allem von Ozon) während einer einige Tage anhaltenden Hochdruckperiode im Sommer ermittelt.

Die für regionale Ozonepisoden wichtigsten Ergebnisse der Studie werden in Abbildung 4.33 wiedergegeben. Dabei stellt die Kurve "O₃" den Konzentrationsverlauf von O₃ in der Atmosphäre unter Berücksichtigung luftchemischer Prozesse und von Depositionsprozessen dar, wobei davon ausgegangen wird, daß die Emissionen der Vorläufer an den ersten 4 Tagen erfolgen und danach "abgeschaltet" werden. Um die nächtliche Trennung des Ozons von den Emissionen an der Erdoberfläche durch eine niedrige Mischungsschicht zu simulieren, wird seine Deposition während der Nacht abgeschaltet. Die Kurve "O₃-Deposition" beschreibt die kumulierte O₃-Ablagerung (Deposition pro Volumeneinheit), die Kurve "O₃ ohne Chemie" stellt die Abnahme der Ozonkonzentration nach dem 4. Tag dar, wenn man luftchemische Prozesse, die zur Ozonbildung und zum Ozonverlust führen, vernachlässigt und nur die Deposition berücksichtigt. Man erkennt, daß Ozon kontinuierlich bis zu dem Zeitpunkt (4. Tag), an dem die Emissionen "abgeschaltet" werden, akkumuliert. Deutlich ist der Tag-Nacht-Rhythmus der photochemischen Ozonproduktion zu erkennen. Das Bemerkenswerteste ist, daß selbst nach Abschalten der Emissionen in alternden, verschmutzten Luftmassen während Hochdrucksituationen noch weiter Ozon gebildet wird, wie man an der Differenz der beiden Kurven "O₃" und "Ozon ohne Chemie" erkennt.

Dieses Ergebnis macht es auch verständlich, daß es Transport von Ozon über mehrere Tage hinweg über weite Entfernungen geben kann. Ein weiteres wichtiges Ergebnis der obengenannten Studie, insbesondere im Hinblick auf Emissions-Kontroll-Strategien, ist es, daß nach einigen Tagen vor allem die langlebigen, weniger reaktiven Kohlenwasserstoffe für die Ozonproduktion an Bedeu-

tung gewinnen. Für die im allgemeinen nur einen Tag andauernden städtischen Ozonepisoden spielen sie keine Rolle.

In einer weiteren Modellrechnung (siehe Abb. 4.34) wurden die Emissionen der Vorläufer NO_x und NMHC nicht nach dem 4. Tag unterbrochen. Erst nach dem 13. Tag stellte sich ein konstantes O₃-Niveau ein, Produktion und trockene Deposition von O₃ sind dann im Gleichgewicht. Diese Modellierungen können mit einer Ozonepisode verglichen werden, wie sie in Stoddal im Nordwesten von England vom 5. bis 16. Juli 1983 auftrat. /Colbeck, Harrison, 1985/ kamen aufgrund von Trajektorienanalysen zu dem Schluß, daß die in Abbildung 4.35 dargestellten Ozonkonzentrationsverläufe der Episode sich als Kombination der in den Abbildungen 33 und 34 dargestellten Modellrechnungen erklären lassen. Die Luftmassen, die in Stoddal in der Zeit vom 6. bis 12. Juli ankamen, waren auf ihrem Weg kontinuierlichen Emissionen ausgesetzt. Dies entspricht der 2. Modellrechnung (Abb. 34) für die ersten sechs Tage. Nach dem 11. Juli kamen nur noch Luftmassen an, die keine frischen Emissionen enthielten, dies entspricht dem Ansatz in der 1. Modellrechnung (Abb. 33) nach dem 4. Tag. Am 11. Juli wurden 142 ppb O₃ gemessen, die 2. Modellrechnung ergibt nach sechs Tagen einen Ozonwert von 160 ppb. Das ist eine erstaunlich gute Übereinstimmung, wenn man bedenkt, welch einfache Annahmen für die Modellrechnungen gemacht wurden.

In /Becker et al., 1985/ wird, ausgehend von Messungen und Analysen, die Vermutung ausgesprochen, daß regionale Ozonepisoden, wie sie hier beschrieben wurden, auch in der Bundesrepublik Deutschland auftreten können. Während stabiler Hochdrucksituationen können sich stabile Schichten verschmutzter Luft innerhalb der Mischungsschicht bilden. In diesen Schichten, die über mehrere Tage bestehen können, kann Ozon akkumulieren. Das Ozon kann dann im Laufe des Tages durch Mischungsvorgänge zur Erdoberfläche transportiert werden, wo es die Ozon-Niveaus lokaler Herkunft überlagern kann.

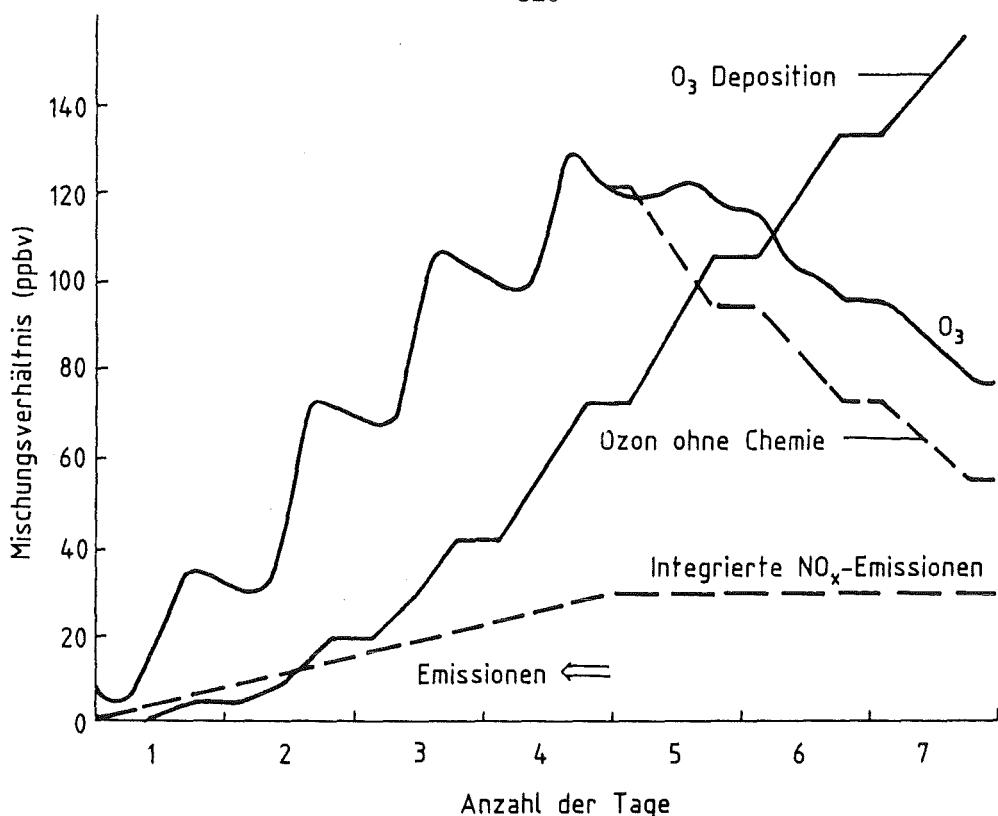


Abb. 4.33: Ergebnisse von Modellrechnungen für eine regionale Ozonepisode
(Die Emissionen der Vorläufer erfolgen an den ersten 4 Tagen und werden danach abgeschaltet)
Quelle: /Derwent, Hov, 1982/

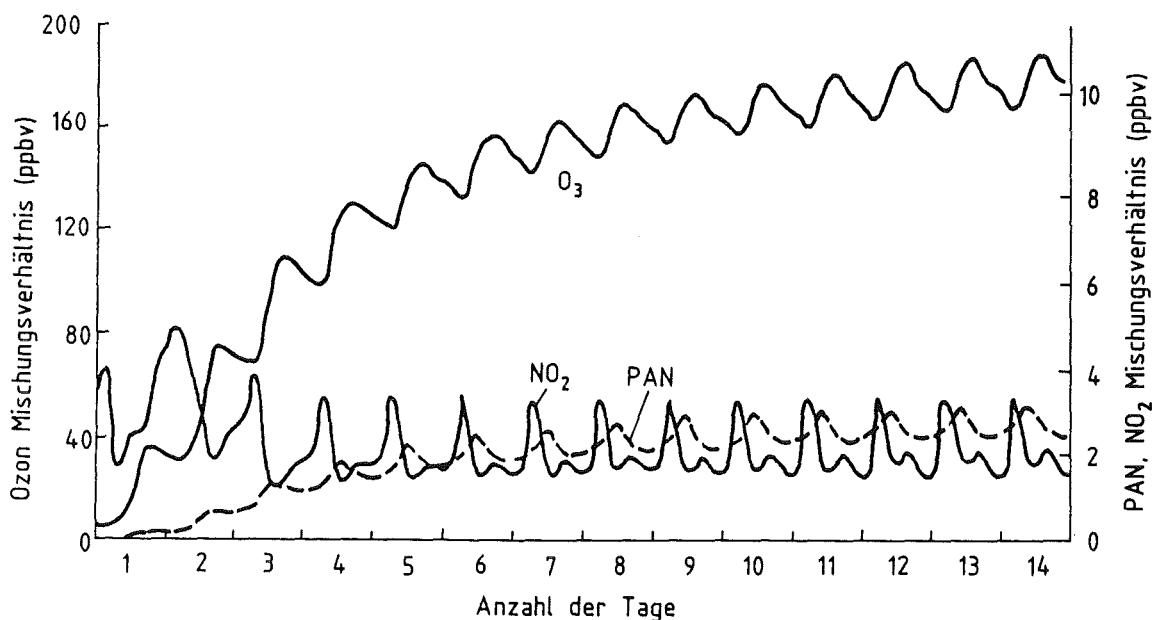


Abb. 4.34: Ergebnisse von Modellrechnungen für eine regionale Ozonepisode
(Die Emissionen der Vorläufer erfolgen über den gesamten Zeitraum)
Quelle: /Derwent, Hov, 1982/

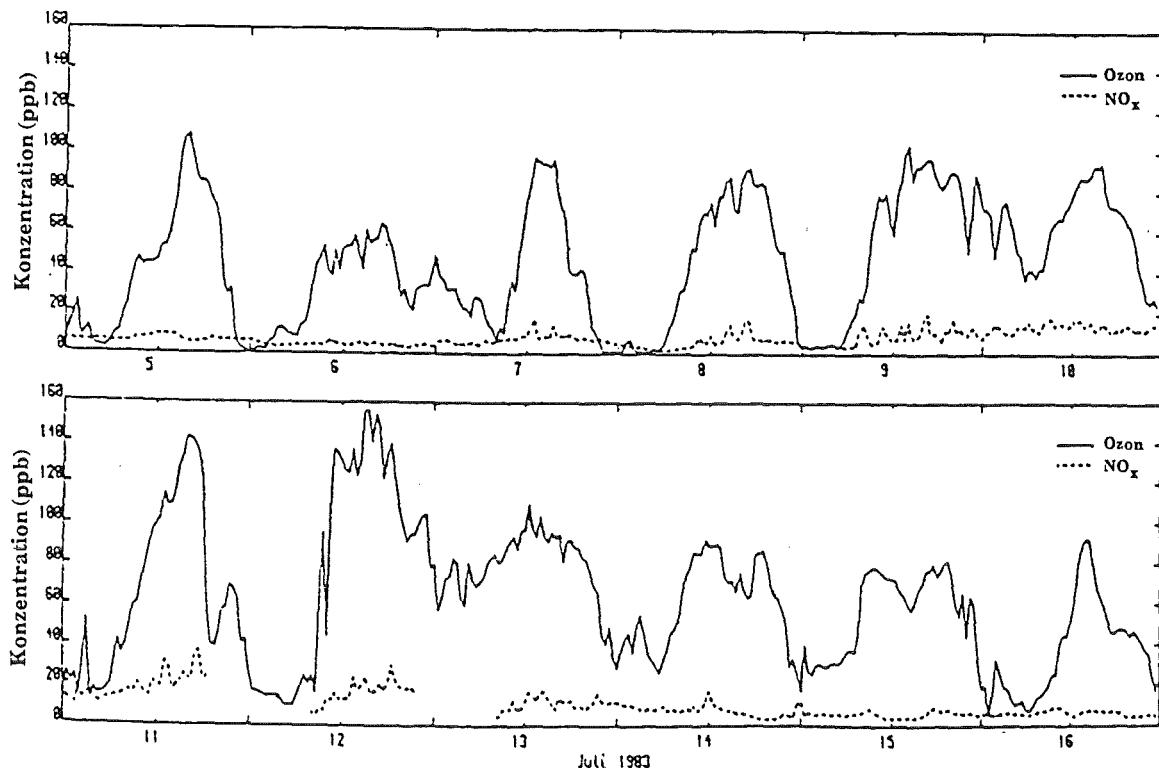


Abb. 4.35: Ozon-Episode in Stodday, Nordwest-England vom 5. bis 16. Juli 1983
Quelle: /Colbeck, Harrison, 1985/

Chemie abgelegener Gegenden und biogene Ozon-Produktion in ländlichen Gebieten

Nach dem heutigen Kenntnisstand der Luftchemie darf angenommen werden, daß "abgelegene Gegenden", die definitionsgemäß nicht von anthropogener Verschmutzung beeinflußt sind, von der im Prinzip gleichen Chemie bestimmt werden wie anthropogen verschmutzte Gebiete. Der Unterschied zwischen den beiden Gebieten liegt in anderen Klassen von organischen Verbindungen, anderen Konzentrationsniveaus und, damit zusammenhängend, in unterschiedlicher Anzahl der Durchläufe der Hauptzyklen (siehe Abschn. 4.1). Die Ozon-Hintergrundbelastung in abgelegenen Gebieten liegt zwischen 20 und 60 ppb mit einem Maximum im späten Winter und im Frühling. Anthropogen verschmutzte Gebiete hingegen weisen Ozonmaxima im Sommer, der Zeit maximaler photochemischer Aktivität, auf /Finlayson-Pitts, Pitts, 1986/. Die Quellen für diese Hintergrund-Ozonniveaus, die im Mittel bei 40 ppb an der Erdoberfläche liegen, sind umstritten. In /Altshuller, 1986/ werden folgende natürliche Quellen zur Diskussion gestellt:

(1) Stratosphärisches Ozon:

Das davon verursachte mittlere Niveau an der Erdoberfläche beträgt 10 ppb. Spitzenwerte liegen zwischen 56 und 416 ppb, hohe Werte wurden im allgemeinen nur auf Bergen gemessen. 24-Stunden-Mittel liegen unter 50 ppb. Vermutlich treten stratosphärische Ozonepisoden in weniger als 1 Prozent der Fälle auf.

(2) Troposphärisches Ozon:

Um gemessene Ozonwerte zu reproduzieren, muß die freie Troposphäre (über der Mischungsschicht-Obergrenze) als Ort, an dem Ozon photochemisch gebildet werden kann, miteinbezogen werden. Neben der Oxidation von natürlichen Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen müssen auch Methan und CO in Betracht gezogen werden. Das durch diese Reaktionen verursachte mittlere Niveau beträgt an der Erdoberfläche etwa 30 ppb.

Modellrechnungen zu dieser Problematik zeigen, daß es fraglich ist, ob bei den niedrigen NO_x -Niveaus, die in abgelegenen Gebieten im allgemeinen anzutreffen sind, CO und CH_4 allein den für Ozonbildung wichtigen Zyklus der organischen Verbindungen überhaupt in Gang setzen können. Verhindert werden könnte dies durch Radikal-Radikal-Reaktionen und Radikal-Ozon-Reaktionen, die den Zyklus beenden beziehungsweise Ozon vernichten /Finlayson-Pitts, Pitts, 1986/.

Es wird daran gezweifelt, ob es in der Bundesrepublik Deutschland "abgelegene" Gebiete (Reinluftgebiete) im erwähnten Sinn überhaupt gibt. Dagegen sprechen gemessene Niveaus von Schadstoffen in "abgelegenen" Gebieten im Sommer /Becker et al., 1985/. Sie weisen oft eine Höhe auf, die nur durch anthropogene Beiträge zu erklären sind. Weiterhin gibt es Analysen, in denen Meßwerte von Ozon von den untersuchenden Autoren explizit als anthropogen beeinflußt interpretiert werden. Diese Meßwerte beziehen sich auf die Meßstationen Hohenpeissenberg /Logan, 1985/, Garmisch-Partenkirchen /Reiter, Kanter, 1982/ und Brotjacklriegel /Klaus, 1984/. In /Lefohn, Mohnen, 1986/ wird jedoch darauf hingewiesen, daß die hochgelegene Station Bodenmais (1310 m) praktisch keinen anthropogenen Einflüssen ausgesetzt ist, was sich in der geringen Variation der stündlichen Ozonwerte äußert. Dieser fehlende Tagesgang der Ozonkonzentration wird von /Lefohn, Jones, 1986/ als wichtiges Kriterium für die Abwesenheit anthropogener Emissionen angesehen. Abbildung 4.36 zeigt deutlich den Unterschied zwischen ländlichen (Abb.4.36a) und städtischen (Abb.4.36b) Ozon-Tagesgängen.

Die 50-Prozent-Perzentile an Reinluftstationen in der Bundesrepublik Deutschland für Ozon liegen bei 50 ppb */Lefohn, Mohnen, 1986/*. Das ist auch die Größenordnung von entsprechenden Werten, wie sie in den USA gefunden werden */Altshuller et al., 1983/*.

Der Einfluß biogener Kohlenwasserstoffe auf die Ozonbildung in ländlichen Gebieten wird in */Lurmann et al., 1984/* abgeschätzt. Das Ergebnis läßt sich wie folgt beschreiben:

In Simulationen ländlicher Ozontagesgänge mit niedrigen NO_x-Emissionen ergeben gemäßigte und hohe biogene Kohlenwasserstoff-Emissionen nur kleine Beiträge zur Ozon-Produktion oder bauen Ozon sogar ab, da biogene Kohlenwasserstoffe direkt mit Ozon reagieren.

Ländliche, biogene Emissionen, die sich mit den Emissionen isolierter ländlicher oder städtischer NO_x-Quellen vermischen, bewirken einen Ozonzuwachs von etwa 10 bis 20 ppb, wenn das Kohlenwasserstoff-zu-Stickstoffoxid-Verhältnis ca. 12 : 1 ist. Wenn das Verhältnis kleiner oder größer ist, wird die biogene Ozonproduktion reduziert, entweder weil das Ozon mit NO_x reagiert oder weil nicht genügend NO_x für die Ozon-Bildung vorhanden ist */Lurmann et al., 1983/*.

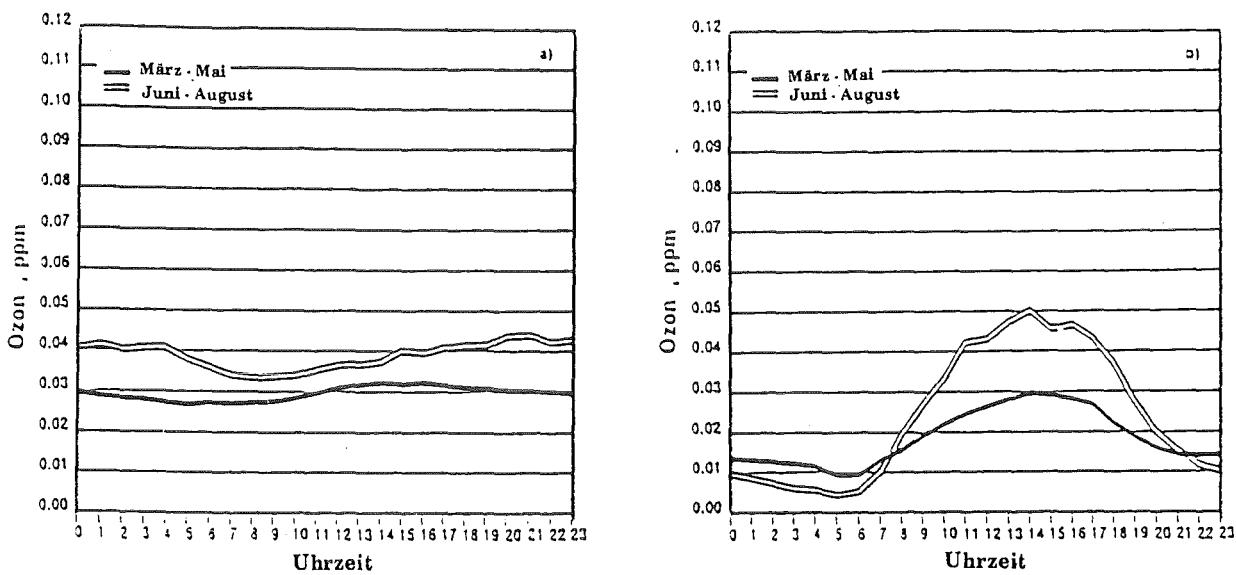
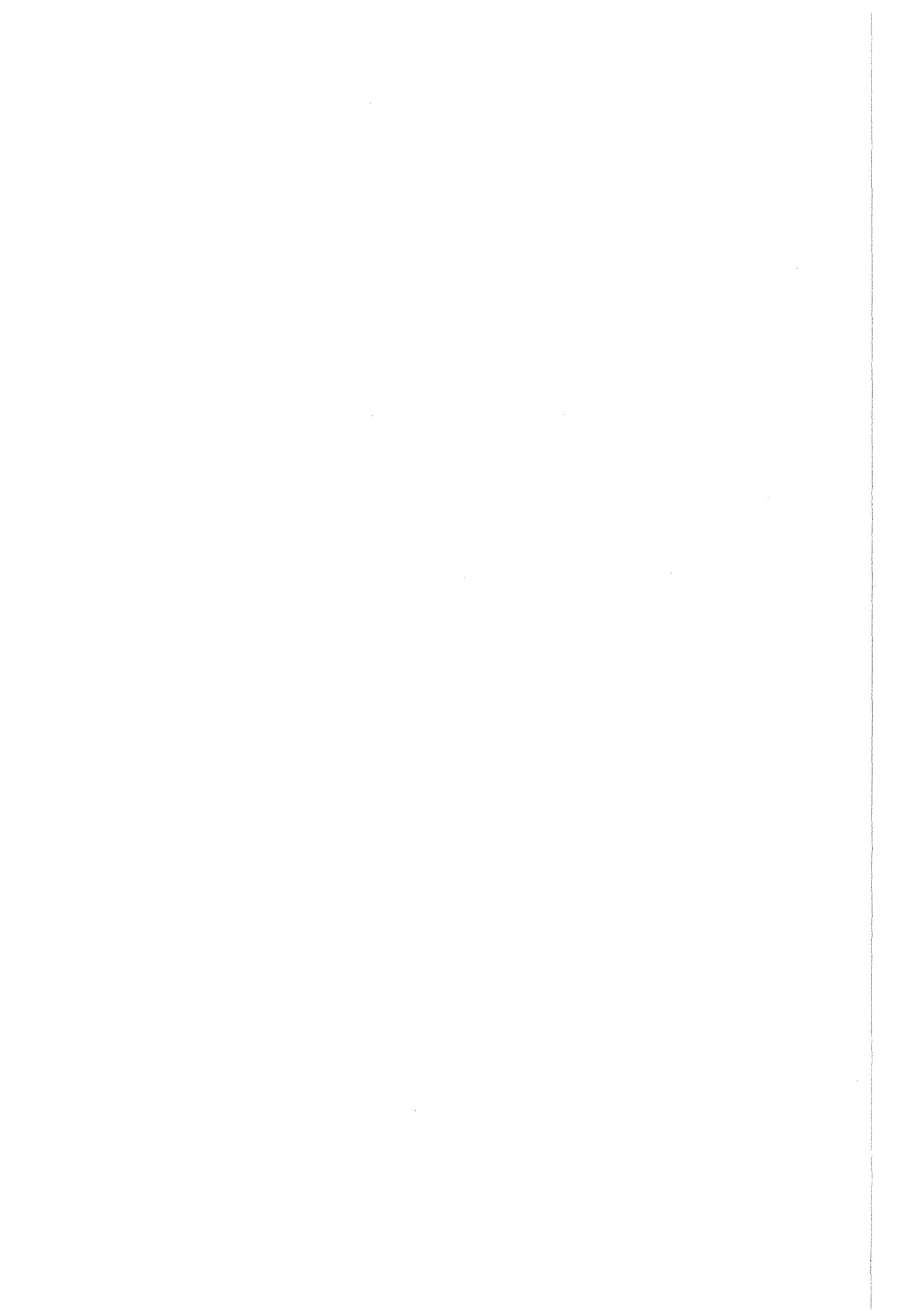


Abb. 4.36: Gemittelte Tagesgänge der Ozonkonzentration für

- Bodenmais
- Arzberg

Quelle: */Lefohn, Mohnen, 1986/* anden ist */Lurmann et al., 1983/*.



5. Simulationsrechnungen zur anthropogenen Ozonbildung in Ballungsräumen

In diesem Kapitel werden die Entstehung von Ozon unter mitteleuropäischen Klima- und Umweltbedingungen und die Möglichkeiten der modellhaften Beschreibung der dabei ablaufenden Prozesse näher untersucht. Den immer noch ansteigenden Emissionen des Kraftverkehrs als Quelle der sogenannten Vorläuferstoffe von Ozon, den Stickstoffoxiden (NO_x) und den Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen (NMHC), wird in diesem Zusammenhang besondere Beachtung geschenkt. In Abschnitt 5.1 wird eine Kurzbeschreibung der Luftreinhaltepolitik der USA in bezug auf das Photooxidantienproblem gegeben. Zur Untersuchung der Luftchemie von NO_x und NMHC für mitteleuropäische Verhältnisse wurde ein von der amerikanischen Umweltbehörde (US-EPA) entwickeltes Rechenmodell zur Simulation der anthropogenen Ozonbildung am Rechner des Kernforschungszentrums Karlsruhe implementiert und ausgetestet (Abschn. 5.2). Die nachfolgenden Rechnungen wurden für ein süddeutsches Bezugsgebiet, in dem Kraftverkehrsemissionen vorherrschen, für eine ausgewählte strahlungsintensive Periode im Mai 1982 durchgeführt (Abschn. 5.4). Eine Reihe von Sensitivitätsanalysen verdeutlichen die komplexen Reaktionszusammenhänge (Abschn. 5.5). In Abschnitt 5.6 wird auf die Bedeutung der Emissionen des Verkehrs für die Ozonbildung näher eingegangen. Schließlich wird der in diesem Zusammenhang zu beobachtende NO_x -Inhibitionseffekt behandelt (Abschn. 5.7).

5.1 Die Luftreinhaltepolitik der USA in bezug auf das Photooxidantienproblem

Im Gegensatz zu Europa wurde in den USA die Problematik der sekundären Luftschatdstoffe schon früh erkannt. Mit dem Clean Air Act von 1970 wurde ein Immissionswert, der National Ambient Air Quality Standard (NAAQS), für photochemische Oxidantien - gemessen als Ozon - vorgeschrieben. Der NAAQS besagt, daß ein 1-Stunden-Konzentrationsmittelwert von 80 ppb (160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) nicht öfter als einmal im Jahr überschritten werden darf. In der Zwischenzeit wurde der NAAQS für Ozon auf 120 ppb (240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) hochgesetzt (Code of Technical Regulations, "National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards", Title 40, Part 50.9). In der Bundesrepublik Deutschland dagegen ist selbst in der neuen TA-Luft vom 27. Februar 1986 immer noch kein Immissionsgrenzwert für Ozon festgelegt, obgleich im Bericht des Umweltbundesamtes "Luftqualitätskriterien für photochemische Oxidantien" von 1983 ein Standard von 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Stundenmittel) vorgeschlagen wurde. Auch dieser Grenzwert wird in der Bundesrepublik Deutschland wiederholt deutlich überschritten (siehe Tab. 5.1).

Der Clean Air Act von 1970 schreibt jedem einzelnen Staat der USA vor, Pläne zur Kontrolle und Reduzierung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen und Stickstoffoxiden zu entwickeln und durchzuführen, um den NAAQS zu erreichen oder aufrecht zu erhalten (State Implementation Plan, SIP). Zur Einschätzung der Auswirkung der SIP's wurden von der Environmental Protection Agency (EPA) verschiedene analytische Ansätze und Techniken entwickelt, die den komplexen Zusammenhang zwischen Vorläuferkonzentrationen (Konzentration von Kohlenwasserstoffen und Stickstoffoxiden) und Ozon-Bildung näherungsweise beschreiben. Anfang der siebziger Jahre wurden die im "Code of Federal Regulations" enthaltenen Ansätze benutzt, um die nötigen Reduktionsmaßnahmen abzuschätzen. In diesem Regelwerk sind auch Korrelationskurven für den Zusammenhang zwischen morgendlicher Konzentration der Vorläuferstoffe NO_x und NMHC und Spitzenwerte der Ozonkonzentration enthalten. In den USA werden heute vor allem folgende vier Modellansätze verwendet: Photochemische Ausbreitungsmodelle, der "Empirical Kinetic Modeling Approach" (EKMA), "Linear Rollback" und statistische Modelle.

Tab. 5.1 Wertebereiche der Ozonspitzenkonzentration an verschiedenen bundesdeutschen Meßstellen. Die erste Zahl gibt den 95-Perzentilwert, die zweite den Maximalwert in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ an
 Quelle: /UBA, 1983/

Meßstelle	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	
Köln-Eifelwall	126/290	120/350	68/210	60/180	78/210	72/240	78/382	1/2 *)
Köln-Godorf	94/280	96/390	62/300	66/250	78/192	79/240	132/546	
Ölberg bei Köln	128/260	130/340	102/260	126/340	159/348	127/250	118/318	
Köln-Worringen					69/214	66/210	70/222	
Bonn Universität	134/320	110/370	72/424	70/314				
Bonn Venusberg	138/320	110/380	98/410	102/410				
Michelsberg (Eifel)		168/300	96/240	118/290				1/2 *)
Mannheim Süd		192/432	64/199	111/352	169/395	115/272		
Mannheim Nord		142/452	100/212	165/419	95/198	89/214	110/257	3 h *)
Karlsruhe West		176/422	101/355	80/195	93/200	93/229	109/276	
Eggenstein, Karlsruhe N			141/296	-/383	122/230	117/390	88/842	
Mannheim Mitte		148/543	90/266	97/237	107/244			
Karlsruhe Mitte		128/358	99/409		87/232			
Nürnberg				60/160	60/180	-/226	-/226	
Frankfurt, Feldbergstraße						145/315	122/347	
Freiburg		129/-	24/065	10/075		-/245	128/268	1/2 *)
Aschaffenburg				60/180	60/218	-/258	-/274	
Augsburg					60/180	-/130	-/096	
München-Stachus				60/200	60/260	-/170	-/174	
München-Effnerplatz				60/160	80/200	-/178	-/210	
Hohenpeißenberg	-/224	-/204	-/188	-/220	-/208	-/184		1 h *)

*) Mittelwertbildungszeitraum

Von den vier genannten Modellen sind photochemische Ausbreitungsmodelle am besten geeignet, um die Effektivität der beabsichtigten Kontroll- und Reduzierungsstrategien von Photooxidantien (Ozon) zu berechnen. Diese Leistungsfähigkeit ist hauptsächlich durch die mögliche räumliche und zeitliche Auflösung dieser Modelle bedingt. Weiterhin besitzen sie die Fähigkeit, den Zusammenhang zwischen Emissionen und den vorherrschenden Ozonkonzentrationen direkt als Folge der chemischen Umsetzung und der atmosphärischen Ausbreitung zu beschreiben. Die Ausbreitungsmodelle lassen sich in zwei Typen einteilen: Euler'sche Modelle wie LIRAQ /McCracken *et al.*, 1978; Duewer *et al.*, 1978/, SAI AIRSHED /Reynolds *et al.*, 1978/, IMPACT /Fabrich *et al.*, 1977/ und MADCAP /Sklorew, 1979/ und Lagrange'sche Modelle wie ELSTAR /Lloyd, 1978/, TRACE /Drivas, 1977/ und SAI TRAJECTORY /Meyers *et al.*, 1979/ (siehe Abschn. 3.1.5). Dem Einsatz dieser Modelle sind aber aus folgenden Gründen Grenzen gesetzt:

- Man benötigt eine extrem detaillierte Datenbasis. Um alle erforderlichen physikalisch/chemischen (Emissionsverteilung, Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffemissionen, Luftvorbelastung) und meteorologischen (Windfeld, Mischungsschichthöhe) Eingabegrößen bereitzustellen, ist ein sehr dichtes und aufwendiges Meßnetz notwendig.
- Der Rechenaufwand und Speicherbedarf der verwendeten Computerprogramme ist erheblich.
- Die photochemischen Ausbreitungsmodelle sind noch nicht genügend verifiziert (es fehlen ausreichende Sensitivitätsanalysen).

Der "Empirical Kinetic Modeling Approach" unter Verwendung der photochemischen Simulationsmodelle OZIPP und OZIPM-2 /Whitten, Hogo, 1978; Gipson, 1984/ ist die am besten überprüfte und am meisten benutzte analytische Technik. Der physikalische Ansatz der Modelle ist von der Konzeption ähnlich dem eines Lagrange'schen Modells. Ebenso ist EKMA ein empirisches Verfahren, da die gemessene Ozonkonzentration und das gemessene morgendliche Mischungsverhältnis zwischen den Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen (NMHC) und den Stickstoffoxiden (NO_x) mit in die Berechnungen einbezogen werden müssen. Der Vorteil dieser analytischen Technik und auch des "Linear Rollback" sowie der statistischen Methoden gegenüber den Ausbreitungsmodellen ist der viel geringere Daten- und Rechenaufwand.

"Linear Rollback" ist ein Verfahren, das die Konzentration eines Luftschatstoffes normalerweise direkt proportional der Emission dieses Luftschatstoffes ansetzt. Da es aber keine nennenswerten Emissionen von Ozon gibt, wird die Ozonkonzentration proportional den Emissionen der Vorläufer (NMHC oder NO_x) angenommen. Dieser einfache (lineare) Zusammenhang zwischen Ozon und Vorläufern ist aber in der Realität nicht gegeben, und so wird "Linear Rollback" nur eingesetzt, um einen unteren Schätzwert für die notwendige Verminderung der NMHC- oder NO_x-Emissionen zu erhalten.

Statistische Modelle werden aus aktuell gemessenen Daten für spezifische Orte abgeleitet. Diese Verfahren beruhen im wesentlichen auf einfachen linearen Regressionsanalysen und empirisch entwickelten Korrelationskurven, schließen aber auch stochastische Modelle und komplexere Mehrfachregressionsanalysen ein. Der Gebrauch von statistischen Modellen hat zwei bedeutende Vorteile:

- Es existiert ein enger Zusammenhang zu den aktuellen atmosphärischen Daten, auf deren Verwendung die Verfahren aufgebaut sind.
- Da diese Modelle relativ einfach sind, ergeben sich für Entwicklung und Nutzung geringe Kosten.

5.2 Das Simulationsmodell OZIPM-2 zur Simulation der anthropogenen Ozonbildung

5.2.1 Modellbeschreibung

OZIPM-2 ist die 2. Version eines Progammpaketes mit dem Namen "Ozon Iso-pleth Plotting with Optional Mechanism" (OZIPM). Wie schon vorher erwähnt, ist der theoretische Ansatz, auf den OZIPM-2 aufbaut, vergleichbar mit einem mesoskaligen Lagrange'schen photochemischen Simulationsmodell. Das Modell ist kurz im folgenden skizziert:

Eine Luftsäule über einem Stadt kern enthält morgendliche Konzentrationen von Ozon und den Vorläufern Stickstoffoxide und Kohlenwasserstoffe. Die Höhe der Luftsäule erstreckt sich von der Erdoberfläche bis zur Mischungsschichtobergrenze. Der Durchmesser der Luftsäule ist so gewählt, daß die Konzentrationen innerhalb und unmittelbar außerhalb der Säule annähernd gleich sind, so daß der horizontale Luftaustausch vernachlässigt werden kann. Die Luftsäule bewegt sich entlang einer vom Benutzer definierten Trajektorie, wobei sie Emissionen einsammelt, die sofort gleichförmig innerhalb der Säule verteilt werden. Während sich die Luftsäule bewegt, wächst die Mischungsschichthöhe, wodurch die Schadstoffkonzentrationen verringert werden. Gleichzeitig werden Schadstoffe von oberhalb der anfänglichen Mischungsschicht in das Luftpaket eingetragen. Das Modell berücksichtigt keine Deposition, auf dem Weg der Luftsäule findet nur chemische Umsetzung statt (siehe Abb. 5.1).

Wie aus der Modellbeschreibung hervorgeht, ist das Modell nur für Ozonprobleme anwendbar, die innerhalb oder nicht allzuweit windabwärts (bis ca. 50-60 km) von Ballungsgebieten auftreten. Es ist nicht anwendbar für folgende Situationen:

- ländliche Ozonprobleme;
- Fälle, in denen die Ozonspitzenwerte sehr früh am Morgen oder in der Nacht auftreten;
- für die Entwicklung von Kontrollstrategien für Punktquellen oder eine kleine Anzahl von Emissionsquellen;
- für Gebiete mit einer komplexen Geländestruktur.

Zur Beschreibung der Reaktionsabläufe in der städtischen Schadstofffahne läßt sich grundsätzlich jeder beliebige luftchemische Reaktionsmechanismus verwenden, jedoch wurden bisher ausgiebige Sensitivitätsuntersuchungen nur mit zwei Mechanismen, dem Dodge-Mechanismus und dem Carbon-Bond-Mechanismus III

(CBM-III), durchgeführt. Deshalb wird in den folgenden Abschnitten auch nur auf diese beiden Mechanismen eingegangen.

Mit Hilfe von OZIPM-2 lassen sich die zeitlichen Konzentrationsverläufe aller - abhängig vom jeweiligen Reaktionsmechanismus - in der Schadstofffahne auftretender Spezies berechnen. Das Hauptergebnis des Programmes ist aber, wie der Modellname schon sagt, ein Ozonisoplethendiagramm. Dieses gibt in Abhängigkeit der Vorläuferkonzentrationen von NO_x und NMHC an, welche maximalen Ozonkonzentrationen sich in der städtischen Abgasfahne bilden werden (siehe auch Abschn. 5.2). Aufgrund solcher Diagramme lassen sich dann Reduktionsmaßnahmen zur Verminderung von Ozonspitzenwerten bestimmen, um den NAAQS einzuhalten. Welche Eingabedaten für eine solche Berechnung notwendig sind und wie das resultierende Ozonisoplethendiagramm zur Abschätzung von Reduktionsstrategien im Rahmen der US-Clean-Air policy verwendet wird, wird in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

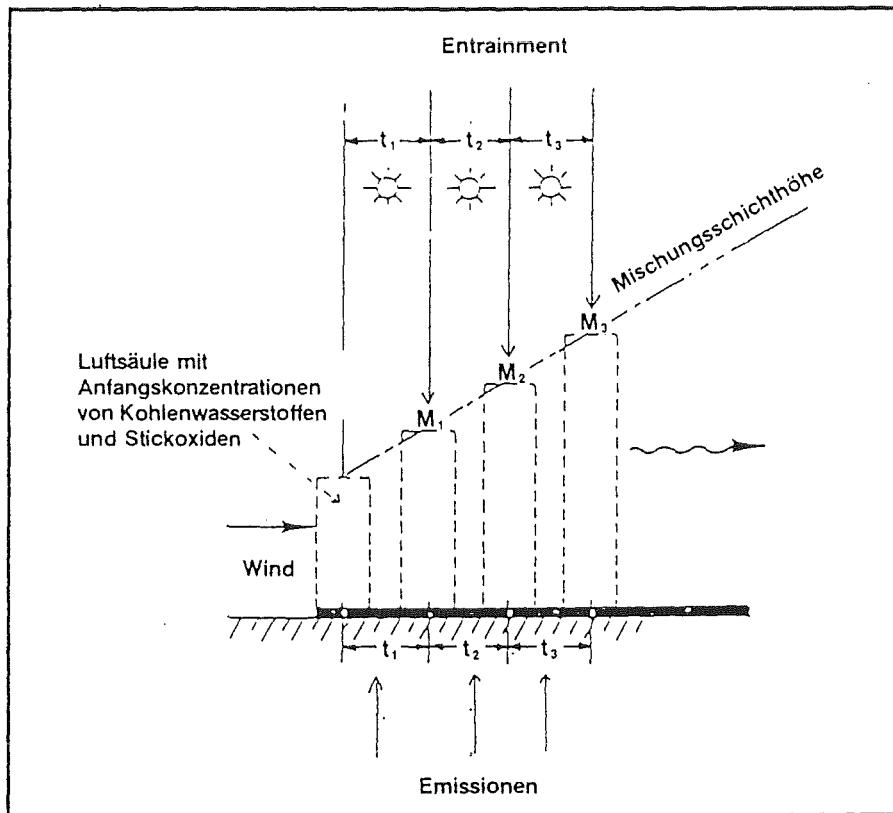


Abb. 5.1: Schematische Darstellung des OZIPM-2 Simulationsmodells

5.2.2 Eingabedaten für OZIPM-2

Die Aussagen des Modells OZIPM-2 sind wesentlich durch die Auswahl des verwendeten Reaktionsmechanismus bestimmt. Für einige der folgenden, das jeweilige Ballungszentrum mit seinem Ozonproblem spezifisch beschreibenden Modellparameter, gibt die EPA, in Abhängigkeit vom Dodge- oder CB-III-Mechanismus, unterschiedliche Empfehlungen. So kann z.B. der Transport von den Vorläufern NO_x und NMHC innerhalb und oberhalb der Mischungsschicht bei Verwendung des Dodge-Mechanismus vernachlässigt werden; bei der Anwendung des CB-III-Mechanismus ist der Vorläufertransport dagegen eine kritische Größe, wie ausführliche Sensitivitätsrechnungen gezeigt haben.

Ausführliche Anweisungen und Empfehlungen, welche Modellparameter beim jeweiligen Mechanismus berücksichtigt werden müssen und auf welche Weise diese Parameter aus Meßdaten gewonnen werden können, findet man bei *Gipson et al., 1981; Gipson, 1984*. Nachfolgend sind alle Eingabegrößen aufgelistet, die notwendig sind, um ein stadt- und tagesspezifisches Isoplethendiagramm für Reduktions- und Kontrollmaßnahmen zu erstellen:

- Reaktionsmechanismus;
- Reaktivität des Kohlenwasserstoffgemisches;
- Strahlungsintensität;
- Verdünnung (Mischungsschichtentwicklung);
- Ozon-Transport in die städtische Schadstofffahne;
- NO_x - und NMHC-Transport in die städtische Schadstofffahne;
- Anfangskonzentrationen von NO_x und NMHC;
- Anfangsverhältnis NO_2/NO_x ;
- NO_x - und NMHC-Emissionen nach 8.^{oo} Uhr.

5.2.3 Die Reaktionsmechanismen

Die Bildung von sekundären Luftschadstoffen wie PAN (Peroxyacetyl nitrat) und Ozon aus den Vorläufern Stickstoffoxide (NO_x) und Kohlenwasserstoffe (NMHC) hängt neben den meteorologischen Einflußgrößen, den Konzentrationen und dem Konzentrationsverhältnis der Vorläufer auch im starken Maße von der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches ab. Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches bedingt seine Reaktivität und damit sein Potential zur Bildung sekundärer Luftschadstoffe (Photooxidantien). Als Startreaktion zur

Photooxidantienbildung gilt die Reaktion des OH-Radikals mit den einzelnen Kohlenwasserstoffen. Die Reaktivität von C₂-C₇-Kohlenwasserstoffen gegenüber dem OH-Radikal ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Aus ihr läßt sich ersehen, daß z.B. die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Alkene) ein größeres Potential zur Ozonbildung als die gesättigten (Alkane) besitzen.

In photochemischen Simulationsmodellen muß deshalb ein Reaktionsmechanismus verwendet werden, der der unterschiedlichen Reaktivität der einzelnen Kohlenwasserstoffe Rechnung trägt. Bei der Komplexität von Kohlenwasserstoffgemischen (oftmals über hundert verschiedene NMHC) wäre aber ein detaillierter Reaktionsmechanismus, der jeden Kohlenwasserstoff einzeln erfaßt, vom Rechenaufwand zu umfangreich. Deshalb ist man dazu übergegangen, die Reaktionsmechanismen zu vereinfachen, indem man mehrere Kohlenwasserstoffe zu einer Substanzklasse zusammenfaßt (lumped-molecular-mechanism) oder das Kohlenwasserstoffgemisch durch einige repräsentative Kohlenwasserstoffe darstellt (surrogate-mechanism).

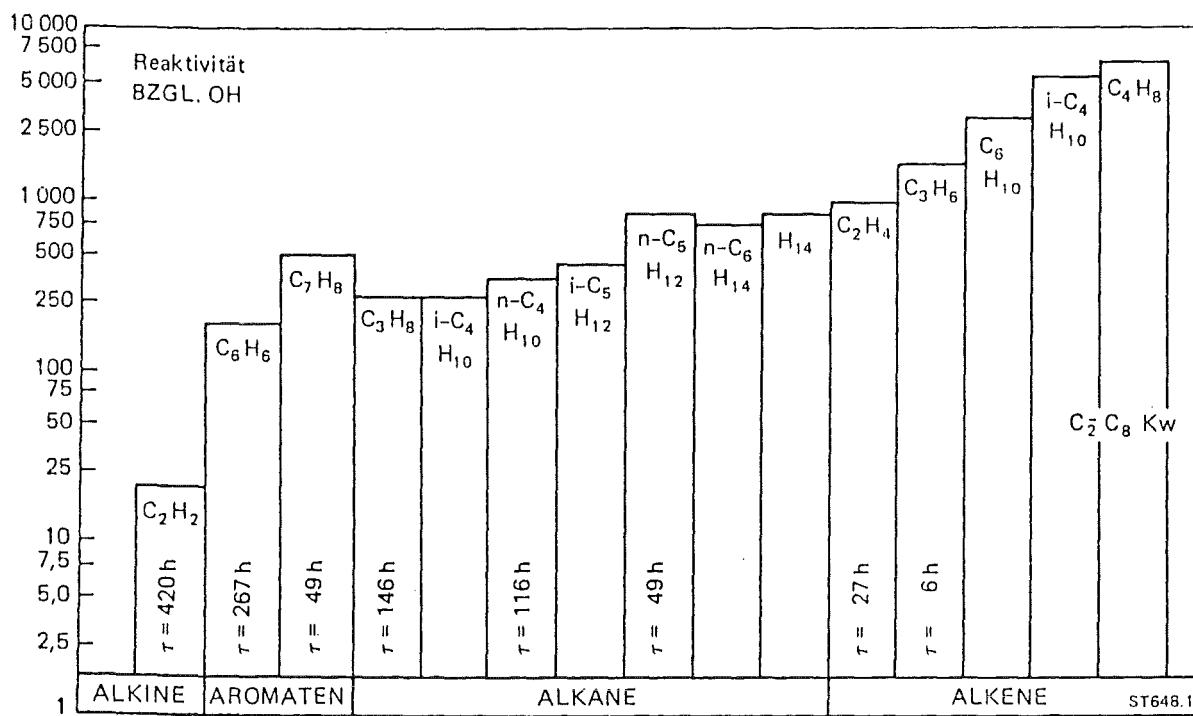


Abb. 5.2: Reaktivitätsskala der C₂-C₇-Kohlenwasserstoffe
Quelle: /Georgii, Neuber, 1986/

Der im OZIPM-2-Programm als "Standard" enthaltene Dodge-Mechanismus ist ein Surrogat-Mechanismus, der die luftchemischen Reaktionen von vier Kohlenwasserstoffen, Propen, n-Butan, Formaldehyd und Acetaldehyd, detailliert beschreibt. Diese vier Kohlenwasserstoffe stehen als "Surrogat-Spezies" für die komplexe Mischung der Kohlenwasserstoffe in der verunreinigten Atmosphäre. Die Reaktionskinetik dieser vier Spezies wurde an die Ergebnisse von Smogkammerexperimenten mit Autoabgasen angepaßt /Dimitriades, 1972/. Dabei wurde davon ausgegangen, daß Reaktionsmischungen, wie sie sich aus Autoabgasen ergeben, repräsentativ für Schadstoffmischungen sind, die in Ballungsgebieten auftreten. Das schränkt natürlich den Gebrauch dieses Reaktionsmechanismus auf Ballungsgebiete ein, in denen der Verkehr die Hauptemissionsquelle der Vorräuberstoffe ist. Für andere Gebiete mit einem hohen Emissionsanteil der Industrie (z.B. Raffinerien) ist dieser Mechanismus weniger geeignet. Zu beachten ist, daß einige der Reaktionskonstanten im Dodge-Mechanismus veraltet sind und den neuesten Forschungsergebnissen angepaßt werden müßten /Meyer, 1981/.

Der Dodge-Mechanismus ergibt die beste Übereinstimmung in der Ozonproduktion mit den Smogkammerexperimenten, wenn die Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration durch 75 % n-Butan, 25 % Propen und zusätzlich 5 % Aldehyde repräsentiert wird. Diese Aufteilung wird deshalb für die Anwendung in OZIPM-2 bei Gebrauch des Dodge-Mechanismus empfohlen (siehe Tab. 5.2).

Auch die "lumped-molecular" Mechanismen haben ihre spezifischen Probleme. So sind sie oft nicht massenkonservativ bezüglich der Kohlenstoffatome, oder es ist sehr schwierig, die Reaktivitätsparameter einer Substanzklasse zu spezifizieren. Deshalb wurde in den letzten Jahren der "Carbon-Bond"-Mechanismus entwickelt. Dieser Mechanismus ist ein sogenannter "lumped structure"-Mechanismus, d.h. er gruppiert die verschiedenen strukturellen Einheiten der Kohlenwasserstoffe - z.B. einfachgebundene Kohlenstoffatome, Doppelbindungen usw. - zu einzelnen Reaktivitätsklassen. Die Struktureinheiten werden dann über alle Kohlenwasserstoffe aufsummiert (siehe Tab. 5.3). Der Vorteil eines solchen Mechanismus ist, daß man die Reaktivität jedes Kohlenwasserstoffgemisches, auch eines sehr komplexen, hinreichend genau beschreiben kann. Zusätzlich ist der "Carbon-Bond"-Mechanismus im Gegensatz zu anderen "lumped"-Mechanismen massenkonservativ gegenüber den Kohlenstoffatomen. Der "Carbon-Bond"-Mechanismus III ist der zur Zeit am besten überprüfte und am häufigsten verwendete photochemische Reaktionsmechanismus /Killus, Whitten, 1984/.

Tab. 5.2: NMHC-Anteile beim Dodge-Mechanismus

Surrogat-Spezies	Anteil an NMHC in %
n-Butan	75 %
Propen	25 %
Formaldehyd	2 %
Acetaldehyd	3 %

Tab. 5.3: Reaktivitätsklassen des "Carbon-Bond"-Mechanismus III und seine Gültigkeitsbereiche

"Carbon-Bond"-Gruppe	Anzahl der Kohlenstoff-Atome	Bereich der Kohlenstoff-Fraktionen
Paraffine (PAR)	1	0,50 – 0,70
Äthylen (ETH)	2	0,02 – 0,11
Olefine (OLE)	2	0,02 – 0,07
Aromaten (ARO)	6	0,10 – 0,40
Carbonyle (CARB)	1	0,03 – 0,10
Dicarbonyle (DCRB)	3	vernachlässigbar
Unreaktiv (NR)	1	0,05 – 0,22

Allerdings muß die Aufteilung eines Kohlenwasserstoffgemisches in die einzelnen Kohlenstoff- oder Bindungsfraktionen den in Tabelle 5.3 angegebenen Bereichen entsprechen, weil die im CB-III-Mechanismus verwendeten Reaktionsparameter nur für diese Bereiche Gültigkeit besitzen. Diese Bedingung dürfte jedoch in den meisten Fällen erfüllt sein, wie eine Untersuchung von in der Bundesrepublik Deutschland an verschiedenen Stellen aufgenommenen Kohlenwasserstoffspektren zeigte /Dulson, 1978; Bruckmann et al., 1983/.

Ende 1986 hat die EPA die neueste Version des Ozonisplethen-Programmes mit dem Namen OZIPM-3 veröffentlicht. Dieses Programm verwendet einen neuen Carbon-Bond-Mechanismus, den CBM-X /*Hogo, Whitten, 1986/*.

Der CBM-X unterscheidet sich von CBM-III dadurch, daß er zwei unterschiedliche Aromatenbindungsgruppen besitzt und bei den Aldehyden die Reaktionskinetik von Formaldehyd und Acetaldehyd explizit behandelt. Formaldehyd und Acetaldehyd bilden je eine neue "Carbon-Bond"-Gruppe. Da dieser Reaktionsmechanismus erst seit kurzem zur Verfügung steht, konnte er nicht in die Untersuchung einbezogen werden.

Da das Ozonbildungspotential, wie im Abschnitt 5.2 beschrieben wurde, von der Reaktivität des Kohlenwasserstoffgemisches abhängt, muß diese vor der Simulation bestimmt werden, und die daraus resultierenden Aufteilungsfaktoren des NMHC-Gemisches müssen als Reaktivitätsparameter dem Rechenprogramm vorgegeben werden.

Bei Verwendung des Dodge-Mechanismus sind die empfohlenen Aufteilungsfaktoren 25 % für Propen, 75 % für n-Butan und 5 % für Aldehyde. Sollten der berechnete und der gemessene Ozonspitzenwert stark differieren, so muß, unter der Voraussetzung, daß alle anderen Eingabeparameter richtig sind, die Reaktivität des NMHC-Gemisches verändert werden. Es gibt aber keine Vorschrift, wie dies zu geschehen hat oder wie man aus der gaschromatographischen Analyse des städtischen NMHC-Gemisches auf die entsprechenden Aufteilungsfaktoren schließen kann. Man muß deshalb ein "trial and error"-Verfahren durchführen, um eine gute Übereinstimmung der Ozon-Maximalwerte zu erreichen.

Die Aufteilungsfaktoren oder Kohlenstofffraktionen des CB-III-Mechanismus umfassen die Reaktivitätsklassen PAR, ETH, OLE, ARO, CARB, DCRB und NR (siehe auch Tab. 5.3). PAR sind paraffinisch gebundene Kohlenstoffe, ETH die beiden Kohlenstoffe der wenig reaktiven Doppelbindungen des Äthylens und der Äthylenderivate, OLE die zwei Kohlenstoffe der reaktiven Doppelbindungen, ARO der aromatische Ring aus sechs Kohlenstoffatomen, CARB die Carbonylgruppen, DCRB die Dicarbonylgruppen und NR die nicht reaktiven Kohlenstoffe im gesamten Kohlenwasserstoffgemisch (ein Beispiel: Propen enthält eine Doppelbindung und ein einfacher (paraffinisch) gebundenes Kohlenstoffatom, es trägt also je ein PAR und ein OLE zur Gesamtreakтивität eines NMHC-Gemisches bei).

Es gibt drei verschiedene Ansätze, um die Kohlenstoff-Fraktionen zu bestimmen. Der empfohlene Ansatz ist die Verwendung von "Standard"-Werten, die von SAI durch ausführliche Analysen von Immissionsmessungen, Emissionskatastern und der diesbezüglichen wissenschaftlichen Literatur erarbeitet wurden /Killus, Whitten, 1982, 1984/ (siehe Tab. 5.4). Die anderen Ansätze beruhen auf der gaschromatographischen Analyse der städtischen Atmosphäre und auf der eingehenden Untersuchung des Kohlenwasserstoffemissionskatasters des zu simulierenden Stadtgebietes. Diese beiden Ansätze sind aber normalerweise sehr kostspielig und zeitraubend.

Tab. 5.4: "Standard"-Werte für die Anteile an Kohlenstoff-Bindungstypen (Kohlenstoff-Fraktionen)

"Carbon-Bond"-Gruppe	Kohlenstoff-Fraktionen
Paraffine (PAR)	0,58
Äthylen (ETH)	0,04
Olefine (OLE)	0,03
Aromaten (ARO)	0,19
Carbonyle (CARB)	0,05
Dicarbonyle (DCRB)	0,00
Unreaktiv (NR)	0,15

Addiert man in Tabelle 5.4 die Kohlenstoff-Fraktionen auf, erhält man einen Wert von 1,04 (oder 104 %). Das röhrt daher, daß bei der gaschromatographischen Analyse der Atmosphäre normalerweise die Carbonylkomponenten nicht erfaßt werden. Untersuchungen mit Massenspektrometern und anderen aufwendigen Analysetechniken ergeben einen Anteil von rund 5 % am Gesamtgehalt von NMHC (das schließt sogenannte Surrogat-Carbonyle, das sind sehr reaktive Doppelbindungen, die schnell zu Carbonylen reagieren und rund 1 % der NMHC ausmachen, mit ein). Deshalb müssen zum gemessenen Gesamtkohlenwasserstoffgehalt 4 % Carbonyle hinzugaddiert werden, so daß die Summe der Kohlenstoff-Fraktionen 1,04 erreicht. Nur wenn detaillierte Messungen der atmosphärischen Ketone und Aldehyde (Carbonyl-Komponenten) vorliegen, kann von diesem Schema abgewichen werden.

5.2.4 Die Strahlungsintensität

Die Intensität der einfallenden Sonnenstrahlung bestimmt die Geschwindigkeit der photolytischen Zerfallsreaktionen. Sie hängt von dem Längen- und dem Breitengrad sowie von der Zeitzone und dem Datum ab. Da das Modell keine Abschwächung der Lichtintensität durch Wolkenbedeckung berücksichtigen kann, werden zur Simulation nur Tage ohne nennenswerte Wolkenbedeckung herangezogen. Unter dieser Bedingung treten normalerweise auch die hohen Ozonkonzentrationen auf.

Um also die Photolyseraten an eine spezifische Stadt anzupassen, müssen der Längen- und der Breitengrad für die Stadtmitte neben der Zeitzone und dem Datum des zu simulierenden Tages als Eingabeparameter vorgegeben werden; das Programm berechnet dann intern den Tagesgang der jeweiligen Photolyseraten.

5.2.5 Zeitlicher Verlauf der Konzentration der Vorläuferstoffe (Mischungsschichthöhenentwicklung)

Die Verdünnung der Schadstoffe in der sich bewegenden Luftsäule tritt dadurch auf, daß sich die Höhe der Mischungsschicht im Laufe des Tages vergrößert. Für die Modelleingabe gibt es zwei Möglichkeiten:

- (1) Man gibt die Mischungsschichthöhe am frühen Morgen, die maximale Mischungsschichthöhe am späten Nachmittag, den Zeitpunkt, ab der sich die morgendliche Höhe ändert und den Zeitpunkt, an dem die Mischungsschicht ihre maximale Höhe erreicht, als Eingabegrößen vor. Die zeitliche Entwicklung der Mischungsschichthöhe wird dann intern mit Hilfe eines von */Schere, Demerjan, 1977/* entwickelten Algorithmus berechnet.
- (2) Man gibt die gemessenen oder aus anderen meteorologischen Daten errechneten stündlichen Werte der Mischungsschichthöhe vor.

Prozeduren, wie man die notwendigen Eingabegrößen aus meteorologischen Daten berechnen kann, sind in EPA-Reports beschrieben */Gipson et al., 1981; Holzworth, 1972/*.

5.2.6 Der Ozon-Transport in die Schadstofffahne

Der Transport von Ozon und seinen Vorläufern in städtische Gebiete ist eingehend untersucht worden /*Chan et al., 1979; Decker et al., 1977; Wolff et al., 1977; Cleveland et al., 1976/*. Demnach gibt es hauptsächlich zwei Pfade des Ozontransports in Ballungsgebiete:

- Advektion von Ozon innerhalb der bodennahen Mischungsschicht; dieses Ozon wurde in windaufwärts gelegenen Entstehungszentren gebildet.
- Advektion von Ozon oberhalb der Mischungsschicht; dieses Ozon wurde aufgrund der stabilen atmosphärischen Schichtung in der Nacht nicht abgebaut und wird tagsüber durch Entrainment in die Mischungsschicht eingebracht.

Das Simulationsmodell OZIPM-2 berücksichtigt beide Transportarten. Der Transport innerhalb der Mischungsschicht kann jedoch normalerweise vernachlässigt werden, da er minimal ist. Falls es dennoch notwendig erscheint, ihn mit einzubeziehen, nimmt man den Durchschnittswert der Ozonkonzentrationen, welche in der Zeit zwischen 6.⁰⁰ Uhr und 9.⁰⁰ Uhr an den städtischen Ozonmonitoren gemessen wurden, als Eingabeparameter.

Der Transport von Ozon oberhalb der Mischungsschicht beeinflußt in viel stärkerem Maße die Ozonspitzenwerte, die während des Nachmittags innerhalb oder windabwärts von Ballungsräumen beobachtet werden. Um Kontrollstrategien mit dem Modell OZIPM-2 zu entwickeln, muß der tägliche Transport oberhalb der Mischungsschicht abgeschätzt werden. Hierzu eignen sich nach einer Studie von /*Chan et al., 1979/*:

- Meßdaten aus Bodenmeßstationen, die sich mindestens 40 km entfernt windaufwärts vom Zentrum des Stadtgebietes befinden;
- Meßdaten aus Flugzeugmessungen;
- Meßdaten von Ozonsonden am freien Ballon.

5.2.7 Der Transport der Vorläufer NO_x und NMHC in die Schadstofffahne

Die Behandlung des Vorläufertransports unterscheidet sich grundsätzlich bei der Verwendung des Dodge- und des Carbon-Bond-Mechanismus. Ausführliche Sensitivitätsuntersuchungen mit OZIPM-2/DODGE haben gezeigt, daß die Ozon-Reduktions- oder Kontrollstrategien meistens nur in sehr geringem Maße durch den Vorläufertransport beeinflußt werden. Das röhrt daher, daß die Konzentrationen der transportierten Vorläufer normalerweise sehr klein gegenüber den typischen Schadstoffkonzentrationen innerhalb der Ballungszentren sind. Außerdem sind die advehierten organischen Spezies meistens sehr viel weniger reaktiv als die in den gerade erst freigesetzten städtischen Emissionen. Deshalb sollte bei Verwendung des Dodge-Mechanismus der Transport der Vorläufer nur in ganz spezifischen Fällen in die Simulation einbezogen werden /Gipson *et al.*, 1981/. Dabei wird angenommen, daß das transportierte NO_x nur aus NO_2 besteht.

Der Carbon-Bond-Mechanismus reagiert viel sensitiver auf den Transport von NMHC. Dagegen wirkt sich der NO_x -Transport in den häufigsten Fällen so gering aus, daß er, wie bei OZIPM-2/DODGE, normalerweise nicht beachtet werden muß. Auch hier besteht transportiertes NO_x nur aus NO_2 .

Untersuchungen haben gezeigt /Killus, Whitten, 1984; Whitten *et al.*, 1982/, daß bei dem Transport der organischen Vorläuferstoffe zwei Komponenten betrachtet werden müssen:

- die natürliche Hintergrundbelastung und
- die anthropogene Hintergrundbelastung.

Die natürliche Hintergrundbelastung repräsentiert den ständig vorhandenen Anteil an organischen Kohlenwasserstoffen, der durch die Einführung von Reduktionsmaßnahmen nicht vermindert werden kann. Sie läßt sich in zwei Anteile gliedern: eine troposphärische Komponente, die im globalen Maßstab auftritt und eine kontinentale Komponente, die die ständig vorhandene Schadstoffbelastung innerhalb der kontinentalen Mischungsschicht von Nordamerika repräsentiert (analoges dürfte auch auf den europäischen Kontinent zutreffen). Die troposphärische Komponente röhrt von den relativ konstanten Anteilen der Troposphäre an Methan und Kohlenstoffmonoxid her; sie wurde in den Carbon-Bond-Reaktionsmechanismus mit einbezogen und braucht deshalb nicht als Eingabeparameter bereitgestellt zu werden.

Die kontinentale Komponente setzt sich aus einer Vielzahl von biogenen, geogenen und auch anthropogenen Quellen zusammen. Im allgemeinen können die Anteile der einzelnen Quellbeiträge nicht unterschieden werden, deshalb werden sie zu einem einzigen, irreduziblen Emissionsbeitrag zusammengefaßt. Dieser wird im OZIPM-2/CBM-III-Modell als Beitrag zum Transport in der Mischungsschicht gerechnet. Für die Konzentration und die Reaktivität dieser Komponente empfiehlt die EPA die in Tabelle 5.5 angegebenen Richtwerte. Diese müssen allerdings noch auf die jeweils vorherrschende anfängliche Mischungsschichthöhe angepaßt werden /Gipson, 1984/.

Die anthropogene Hintergrundbelastung hängt dagegen von der Lage der Stadt relativ zu anderen Quellgebieten und von den meteorologischen Bedingungen ab. Reduktionsmaßnahmen in windaufwärts gelegenen Quellgebieten werden demnach auch starke Auswirkungen auf die Reduktionsstrategien des zu untersuchenden Ballungszentrums haben.

Der anthropogene Transport der NMHC-Vorläufer in die städtischen Gebiete findet ebenso wie der Ozontransport sowohl innerhalb als auch oberhalb der Mischungsschicht statt. Von besonderer Bedeutung ist dabei für OZIPM-2/CBM-III der Transport oberhalb der Mischungsschicht, da er in starkem Maße die Reduktionsmaßnahmen beeinflußt.

Zahlreiche Meßflüge haben gezeigt, daß die Konzentrationen der transportierten Kohlenwasserstoffe von Stadt zu Stadt so sehr variieren, daß zur Zeit keine "Standard"-Schätzwerte empfohlen werden können. Deshalb müssen Meßprogramme für jede einzelne Stadt durchgeführt werden, auch wenn sie sehr kostenintensiv sind. Da die Meßprogramme meistens nicht am gleichen Tag wie das zu simulierende Ozonereignis stattgefunden haben, empfiehlt die EPA den Medianwert der gemessenen Konzentrationen zu verwenden. Die NMHC-Konzentrationen oberhalb der Mischungsschicht variieren mit der Höhe, deshalb sollte der Mittelwert der NMHC-Konzentrationen zwischen den Höhen der anfänglichen und der maximalen Mischungsschichtausdehnung als Programmeingabe ermittelt werden. Falls Messungen nur in einer Höhe durchgeführt wurden, müssen diese Daten genügen.

Um zu vermeiden, daß die troposphärische Hintergrundbelastung, die schon mit in den Mechanismus einbezogen wurde und die neben den unreaktiven Komponenten CH₄ und CO auch 0,01 ppmC der reaktiven NMHC-Belastung oberhalb der Mischungsschicht repräsentiert, "doppelt" in die Simulation eingeht, muß der

Tab. 5.5: Die kontinentale Hintergrundbelastung

Spezies	Konzentration, ppmC	Kohlenstoff- Fraktion
Paraffine (PAR)	0,020	0,53
Äthylen (ETH)	0,002	0,05
Olefine (OLE)	0,001	0,03
Aromaten (ARO)	0,005	0,13
Carbonyle (CARB)	0,010	0,26
Dicarbonyle (DCRB)	0,000	0,00
Unreaktiv (NR)	0,000	0,00
Total	0,038 *)	1,00

*) Die 0,038 ppmC beziehen sich auf eine anfängliche Mischungsschichthöhe von 250 m.
Bei einer anderen Mischungsschichthöhe H_0 gilt:

$$\text{Konzentration des kontinentalen Hintergrunds} = 0,038 \text{ ppmC} \cdot \frac{250}{H_0}$$

gemessene NMHC-Wert um 0,01 ppmC reduziert werden. Da in den meisten Fällen die Carbonylkomponenten meßtechnisch nicht erfaßt werden können, obwohl sie ungefähr 15 % ausmachen, muß dann der reduzierte Meßwert um diese 15 % erhöht werden (bei einer gemessenen NMHC-Konzentration von 0,04 ppmC ergibt sich dann beispielsweise $(0,04 - 0,01) \cdot 1,15 = 0,035 \text{ ppmC}$).

Falls eine detaillierte Analyse der Kohlenwasserstoffe vorliegt, kann dann die Reaktivität des NMHC-Gemisches, wie beschrieben, bestimmt werden. Sonst empfiehlt sich die Verwendung der in Tabelle 5.6 angegebenen Kohlenstoff-Fraktionen.

Der Transport der Kohlenwasserstoffe in der Mischungsschicht muß durch Messungen mit windaufwärts gelegenen Monitorstationen bestimmt werden. Dazu sollten die Meßdaten von 6.°° Uhr bis 9.°° Uhr benutzt werden. Falls keine Information über die Reaktivität des NMHC-Gemisches vorliegt, benutzt man die "Standard"-Werte aus Tabelle 5.6.

Tab. 5.6: "Standard"-Kohlenstoff-Fraktionen für oberhalb der Mischungsschicht transportierte NMHC-Gemische

Spezies	Kohlenstoff-Fraktion
Paraffine (PAR)	0,61
Äthylen (ETH)	0,06
Olefine (OLE)	0,03
Aromaten (ARO)	0,15
Carbonyle (CARB)	0,15
Dicarbonyle (DCRB)	0,00
Unreaktiv (NR)	0,00

5.2.8 Die Anfangskonzentrationen von NO_x und NMHC

Um Ozonspitzenwerte oder notwendige Emissionsreduktionen mit OZIPM-2 zu berechnen, sind als Eingabeparameter die morgendlichen Konzentrationen an Stickstoffoxiden (NO_x) und Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen (NMHC) notwendig. Diese Modellparameter sind für die Vorhersage am kritischsten, deshalb benötigt man die tagesspezifischen Messungen dieser Konzentrationswerte. Die Verwendung von Mittel- oder Medianwerten aus Meßdaten von anderen Tagen wird nur für Ausnahmefälle empfohlen, da sie sehr oft zu falschen Ergebnissen führen können.

Um die tagesspezifischen morgendlichen Konzentrationen zu bestimmen, verwendet man am besten die routinemäßig aufgenommenen Meßwerte von festinstallierten Monitorstationen. Der Standort dieser Monitorstationen sollte gewissen Kriterien genügen /EPA, 1980/, und die NO_x- und NMHC-Monitore sollten immer gemeinsam an derselben Stelle aufgestellt werden. Falls nur eine Meßstelle zur Verfügung steht, wird die durchschnittliche Konzentration an NO_x und NMHC zwischen 6.⁰⁰ Uhr und 9.⁰⁰ Uhr zur Simulation verwendet. Stehen mehrere Monitorstationen zur Verfügung, wird die durchschnittliche Konzentration zwischen 6.⁰⁰ Uhr und 9.⁰⁰ Uhr über alle Meßstellen gemittelt.

Wichtig für die Auswertung der Isoplethendiagramme ist auch das morgendliche Konzentrationsverhältnis NMHC/NO_x. Um es zu bestimmen, werden an den ein-

zernen Meßstationen die durchschnittlichen Verhältnisse zwischen 6.^{oo} Uhr und 9.^{oo} Uhr berechnet und dann wird über alle Meßstellen gemittelt. Falls dann die einzelnen Verhältnisse nicht mehr als 30 % vom Mittelwert abweichen, wird dieser Mittelwert verwendet. Andernfalls wird der Median-Wert der Mittelwerte all jener Tage mit hohem Ozonmaximum herangezogen. Steht nur eine Meßstation zur Verfügung, wird der Medianwert aller durchschnittlichen (6.^{oo} Uhr und 9.^{oo} Uhr) Verhältnisse der Tage mit hohem Ozonmaximum genommen.

Das Verhältnis der morgendlichen Konzentrationen an NO₂ und NO_x (NO_x = NO₂ + NO) beeinflußt nur sehr wenig die Höhe des Ozonmaximums (nur der Zeitpunkt des Maximums wird verschoben). Deshalb kann ein "Standard"-Wert von 0,25 benutzt werden. Alternativ kann das Verhältnis aus den morgendlichen Messungen von NO und NO₂ abgeleitet werden. Dazu werden wiederum die Durchschnittswerte der Messungen zwischen 6.^{oo} Uhr und 9.^{oo} Uhr gebildet, und dann wird das Verhältnis ermittelt. Existieren mehrere Meßstationen, wird der Mittelwert über alle individuellen Verhältnisse gebildet.

Die Nach-8.^{oo} Uhr-Emissionen beziehen sich auf diejenigen Freisetzungen, die entlang der Trajektorie der Luftsäule nach Beginn der Modellsimulation auftreten. Als Eingabeparameter zum OZIPM-2-Programm werden diese Emissionen relativ zu den anfänglichen Konzentrationen an NO_x und NMHC angegeben. Deshalb müssen zuerst die Emissionen der Vorläufer entlang des Weges der Luftsäule bestimmt werden, um sie dann als Fraktionen der Anfangskonzentrationen eingeben zu können.

Um überhaupt die Emissionen entlang einer Trajektorie festlegen zu können, benötigt man ein Emissionskataster des Großraumes, in dem die Stadt liegt. Die Anforderungen an die räumliche und zeitliche Auflösung des Katasters sind nicht allzu groß. Es genügt ein den einzelnen Jahreszeiten angepaßtes Jahresemissionskataster der einzelnen Landkreise. Es können natürlich auch Emissionsverteilungen mit größerer räumlicher und zeitlicher Auflösung benutzt werden, die räumliche Auflösung sollte aber nicht unter 10 km x 10 km liegen, da ja das Modell keine horizontalen Konzentrationsgradienten berücksichtigt. Ist die Gittergröße des Katasters zu klein, sollte auf größere Gitterzellen umgerechnet werden.

Dann wird der Weg der Trajektorie festgelegt. Dabei wird angenommen, daß sich die Luftsäule vom Stadtzentrum direkt zu dem Ort bewegt, an dem das Ozonmaximum gemessen wurde, d.h. die Trajektorie folgt direkt der geraden Verbin-

dungslinie zwischen Stadt und Monitorstandort. Die Luftsäule bewegt sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit und erreicht die Ozonmeßstelle zum Zeitpunkt des Ozonmaximums. Damit ist die Geschwindigkeit des Luftpaketes festgelegt. Diese angenommene Trajektorie muß nicht mit der tatsächlichen übereinstimmen, es muß nur gewährleistet sein, daß die Ozonmeßstelle tatsächlich windabwärts des Stadtgebietes liegt.

Mit Hilfe des Emissionskatasters und der Trajektoriengeschwindigkeit können dann die stündlichen Emissionsdichten der Orte festgelegt werden, mit denen die Luftsäule in "Berührung" kommt. Die Emissionsdichten haben die Einheit $\text{kg}/\text{km}^2 \cdot \text{h}$. Sie müssen nun noch relativ zu den Anfangskonzentrationen ausgedrückt werden. Das wird dadurch erreicht, daß man eine anfängliche Emissionsdichte Q_0 berechnet, die nötig ist, um in einer leeren Säule innerhalb einer Stunde die Anfangskonzentrationen von NO_x und NMHC zu erzeugen. Die Emissionsfraktionen E_i erhält man dann dadurch, daß die stündlichen Emissionsdichten Q_i durch die Anfangsemissionsdichte Q_0 dividiert werden. Es gelten folgende Beziehungen:

$$Q_0 = a \cdot C_0 \cdot H_0$$

und

$$E_i = Q_i / Q_0$$

wobei C_0 die anfängliche Vorläuferkonzentration (ppm oder ppmC), H_0 die anfängliche Mischungsschichthöhe (km) und a den Konversionsfaktor von Volumen- zu Massen-Einheiten darstellt. Der Konversionsfaktor für NMHC beträgt $595 \text{ kg}/\text{km}^3 \text{ ppmC}$, für NO_x $1890 \text{ kg}/\text{km}^3 \text{ ppm}$.

Da die Emissionen als Fraktionen der anfänglichen Vorläufergesamtkonzentrationen berechnet werden, wird angenommen, daß sich ihre Zusammensetzung nicht ändert, d.h. die Reaktivität der emittierten Kohlenwasserstoffe entspricht der des morgendlichen NMHC-Gemisches in dem Stadtzentrum. Dasselbe gilt auch für die Emissionen von Stickstoffoxiden.

5.3 Die Ozonisoplethendiagramme

5.3.1 Beschreibung des Ozonisoplethendiagrammes

Um Isoplethendiagramme zu erhalten, gibt man dem Rechenprogramm Grenzwerte maximaler Vorläuferkonzentrationen an NO_x und NMHC vor. Das Programm variiert dann alle möglichen Kombinationen von Anfangskonzentrationen an NO_x und NMHC innerhalb der vorgegebenen Grenzen und berechnet dazu die maximalen Ozonkonzentrationen. Diese Ozonwerte liefern dann in dem NO_x/NMHC -Diagramm die Stützpunkte für die Linie gleicher Ozonmaximalwerte, die durch Interpolation erhalten werden. Mit Hilfe des Diagrammes kann dann für jede beliebige Kombination von morgendlichen Vorläuferkonzentrationen der daraus resultierende Ozonspitzenwert abgelesen werden.

Ein typisches Ozonisoplethendiagramm für die Stadt München, berechnet mit dem Dodge-Mechanismus, ist in Abbildung 5.3 wiedergegeben. Die hyperbelförmigen Isoplethen (Linien gleicher Konzentration) geben Ozonmaxima gleicher Höhe wieder. Man kann erkennen, daß verschiedene Kombinationen an Vorläuferkonzentrationen den gleichen Ozonmaximalwert ergeben. Die beiden Geraden im Diagramm kennzeichnen konstante Konzentrationsverhältnisse NMHC/ NO_x . In Abbildung 5.4 wird das Isoplethendiagramm gezeigt, das mit dem CB-III-Mechanismus für München berechnet wurde. Außer dem speziell zum Mechanismus gehörigen Reaktivitätsparameter wurden alle anderen Eingabegrößen beibehalten.

Die Bestimmung der Eingabeparameter für die Diagramme in den Abbildungen 5.3 und 5.4 wird in Abschnitt 5.5 näher erläutert. Hier sollen nur die allgemeinen Charakteristika eines Ozonisoplethendiagramms beschrieben werden. Ein Isoplethendiagramm läßt sich deutlich in drei verschiedene Teile aufspalten: einen oberen linken Teil, in dem die Isoplethen in einem spitzen Winkel zur NO_x -Achse parallel zueinander verlaufen, einen unteren rechten Teil, in dem die Isoplethen zueinander und auch zur NMHC-Achse Parallelen bilden und einen dazwischen liegenden mittleren Teil. Diese Teile lassen sich durch Linien trennen, die konstante Konzentrationsverhältnisse von NMHC zu NO_x kennzeichnen.

Der Verlauf der Isoplethen läßt sich aufgrund der in Abschnitt 4.1 beschriebenen photochemischen Reaktionszyklen verstehen:

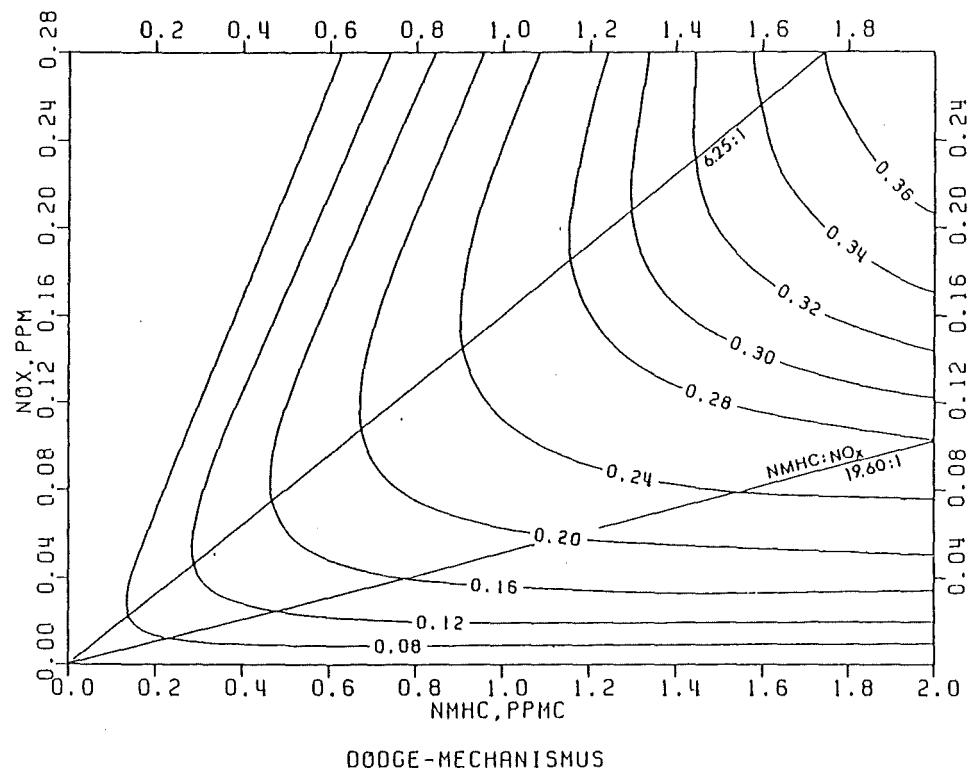


Abb. 5.3: Ozonisoplethendiagramm für den Standort München, berechnet mit dem Dodge-Mechanismus

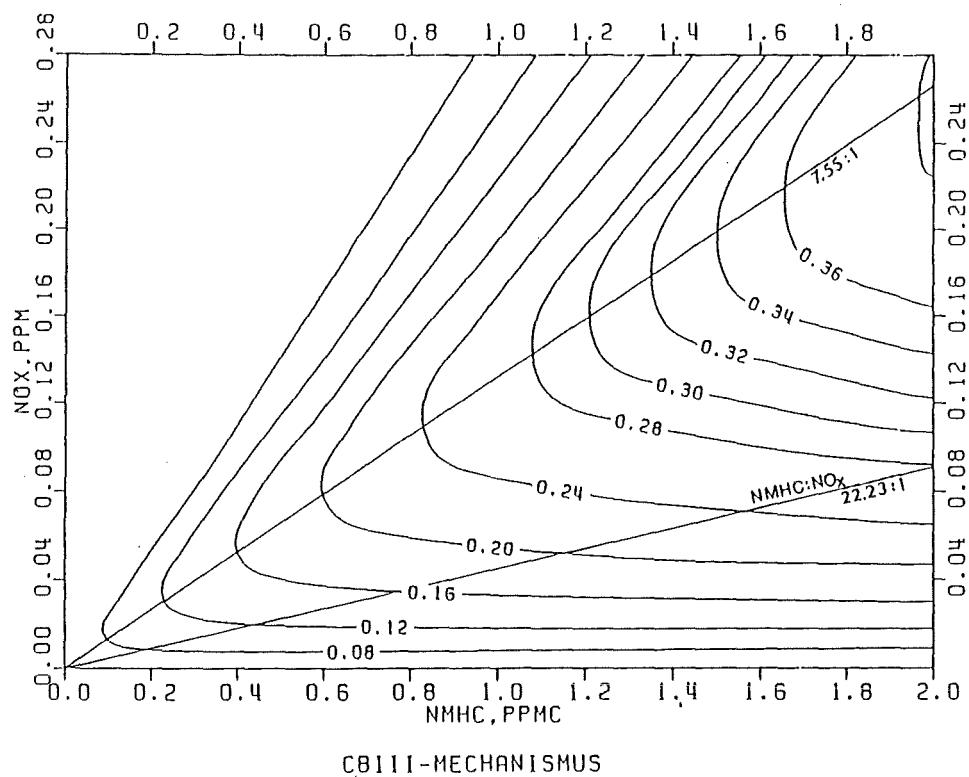


Abb. 5.4: Ozonisoplethendiagramm für den Standort München, berechnet mit dem CB-III-Mechanismus

Im rechten unteren Teil des Diagrammes hat eine Erhöhung der organischen Verbindungen keine weitere Ozon-Produktion zur Folge, entweder weil nicht ausreichend NO_x vorhanden ist, das zu Ozon photolysiert werden könnte, oder weil das vorhandene NO_x durch einen im Zyklus der organischen Verbindungen erzeugten Radikalen-Überschuß verbraucht wird. Das vorhandene NO_x kann entweder infolge von Oxidation von NO_2 zu Salpetersäure durch das OH-Radikal verbraucht werden oder dadurch, daß Radikale mit Stickstoffdioxid zu Stickstoff-Speicher-Verbindungen, wie PAN, reagieren.

Im linken oberen Teil des Isoplethendiagramms führt eine weitere Erhöhung von NO_x nicht zu einer weiteren Erhöhung von Ozon, weil nicht genug organische Verbindungen vorhanden sind. Deshalb werden im Zyklus der organischen Verbindungen zu wenig Radikale gebildet, NO kann nicht effektiv zu NO_2 oxidieren und damit erfolgt keine Ozon-Akkumulation.

Je nachdem, in welchem Diagrammteil man sich befindet, haben Reduktionsmaßnahmen für NO_x und NMHC unterschiedliche Auswirkungen. Im oberen linken Teil führt die Reduktion von Kohlenwasserstoffemissionen (die NO_x - und NMHC-Konzentrationswerte auf den jeweiligen Achsen definieren die morgendlichen Vorläuferkonzentrationen, die durch die städtischen nächtlichen Emissionen hervorgerufen wurden) zu einer raschen Abnahme der Ozonspitzenwerte, eine Reduktion der NO_x -Emissionen zeigt dagegen keine Verminderung, sondern eine Erhöhung der Ozonmaxima. Im unteren rechten Teil wirkt sich eine Verringerung der NMHC-Emissionen nicht aus, eine Reduktion der NO_x -Vorläufer führt zu einer deutlichen Erniedrigung der Ozonspitzenwerte. Im mittleren Bereich bewirkt die Verringerung beider Vorläuferstoffe ein Absinken der Ozonspitzenwerte. Es kommt also sehr auf die jeweiligen Konzentrationsverhältnisse an, wie sich Reduktionsmaßnahmen auswirken.

Verschiedene Reaktionsmechanismen ergeben unterschiedliche Ozonisoplethendiagramme, und damit ist auch der Umfang der daraus abgeleiteten Reduktionsmaßnahmen unterschiedlich. Eingehende Untersuchungen müssen zeigen, welcher Mechanismus besser geeignet ist, das städtische Ozonproblem zu beschreiben. Aber auch bei Verwendung unterschiedlicher Mechanismen, wie z.B. dem Dodge- und dem CB-III Mechanismus, kann man aus den Diagrammen ersehen, daß bei geringen NMHC- und hohen NO_x -Konzentrationen nur geringe Ozonmaximalwerte erreicht werden. Das macht den großen Einfluß der anthropogenen Kohlenwasserstoffemissionen auf die Ozonbildung deutlich (siehe Abschn. 5.5).

5.3.2 Übereinstimmung zwischen Messung und Modellberechnung

Bevor die Isoplethendiagramme erstellt werden, muß überprüft werden, ob die Modellierungsparameter korrekt sind. Dazu führt man mit allen spezifischen Eingabeparametern eines Tages eine einzelne Simulation zur Bestimmung der maximalen, über eine Stunde gemittelten Ozonkonzentrationen durch. Weichen berechnete und gemessene maximale Ozonkonzentration nicht mehr als $\pm 30\%$ voneinander ab, wird die Übereinstimmung als ausreichend angesehen, und man berechnet das Ozonisoplethendiagramm des entsprechenden Tages. Andernfalls sollten die Eingabeparameter einer kritischen Überprüfung unterzogen werden. Da die anfänglichen Vorläuferkonzentrationen, die Entwicklung der Mischungsschichthöhe und die nachträglichen Emissionen den größten Einfluß auf die Modellaussage haben, sollte sich das Augenmerk besonders auf diese Modellparameter richten. Ebenso muß überprüft werden, ob der Zeitpunkt des berechneten und des beobachteten Ozonspitzenwertes übereinstimmen. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, ist aber andererseits die Abweichung zwischen berechneter Ozonkonzentration zum Zeitpunkt des beobachteten Ozonmaximums und dem beobachteten Ozonwert nicht größer als $\pm 30\%$, so genügt diese Übereinstimmung und eine Änderung der EingabevARIABLEN ist nicht erforderlich. In Abbildung 5.5 ist ein Vergleich zwischen errechneten und gemessenen Ozondaten für die Stadt Philadelphia wiedergegeben. Dabei wurde der Dodge-Mechanismus benutzt. Sensitivitätsanalysen zeigen, daß mit dem Carbon-Bond-Mechanismus ähnlich gute Ergebnisse erzielt werden /EPA, 1981/.

Obwohl man also mit dem OZIPM-2-Modell Ozonmaxima mit ausreichender Genauigkeit berechnen kann, sollte es nicht zur Vorhersage von Ozonwerten verwendet werden (Gebrauch von OZIPM-2 im absoluten Sinne), da die vereinfachenden Modellannahmen einem solchen Gebrauch widersprechen. Dagegen haben Sensitivitätsstudien gezeigt, daß das Simulationsprogramm befriedigende Ergebnisse liefert, wenn es zur Untersuchung der Auswirkung der Änderung der örtlichen Vorläuferkonzentrationen auf die Ozonspitzenwerte eingesetzt wird. Es ist also kein prognostisches, sondern ein diagnostisches Instrument.

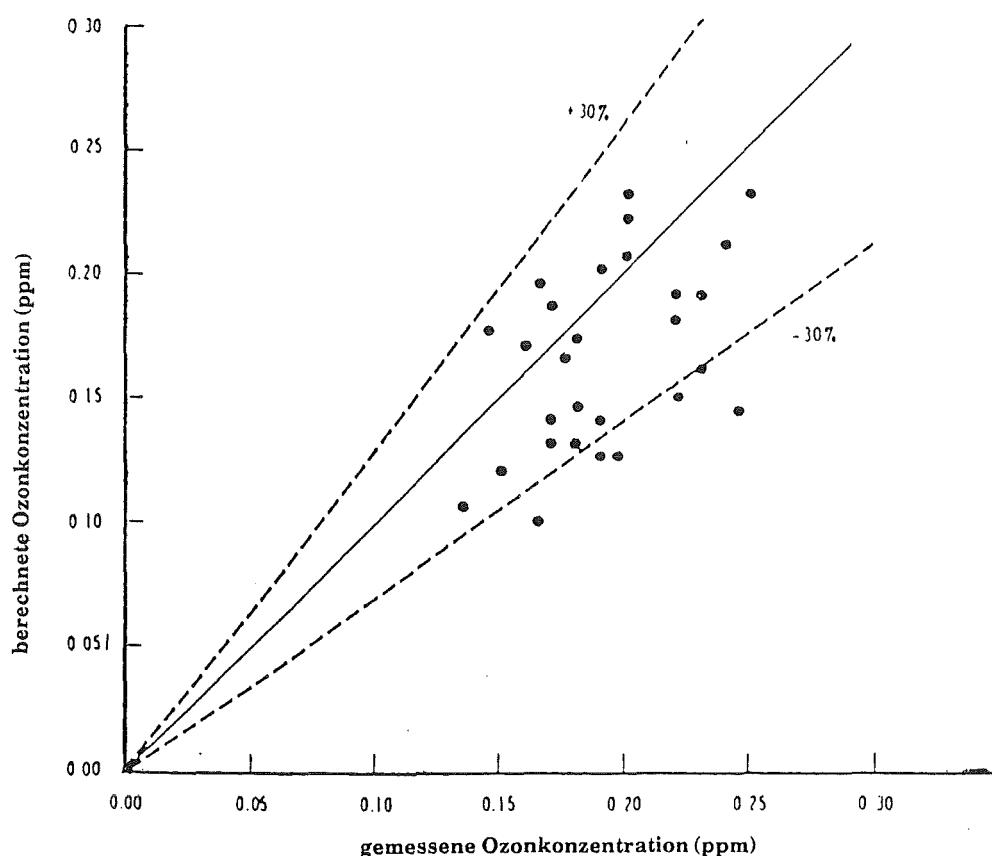


Abb. 5.5: Vergleich zwischen berechneten und beobachteten Ozonmaxima für die Stadt Philadelphia
Quelle: /EPA, 1983/

5.3.3 Berechnung von Reduktionsmaßnahmen mit dem Isoplethendiagramm

Die Ozonisoplethendiagramme werden in den USA benutzt, um die NMHC-Emissionsreduktionsmaßnahmen zu bestimmen, die notwendig sind, um die Ozonspitzenwerte, die nahe oder in einem Ballungszentrum an einem bestimmten Tag beobachtet werden, auf einen Wert von 0,12 ppm, der dem nationalen Luftstandard (NAAQS) entspricht, zu reduzieren (empirical kinetic modeling approach, "EKMA").

Will man berechnen, inwieweit NMHC-Emissionen zu begrenzen sind, um zu einem zukünftigen Zeitpunkt Übereinstimmung mit dem NAAQS zu erzielen, muß auch die Änderung der NO_x-Konzentrationen abgeschätzt werden. Dabei

müssen Faktoren wie industrielles Wachstum, Auswirkung von unterschiedlichen Rückhaltemaßnahmen und technischer Fortschritt beachtet werden (man kann natürlich auch zuerst die zukünftige Verminderung an NMHC abschätzen und dann aus den Isoplethendiagrammen das notwendige NO_x-Reduktionspotential errechnen).

Der erste Schritt zur Berechnung des Umfanges der Reduktion mit Isoplethen-diagrammen besteht darin, daß man im Basisisoplethendiagramm einen Startpunkt festlegt. Dazu benötigt man zwei empirische Daten, das morgendliche NMHC/NO_x-Verhältnis und den beobachteten Ozonmaximalwert des zu modellierenden Tages (wie das NMHC/NO_x-Verhältnis bestimmt wird, wurde in Abschnitt 5.2 beschrieben). Der Schnittpunkt der NMHC/NO_x-Verhältnislinie mit der Ozonisoplethe, die dem beobachteten, tagesspezifischen Ozonwert entspricht, definiert dann den Startpunkt. Alle anderen Punkte auf dem Diagramm repräsentieren nun die Auswirkung von relativ zur Ausgangssituation veränderten Vorläuferemissionen unter der Voraussetzung, daß alle anderen Modellparameter gleich bleiben. Deshalb kann man ein einziges Diagramm zur Bestimmung der Reduktionsmaßnahmen verwenden, wenn die Anfangskonzentrationen der Vorläufer und die Nach-8.⁰⁰-Uhr-Emissionen proportional reduziert werden und alle anderen Faktoren (z.B. transportiertes Ozon) konstant bleiben.

Die Koordinaten des Startpunktes auf den NO_x- und NMHC-Konzentrationsachsen entsprechen den Ausgangsbedingungen, auf die alle Änderungen der Vorläufer NO_x und/oder NMHC bezogen werden müssen. Im nächsten Schritt wird dann die Ausgangskonzentration von NO_x um den prozentualen Betrag reduziert, der aus einer Abschätzung der zukünftigen NO_x-Emissionsentwicklung resultiert. Der neubestimmte NO_x-Wert legt dann auf der Ozonisoplethe von 0,12 ppm (NAAQS) einen "Nach-Reduktions"-Punkt fest, dessen NMHC-Koordinate den Zielwert der notwendigen NMHC-Reduktionsmaßnahmen widerspiegelt. Damit kann dann die prozentuale Verminderung der NMHC-Konzentration berechnet werden, um den nationalen Luftqualitätsstandard der USA von 0,12 ppm zu erreichen.

Zur Veranschaulichung ist diese Prozedur nochmals ausführlich an einem Beispiel beschrieben. Dazu wird ein Ozonisoplethendiagramm von München verwendet, das mit dem Dodge-Mechanismus berechnet wurde. Das Diagramm ist mit allen Einzelheiten in Abbildung 5.6 wiedergegeben.

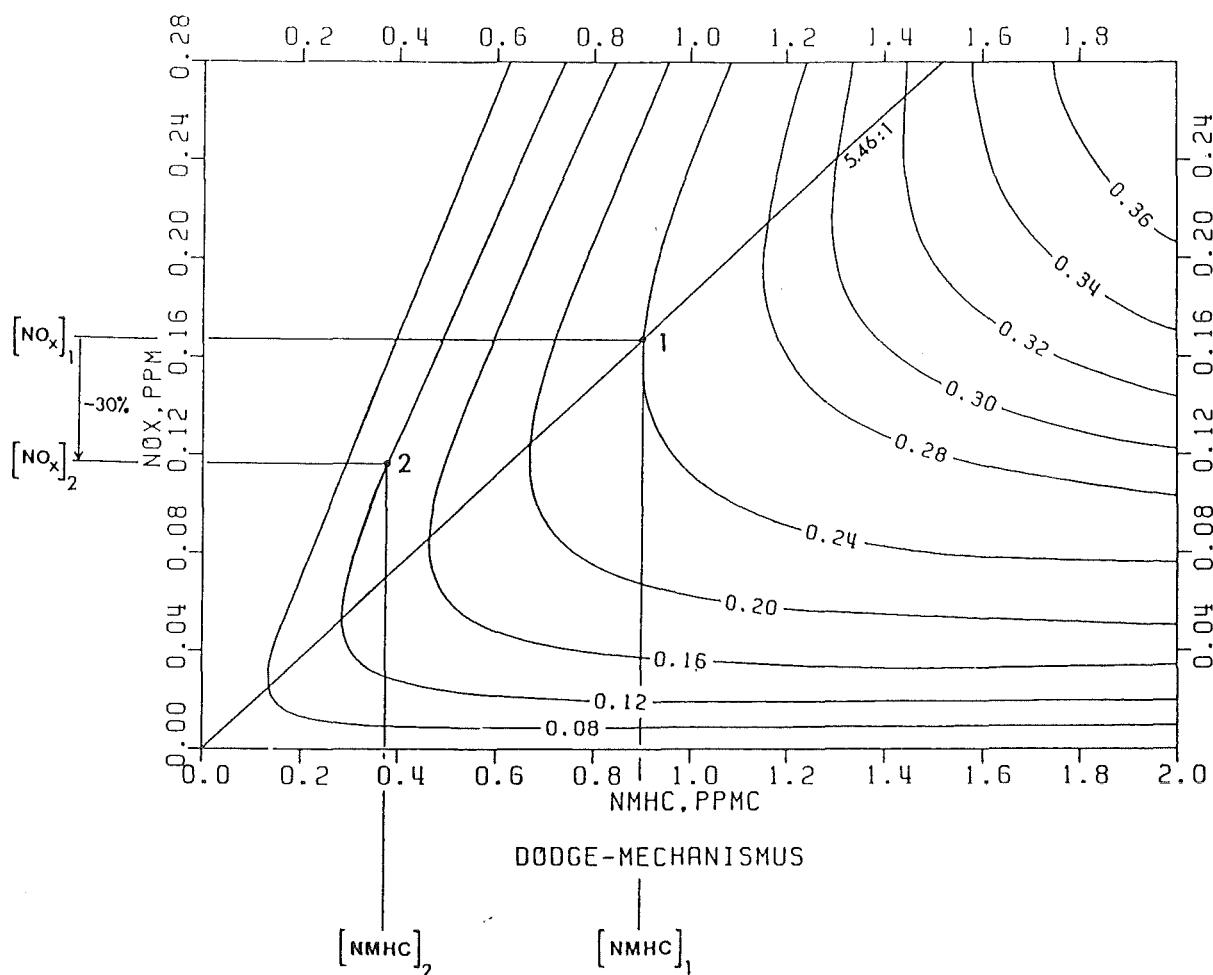


Abb. 5.6: Anwendung des Isoplethendiagrammes zur Reduktionsbestimmung

In München wird ein morgendliches NMHC/NO_x-Verhältnis von 5,46 : 1 beobachtet, und in der städtischen Schadstofffahne wird ein Ozonmaximalwert von 0,24 ppm gemessen. Das legt den Punkt 1 im Diagramm mit den jeweiligen [NMHC]₁- und [NO_x]₁-Konzentrationen fest.

Mit einer vorgesehenen zukünftigen NO_x-Emissionsverminderung von 30 % ergibt sich dann der NO_x-Reduktionswert [NO_x]₂ zu:

$$[NO_x]_2 = [NO_x]_1 \cdot [1 - 30/100] = 0,165 \cdot 0,7 = 0,115 \text{ ppm}$$

Dieser Wert legt auf der Ozonisoplethe von 0,12 ppm den Punkt 2 im Diagramm fest. Der dazugehörende NMHC-Reduktionswert $[NMHC]_2$ wird auf der Abszisse des Diagrammes ermittelt.

Die notwendige prozentuale Verminderung der NMHC-Emission, um den NAAQS zu erreichen, berechnet sich dann zu:

$$\begin{aligned} \text{proz. Verminderung} &= (1 - [NMHC]_2 / [NMHC]_1) \cdot 100 \\ &= (1 - 0,379 / 0,903) \cdot 100 = 58 \% \end{aligned}$$

Eine Reduktionsberechnung mit dem CB-III-Mechanismus, wobei alle anderen Modellvariablen und Vorgaben (NMHC/NO_x-Verhältnis usw.) beibehalten wurden, ergibt eine notwendige NMHC-Verminderung von 46 %. Darin spiegelt sich die unterschiedliche Reaktivität gegenüber dem Dodge-Mechanismus wider. Auf eine ausführliche Diskussion der Auswirkung der verschiedenen Reaktionsmechanismen auf das Isoplethendiagramm wird im Rahmen dieses Berichtes verzichtet.

Ein zweites Ozonisoplethendiagramm muß dann erstellt werden, wenn sich in der Zukunft der Ozontransport oder der Vorläufertransport in das Ballungsgebiet ändern wird oder wenn eine Änderung im gesamten Emissionsverhalten für die Zukunft erwartet wird. Die Berechnung der notwendigen NMHC-Reduktion wird dann folgendermaßen durchgeführt:

Man berechnet ein Basis-Isoplethendiagramm, das die jetzigen Verhältnisse widerspiegelt und ein "Zukunfts"-Isoplethendiagramm, das die veränderte zukünftige Situation (z.B. Vorläufertransport) miteinbezieht.

In dem Basis-Diagramm wird wiederum der Startpunkt 1 mit Hilfe des NMHC/NO_x-Verhältnisses und des gemessenen Ozonmaximums festgelegt. Dann berechnet man mit der abgeschätzten NO_x-Reduktion den Nach-Reduktionswert $[NO_x]_2$.

Mit diesem Wert geht man ins "Zukunfts"-Isoplethendiagramm und bestimmt auf der 0,12 ppm-Isoplethe den Zielpunkt 2. Dessen NMHC-Koordinate ist der gesuchte NMHC-Reduktionswert $[NMHC]_2$, mit dem sich dann die notwendige prozentuale Verringerung der Kohlenwasserstoff-Emissionen berechnen läßt.

Der NAAQS wird dann eingehalten, wenn erwartet werden kann, daß in einem Kalenderjahr höchstens einmal ein Stundenmittelwert für Ozon von 0,12 ppm

überschritten werden wird. Um dies zu gewährleisten, müssen die Luftqualitätsdaten aller Monitorstandorte im Ballungszentrum berücksichtigt werden. Um nicht für jeden Meßort jeden Tag mit Ozonwerten über 0,12 ppm simulieren und daraus Reduktionsmaßnahmen abschätzen zu müssen, was sehr zeit- und kostenaufwendig wäre, empfiehlt die EPA folgendes Vorgehen:

Man wählt für jeden Ozonmonitorstandort die fünf Tage mit den höchsten Ozonmaxima aus den letzten drei Jahren. Dabei ist darauf zu achten, daß die Ozonmaxima innerhalb oder windabwärts des Ballungszentrums auftraten. Man simuliert diese Tage und bestimmt aus den Isoplethendiagrammen die notwendigen Reduktionsmaßnahmen. Liegen für diese Drei-Jahresperiode die Daten aller drei mit hohen Ozonkonzentrationen verbundenen Sommerperioden vollständig vor, so werden die SIP-Reduktionsvorschriften eingehalten, wenn die vierthöchste Reduzierungsmaßnahme an den einzelnen Meßstandorten ausgewählt wird. Sind die Meßdaten während einer der drei Sommerperioden nicht vollständig, so wählt man die dritthöchste Reduzierungsmaßnahme; liegen nur für eine Sommerperiode Meßdaten vor, wird die zweithöchste Reduzierungsmaßnahme berücksichtigt (siehe Tab. 5.7). Existiert nur eine Meßstation, wird nach den oben genannten Bedingungen gehandelt. Sind gleichzeitig die Daten von mehreren Meßstationen desselben Ballungsraums vorhanden, so wird für jede einzelne Meßstation nach der gleichen Prozedur der Reduktionsumfang bestimmt und dann die Meßstation mit den höchsten Werten ausgewählt. Sie gilt dann für den gesamten Ballungsraum.

Tab. 5.7: Ortsspezifische Erfordernisse zur Reduktionsbestimmung

Anzahl vollständiger Meßreihen während der Sommerperioden in der Drei-Jahresperiode	Gewählte Reduktionsbestimmung von 5 Tagen am jeweiligen Standort
1	zweithöchste
2	dritthöchste
3	vierthöchste

5.4 Die Übertragbarkeit von EKMA / OZIPM-2 auf europäische Verhältnisse

In den letzten Abschnitten wurde beschrieben, wie im Rahmen des "empirical kinetic modeling approach" (EKMA) mit Hilfe des Simulationsmodells OZIPM-2 Reduktionsmaßnahmen zur Einhaltung des NAAQS bestimmt werden. Bei der Prüfung auf Übertragbarkeit auf europäische Verhältnisse muß zunächst einmal zwischen dem "empirical kinetic modeling approach" im allgemeinen und seinem Einsatz unter Verwendung des Simulationsmodells OZIPM-2 unterschieden werden. EKMA kann nämlich auch mit komplexeren luftchemischen Rechenmodellen (z.B. SAI AIRSHED) durchgeführt werden, falls ein Isoplethendiagramm mit ihrer Hilfe berechnet werden kann. Beschränkt man sich auf das Modell OZIPM-2, müssen für seine Anwendung folgende Kriterien erfüllt sein:

- Das Simulationsprogramm OZIPM-2 läßt sich für die spezifischen Gegebenheiten des Ballungszentrums einsetzen.
- Der verwendete chemische Mechanismus (OZIPM-2 erlaubt den Gebrauch von unterschiedlichen Mechanismen) sollte die reale Ozonproduktion möglichst genau beschreiben.
- Die notwendigen Meßdaten müssen als Eingabeparameter zur Verfügung stehen.

Aufgrund des Modellansatzes ist OZIPM-2 nur anwendbar für Oxidantienprobleme innerhalb oder unmittelbar im Lee ausgedehnter Stadtgebiete. OZIPM-2 kann nicht verwendet werden für Oxidantienprobleme in größerer Entfernung von Stadtgebieten (rural ozone), für Gebiete mit komplexer Orographie oder mit sehr inhomogener vertikaler und horizontaler Emissionsverteilung. Sieht man von den obengenannten Problemfällen ab, könnte OZIPM-2 für eine Vielzahl von europäischen Ballungsgebieten genutzt werden, für die Bundesrepublik Deutschland kommen dafür z.B. München, Hamburg, Berlin oder Nürnberg in Frage. Von */Stern, Scherer, 1981/* wurde die EKMA-Prozedur mit dem OZIPP-Modell (Dodge-Mechanismus) für den Köln-Bonner Raum durchgeführt. Ihre Untersuchung ergab, daß das Modell für Luftsäulen, die direkt im Stadtzentrum von Köln ihren Ursprung haben, zu befriedigenden Ergebnissen führte, für den gesamten Köln-Bonner Raum jedoch kann der EKMA-Einsatz mit OZIPP für Ozonkontrollstrategien aufgrund der komplexen vertikalen und horizontalen Emissionsverhältnisse nicht empfohlen werden.

Diese Studie ist die bisher einzige Untersuchung zur Übertragbarkeit von EKMA/OZIPP auf Ballungsgebiete in der Bundesrepublik Deutschland. Untersuchungen mit dem neueren OZIPM-2-Modell (CB-III-Mechanismus) wurden bisher nicht unternommen. Besonders bei diesem Reaktionsmechanismus muß geprüft werden, ob er unter den luftchemischen Gegebenheiten, wie sie in Europa herrschen, verlässliche Ergebnisse liefert. Der CB-III-Mechanismus ist einerseits für einen weiten Bereich der Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffgemischen einsetzbar, auch für europäische, wie eine Analyse von NMHC-Gemischen in der Bundesrepublik Deutschland bestätigt (siehe Abschn. 5.2). Andererseits gibt die EPA für die Reaktivität von innerhalb und oberhalb der Mischungsschicht transportierten NMHC für den Carbon-Bond-III-Mechanismus gewisse "Standard"-Parameter vor. Ob sich diese Parameter einfach übertragen lassen, muß noch durch aufwendige Analysen überprüft werden. Der Dodge-Mechanismus verwendet ebenfalls "Standard"-Werte für die Reaktivität, da er jedoch nur für verkehrsbedingte Schadstoffmischungen ausreichend verifiziert ist, muß bezweifelt werden, daß er für europäische Verhältnisse vorbehaltlos eingesetzt werden kann. Außerdem entsprechen die in diesem Mechanismus enthaltenen Reaktionskonstanten nicht mehr dem neuesten Kenntnisstand.

Allgemein muß bei dem Gebrauch von alternativen Mechanismen überprüft werden, wie sensitiv sich die einzelnen Eingabeparameter auf die Kontrollstrategien auswirken. Ein Vergleich von mehreren Reaktionsmechanismen für die Simulation des photochemischen Smogs von Los Angeles hat gezeigt, daß, in Abhängigkeit vom jeweiligen Mechanismus, einzelne Eingabeparameter, wie anfängliche Vorläuferkonzentration oder Entrainment von Ozon, sehr unterschiedliche Auswirkungen auf die Modellaussage haben /Shafer, Seinfeld, 1986/. Ähnliche Analysen wurden auch von /Dunker et al., 1984; Carter et al., 1982/ durchgeführt. In /Shafer, Seinfeld, 1986/ wird deshalb empfohlen, verschiedene Mechanismen zu benutzen, um Kontrollstrategien zu bestimmen, da es zur Zeit nicht möglich ist, den chemischen Mechanismus anzugeben, der am besten die jeweilige Luftchemie simuliert. Dies gilt auch für den Gebrauch von EKMA/OZIPM-2 für europäische Ozonprobleme.

Das letzte Kriterium für die Übertragbarkeit ist die Verfügbarkeit von Modell-eingabeparametern. Hier sind erheblich ungünstigere Voraussetzungen für die Anwendung von OZIPM-2 gegeben, da im allgemeinen die meßtechnische Infrastruktur in den europäischen Ballungsgebieten sehr unterentwickelt ist. Einmal sind viele Meßstationen notwendig, die über Jahre hinweg kontinuierlich die

Konzentration der Luftschadstoffe aufzeichnen. Weiterhin benötigt man genaue Analysen der Luftzusammensetzung in den Ballungsgebieten, speziell der Kohlenwasserstoffe, sowie detaillierte Emissionskataster. Diese Voraussetzungen sind in der Bundesrepublik Deutschland meistens nicht gegeben. So gibt es für sehr viele Stadtgebiete keine Meßstellen zur Aufzeichnung des Gesamtgehaltes der Luft an Kohlenwasserstoffen. In Bayern existieren diese zwar in allen größeren Städten, sie sollen jedoch demnächst wieder abgebaut werden. Für das Gebiet Rhein-Ruhr wurde ein Meßprogramm der Kohlenwasserstoffe an den 41 TEMES-Meßstationen von 1981 bis 1982 durchgeführt /Bruckmann et al., 1983/, der geringe Stichprobenumfang von ca. 20 Messungen pro Station und das begrenzte Komponentenspektrum (16 Kohlenwasserstoffe) läßt eine Verwendbarkeit für Modellierungen jedoch zweifelhaft erscheinen.

Eine weitere Auflistung der Lücken und Versäumnisse in der Bundesrepublik Deutschland erübrigt sich, es mangelt ganz einfach an den Grundvoraussetzungen zur Anwendung von EKMA/OZIPM-2. Das erklärt auch, warum für die Sensitivitätsanalysen in Abschnitt 5.5 mehrere der Modellparameter grob geschätzt werden mußten, um überhaupt sinnvolle Modellierungen durchführen zu können.

Unter der Voraussetzung, daß alle obengenannten Kriterien erfüllt und die notwendigen gesetzlichen Bestimmungen für die Anwendung von EKMA/OZIPM-2 gegeben sind (ein Luftqualitätsstandard für Photooxidantien, Art der statistischen Auslegung des Standards, gesetzliche Regelungen zur Reduzierung der Vorläufer usw.), kann die Übertragbarkeit dieses Instrumentariums auf europäische Ozonprobleme grundsätzlich bejaht werden. Man sollte allerdings auch den Gebrauch von komplexeren Rechenmodellen mit in Betracht ziehen.

5.5 Ausgewählte Sensitivitätsanalysen zur Ozonbildung für die Bedingungen des Standortes München

Für die Sensitivitätsanalysen wurde das Bezugsgebiet München ausgewählt, weil hier mehrere Meßstationen mit kontinuierlichen Aufzeichnungen für die Luftschadstoffe NO, NO₂, O₃ und den Gesamtkohlenstoffgehalt an NMHC vorhanden sind. Für die meisten Simulationen wurde der 1. Juni 1982 gewählt, an dem an fast allen europäischen Meßstationen erhöhte Ozonwerte festgestellt wurden. Die morgendlichen Vorläuferkonzentrationen und das NO₂/NO_x-Verhältnis dieses Tages wurden aus Meßdaten ermittelt, die von dem "Landesamt für Umweltschutz in München" zur Verfügung gestellt wurden (siehe auch Abschn. 5.2). Die Entwicklung der Mischungsschicht wurde aus aktuellen Wetterdaten mit Hilfe des in dieser Studie eingesetzten Rechenprogrammes MESOS bestimmt. Da für München kein Emissionskataster zur Verfügung stand, wurde eine über der Fläche des Stadtgebietes gaußförmige Emissionsverteilung der Vorläufer NO_x und NMHC angenommen, wie sie für viele amerikanische Ballungsgebiete typisch ist /EPA, 1977a/. Der Ozongehalt der Luft oberhalb der Mischungsschicht wurde mit 0,05 ppm abgeschätzt, was gut mit dem am Hohenpeissenberg (30 km südlich von München, Höhe 975 m) gemessenen 7-Stundenmittelwert (9.⁰⁰ Uhr bis 16.⁰⁰ Uhr) für das Sommerhalbjahr (April bis September 1982) von 0,047 ppm übereinstimmt /Lefohn, Mohnen, 1986/. Da auch eine vollständige Analyse des Kohlenwasserstoffgemisches in der Stadtluft von München fehlte, wurden für eine erste Simulation die von der EPA empfohlenen "Standard"-Werte für die Reaktivität des im jeweiligen Mechanismus verwendeten Kohlenwasserstoffgemisches übernommen (siehe Abb. 5.7). Der Transport der Vorläufer innerhalb und oberhalb der Mischungsschicht wurde nicht berücksichtigt. Die Modellierungsparameter für diese erste Simulation sind in Tabelle 5.8 zusammengefaßt. Die Auswertung dieser und aller folgenden Sensitivitätsanalysen erfolgt anhand von Diagrammen für die zeitliche Ozonentwicklung in der städtischen Schadstofffahne und nicht mit Hilfe der Ozonisoplethendiagramme.

5.5.1 Der Einfluß der NMHC-Emissionen auf die Ozonentwicklung

Die Kohlenwasserstoffemissionen spielen eine zentrale Rolle bei den luftchemischen Reaktionen, die zu hohen Ozonbelastungen führen. Dieser Sachverhalt läßt sich am deutlichsten belegen, indem man eine Simulation der photochemischen Umsetzung in einer städtischen Schadstofffahne (hier München) ohne

Kohlenwasserstoffe durchführt und die sich ergebenden Ozonkonzentrationen einer Simulation unter Einbeziehung der Kohlenwasserstoffe gegenüberstellt. In Abbildung 5.7 gibt die mit "photostationäres Gleichgewicht" bezeichnete Kurve die zeitliche Ozonentwicklung ohne Kohlenwasserstoffumsetzung wieder, die beiden anderen Kurven stellen das Ergebnis der Simulationen unter Verwendung der in Tabelle 5.8 aufgelisteten Eingabeparameter dar.

Tab. 5.8: Modellparameter für die erste Simulation

Standort München:	Länge	11,60	
	Breite	48,15	
	Zeitzone	1,0	
Tag:	01. Juni 1982		
Simulationsdauer:	8.°° Uhr bis 20.°° Uhr		
Mischungsschichthöhe:	707 m um 8.°° Uhr 1826 m um 20.°° Uhr		
Emissionsfraktionen in den ersten 3 Stunden:	0,36; 0,16; 0,07		
NMHC-Konzentrationen um 8.°° Uhr:	0,814 ppmC		
NO_x-Konzentration um 8.°° Uhr:	0,149 ppm		
O₃-Konzentration um 8.°° Uhr:	0,004 ppm		
O₃ oberhalb der Mischungsschicht:	0,05 ppm		
NO₂/NO_x-Verhältnis:	0,50		
NMHC/NO_x-Verhältnis:	5,46		
Kohlenwasserstofffraktionen Dodge-Mechanismus:			
Propen	25 %	Formaldehyd	2 %
Butan	75 %	Acetaldehyd	3 %
Kohlenwasserstoffbindungsfraktionen Carbon-Bond-Mechanismus:			
Paraffine	58 %	Aromaten	19 %
Äthylen	4 %	Carbonyle	5 %
Olefine	3 %	Nichtreagierend	15 %

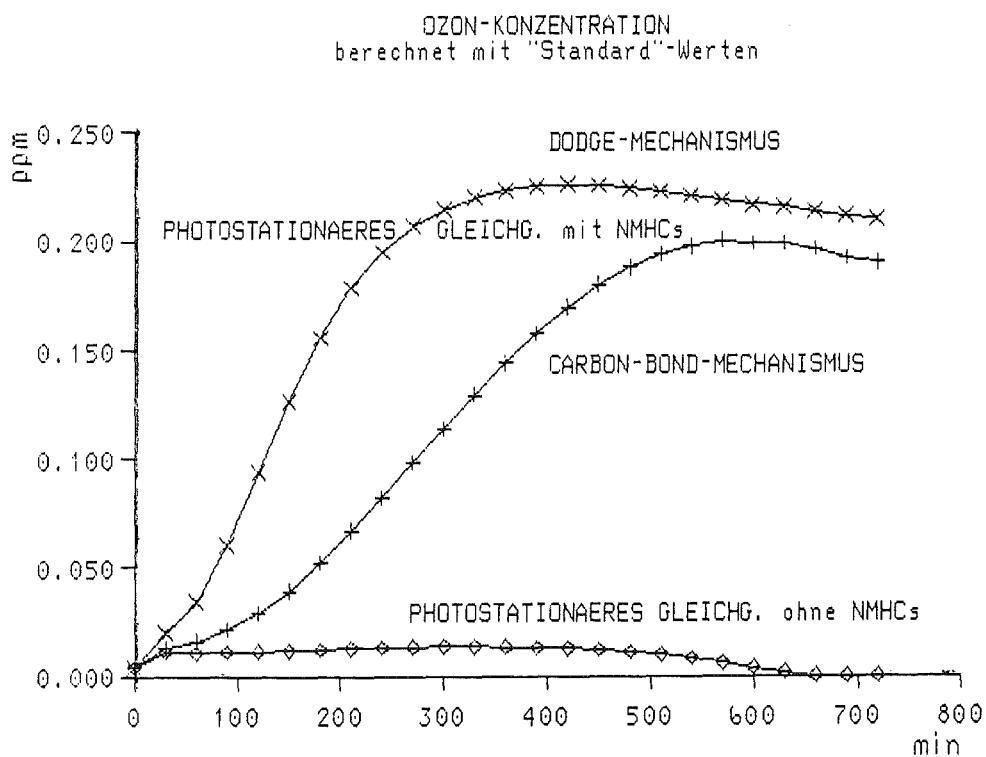


Abb. 5.7: Der Einfluß der Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMHC) auf die Höhe des Ozonpegels

Mit den in Tabelle 5.8 zusammengefaßten Eingabeparametern wurden auch die Isoplethendiagramme der Abbildungen 5.3 und 5.4 berechnet. Der Unterschied zwischen dem Dodge- und dem Carbon-Bond-Mechanismus wird in diesen Diagrammen ebenso deutlich wie im Verlauf der Ozonkonzentrationskurven in Abbildung 5.7. Bei den vorgegebenen "Standard"-Werten für die Reaktivität des NMHC-Gemisches und den Vorgaben für die anfänglichen Vorläuferkonzentrationen zeigt der Dodge-Mechanismus ein größeres Ozonbildungsvermögen. Die maximale Ozonkonzentration von 0,226 ppm wird schon nach ca. 7 Stunden erreicht, beim CB-III-Mechanismus dagegen ergibt sich ein geringerer Ozonspitzenwert von 0,199 ppm erst nach ca. 10 Stunden. Bei geänderten Anfangskonzentrationen der Vorläufer NO_x und NMHC von 0,08 ppm und 1,2 ppmC unter Beibehaltung aller anderen Modellparameter (auch der Reaktivitätsaufteilung) berechnet dagegen der CB-III-Mechanismus ein höheres Ozonmaximum als der Dodge-Mechanismus (siehe Abb. 5.3 und 5.4). Das zeigt noch einmal deutlich die unterschiedliche Sensitivität von photochemischen Reaktionsmechanismen auf einzelne Eingabeparameter, die in der schon erwähnten Studie von /Shafer,

Seinfeld, 1986/ in ihrer Auswirkung auf Kontrollstrategien eingehend untersucht wurde.

Welcher von den beiden Mechanismen die tatsächliche Ozonentwicklung besser wiedergibt, kann nicht beantwortet werden, da sich außerhalb des Stadtgebietes von München (windabwärts) keine Meßstationen für Ozon befinden. Der frühe Zeitpunkt des Ozonmaximums in der Simulation mit dem Dodge-Mechanismus ist auf heute nicht mehr gültige Reaktionskonstanten zurückzuführen /Meyer, 1981/; der Zeitpunkt des Auftretens der Ozonspitzenwerte wird im folgenden auch nicht näher untersucht. Die Größenordnung der simulierten Ozonpegel dürfte aber trotz aller grob abgeschätzten Modelleingaben annähernd stimmen, wie ein Vergleich mit einer Flugmessung vom 7.8.1981 zeigt. Dabei wurde nordöstlich von München in einer Entfernung von 40 km vom Stadtzentrum gegen 15.00 Uhr eine Ozonkonzentration von 0,15 ppm gemessen /Georgii, Neuber, 1986/. An diesem Tage herrschte eine südwestliche Windrichtung vor (der Meßort lag also im Lee von München). Auch am 01. Juni 1982, für den die Simulationsrechnungen durchgeführt wurden, kam der Wind aus Südwest.

5.5.2 Sensitivitätsrechnungen zur Reaktivität von NMHC-Gemischen

Der Anteil an gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Alkane und Alkene), an Aromaten, Aldehyden und Ketonen am gesamten NMHC-Gemisch wirkt sich sehr stark auf das Potential zur Bildung von Photooxidantien aus. Mit dem Carbon-Bond-Mechanismus kann untersucht werden, wie die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse der jeweiligen Kohlenwasserstoffspezies die Reaktivität und damit die Ozonproduktion von NMHC-Gemischen beeinflussen. Mit dem Surrogat-Mechanismus von Dodge ist das nicht möglich, man kann nur Annahmen zur Reaktivität eines NMHC-Gemisches machen. Dazu wird das Verhältnis von Butan zu Propylen (Propen) in einem "trial and error"-Verfahren so verändert, daß Simulation und Messung gut übereinstimmen. Höhere Anteile an Propylen ergeben höhere Ozonmaxima, wie aus Abbildung 5.8 ersichtlich ist. Für die in diesem Abschnitt dargestellten Analysen werden außer dem jeweils geänderten Reaktivitätsparameter alle anderen Modellvariablen der Tabelle 5.8 beibehalten.

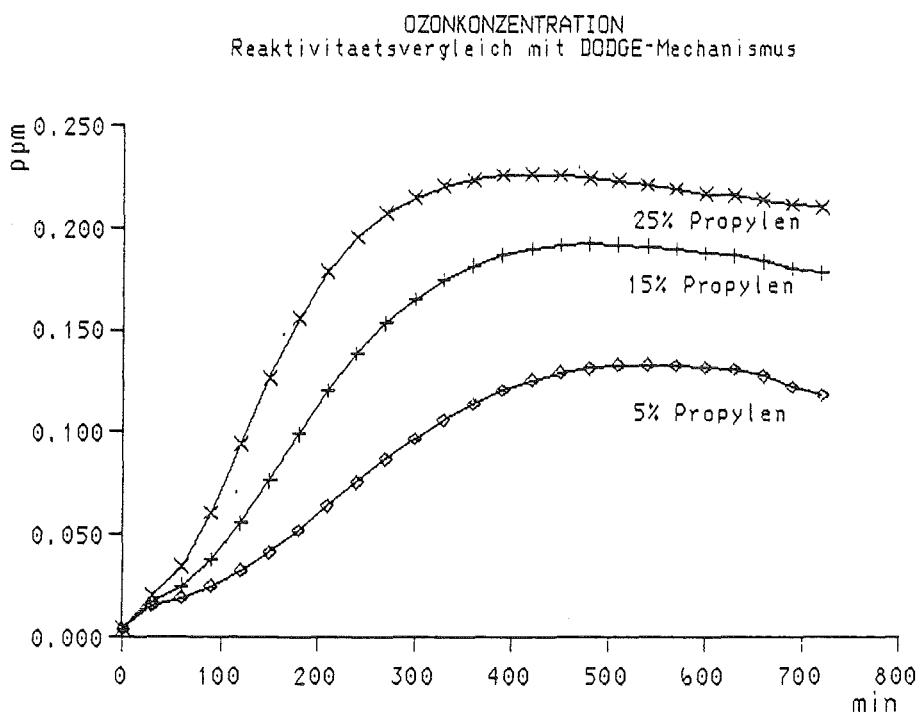


Abb. 5.8: Einfluß des Propylenanteils auf die Ozonbildung

Bei der Verwendung der CB-III-Reaktionskinetik muß das zu untersuchende NMHC-Gemisch in die einzelnen Bindungsklassen aufgespalten werden. In Tabelle 5.9 ist die Reaktivitätsaufteilung von sechs Kohlenwasserstoffgemischen wiedergegeben. /Dulson, 1978/ untersuchte die Luftzusammensetzung an einer verkehrsreichen Kreuzung in Berlin-Steglitz, während /Nelson, Quigley, 1984/ mit Hilfe eines umfangreichen Meßprogrammes das Abgasverhalten des Gesamtverkehrs von Sidney analysierten. Die Luftanalysen aus Los Angeles wurden morgendlichen Probenahmen entnommen und die letzte Reaktivitätsklassifizierung entspricht den von /Killus, Whitten, 1982/ empfohlenen "Standard"-Werten. In allen Einteilungen wurde wegen der mangelhaften gaschromatographischen Erfassung von Carbonylverbindungen die CARB-Kohlenstofffraktion auf 5 % festgelegt und dann die Summe der Kohlenstofffraktionen auf 1,04 normiert (siehe Abschn. 5.2).

Tab. 5.9: Analyse von NMHC-Gemischen

		PAR	ETH	OLE	ARO	CARB	NR
Dulson, 1978	(Berlin)	0,566	0,042	0,027	0,275	0,002	0,088
normiert		0,562	0,042	0,027	0,272	0,05	0,087
Nelson, Quigley, 1984	(Sidney)	0,529	0,098	0,037	0,220	0,015	0,101
normiert		0,531	0,098	0,037	0,222	0,05	0,102
Kopeczynski et al., 1972	(Los Angeles)	0,605	0,042	0,026	0,233	0,010	0,084
normiert		0,605	0,042	0,026	0,233	0,05	0,084
Calvert, 1976	(Los Angeles)	0,676	0,043	0,020	0,149	0,007	0,105
normiert		0,674	0,043	0,020	0,148	0,050	0,105
Grosjean et al., 1981	(Los Angeles)	0,530	0,030	0,015	0,365	0,010	0,050
normiert		0,530	0,030	0,015	0,365	0,050	0,050
Killus, Witten, 1982	Bereich:	0,5 - 0,7	0,02 - 0,11	0,02 - 0,07	0,10 - 0,4	0,03 - 0,1	0,005 - 0,22
	empfohlen	0,58	0,04	0,03	0,19	0,05	0,15

Mit den in Tabelle 5.9 beschriebenen NMHC-Gemischen führen die Simulationen mit dem OZIPM-2 Modell zu den in den Abbildungen 5.9 a und 5.9 b dargestellten Zeitverläufen der Ozonkonzentration in der städtischen Schadstofffahne. Zum Vergleich ist noch das Ergebnis der Simulation mit dem Dodge-Mechanismus eingezeichnet. Dabei fällt auf, daß mit den von /Calvert, 1976; Killus, Whitten, 1982/ vorgegebenen Reaktivitätseinteilungen gegenüber den anderen NMHC-Gemischen verhältnismäßig niedrige Ozonspitzenwerte erreicht werden. Ein Blick in Tabelle 5.9 zeigt, daß sich in diesem Ergebnis zum Teil der niedrigere Aromatenanteil in diesen beiden Mischungen widerspiegelt. Die gaschromatographische Luftanalyse von /Calvert, 1976/ weist einige Mängel auf, da die dafür benutzte Trennsäule eine sehr geringe Empfindlichkeit für die Alkylbenzole besaß; der Aromatenanteil dieser Analyse muß deshalb auch als unterster Grenzwert angesehen werden.

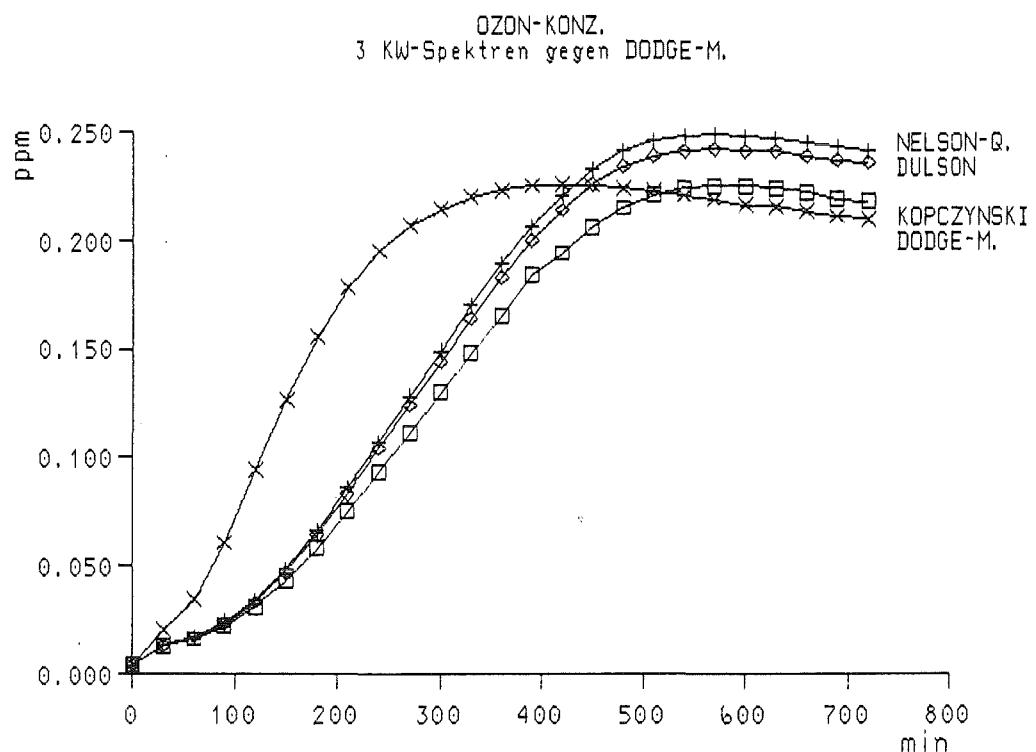


Abb. 5.9 a: Ozonbildungspotential von NMHC-Gemischen

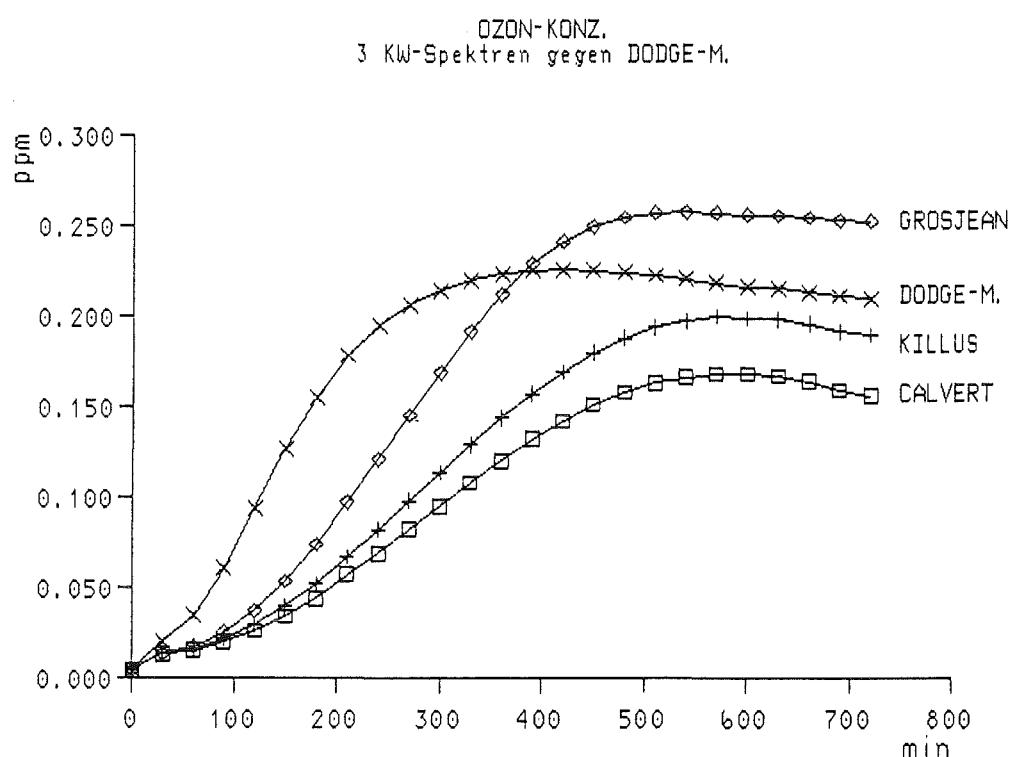


Abb. 5.9 b: Ozonbildungspotential von NMHC-Gemischen

Für München liegt zwar keine detaillierte Luftanalyse vor, im Jahre 1982 wurden jedoch Benzol und Alkylbenzole an 14 über das Stadtgebiet verteilten Meßpunkten stichprobenartig gemessen. Bei den Meßergebnissen zeigte sich eine sehr deutliche Beziehung zwischen Benzol und den übrigen aromatischen Verbindungen. Mit sehr geringen Abweichungen über das gesamte Meßgebiet ergaben sich die in Tabelle 5.10 aufgeführten gemittelten Komponentenverhältnisse /LfU, 1982/. Vergleicht man die in Tabelle 5.10 angegebenen Ergebnisse, so ist nur für die Fälle (1) und (2) eine gute Übereinstimmung festzustellen. In /LfU, 1982/ wird zudem betont, daß die in München ermittelten Werte im wesentlichen dem in verkehrsbelasteten Bereichen anderer deutscher Städte bestimmten Quotienten entsprechen.

Der Einfluß der einzelnen Kohlenstofffraktionen, in denen sich der Anteil an reaktiven und weniger reaktiven Kohlenwasserstoffen des Gemisches widerspiegelt, auf die Ozonproduktion läßt sich dadurch überprüfen, daß man zwei Reaktivitätsparameter im Rahmen der zugelassenen Gültigkeitsbereiche variiert und alle übrigen beibehält. Die Variationen sind in Tabelle 5.11 a - b aufgelistet und die Resultate sind in den Diagrammen der Abbildungen 5.10 a - j dargestellt. Bei allen Berechnungen wurde die Summe der Kohlenstofffraktionen auf 1,04 festgelegt, auch dann, wenn die Carbonylfaktion variiert wurde.

Tab. 5.10: Verhältnisse der Alkylaromaten zu Benzol für München, Berlin, Sidney und Los Angeles

ppm/ppm	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4
Benzol/Toluol	0,58	0,57	0,55	0,09
Benzol/Ethylbenzol	2,35	2,36	3,47	0,57
Benzol/Xylol	0,58	0,87	0,72	0,10
Benzol/C 9-Aromaten	0,73	0,84	1,20	0,55

Fall 1: /LFU, 1982/

Fall 2: /Dulson, 1978/

Fall 3: /Nelson, Quigley, 1984/

Fall 4: /Grosjean et al., 1981/

Tab. 5.11 a: Variation der Kohlenstofffraktionen bei konstanter Carbonylfaktion

	PAR	ETH	OLE	ARO	CARB	NR
Aromatenarm/Paraffinreich	0,70	0,05	0,04	0,10	0,05	0,10
Aromatenreich/Paraffinarm	0,50	0,05	0,04	0,30	0,05	0,10
Olefinarm/Paraffinreich	0,62	0,05	0,02	0,20	0,05	0,10
Olefinreich/Paraffinarm	0,57	0,05	0,07	0,20	0,05	0,10
Olefinarm/Aromatenreich	0,55	0,05	0,02	0,27	0,05	0,10
Olefinreich/Aromatenarm	0,55	0,05	0,07	0,22	0,05	0,10
Äthylenarm/Paraffinreich	0,55	0,09	0,02	0,20	0,05	0,10
Äthylenreich/Äthylenarm	0,58	0,04	0,07	0,20	0,05	0,10
Äthylenarm/Paraffinreich	0,63	0,02	0,04	0,20	0,05	0,10
Äthylenreich/Paraffinarm	0,54	0,11	0,04	0,20	0,05	0,10
Äthylenarm/Aromatenreich	0,54	0,02	0,04	0,29	0,05	0,10
Äthylenreich/Aromatenarm	0,54	0,11	0,04	0,20	0,05	0,10

Tab. 5.11 b: Variation der Kohlenstofffraktionen unter Einbeziehung der Carbonylfaktion

	PAR	ETH	OLE	ARO	CARB	NR
Carbonylarm/Äthylenreich	0,57	0,10	0,04	0,20	0,03	0,10
Carbonylreich/Äthylenarm	0,57	0,03	0,04	0,20	0,10	0,10
Carbonylarm/Olefinreich	0,58	0,05	0,07	0,20	0,04	0,10
Carbonylreich/Olefinarm	0,58	0,05	0,02	0,20	0,09	0,10
Carbonylarm/Aromatenreich	0,55	0,05	0,04	0,27	0,03	0,10
Carbonylreich/Aromatenarm	0,55	0,05	0,04	0,20	0,10	0,10
Carbonylarm/Paraffinreich	0,62	0,05	0,04	0,20	0,03	0,10
Carbonylreich/Paraffinarm	0,55	0,05	0,04	0,20	0,10	0,10

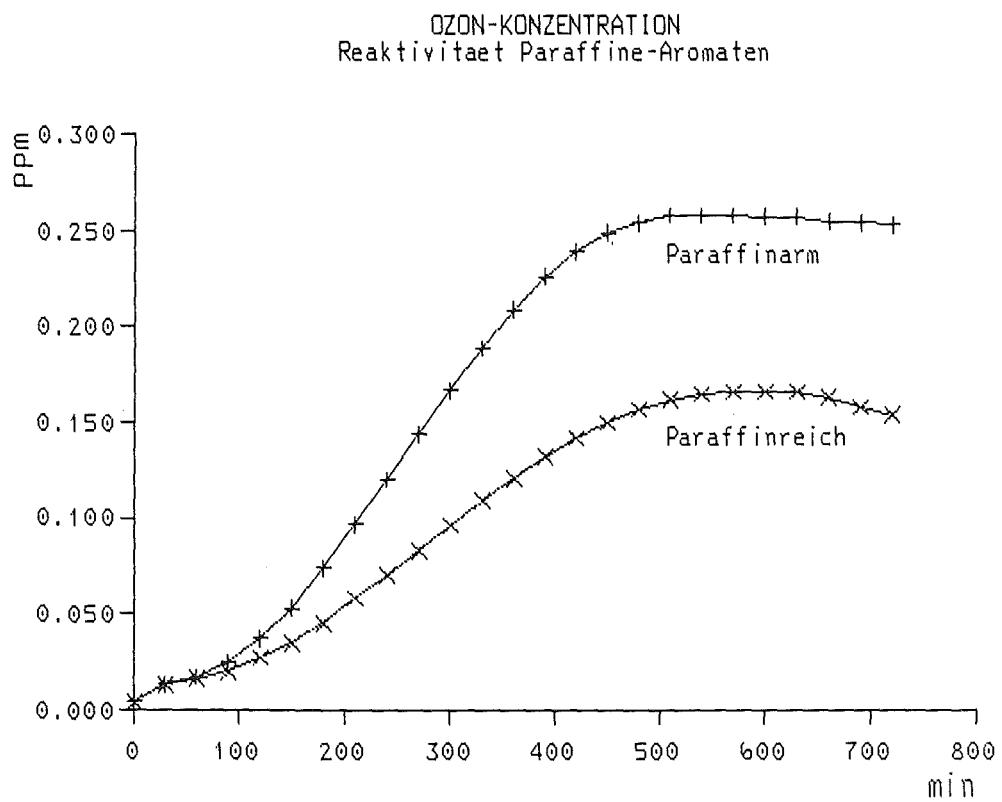


Abb. 5.10 a: Sensitivitätsvergleich Paraffine gegen Aromaten

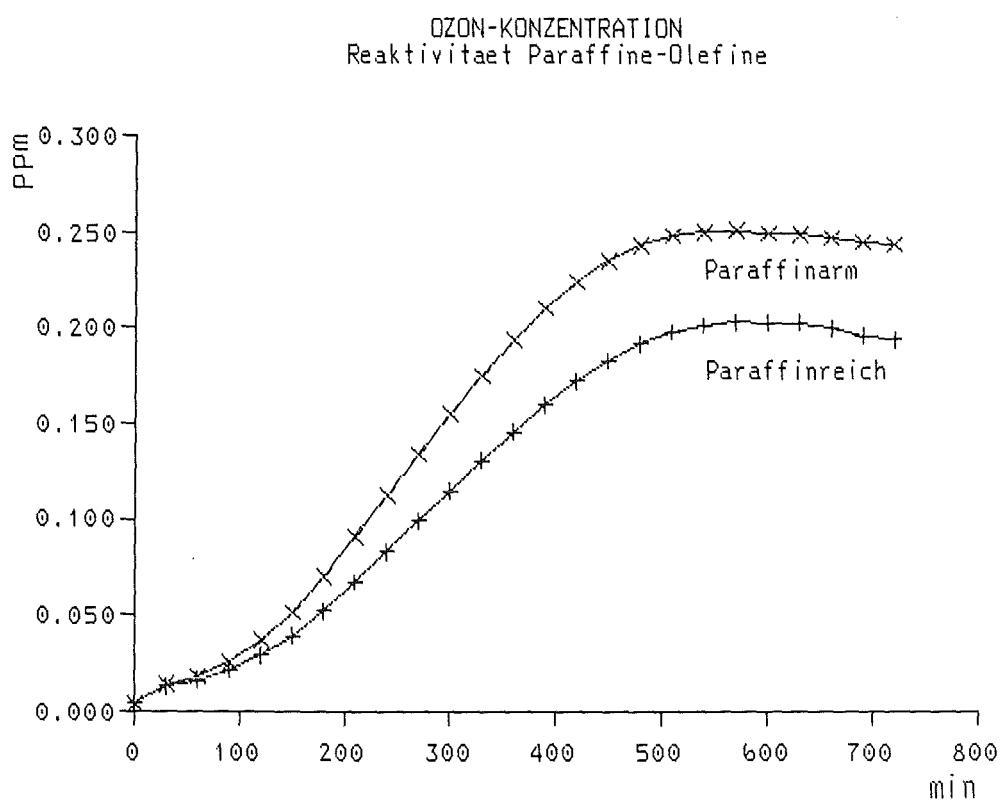


Abb. 5.10 b: Sensitivitätsvergleich Paraffine gegen Olefine

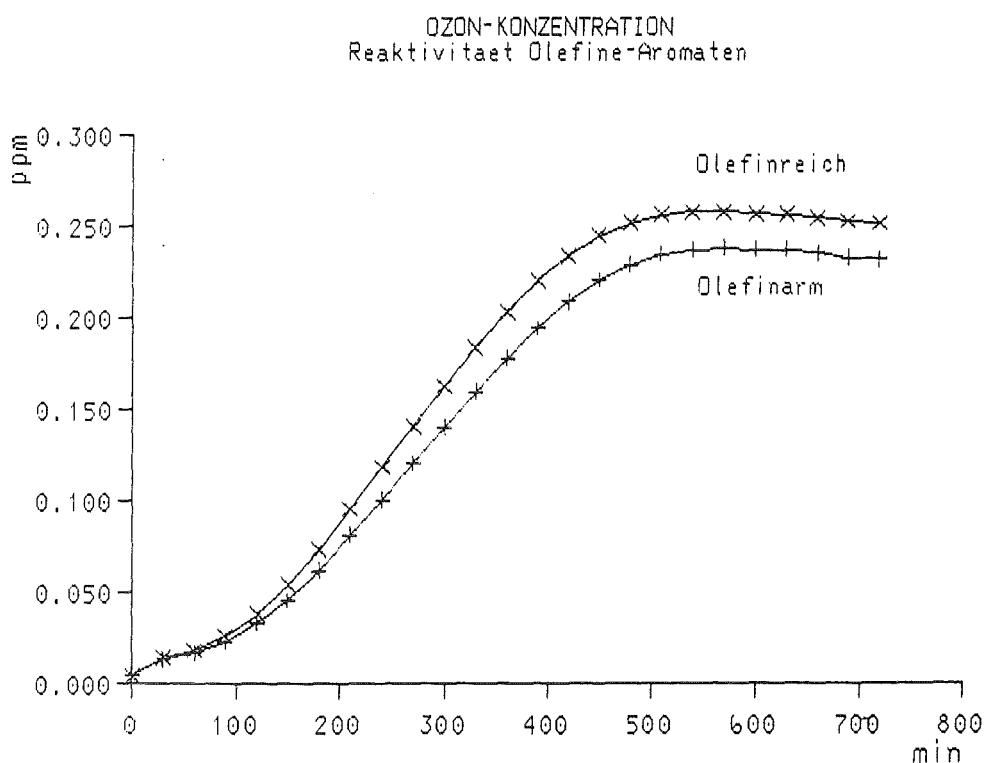


Abb. 5.10 c: Sensitivitätsvergleich Olefine gegen Aromaten

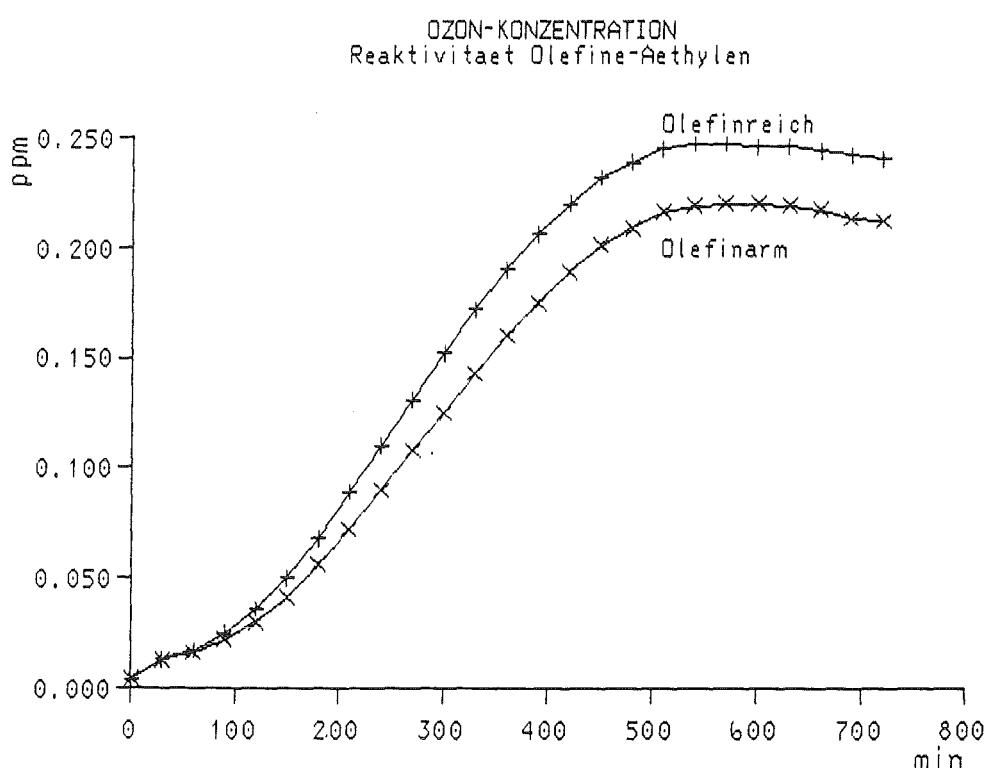


Abb. 5.10 d: Sensitivitätsvergleich Olefine gegen Äthylen

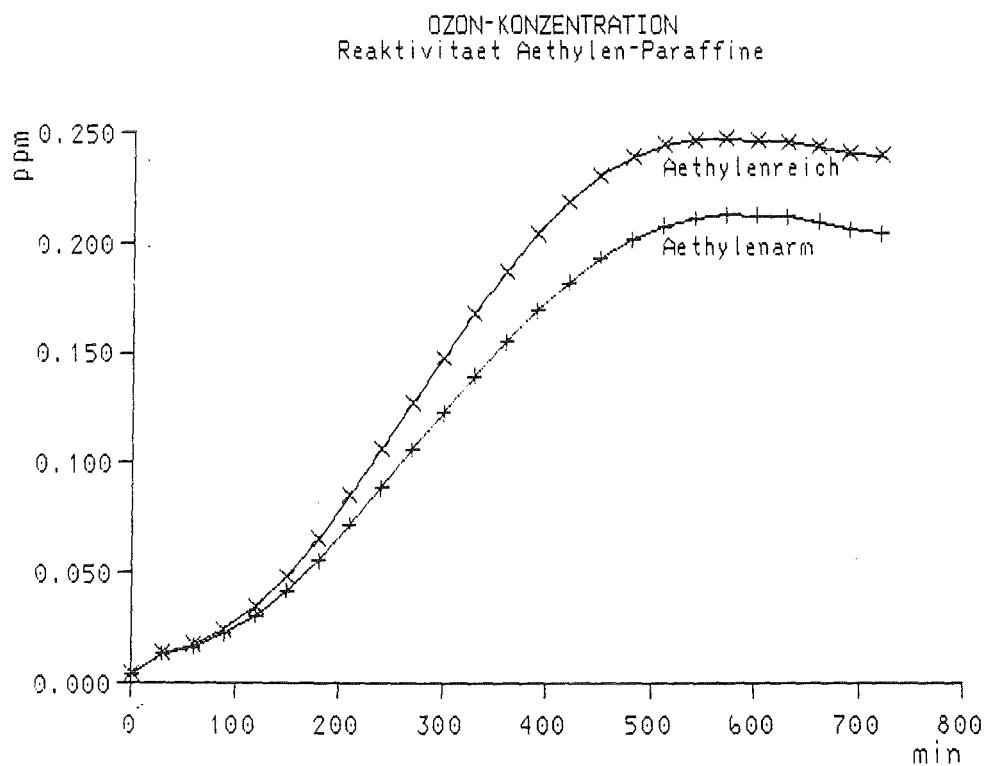


Abb. 5.10 e: Sensitivitätsvergleich Äthylen gegen Paraffine

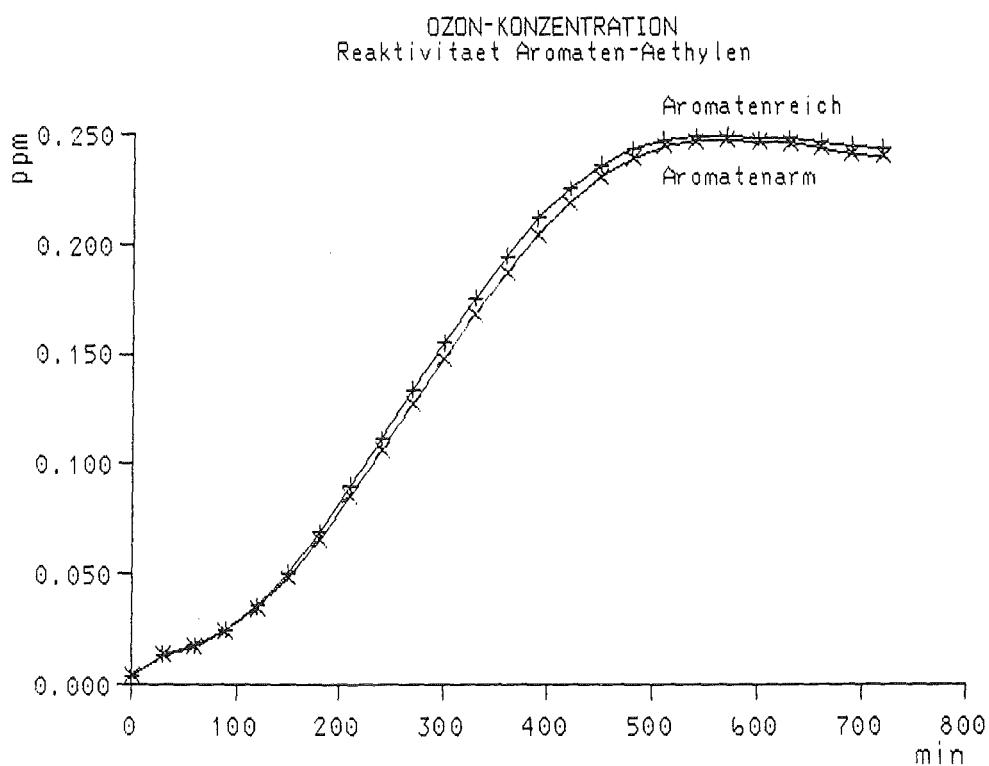


Abb. 5.10 f: Sensitivitätsvergleich Aromaten gegen Äthylen

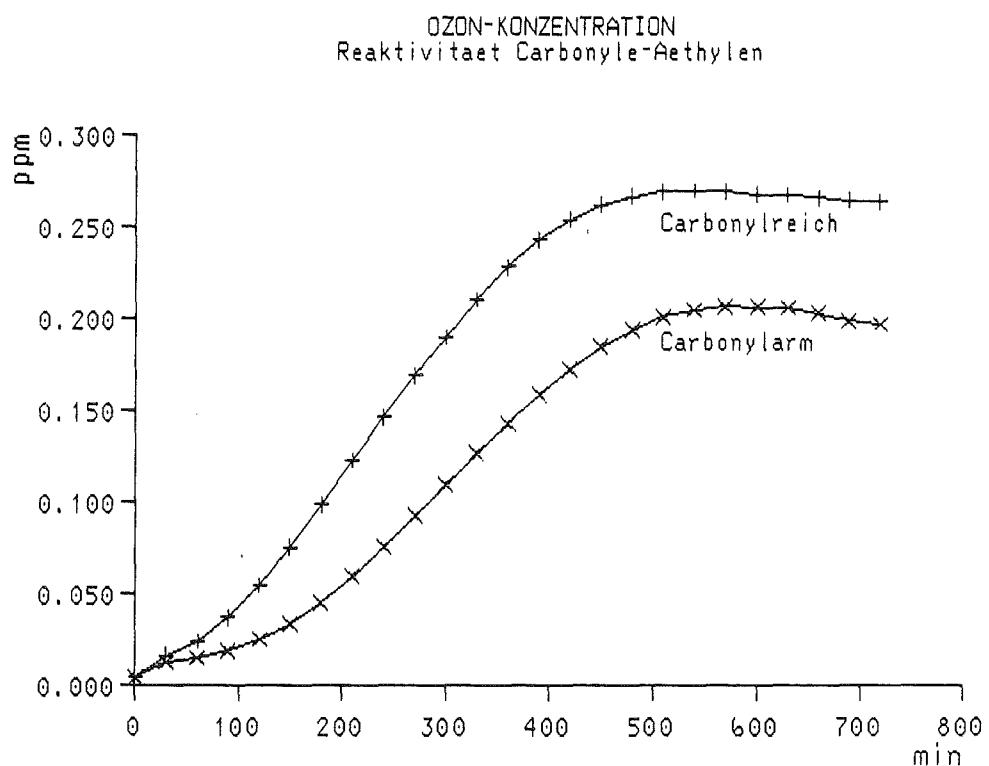


Abb. 5.10 g: Sensitivitätsvergleich Carbonyle gegen Äthylen

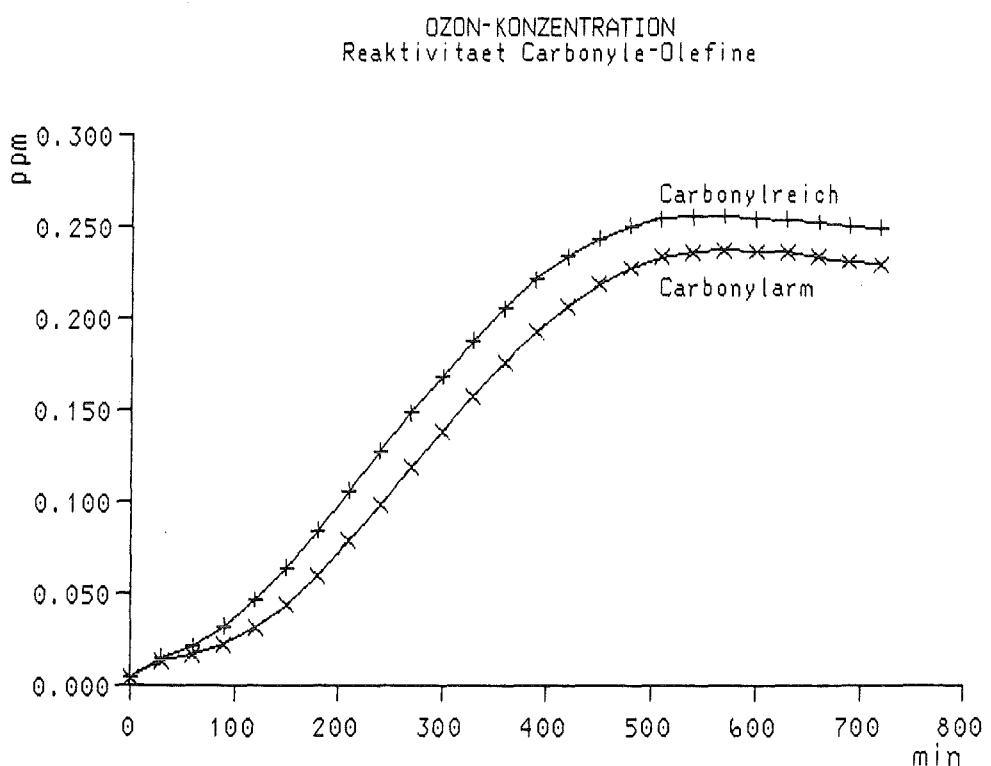


Abb. 5.10 h: Sensitivitätsvergleich Carbonyle gegen Olefine

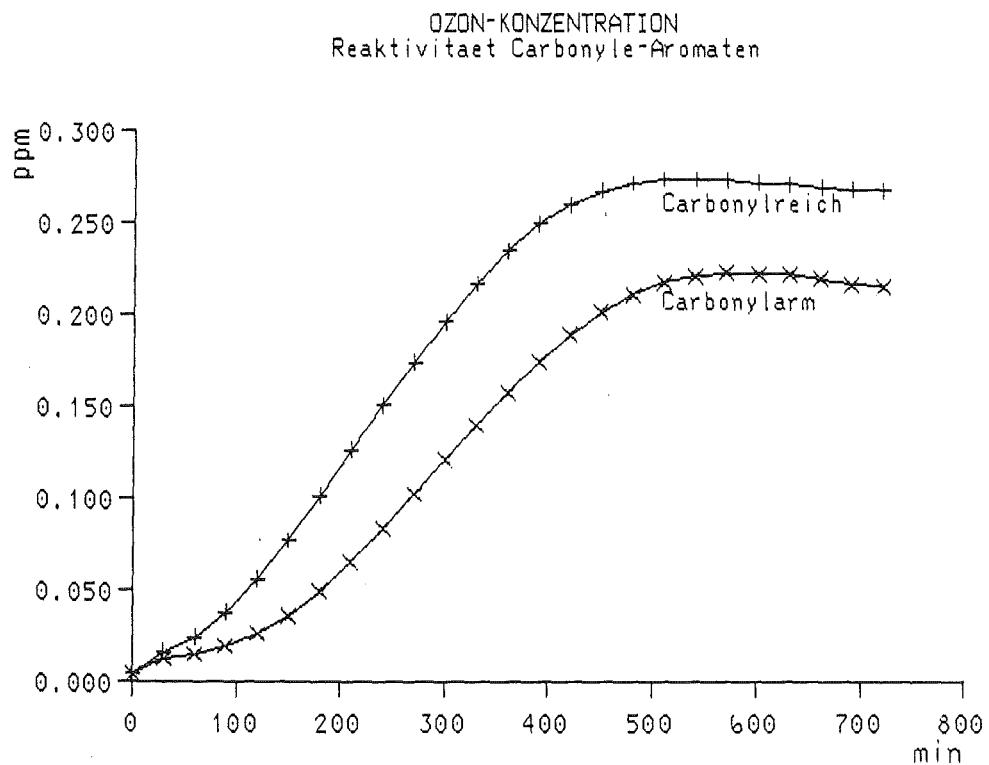


Abb. 5.10 i: Sensitivitätsvergleich Carbonyle gegen Aromaten

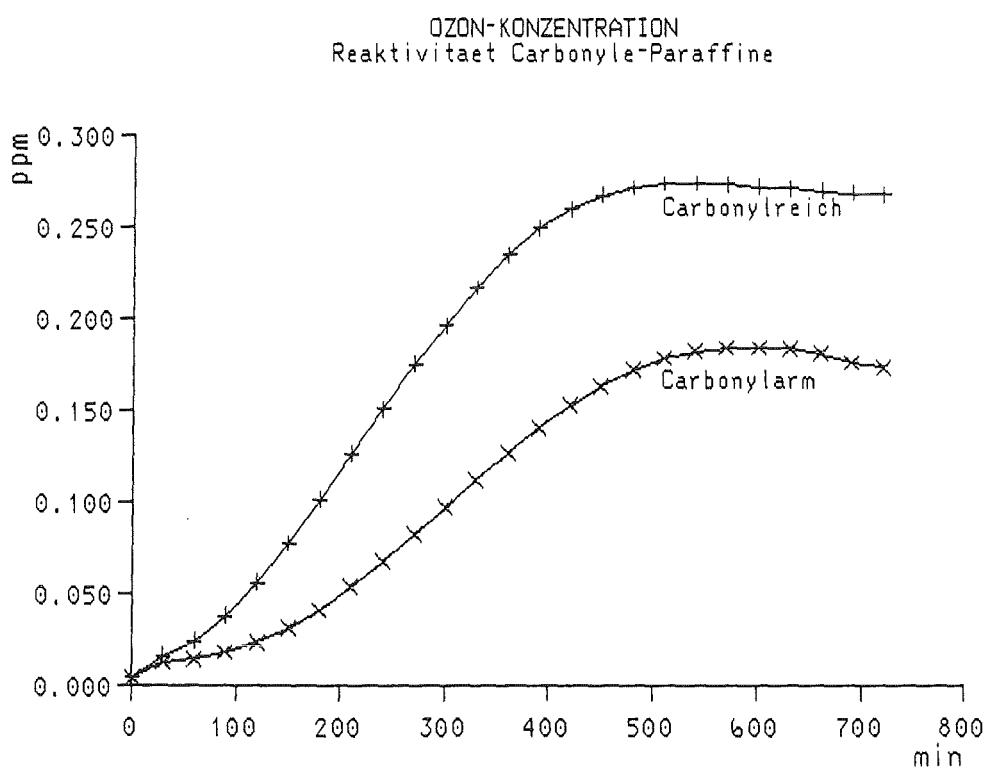


Abb. 5.10 j: Sensitivitätsvergleich Carbonyle gegen Paraffine

Bei der Analyse der einzelnen Sensitivitätsrechnungen muß man beachten, daß die Gültigkeitsbereiche der Kohlenstofffraktionen unterschiedlich groß sind, d.h. wenn zwei Reaktivitätsklassen wie PAR und ARO (sie repräsentieren die Paraffine und die Aromaten) größere Geltungsbereiche besitzen (0,5 - 0,7 und 0,1 - 0,4), können sie natürlich stärker gegeneinander variiert werden, als z.B. das Paar PAR und OLE (0,5 - 0,7 und 0,02 - 0,07). Die Reaktivitätsunterschiede zwischen zwei Bindungsklassen drücken sich deshalb in den Diagrammen unterschiedlich stark aus. Zieht man das in die Betrachtung mit ein, so läßt sich folgende Reihenfolge in der Reaktivität aufstellen: PAR < ETH ≤ ARO < OLE < CARB.

Mit der ermittelten Reaktivitätsreihenfolge können nun die Unterschiede zwischen den sechs in Tabelle 5.9 beschriebenen NMHC-Gemischen genauer analysiert werden. Die Mischung von */Dulson, 1978/* hat gegenüber dem NMHC-Gemisch von */Nelson, Quigley, 1984/* einen höheren Aromatenanteil; das wird jedoch durch den höheren Olefin- und den sehr viel größeren Äthylenanteil kompensiert, so daß die Gemische ein fast gleich starkes Ozonbildungspotential besitzen. Diese Kompensation tritt bei der Luftanalyse von */Kopczynski et al., 1972/* nicht auf, deshalb zeigt sich hier ein etwas vermindertes Vermögen zur Ozonerzeugung. Die Mischung nach */Calvert, 1976/* fällt, wie schon erklärt, durch ihren sehr geringen Aromaten- und sehr hohen Paraffinanteil auf, was sich deutlich in der geringen Reaktivität äußert. In der Luftprobe nach */Grosjean et al., 1981/* wird der relativ kleine Beitrag der Olefine durch die Aromaten so stark überkompenziert, daß diese Zusammensetzung das höchste Ozonmaximum ergibt. Die von */Killus, Witten, 1982/* empfohlene Reaktivitätseinteilung zeigt ein mittleres Ozonbildungsvermögen, was sich auf den geringeren Aromatenbeitrag und den relativ hohen Anteil an nicht reagierenden Kohlenwasserstoffen zurückführen läßt.

Allerdings muß bei der oben beschriebenen Reaktivitätsfolge beachtet werden, daß sie nur für das NMHC/NO_x-Verhältnis von 5,46 : 1 und die NMHC-Konzentration von 0,814 ppmC gilt. Ändern sich die Vorläuferkonzentrationen (mit oder ohne Änderung des NMHC/NO_x-Verhältnisses), so ändern sich auch die Reaktivitätsunterschiede zwischen den einzelnen Bindungsklassen. Bei NMHC-Konzentrationen größer als 1 ppmC und bei einem NMHC/NO_x-Verhältnis größer als 10 ergibt sich die Reaktivitätsfolge: PAR < ARO < ETH < CARB < OLE. Ist das NMHC/NO_x-Verhältnis größer als 15, so ändert sich die Reihenfolge nochmals: PAR < ARO < CARB < ETH < OLE. Da aber in den meisten städtischen Ballungsräumen das NMHC/NO_x-Verhältnis unter 10 liegt, hat die erstgenannte

Reihenfolge die größere Bedeutung für die Untersuchung von städtischen Ozonproblemen. Insgesamt läßt sich aus dieser mehr qualitativen Betrachtung ableiten, daß der hohe Aromatenanteil im Benzin und damit in den Verkehrsemissionen die Ozonbildung in den Ballungsgebieten beträchtlich verstärkt.

5.5.3 Der Einfluß der Sonneneinstrahlung

Die Geschwindigkeitskonstanten der photolytischen Reaktionen bestimmen in dem photochemischen Reaktionszyklus, der zur Bildung der Photooxidantien führt, die Gesamtgeschwindigkeit der chemischen Umsetzung der Vorläuferstoffe NO_x und NMHC. Dabei ist neben der Wellenlänge die Intensität des einfallenden Sonnenlichts die maßgebliche Größe. Das läßt sich am einfachsten zeigen, indem man eine Simulation der Ozonentwicklung für die Winter- und Sommerperiode ausführt (siehe Abb. 5.11). Um den Temperatureinfluß auszuschließen, wurde eine konstante Temperatur von 25° C zugrunde gelegt. Zur Beschreibung der Reaktivität des NMHC-Gemisches wurden die Werte der Untersuchung von *Dulson, 1978/* herangezogen, alle anderen Modellvorgaben stimmen mit Tabelle 5.9 überein.

Die Ozonbildung am 1. Januar 1982 ist verglichen mit der am 1. Juni 1982 sehr gering. Das belegt eindrucksvoll die Tatsache, daß sich Ozonepisoden immer nur in Zeiten mit großer Sonneneinstrahlung ausbilden können.

Wolken schwächen die Lichtintensität mehr oder weniger stark ab. Da das Modell OZIPM-2 dies aber in der vorliegenden Version nicht berücksichtigt, kann dieser Effekt hier nicht untersucht werden. Für die praktische Abschätzung von Reduktionsmaßnahmen hat dies allerdings nur geringe Bedeutung, da in diesen Fällen ohnehin nur Tage mit sehr hohen Ozonwerten herangezogen werden, die normalerweise durch fehlende Wolkenbedeckung, geringe Windgeschwindigkeiten und hohe Tagestemperaturen gekennzeichnet sind.

In Europa sind die Monate Juni, Juli und August diejenigen mit der höchsten Sonneneinstrahlung, deshalb ist auch zu erwarten, daß in dieser Zeit die höchsten Ozonspitzenwerte auftreten. Auch die durchschnittliche Ozonbelastung ist in diesen Monaten höher, wie vielfältige Messungen belegen. In Abbildung 5.12 ist eine solche Meßreihe für den Ort Stodday in England, der nahe dem Ballungszentrum Lancaster liegt */DEDT, 1987/*, wiedergegeben.

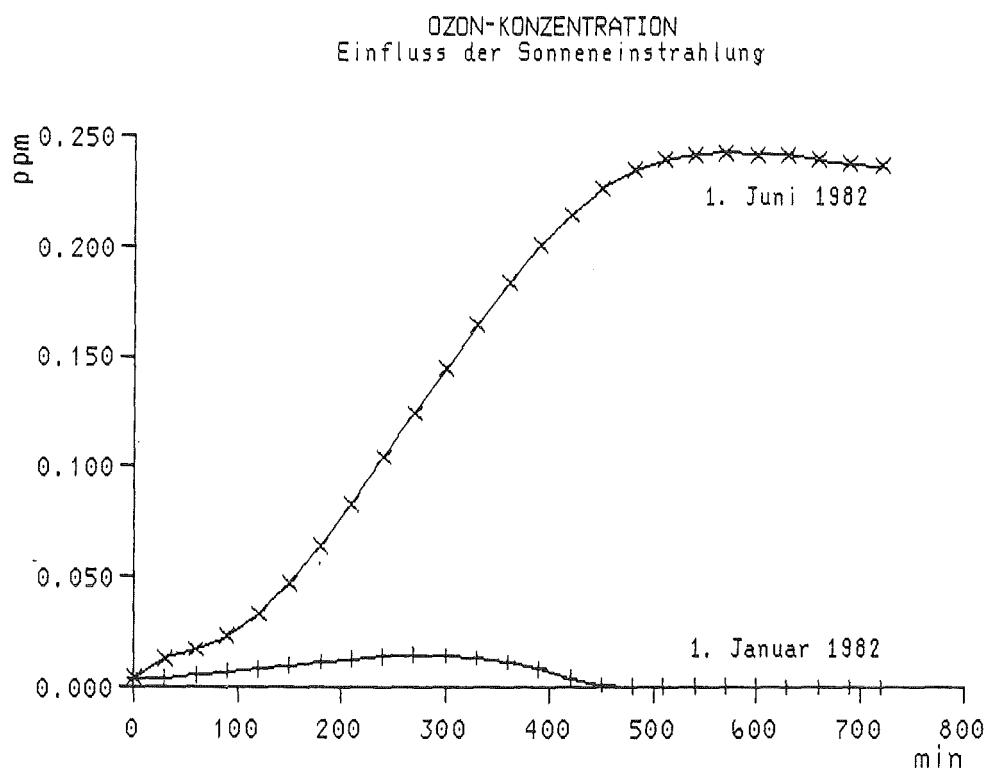


Abb. 5.11: Sensitivitätsrechnung zur Sonneneinstrahlung

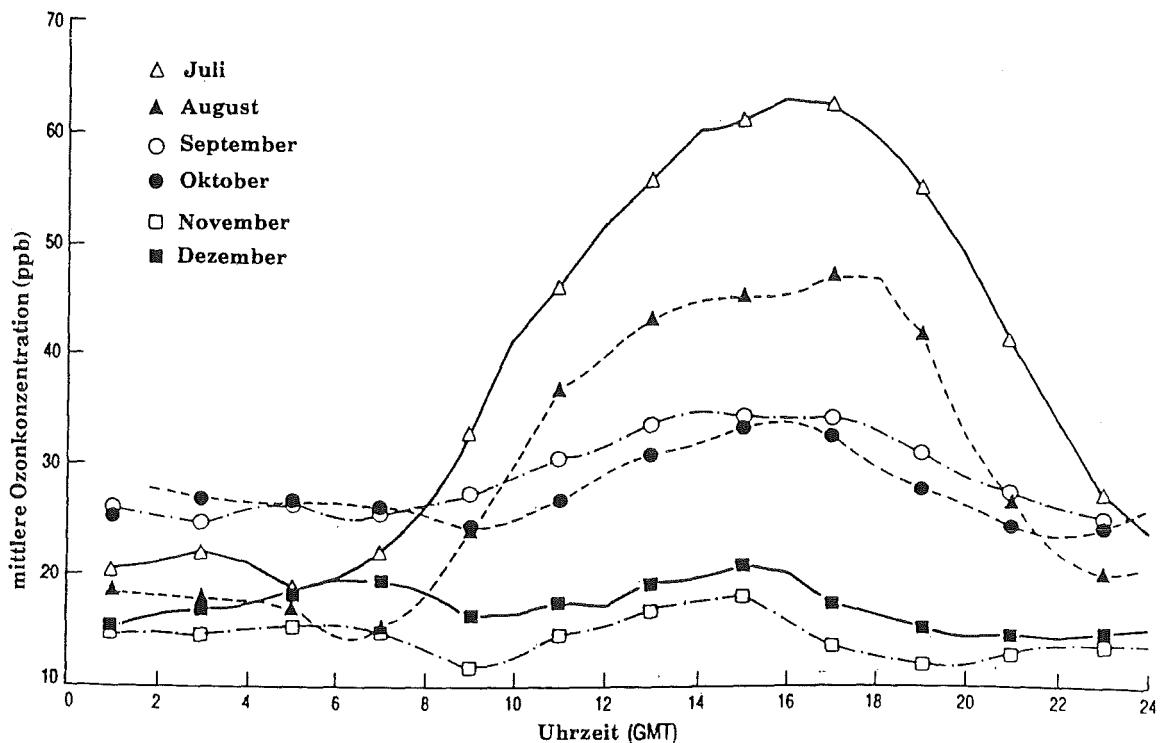


Abb. 5.12: Mittlere stündliche Ozonkonzentration im Tagesverlauf, Juli bis Dezember 1983, in Stoddart, England
Quelle: /DEDT, 1987/

5.5.4 Der Einfluß der Mischungsschichthöhe

Das Ansteigen der Mischungsschichthöhe im Laufe des Tages hat zwei gegenläufige Effekte. Einerseits werden dadurch die Konzentrationen aller in der Luftsäule befindlichen Schadstoffe verdünnt, andererseits können wiederum Ozon und Vorläufer von oberhalb der Mischungsschicht in die Luftsäule eingetragen werden, was den Verdünnungseffekt teilweise vermindert. Um diese gegenläufigen Einflüsse zu studieren, wurden für die Simulationen drei verschiedene Entwicklungen der Mischungsschichthöhe vorgegeben: von 700 m auf 1200 m, auf 1700 m und auf 2200 m. Der Transport und damit das Entrainment von den Vorläufern NO_x und NMHC wurde nicht mit in die Berechnung einbezogen, jedoch das Entrainment von Ozon (siehe Tab. 5.8). Abbildung 5.13 zeigt deutlich, daß der Verdünnungseffekt überwiegt, was auch verständlich wird, wenn man die Konzentration des Ozons oberhalb der Mischungsschicht (0,05 ppm) mit den sich in der Luftsäule bildenden Ozonkonzentrationen (größer 0,20 ppm) vergleicht.

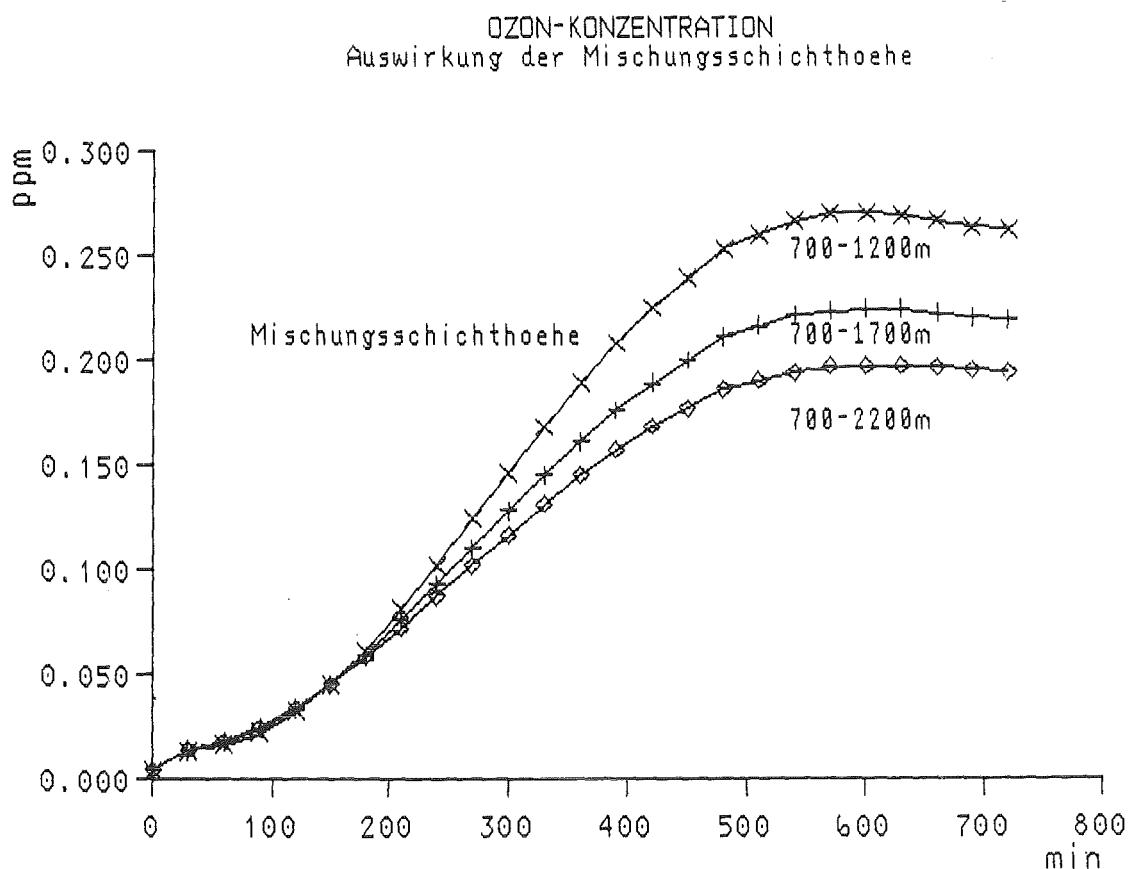


Abb. 5.13: Sensitivitätsrechnungen zur Mischungsschichthöhe

Im Winter dagegen macht sich bei einer für die Jahreszeit sehr hohen Ozonbelastung oberhalb der Mischungsschicht von 0,05 ppm der Verdünnungseffekt nicht bemerkbar (siehe Abb. 5.14). Im Sommer überwiegt aber immer die Verdünnung. Das Ausmaß der Veränderung der Mischungsschichthöhe bestimmt die Ozonkonzentration in der Schadstofffahne (Abb. 5.13). Tage mit geringen Windgeschwindigkeiten bei gleicher Sonneneinstrahlung werden deshalb höhere Ozonkonzentrationen aufweisen als Tage mit größeren Windgeschwindigkeiten, da der Wind die Höhe der Mischungsschicht maßgeblich beeinflußt.

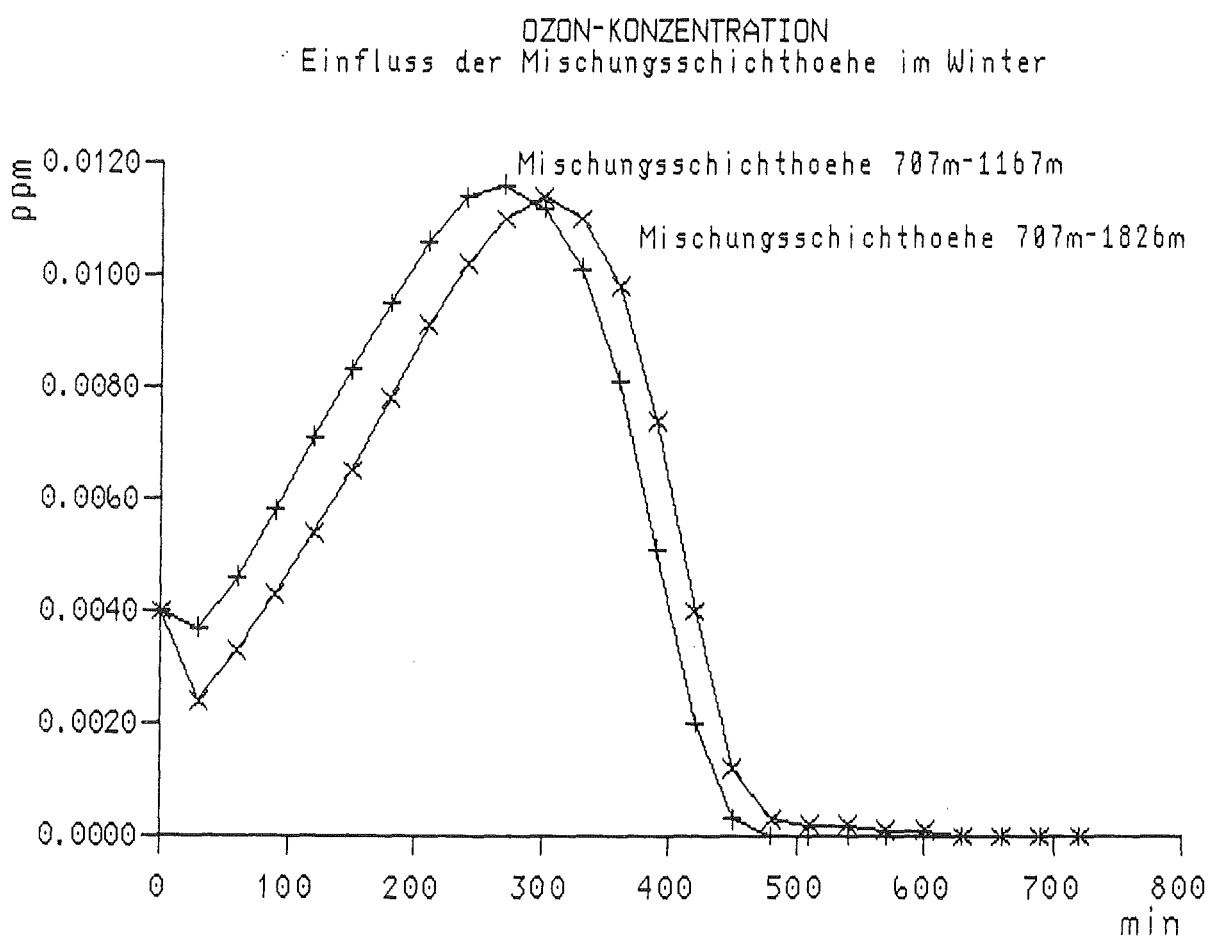


Abb. 5.14: Einfluß der Veränderung der Mischungsschichthöhe im Winter

5.5.5 Einfluß der Temperatur auf die Ozonbildung

Einige der Reaktionskonstanten des luftchemischen Umsetzungsmechanismus zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit, wie zum Beispiel der Zerfallsprozeß von Peroxyacetylinitrat (PAN) (siehe Abschn. 4.1). Die meisten Reaktionsraten sind jedoch wenig temperaturabhängig, so daß sich die Unterschiede in der Lufttemperatur, wie sie in den Sommermonaten auftreten, nur wenig auf die Höhe der Ozonpegel auswirken. Die tieferen Lufttemperaturen im Winter bedingen zusätzlich zu der verringerten Sonneneinstrahlung eine weitere Erniedrigung der täglichen Ozonkonzentrationen. Deshalb wurden zwei Berechnungen mit einem Temperaturunterschied von 25°C durchgeführt, um diesen Temperatureffekt für die kälteren Jahreszeiten aufzuzeigen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Wie man sieht, führt eine Temperaturerniedrigung um 25°C zu einer Reduktion des Ozonmaximums um rund 25 %.

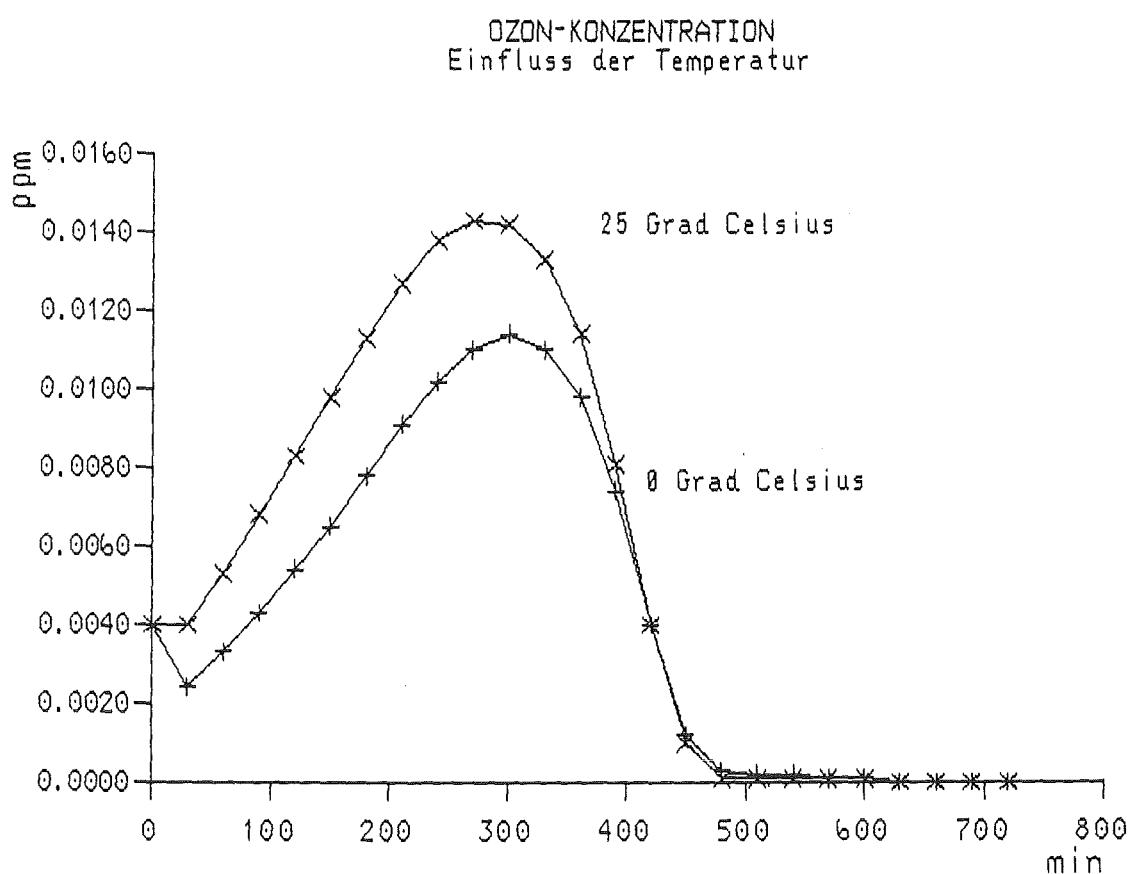


Abb. 5.15: Der Temperatureinfluß auf die Ozonbildung im Winter

5.6 Die Bedeutung der Verkehrsemissionen für die Ozonbildung

In den vorhergehenden Abschnitten dieses Kapitels wurde schon mehrfach die Rolle des Verkehrs als Quelle für die städtische Schadstoffbelastung angesprochen. Der Verkehr zeichnet sich dadurch aus, daß er beide Vorläuferstoffe NO_x und NMHC emittiert und damit die Bildung von Photooxidantien, wie Ozon, in Ballungsgebieten entscheidend beeinflußt. So wurde beispielsweise der Anteil der Autoabgase an der Gesamtbelastung im Stadtzentrum von Köln auf 76 % bis 90 % bei den Kohlenwasserstoffen und auf 83 % bis 93 % bei den Stickstoffoxiden geschätzt /TÜV-Rheinland, 1972/.

Für den Großraum Köln liegen die prozentualen Beiträge der verkehrsbedingten Vorläuferemissionen erheblich niedriger, da im Norden von Köln gelegene Industriebetriebe große Mengen an NO_x und NMHC emittieren. In Tabelle 5.12 sind die Anteile der Verkehrsemissionen an den Gesamtemissionen der Vorläufer für einige Ballungsgebiete wiedergegeben. Es fällt auf, daß für die Städte Köln, Mannheim und Karlsruhe sehr niedrige Werte für NO_x ermittelt wurden. Dagegen betrug der über die Bundesrepublik Deutschland gemittelte Anteil des Verkehrs im Jahre 1980 an den NO_x -Emissionen 54,8 % und bei den Kohlenwasserstoffen 45,2 % /UBA, 1987/. Nach den in Abschnitt 1.3 dargestellten Emissionsverteilungen des Jahres 1982 für NO_x betrug der Anteil des Verkehrs etwa 33 %.

Nachdenklich stimmen muß die Entwicklung der Verkehrsemissionen von 1966 bis 1984, wie sie in der Untersuchung des Umweltbundesamtes für die Bundesrepublik Deutschland beschrieben ist /UBA, 1987/. 1966 lag die NO_x -Emission des Verkehrs mit 880 kt bei einem Anteil von 45,0 %, 1984 mit 1750 kt dagegen schon bei 57,3 %. Eine ähnliche Entwicklung zeigt sich bei den Kohlenwasserstoffen: 1966 mit 510 kt ergab sich ein Anteil von 30,5 % und 1984 mit 830 kt ein Anteil von 45,2 %. Auch europaweit liegt der Anteil der verkehrsbedingten NO_x -Emissionen über 50 %, wie aus Tabelle 5.13 zu ersehen ist /OECD, 1987/.

Die Kohlenwasserstoffemissionen der Emittentengruppe Verkehr resultieren nicht nur aus den Verbrennungsabgasen, sondern auch aus der Verdunstung von Benzin und Diesel bei Lagerung und Umschlag. In Westeuropa beträgt der Anteil dieses Emissionsweges nach einer Abschätzung 5,2 %, der Gesamtbeitrag des Verkehrs beträgt 43,5 % bei den Emissionen von flüchtigen Kohlenwasserstoffen /CONCAWE, 1986/. Für die einzelnen westeuropäischen Länder liegen die detaillierten Zahlenwerte der NMHC-Emissionen des Verkehrs zwar nicht vor,

überträgt man aber den oben angegebenen Wert von 43,5 % auf die Gesamtemissionen der in Tabelle 5.14 angegebenen Staaten, so wird das Ausmaß der Kohlenwasserstoffbelastung der Atmosphäre durch den Verkehr deutlich. Zusätzlich muß dabei noch beachtet werden, daß ein Großteil der emittierten Kohlenwasserstoffe aus Aromaten besteht, die ein hohes Ozonbildungspotential besitzen.

Außer mit NO_x und NMHC belastet der Verkehr die Atmosphäre auch noch mit erheblichen Mengen an Kohlenmonoxid (CO). In der Bundesrepublik Deutschland stammten 1984 59,2 % der Gesamtabgabe von 7,4 Mio t CO aus dieser Emissiengruppe /UBA, 1987/. Dieser Schadstoff ist von Bedeutung bei der Erhöhung der Ozonproduktion in der Troposphäre, auch wenn er nicht so reaktiv wie die Kohlenwasserstoffe ist /Hahn, Crutzen, 1982/.

Maßgebend für die Zusammensetzung der Verkehrsemissionen ist unter anderem die Fahrgeschwindigkeit. Je schneller der Verkehrsfluß ist, desto weniger Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid und desto mehr Stickstoffoxide werden emittiert. Bei den in Tabelle 5.15 aufgelisteten Emissionsfaktoren für Personen- und Kombinationskraftwagen mit Otto- und Dieselmotoren /UBA, 1980/ fallen besonders die hohen Kohlenwasserstoffemissionen bei den niedrigen Geschwindigkeiten, wie sie in Stausituationen vorherrschen, auf. Eine Simulation der verkehrsbedingten Ozonbildung in Stadtgebieten /Zellner, Moussiopoulos, 1986/ ergab, daß schon die Vermeidung von Verkehrsstaus eine beträchtliche Reduzierung der Ozonspitzenwerte herbeiführen würde.

Weiterhin ist aus Tabelle 5.15 ersichtlich, daß in der Innenstadt, wo fast ausschließlich der Verkehr die Vorläuferkonzentrationen bestimmt, der Verkehrsfluß die ausschlaggebende Größe für das vorherrschende NMHC/NO_x-Verhältnis sein dürfte. Dieses Verhältnis hat eine große Auswirkung auf die Ozonbildung und spielt auch eine besondere Rolle bei Emissionsminderungsmaßnahmen, wie im nächsten Abschnitt näher erläutert wird.

Tab. 5.12: Verkehrsbedingte Emissionen entsprechend den Angaben in den jeweiligen Emissionskatastern

Ballungsgebiet	Prozentualer Anteil des Verkehrs an den Emissionen von	
	NO _x	NMHC
Regensburg a)	61,4	55,2
Aschaffenburg b)	37,2	55,7
Großraum Nürnberg c)	28,6	32,4
Großraum Köln d)	10,8	16,6
Karlsruhe e)	12,6	19,1
Mannheim e)	2,0	21,3

a) /LfU-München, 1985 a/

b) /LfU-München, 1985 b/

c) /Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, 1983/

d) /MAGS, 1976/

e) /MAGS, 1980/

Tab. 5.13: NO_x-Anteil der Emittentengruppe Verkehr für einige europäische Länder für das Bezugsjahr 1980

Land	NO _x -Anteil in %	Land	NO _x -Anteil in %
Belgien	58,0	Italien	46,0
Bundesrepublik Deutschland	54,6	Luxemburg	52,0
Dänemark	30,0	Niederlande	55,0
Finnland	45,0	Österreich	66,0
Frankreich	64,9	Portugal	84,0
Griechenland	72,0	Schweden	71,0
Großbritannien	44,0	Schweiz	83,0
Irland	34,0	Spanien	63,0

Tab. 5.14: Schätzwerte der OECD für die Emissionen von Stickstoffoxiden und Kohlenwasserstoffen in Europa für das Jahr 1980 (in Tsd t)

Land	Stickstoffoxide	Kohlenwasserstoffe
Belgien	317	keine Angaben
Bundesrepublik Deutschland	3198	1800
Dänemark	239	106
Finnland	258	113
Frankreich	1809	3186
Großbritannien	1915	(1961) *)
Italien	1480	keine Angaben
Niederlande	547	479
Norwegen	115	295
Österreich	206	121
Schweden	320	819
Schweiz	170	190

*) Letzter Schätzwert für Großbritannien, kein OECD-Wert

Tab. 5.15: Emissionsfaktoren für den innerstädtischen Verkehr von Personen- und Kombinationskraftwagen mit Otto- und Dieselmotoren

Fahrzyklus		1	2	3	4	0	5	6	7
Mittlere Geschwindigkeit	km/h	100,00 (konstant)	60,00	42,50	26,00	19,50	13,50	6,00	1,00
Kohlenmonoxid	g/km	10,84	13,28	17,38	24,64	29,40	38,83	68,33	303,00
Kohlenwasserstoffe	g/km	1,03	1,32	1,72	2,43	2,91	3,68	6,12	25,92
Stickstoffoxide	g/km	3,55	1,88	1,73	1,65	1,64	1,51	1,43	1,50
NMHC/NO _x	ppmC/ ppm	0,83	2,02	2,86	4,23	5,10	7,00	12,30	49,68

5.7 Der NO_x-Inhibitions-Effekt

Wie schon bei der Interpretation der Ozonisoplethendiagramme (Abschn. 5.3) gezeigt wurde, kann die Erhöhung der Stickstoffoxidkonzentration in einem reaktiven Gemisch aus den Vorläuferstoffen NO_x und NMHC bei gewissen NMHC/NO_x-Verhältnissen das Ozonbildungspotential dieses Gemisches beträchtlich vermindern. Dies ist der "eigentliche" NO_x-Inhibitions-Effekt. Andererseits kann auch eine einseitige Reduzierung der Stickstoffoxidemissionen zu einer verstärkten Ozonbildung in städtischen Schadstofffahnen führen. Diese Auswirkung wird ebenfalls als NO_x-Inhibitions-Effekt bezeichnet. Bei Emissionskontroll- und Emissionsreduktionsmaßnahmen sollte dieser Effekt berücksichtigt werden.

Der NO_x-Inhibitions-Effekt wurde zuerst aufgrund von Smogkammerexperimenten vorhergesagt /Romanovsky *et al.*, 1967; Glasson, Tuesday, 1970/ und ist heute durch zahlreiche Untersuchungen mit Simulationsmodellen, durch weitere Smogkammerexperimente und Feldstudien bestätigt /Post, 1979; Derwent, Hov, 1980; Bruckmann *et al.*, 1980; Glasson, 1981; Chock *et al.*, 1981; Innes, 1981; Kelly, 1985/. Bewirkt wird der NO_x-Inhibitionseffekt durch das komplexe Verhalten von NO_x innerhalb des photochemischen Reaktionsmechanismus. Einerseits sind NO_x-Emissionen unbedingt notwendig für die Ozonbildung (siehe Abschn. 5.5), andererseits reagieren NO und NO₂ mit Ozon und führen zu dessen Abbau. Zusätzlich ist NO₂ eine Senke für das OH-Radikal, welches im sogenannten Kohlenwasserstoffoxidationszyklus die Bildung von Radikalen und damit die Akkumulation von Ozon vorantreibt (siehe Abschn. 4.1 und 4.2).

5.7.1 Auswirkung auf Reduktionsmaßnahmen

Das Auftreten des Inhibitions-Effektes hängt, wie oben erwähnt, von dem NMHC/NO_x-Verhältnis in den zu untersuchenden Ballungsräumen ab. Die Bedeutung dieses Effektes soll an dem in Abbildung 5.16 noch einmal wiedergegebenen Isoplethendiagramm von Abbildung 5.4 veranschaulicht werden.

Das morgendlich gemessene NMHC/NO_x-Konzentrationsverhältnis und der gemessene Ozonmaximalwert bestimmen den Aufpunkt im Diagramm. Liegt dieser oberhalb der eingezeichneten Verhältnislinie 7,55 : 1 im Diagramm, zum Beispiel Punkt 1 (also bei NMHC/NO_x-Verhältnissen kleiner als 7,55:1), so führen einseitige NO_x-Emissionsreduktionen (die einer Verschiebung von Punkt 1 parallel zur

NO_x -Achse zu Punkt 2 entsprechen) zu einer Vergrößerung des maximalen Ozonpegels (Punkt 2 befindet sich auf einer höherwertigen Ozonisoplethe). Gleichbedeutend gilt: zusätzliche NO_x -Emissionen führen bei einem NMHC/NO_x -Verhältnis, das kleiner als 7,55 : 1 ist, zu einer Erniedrigung der Ozonkonzentrationen.

Das vorgestellte Isoplethendiagramm besitzt natürlich nur für eine ganz spezifische Modellierung Gültigkeit, allgemein kann man jedoch sagen, daß der NO_x -Inhibitions-Effekt immer nur bei NMHC/NO_x -Verhältnissen unterhalb von 10 auftritt.

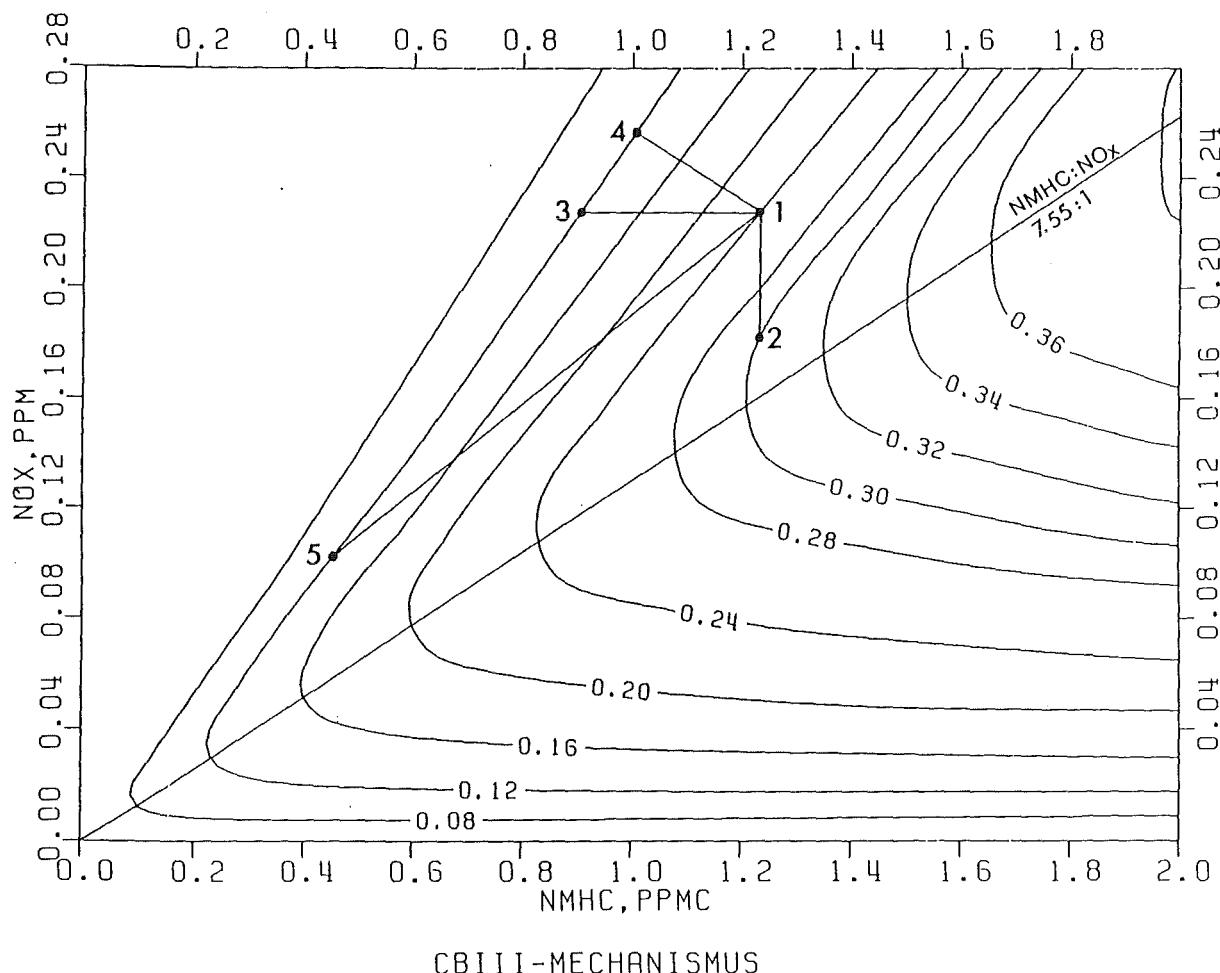


Abb. 5.16: Ozonisoplethendiagramm für München (mit dem Carbon-Bond-Mechanismus berechnet)

Aus der bisherigen Erörterung des NO_x-Inhibitions-Effekts könnte man nun folgern, daß es zur Beseitigung des städtischen Ozonproblems ausreichend wäre, nur die NMHC-Emissionen zu reduzieren (entspricht einer Verschiebung des Punktes 1 parallel zur NMHC-Achse zu Punkt 3 in Abb. 5.16) oder sogar den NO_x-Ausstoß bei einer geringeren Reduzierung der Kohlenwasserstoffemissionen (entspricht einer Verschiebung von Punkt 1 zu Punkt 4) leicht zu erhöhen. Das würde zum gleichen niedrigen Ozonwert führen. Smogkammerexperimente zeigen jedoch /Spicer, 1983/, daß NO_x durch atmosphärische Prozesse, teilweise über die Zwischenstufe PAN (Peroxyacetyl nitrat), beinahe vollständig in HNO₃ umgewandelt wird. Das HNO₃ gelangt schließlich als saurer Regen, Schnee und Nebel oder durch trockene Deposition wieder auf die Erdoberfläche. Zum Schutz von Mensch und Umwelt (PAN führt zu Augenreizungen und ist phytotoxisch) muß deshalb auch der NO_x-Ausstoß stark verringert werden /Pitts et al., 1983/. Geht man nun zunächst von einer NO_x-Emissionsreduktion aus, so bedarf es einer weitaus größeren Verringerung der Kohlenwasserstoffemission, um den gleichen niedrigen Ozonpegel (Ozonisoplethe) zu erreichen (entspricht in Abb. 5.16 der Verschiebung des Punktes 1 zu Punkt 5).

5.7.2 Monatsmittelwerte des NMHC/NO_x-Verhältnisses in der Bundesrepublik Deutschland

Geht man der Frage nach, ob der NO_x-Inhibitionseffekt auch in Ballungsräumen der Bundesrepublik Deutschland auftreten kann, so steht man wieder vor dem Problem, daß fehlende Meßdaten eine sofortige Beantwortung in den meisten Fällen nicht erlauben. Man benötigt ein Meßnetz, wie es beispielsweise in Bayern existiert, bei dem gleichzeitig NO_x- und NMHC-Konzentrationen kontinuierlich gemessen werden. In Tabelle 5.16 sind die Jahresmittelwerte der NMHC/NO_x-Konzentrationsverhältnisse (Jahr 1984/85) von einigen städtischen Meßstellen in Bayern zusammengestellt /LfU, München, 1984-1985/. Man kann erkennen, daß in den Zentren der großen Städte das Kohlenwasserstoff-Stickstoffoxid-Verhältnis unter 10 liegt. Für die Stadtmitte von Köln wurde aus Emissionsdaten ein Verhältnis von 8 berechnet /Stern, Scherer, 1981/. Das läßt vermuten, daß in den meisten städtischen Ballungsgebieten der Bundesrepublik Deutschland das NMHC/NO_x-Verhältnis kleiner als 10 ist und somit der NO_x-Inhibitions-Effekt zum Tragen kommen könnte.

Tab. 5.16: Jahresschnittswerte der NMHC/NO_x-Verhältnisse in Städten Bayerns

Stadt	[NMHC] / [NO _x] ppmC/ppm	Stadt	[NMHC] / [NO _x] ppmC/ppm
München-Effnerplatz	8,01	Nürnberg-Bahnhof	7,36
München-Lothstraße	7,70	Nürnberg-Olgastraße	9,98
München-Pasing	13,61	Augsburg	7,65
München-Stachus	7,89	Burghausen	17,48
Arzberg	33,93		

Der Verlauf der Monatsmittelwerte des Kohlenwasserstoff/Stickstoffoxid-Verhältnisses an einigen der in Tabelle 5.16 genannten Meßstationen für die Jahre 1984 bis 1986 ist in den Abbildungen 5.17 bis 5.23 dargestellt. Monatsmittelwerte wurden dann nicht berechnet, wenn weniger als zwei Drittel der Halbstundenmittelwerte der Schadstoffkonzentrationen zur Verfügung standen. Zwar liegen auch die Monatsmittelwerte der Jahre 1980 und 1982 vor, sie wurden aber nicht in die Abbildungen 5.17 bis 5.23 aufgenommen, da in diesen Jahren noch nicht das obengenannte Zwei-Drittel-Kriterium angewendet wurde. Das führte dazu, daß aus den Meßdaten von wenigen Tagesabschnitten Monatsmittelwerte berechnet wurden, die nicht repräsentativ für die durchschnittlichen NMHC/NO_x-Verhältnisse sind. Die Meßstationen in Burghausen und Arzberg wurden im Jahr 1986 nicht mehr betrieben.

Fehlen kontinuierliche Messungen der Vorläuferstoffe NMHC und NO_x, so kann man versuchen, das vorherrschende NMHC/NO_x-Verhältnis aus Emissionskatastern abzuleiten. In Tabelle 5.17 sind die Emissionsverhältnisse einiger Städte angegeben, wobei das Emissionsverhältnis vom Massen- auf das Teilchenzahlverhältnis (ppmC/ppm) umgerechnet wurde (man multipliziert mit dem Verhältnis 46/16 der Molekulargewichte von CH₄ und NO_x, berechnet als NO₂). Eine Studie der EPA /Drivas, 1978/ zeigt aber, daß die Emissionsverhältnisse nicht direkt auf die entsprechenden Immissionsverhältnisse übertragbar sind, da letztere wesentlich von der effektiven Quellhöhe und von meteorologischen Parametern wie Windgeschwindigkeit und Windrichtung, atmosphärische Stabilität, Inversionshöhen und horizontalen und vertikalen Diffusionsraten, beeinflußt werden.

Tab. 5.17: NMHC/NO_x-Verhältnisse entsprechend den Angaben in den jeweiligen Emissionskatastern

Gebiet	Größe km ²	[NMHC] / [NO _x] ppmC/ppm	Gebiet	Größe km ²	[NMHC] / [NO _x] ppmC/ppm
Wiesbaden a)	178	5,5	Großraum Nürnberg e)	431	2,0
Großraum Köln b)	649	2,9	Mannheim f)	145	0,2
Großraum Duisburg c)	711	1,4	Karlsruhe f)	174	2,6
Großraum Dortmund d)	712	0,6			

a) /Ministerium für Landwirtschaft und Umwelt, 1978/
 b) /MAGS, 1976/
 c) /MAGS, 1977/
 d) /MAGS, 1978/
 e) /Bayer. Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, 1983/
 f) /Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Sozialordnung, 1980/

MUENCHEN/STACHUS

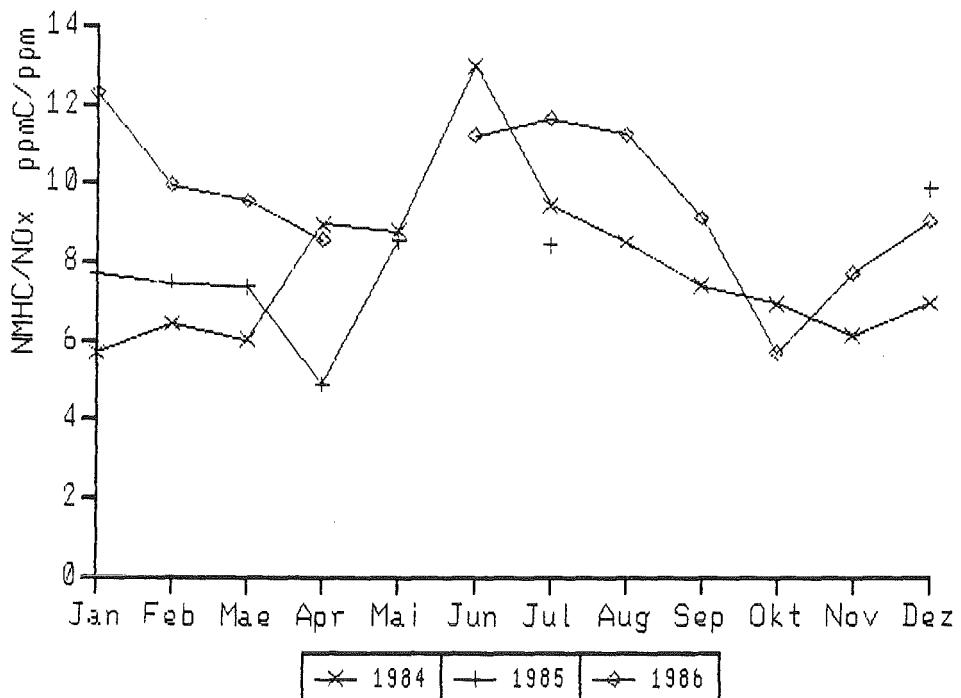


Abb. 5.17: Monatsmittelwerte für München-Stachus

MUENCHEN/EFFNERPLATZ

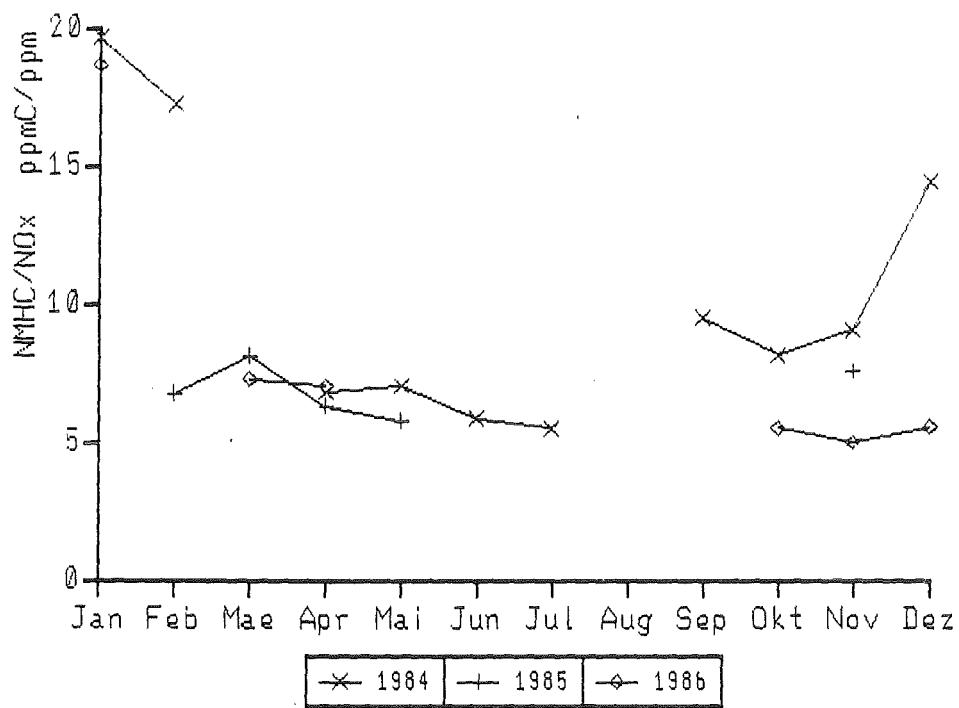


Abb. 5.18: Monatsmittelwerte für München-Effnerplatz

MUENCHEN/LOTHSTR.

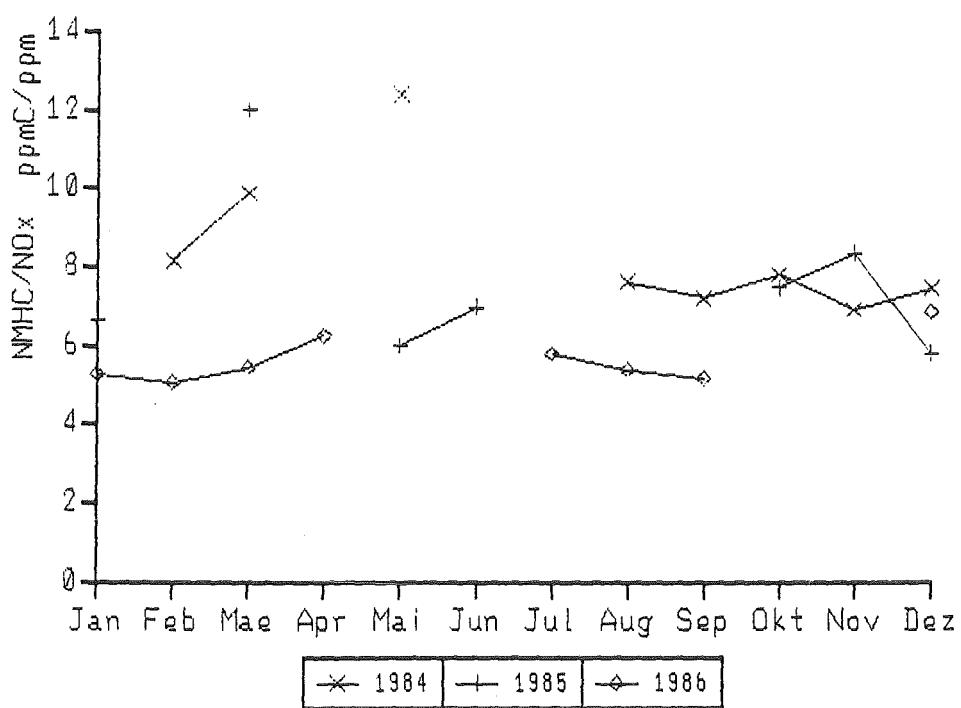


Abb. 5.19: Monatsmittelwerte für München-Lothstraße

ARZBERG/EGERSTR.

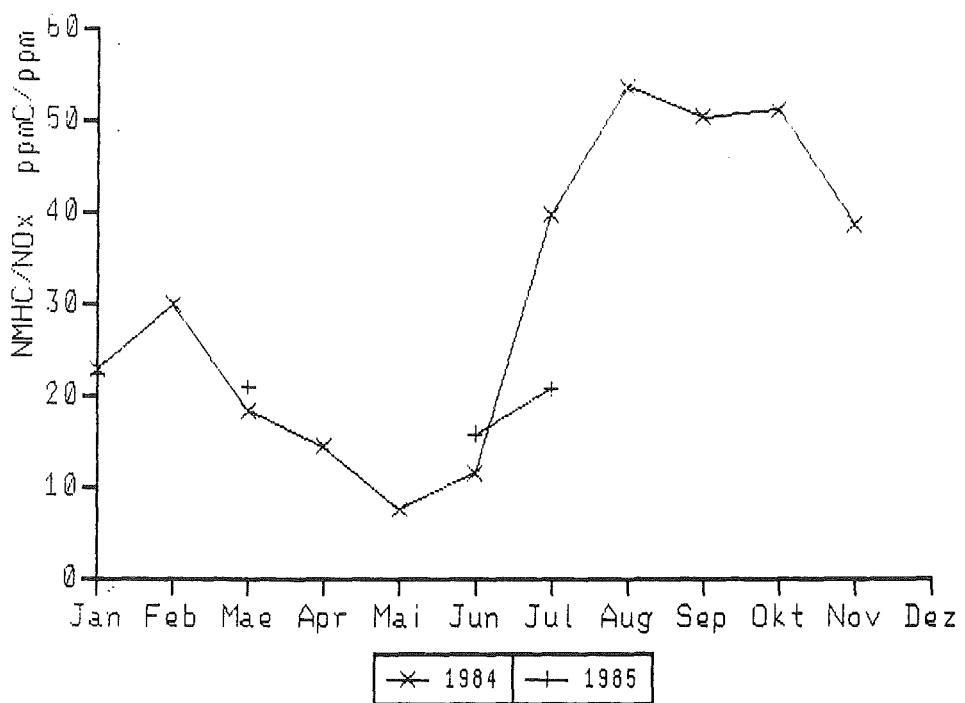


Abb. 5.20: Monatsmittelwerte für Arzberg

NUERNBERG/BAHNHOF

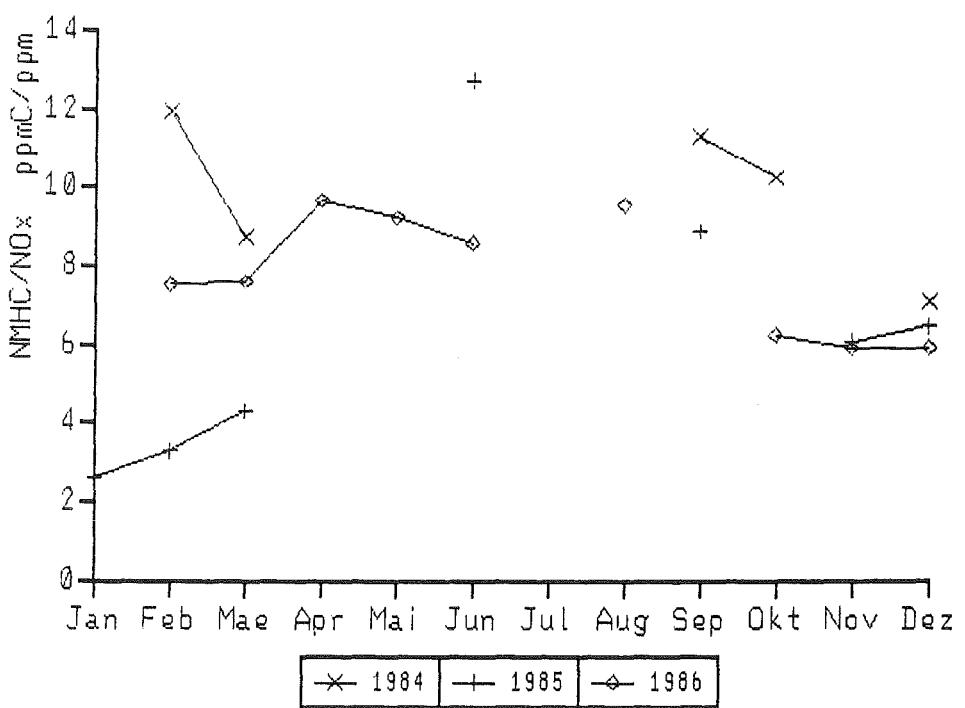


Abb. 5.21: Monatsmittelwerte für Nürnberg-Bahnhof

AUGSBURG/KOENIGSPLATZ

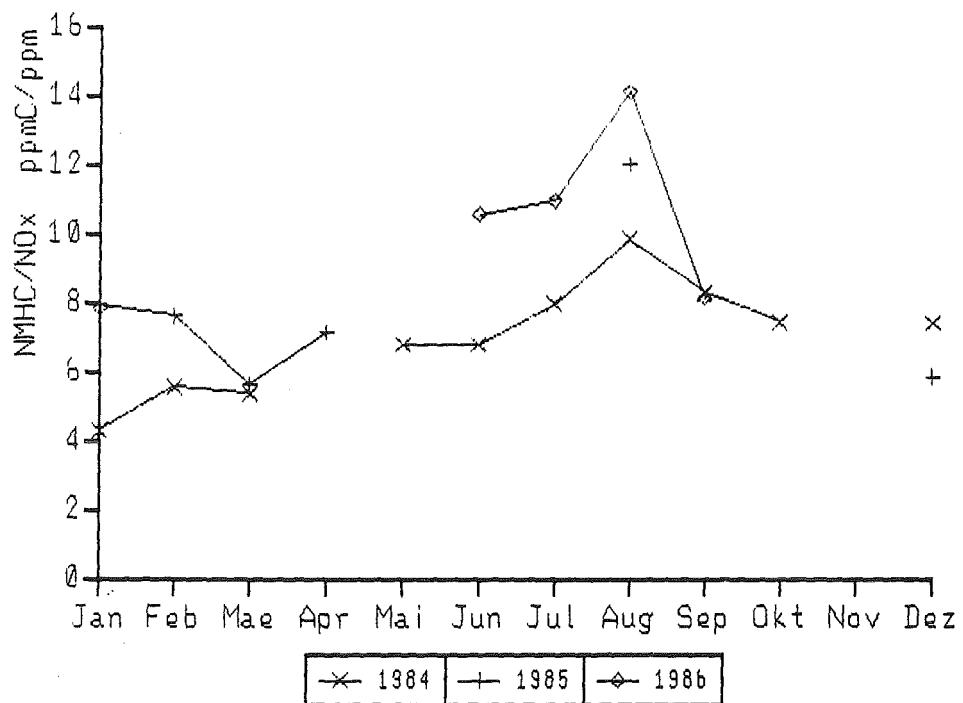


Abb. 5.22: Monatsmittelwerte für Augsburg

BURGHAUSEN/MARKTLERSTR.

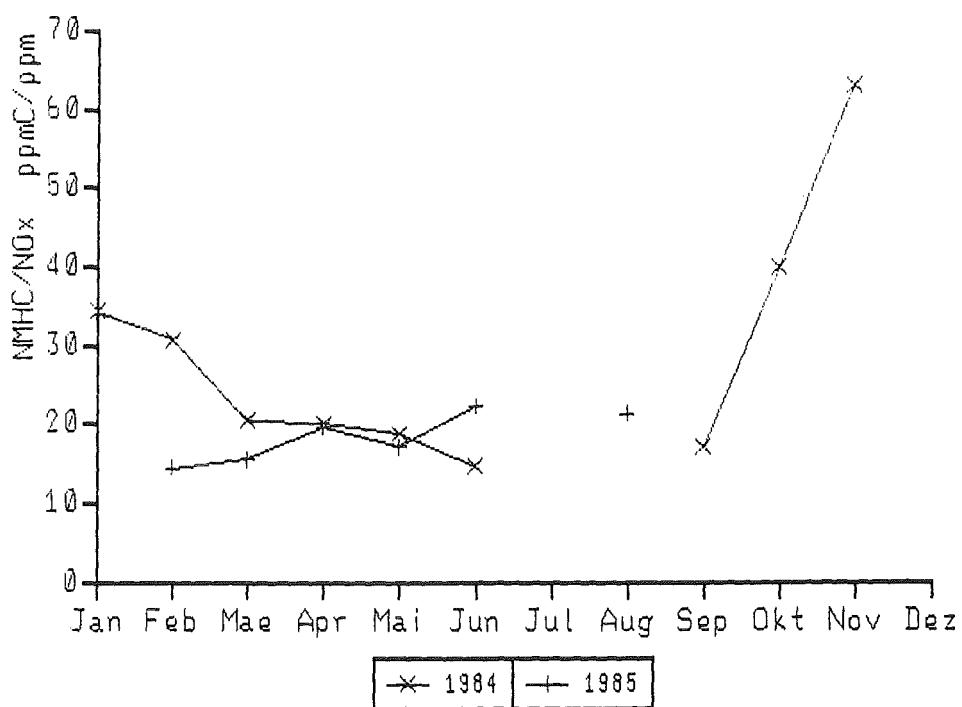


Abb. 5.23: Monatsmittelwerte für Burghausen

Auch dürften die Emissionskataster nicht immer die nötige Exaktheit aufweisen; ebenso können Fehler bei den Meßgeräten auftreten. Wie stark die einzelnen Faktoren den Unterschied zwischen gemessenen und berechneten NMHC/NO_x-Verhältnissen mitbestimmen, ist nicht bekannt, da es darüber noch keine ausreichenden Untersuchungen gibt. Der Vergleich zwischen gemessenen und aus Emissionskatastern berechneten Verhältnissen in den Tabellen 5.18 und 5.19 macht jedoch deutlich, daß nur im Falle des Großraumes Aschaffenburg das gemessene NMHC/NO_x-Verhältnis mehr als 4 mal größer als das berechnete Verhältnis ist. Dies röhrt daher, daß die Messungen für Aschaffenburg im verkehrsbelasteten Innenstadtbereich durchgeführt wurden, das Emissionskataster dagegen aber auch viele ländliche Gebiete berücksichtigt, die eine sehr uneinheitliche Emissionsstruktur aufweisen und somit eigentlich nicht dem städtischen Ballungsraum zugeordnet werden dürfen. Zieht man nur die für die Isoplethendiagramme wichtigen Mittelwerte der NMHC/NO_x-Verhältnisse zwischen 6.⁰⁰ Uhr und 9.⁰⁰ Uhr heran, so sieht man, daß in amerikanischen Ballungszentren die gemessenen Verhältnisse höchstens um den Faktor 2 größer als die berechneten sind (Tab. 5.19). Im allgemeinen sind die gemessenen NMHC/NO_x-Verhältnisse zwar immer größer als die berechneten /EPA, 1977b/, sie liegen aber in städtischen Gebieten trotzdem in dem Bereich, in dem der NO_x-Inhibitionseffekt auftreten kann.

Tab. 5.18: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen NMHC/NO_x-Verhältnissen

Gebiet	Größe km ²	[NMHC]/[NO _x] ppmC/ppm aus Emissionskataster	[NMHC]/[NO _x] ppmC/ppm aus Immissionsmessungen
Regensburg a)	81,3	2,1	8,0
Großraum Aschaffenburg b)	761,7	1,0	7,5
Würzburg c)	87,9	2,5	7,8
Mainz d), e)	222,0	1,2	4,7

a) /LfU-München, 1985 a/

b) /LfU-München, 1985 b/

c) /LfU-München, 1986/

d) /MSGs, 1976/

e) /MIAS, 1979/

Tab. 5.19: Gemessene und berechnete NMHC/NO_x-Verhältnisse in den USA

Stadt	[NMHC] / [NO _x] ppmC/ppm aus Emissions- kataster	[NMHC] / [NO _x] ppmC/ppm 6. ^{oo} – 9. ^{oo} Uhr gemessen	Stadt	[NMHC] / [NO _x] ppmC/ppm aus Emissions- kataster	[NMHC] / [NO _x] ppmC/ppm 6. ^{oo} – 9. ^{oo} Uhr gemessen
Chicago a)	3,7	7,2	San Franzisko b)	4,0	3,9
Los Angeles b)	3,5	4,0	Detroit c)	2,5	4,7
St. Louis b)	5,1	7,7	Sydney d)	-	3 – 5

a) /EPA, 1983/

b) /Drivas, 1978/

c) /Kelly, 1985/

d) /Post, 1979/

Tab. 5.20: Mittelwerte der zwischen 6.^{oo} – 9.^{oo} Uhr gemessenen NMHC- und NO_x-Konzentrationen in München

Tag	München- Stachus			München- Effnerplatz			München- Lothstraße			Mittel- wert
	NO _x ppm	NMHC ppmC	NMHC/NO _x ppmC/ppm	NO _x ppm	NMHC ppmC	NMHC/NO _x ppmC/ppm	NO _x ppm	NMHC ppmC	NMHC/NO _x ppmC/ppm	
Sonntag 30.05.1982	0,021	0,38	18,1	0,019	0,37	19,4	0,016	0,04	2,5	13,3
Montag 31.05.1982	0,029	0,43	14,8	0,044	0,40	9,0	0,036	0,11	3,0	8,9
Dienstag 01.06.1982	0,144	1,44	10,0	0,210	0,63	2,9	0,084	0,30	3,6	5,5
Mittwoch 02.06.1982	0,179	1,79	10,0	0,385	0,92	2,4	0,098	0,43	2,4	4,9
Donnerstag 03.06.1982	0,121	1,28	10,5	0,228	0,48	2,1	0,054	0,34	6,3	6,3
Freitag 04.06.1982	0,099	0,95	9,6	0,147	0,43	2,9	0,081	0,41	5,1	5,8
Samstag 05.06.1982	0,056	0,72	12,8	0,041	0,18	4,4	0,021	0,09	4,3	7,8

5.7.3 Stundenmittelwerte des NMHC/NO_x-Verhältnisses in München

Messungen an den Reinluftstationen des Umweltbundesamtes zeigen, daß in der Zeit vom 31.05.1982 bis 04.06.1982 überall in der Bundesrepublik Deutschland hohe Ozonkonzentrationen auftraten. Für diese Ozonepisode liegen die Halbstundenmittelwerte der Kohlenwasserstoff- und Stickstoffoxidkonzentrationen für drei innerstädtische Meßstationen in München vor. In der Zeit vom 01.06.1982 bis 04.06.1982 findet man für das gemittelte morgendliche (6.°° – 9.°° Uhr) NMHC/NO_x-Verhältnis Werte deutlich unter 10 (siehe Tab. 5.20), die das Auftreten des NO_x-Inhibitionseffekts wahrscheinlich machen. Die Tagesgänge der Kohlenwasserstoff/Stickstoffoxid-Verhältnisse in den Abbildungen 5.24 bis 5.27 zeigen, daß in diesen Tagen die Werte an den Meßstationen Effnerplatz und Lothstraße meistens unter 5 liegen, während sich für die Meßstation Stachus Werte um 10 ergeben.

Falls die Werte der Meßstationen innerhalb des Ballungsraumes an dem zu modellierenden Tag stark voneinander abweichen, muß der Medianwert der NMHC/NO_x-Mittelwerte aller Tage mit hoher Ozonkonzentration gebildet werden, um das vorherrschende NMHC/NO_x-Verhältnis zu bestimmen (siehe Abschn. 5.2). Aus der Tabelle 5.20 geht hervor, daß der Medianwert für die Ozonepisode vom 31.05.1982 bis 04.06.1982 bei 5,8 liegt. Dieser Wert unterschreitet deutlich das kritische Verhältnis von 7,55:1 (siehe Abb. 5.16). Daraus läßt sich ableiten, daß in München bei Emissionsminderungsmaßnahmen der NO_x-Inhibitionseffekt berücksichtigt werden muß.

Ein Großteil der Schadstoffkonzentrationen von NMHC und NO_x in München ist verkehrsbedingt. Das kann man auch daran erkennen, daß die Kohlenwasserstoff- und die Stickstoffoxidemissionen sehr stark korrelieren (siehe Abb. 5.28 bis 5.30). Bei Emissionsminderungsstrategien sollte deshalb im besonderen Maße der Verkehr mit einbezogen werden.

MUENCHEN
Dienstag 1. 6. 1982

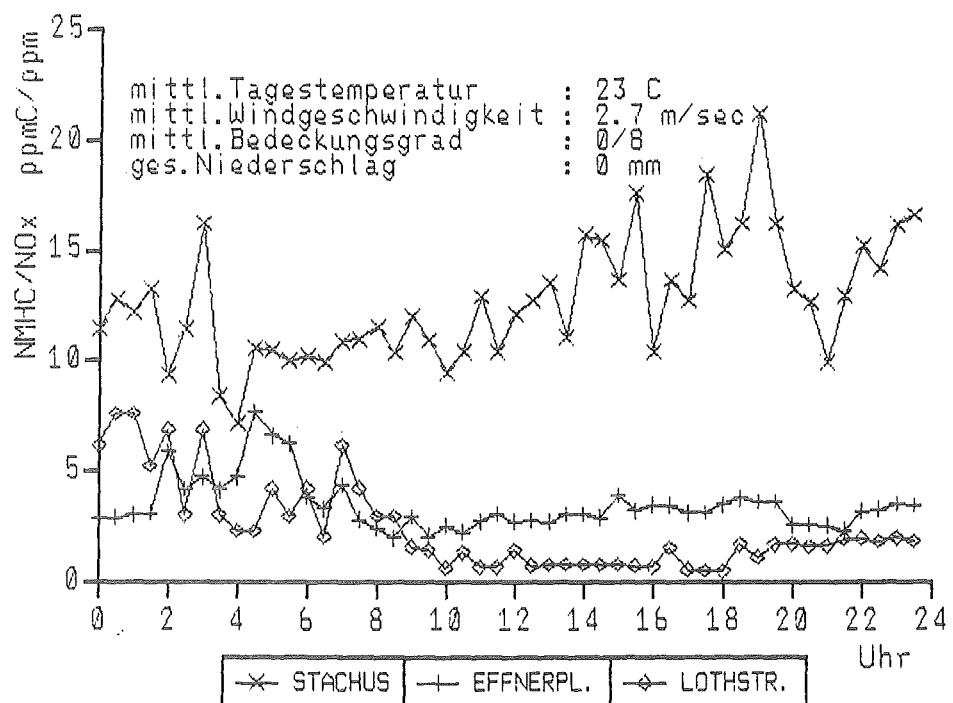


Abb. 5.24: Tagesgang von NMHC/NO_x - Verhältnissen am 01.06.1982

MUENCHEN
Mittwoch 2. 6. 1982

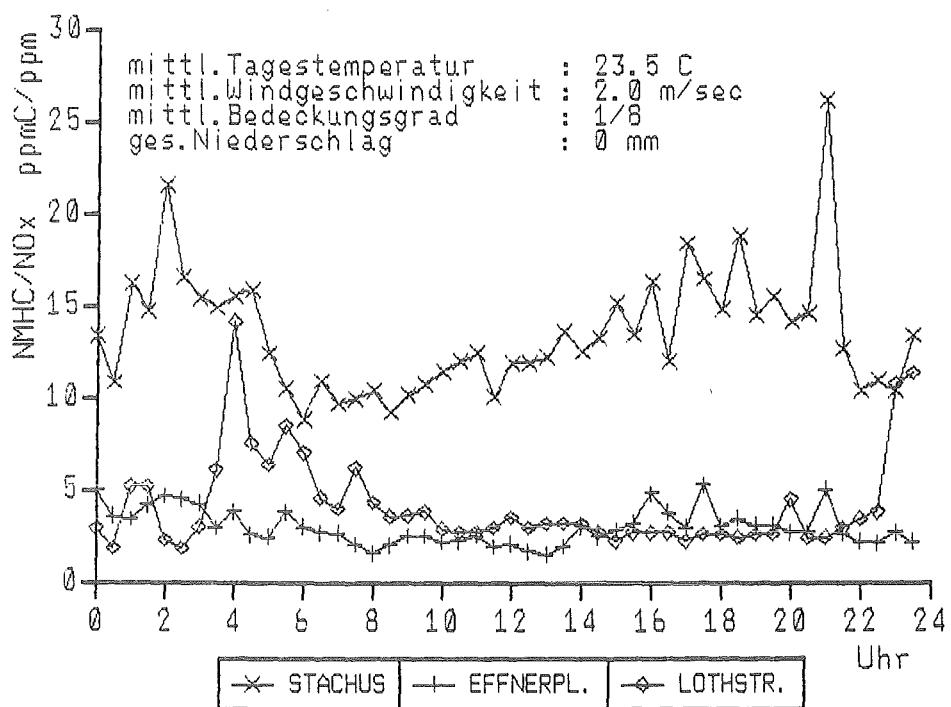


Abb. 5.25: Tagesgang von NMHC/NO_x - Verhältnissen am 02.06.1982

MUENCHEN
Donnerstag 3.6.1982

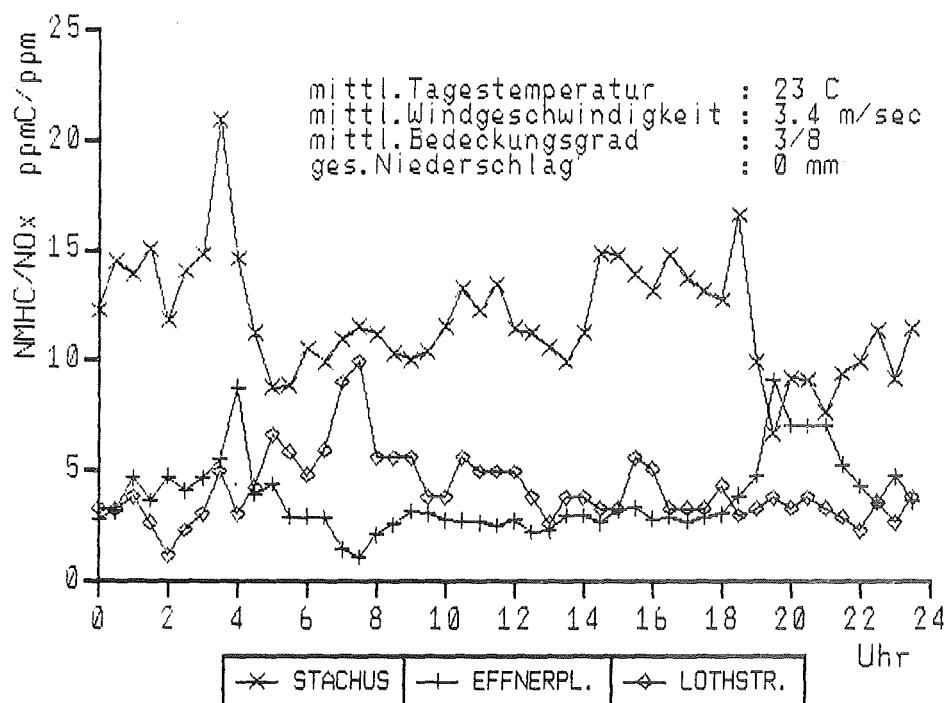


Abb. 5.26: Tagesgang von NMHC/NO_x - Verhältnissen am 03.06.1982

MUENCHEN
Freitag 4.6.1982

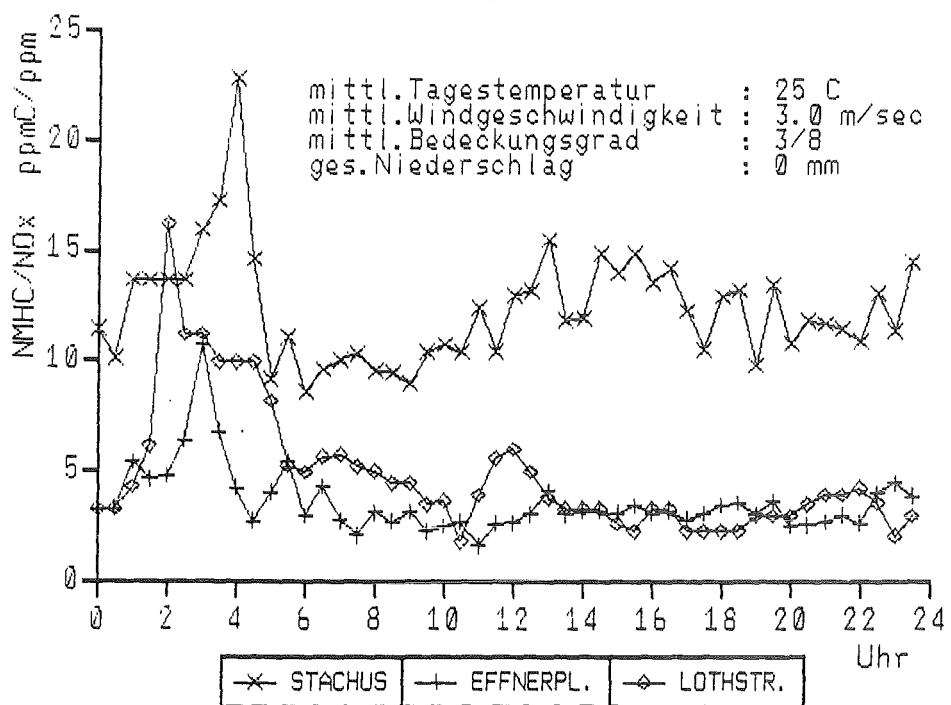


Abb. 5.27: Tagesgang von NMHC/NO_x - Verhältnissen am 04.06.1982

MUENCHEN Stachus
Donnerstag 3.6.1982

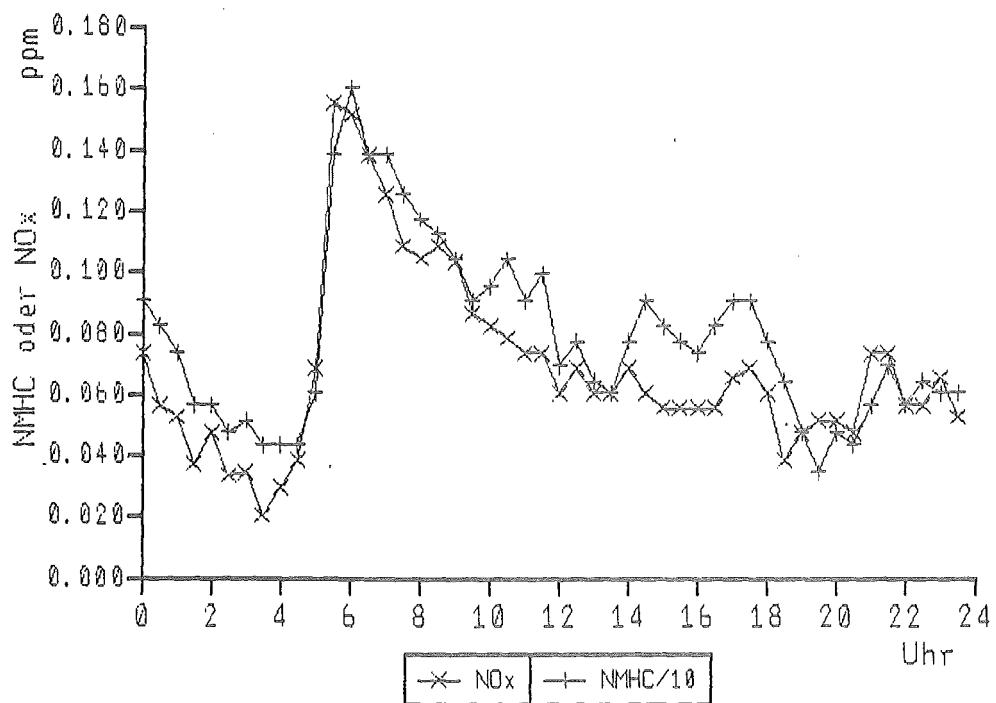


Abb. 5.28: Tagesgang von NMHC- und NO_x-Immissionen an der Meßstation München Stachus

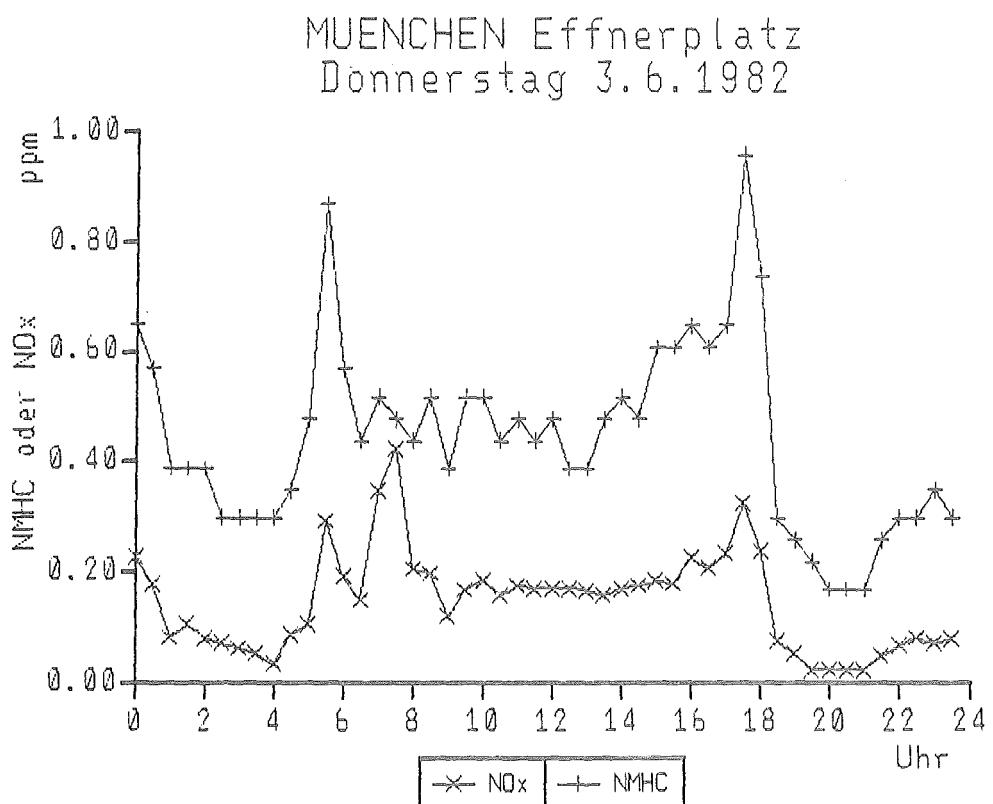


Abb. 5.29: Tagesgang von NMHC- und NO_x-Immissionen an der Meßstation München Effnerplatz

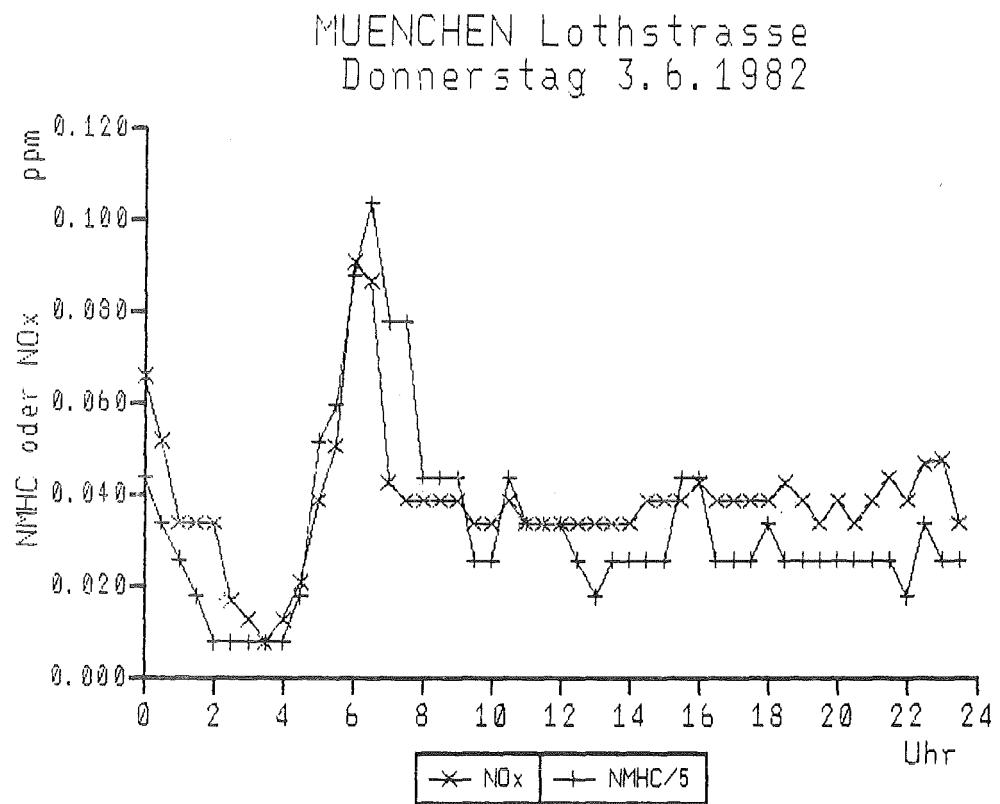


Abb. 5.30: Tagesgang von NMHC- und NO_x-Immissionen an der Meßstation München Lothstraße

6. Parametrisierung von Umwandlungs- und Ablagerungsprozessen

Durch natürliche und anthropogene Emissionen gelangen gas- und partikelförmige Spurenstoffe wie SO_2 , NO_x (NO und NO_2) und SO_4^{2-} in die Atmosphäre. Meteorologische Prozesse bestimmen ihren Transport in der Atmosphäre. Gleichzeitig findet mit der horizontalen und vertikalen Verteilung dieser Stoffe ihre chemische und physikalische Umwandlung statt (siehe Abschn. 4.1 und 4.2). Die emittierten Spurenstoffe und die während des Transports gebildeten Folgeprodukte werden, z.T. in großen Entferungen vom Emissionsort, durch zwei Prozesse wieder aus der Atmosphäre entfernt: durch trockene und durch nasse Deposition.

Die trockene Deposition von Gasen und Aerosolen wird hauptsächlich durch meteorologische Parameter (Luftschichtung, Turbulenz), aber auch durch die Beschaffenheit der Erdoberfläche und die chemischen und physikalischen Eigenschaften der betrachteten Substanz bestimmt. Bei den Aerosolen spielt die Größe der Partikel eine entscheidende Rolle.

Die nasse Deposition ist die Ablagerung der in Regen und Schnee gelösten Schadstoffe. Die Deposition durch Nebel, Tau und Rauhreif nimmt eine Sonderstellung ein und wird im allgemeinen nicht der nassen Deposition zugerechnet. Aerosolpartikel sind die Kondensationskeime für die Tröpfchenbildung. Bei der Wolkenbildung werden weitere Schadstoffe von den Tröpfchen aufgenommen und gelangen mit dem Regen zum Erdboden. Diesen Prozeß bezeichnet man mit "Ausregnen" von Schadstoffen (Rainout, "in-cloud-scavenging").

Von den fallenden Regentröpfchen können unterhalb der Wolke weitere Schadstoffe (in Gas- und Aerosolform) aufgenommen werden. Diesen Prozeß bezeichnet man als "Auswaschen" (Washout, "below-cloud-scavenging").

In den folgenden Abschnitten werden die trockenen und nassen Depositionsprozesse näher beschrieben. Um in den in dieser Studie durchgeführten Rechnungen zum weiträumigen Transport von Schwefelverbindungen diese Prozesse sowie die Umwandlung von SO_2 zu SO_4^{2-} in der Gas- und in der Flüssigphase berücksichtigen zu können, wurden einfache Parametrisierungsansätze gewählt, auf die in diesem Kapitel ausführlich eingegangen wird.

6.1 Mechanismen der trockenen Ablagerung

Die trockene Ablagerung von Schadstoffen aus der Luft auf die Erdoberfläche wird durch eine Reihe physikalischer, chemischer und biologischer Faktoren bestimmt, die in Abhängigkeit von der jeweiligen Oberflächenbeschaffenheit, den meteorologischen Bedingungen und den Schadstoffeigenschaften unterschiedliches Gewicht besitzen.

Die trockene Ablagerung von Gasen (z.B. SO_2) und von Partikeln (z.B. SO_4^{2-} -Aerosolen) unterliegt teilweise den gleichen Einflüssen, jedoch wird die Partikeldeposition durch einige Prozesse bestimmt, die grundsätzlich verschieden von denen der Deposition der Gase sind. In Abbildung 6.1 ist dieser Unterschied schematisch dargestellt.

In der Atmosphäre werden Gase und Aerosole zunächst zur Oberflächengrenzschicht transportiert. Dieser Transport wird hauptsächlich durch *aerodynamische Faktoren*, nämlich durch die Windgeschwindigkeit, die atmosphärische Stabilität und die Rauigkeit der Bodenoberfläche bestimmt. Mit zunehmender Größe der Partikel bekommen Schwerkraft- und Trägheitseffekte ein stärkeres Gewicht.

Durch die Schwerkraft wird die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel erhöht. Diese Erhöhung ist abhängig von dem Durchmesser und der Dichte der Aerosolpartikel. Die Trägheitseffekte führen dazu, daß die Partikel den schnellen Fluktuationen des Windvektors nicht folgen können und in ihrer Bewegungsrichtung verbleiben. Je größer diese Trägheitskräfte sind, umso eher werden die Partikel auf die Oberfläche aufprallen und damit abgelagert werden.

Unmittelbar über der Erdoberfläche bildet sich durch die Luftströmung eine Grenzschicht aus, deren Ausdehnung von der Beschaffenheit der Erdoberfläche und der Stabilität der atmosphärischen Schichtung abhängt und einige Millimeter beträgt. In dieser *quasi-laminaren Grenzschicht*, die ein wirksames Hindernis für den Massenfluß darstellt, wird der Transport der Gase durch molekulare Austauschprozesse und der Transport kleiner Partikel durch Brown'sche Bewegung bestimmt.

Unabhängig von Diffusions- oder Trägheitseffekten werden Partikel auch durch Interzeption abgelagert, wenn sie an Oberflächen in einer Entfernung vorbeiströmen, die kleiner oder gleich dem Aerosolradius ist /Ahmed, 1979/.

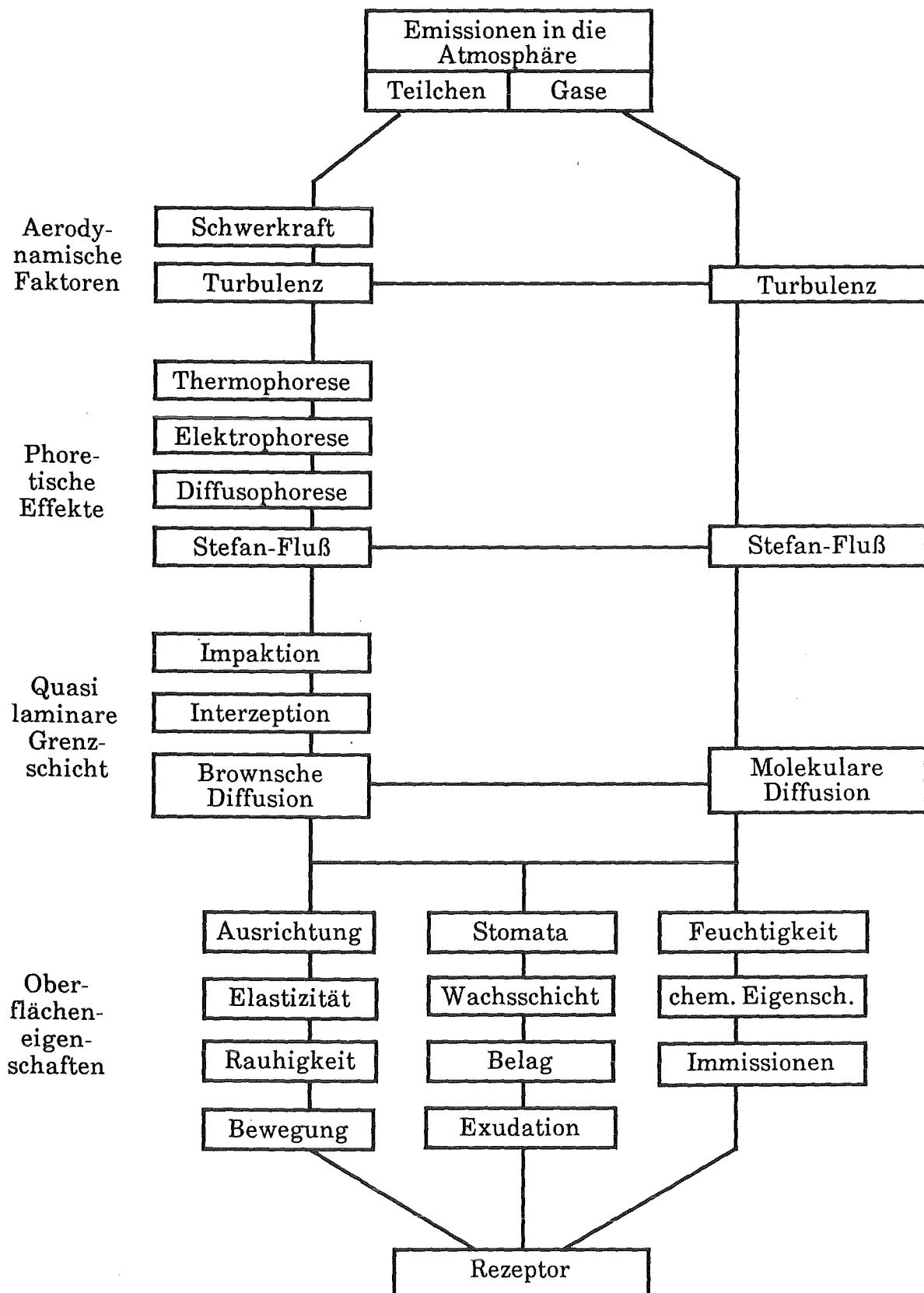


Abb. 6.1: Schematische Darstellung von Prozessen und physikalischen, biologischen und chemischen Oberflächeneigenschaften, die die trockene Deposition von Gasen und Partikeln beeinflussen (Quelle: /Hicks, 1983/)

Die Ablagerung von Gasen und Partikeln aus der Oberflächengrenzschicht auf die Erdoberfläche wird durch die *physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften des Bodens* bestimmt. Die Aufnahme von Gasen hängt beispielsweise von dem Feuchtigkeitsgehalt der Erdoberfläche ab. So wird SO_2 auf feuchtem Gras etwa doppelt so schnell abgelagert wie auf trockenem Gras /Davis, Mitchell, 1983/. Die Ablagerung auf Vegetation hängt von der biologischen Aktivität der Vegetation ab. Bei geöffneten Stomata (tagsüber) ist die Ablagerung hoch, bei geschlossenen Stomata (nachts) gering /Bennet et al., 1973; Wesely et al., 1978/. Darüber hinaus können weitere umweltbedingte und pflanzenphysiologische Faktoren den Gasaustausch der Pflanze beeinflussen /Hosker, Lindberg, 1982/.

Biologische Faktoren wie Klebrigkeits- und Behaarung der Blätter spielen eine große Rolle bei der Deposition von Partikeln auf Vegetation /Chamberlain, 1967/. Für Partikel, die kleiner als 5 μm sind, hat die Blattbehaarung eine größere Bedeutung als die Klebrigkeits der Blattoberfläche; gegenüber glatten, wachsüberzogenen weisen feinbehaarte Blattoberflächen eine bis um den Faktor 10 höhere Depositionsraten auf /Wedding et al., 1975/.

Partikel können an der Erdoberfläche abprallen oder nach der Ablagerung wieder aufgewirbelt werden. Diese Aufwirbelung - Resuspension - hängt von den adhäsiven Kräften, wie elektrostatische Aufladung von Partikeln und Oberflächen, ab und wird mit zunehmender Adhäsion geringer. Bei feuchten Oberflächen verstärken Kapillarkräfte die Adhäsion der Partikel an der Oberfläche.

6.1.1 Ansätze zur Parametrisierung der trockenen Ablagerung

Obwohl die trockene Deposition eine Folge komplexer Prozesse ist, lässt sich der Fluß der Schadstoffe zur Oberfläche mit Hilfe eines empirischen Parameters, der Depositionsgeschwindigkeit v_d , einfach darstellen:

$$F = v_d \cdot c_z \quad (1)$$

wobei F der vertikale Fluß und c_z die Konzentration des Schadstoffes in der Referenzhöhe z ist. In Analogie zum Fluß von Elektrizität oder Wärme kann nun der Fluß von Schadstoffen als ein Transport durch eine Reihe von Widerständen betrachtet werden, wobei die einzelnen Widerstände die jeweiligen Grenz- oder Widerstandsschichten zwischen der Höhe z und der Oberfläche kennzeichnen. Die Widerstände werden in Reihenfolge ihres Abstandes von der Oberfläche als aero-

dynamischer Widerstand r_a , Oberflächengrenzschichtwiderstand r_b und Oberflächenwiderstand r_c bezeichnet. Die Beziehung zwischen den Widerständen und der Depositionsgeschwindigkeit ist gegeben durch

$$v_d = r_{ges}^{-1} = (r_a + r_b + r_c)^{-1} \quad (2)$$

Der aerodynamische Widerstand r_a beschreibt den turbulenten vertikalen Transport zur Oberflächengrenzschicht. Deshalb hängt er nur von den meteorologischen Größen wie Windgeschwindigkeit, atmosphärische Stabilität und Rauhigkeit ab. Der Widerstand r_b kennzeichnet die molekulare oder Brown'sche Diffusion der Spurenstoffe durch die laminare Grenzschicht. Bei Partikeln hängt r_b zusätzlich von Größen wie Partikelträchtigkeit, Aufpralleffektivität und Interzeptionseffekten ab. Der Oberflächenwiderstand r_c wird durch die physikalisch-chemische Wechselwirkung zwischen Spurenstoff und Oberfläche bestimmt.

Für die trockene Deposition von kleinen Partikeln entfällt der Oberflächenwiderstand. Somit ergibt sich :

$$v_d = r_{ges}^{-1} = (r_a + r_b)^{-1} \quad (3)$$

Auf große Partikel wirkt merklich die Schwerkraft ein. Die daraus resultierende Sedimentationsgeschwindigkeit vergrößert die Depositionsraten und müßte in Gleichung (3) miteinbezogen werden. Anthropogene Aerosolpartikel haben jedoch im allgemeinen einen relativ kleinen Durchmesser /Stevens *et al.*, 1978; Moskowitz, 1977/ und deshalb genügt in den meisten Fällen Gleichung (3) in unveränderter Form zur Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit.

Die Depositionsgeschwindigkeit v_d , der Kehrwert des Gesamtwiderstandes r_{ges} , beschreibt die Abfolge sehr komplexer Depositionsprozesse durch eine einfache empirische Größe. Sie kann mit geeigneten Meßmethoden, auf die in diesem Bericht nicht eingegangen wird, direkt bestimmt werden. Aufgrund ihrer Abhängigkeit von meteorologischen, physikalischen und pflanzenphysiologischen Zustandsgrößen weist sie meist einen Tages- und einen Jahresgang auf. Für einfache Modellrechnungen wird jedoch häufig ihr Mittelwert verwendet. Für komplexere Modelle, die auch meteorologische und andere Bestimmungsgrößen für Depositionsberechnungen verwenden, ist zusätzlich eine hier nicht beschriebene weitergehende Parametrisierung des aerodynamischen Widerstandes, des Oberflächengrenzschichtwiderstandes und des Oberflächenwiderstandes möglich.

Abbildung 6.2 zeigt die Depositionsgeschwindigkeit von Aerosolpartikeln in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit und vom Teilchendurchmesser. Die Deposition hat ein Minimum bei Teilchengrößen zwischen 0,1 μm und 1 μm . In diesem Bereich liegt auch das Maximum der Größenverteilung von SO_4^{2-} -Aerosolen. Während bei kleineren Teilchen die Brown'sche Bewegung wesentlich zur Ablagerung beiträgt, nimmt ihre Bedeutung bei Partikeln, die größer als 1 μm sind, deutlich ab. Dafür nimmt hier der Einfluß von Trägheitseffekten zu.

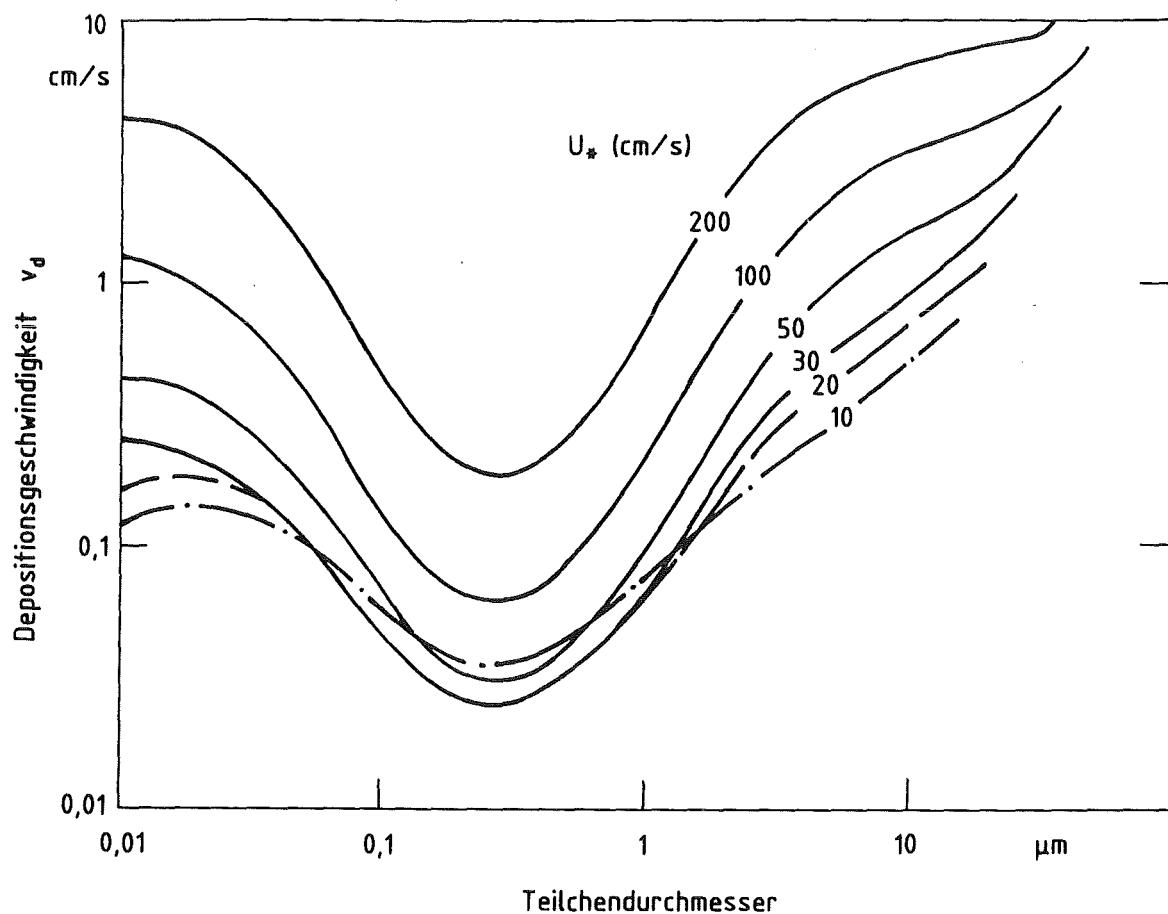


Abb. 6.2: Depositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Partikelgröße für verschiedene Schubspannungsgeschwindigkeiten U_*
(Quelle: /Sehmel, Hodgson, 1974/)

6.1.2 Meßergebnisse für die trockene Ablagerung

In diesem Abschnitt sollen Ergebnisse von Experimenten zur trockenen Deposition von Schwefel- und von Stickstoffverbindungen wiedergegeben werden. Eine Auswertung der Literatur zeigt, daß es über die Depositionsgeschwindigkeiten von Schwefelverbindungen, vor allem von SO_2 und SO_4^{2-} , bereits viele Untersuchungen gibt. H_2SO_4 liegt aufgrund des niedrigen Dampfdruckes in den meisten Fällen als Aerosol vor. Die Messung seiner Depositionsgeschwindigkeit ist damit den Untersuchungen zur Deposition von Sulfatpartikeln zuzurechnen. Für Stickstoffverbindungen dagegen gibt es nur sehr wenige Untersuchungen. Für viele chemische Stoffe wurde bisher die Depositionsgeschwindigkeit überhaupt noch nicht experimentell erfaßt, so für die Stickstoffspezies HNO_2 , NO_3^- und N_2O_5 .

Tabelle 6.1 zeigt einen allgemeinen Überblick über die aus Messungen bestimmten Ablagerungsgeschwindigkeiten einiger Luftschadstoffe. Dabei ist zu erkennen, daß die Werte über einen großen Bereich streuen. Die im folgenden dargestellten Werte für die Depositionsgeschwindigkeiten für SO_2 und für SO_4^{2-} , NO , NO_2 , HNO_3 und NO_3^- sind teilweise den Übersichtsartikeln von *Sehmel, 1980; McMahon, Denison, 1979; Jonas, 1984* entnommen.

Die gemessenen SO_2 -Depositionsgeschwindigkeiten umfassen einen Bereich von 0,04 bis 7,5 cm s^{-1} *Sehmel, 1979*. Die hohen Werte dürften jedoch auf experimentelle Fehler zurückzuführen sein. Von den meisten Autoren wird eine durchschnittliche Depositionsgeschwindigkeit von 0,8 cm s^{-1} über Vegetation und unbewachsenem Boden angegeben *Smith, Jeffrey, 1975; Dovland, Eliassen, 1976; Garland, 1977; Fisher, 1975*. Dieser Wert wird für landwirtschaftlich genutzte Gebiete auch durch ausführliche Untersuchungen der SO_2 -Deposition auf Weizen bestätigt. In Abhängigkeit von der pflanzenphysiologischen Aktivität (tagsüber sind die Stomata geöffnet) und der Windgeschwindigkeit (nachts i.a. gering, da meist stabile Schichtung) fanden sie durchschnittliche Depositionsgeschwindigkeiten von 1,2 cm s^{-1} am Tage und von 0,3 cm s^{-1} in der Nacht. Das ergibt einen Tagesmittelwert von 0,75 cm s^{-1} *Fowler, Unsworth, 1974; Fowler, 1978; Fowler, Unsworth, 1979*.

Aufgrund der großen Rauhigkeitslänge von Wäldern ist dort die Depositionsgeschwindigkeit im Vergleich zu unbewachsenem Boden deutlich erhöht. Zusätzlich wird die Ablagerungsgeschwindigkeit durch geöffnete bzw. geschlossene Stomata der Blätter bestimmt, wodurch ein ausgeprägter Tagesgang hervorgerufen wird. Über Laubwald ist die SO_2 -Ablagerung im Winter geringer als im Sommer.

Tab. 6.1: Depositionsgeschwindigkeiten einiger Luftschadstoffe
 Quelle: */Finlayson-Pitts, 1986/*

Schadstoff	Oberfläche	Depositionsgeschwindigkeit (cm/s)
O_3	Boden, kurzes Gras	0,1 - 2,1
	Gras, Boden, Wasser	0,47 - 0,55
	Mais, Soja-Bohnen	0,20 - 0,84
NO	Boden, Zement	0,1 - 0,2
NO_2	Boden, Zement	0,3 - 0,8
	Alfalfa	1,9
PAN	Boden, Gras	0,14 - 0,30
	Alfalfa	0,63
HNO_3	Grünland	1,0 - 4,7
SO_2	Gras	0,1 - 4,5
	Kiefernwald	0,1 - 1,0
SO_4 -Aerosole	Weideland (trocken)	0,17 - 0,24
	Kiefernwald	0,48 - 0,90
	Gras	0,02 - 0,42
	Grünland	0,1 - 1,2

Dafür ist neben den fehlenden sommerlichen Stoffwechselvorgängen in den Pflanzen auch die veränderte Rauhigkeit (im Winter bieten die entlaubten Bäume einen geringeren Luftwiderstand) verantwortlich. Die meisten Messungen wurden allerdings in Kiefern- und Mischwäldern durchgeführt */Martin, Barber, 1976; Petit et al., 1976/*. In */McMahon, Denison, 1979/* wird eine durchschnittliche Ablagerungsgeschwindigkeit von $1,4 \text{ cm s}^{-1}$ als Mittelwert von fünf Experimenten angegeben, in */Jonas, 1984/* wird aus den in der Literatur gefundenen Werten der 50-Perzentilwert der Häufigkeitsverteilung zu $1,54 \text{ cm s}^{-1}$ bestimmt. Nach */Fowler, Capoe, 1983/* erhält man jedoch einen relativ geringen Wert von durchschnittlich $0,35 \text{ cm s}^{-1}$ in einem Kiefernwald.

Die Deposition von SO_2 auf Wasser hängt hauptsächlich von dem pH-Wert und der Temperatur des Wassers ab. Garland fand eine mittlere Depositionsgeschwindigkeit von $0,41 \text{ cm s}^{-1}$ für Süßwasser mit einem pH-Wert von 8. Nach

/McMahon, Denison, 1979/ wurde aus sechs Experimenten ein durchschnittlicher Wert von $1,1 \text{ cm s}^{-1}$ für Süßwasser bestimmt. Für Meerwasser ergibt sich aus Messungen eine Ablagerungsgeschwindigkeit von $0,6 \text{ cm s}^{-1}$ /Owers, Powell, 1974; Spedding, 1972/.

Über schneebedecktem Gelände erhält man nach /Dovland, Eliassen, 1976/ eine Depositionsgeschwindigkeit für SO_2 von $0,1 \text{ cm s}^{-1}$, nach /Whelpdale, Shaw, 1974/ ergibt sich bei neutraler Schichtung jedoch ein Wert von $0,5 \text{ cm s}^{-1}$, für labile Verhältnisse ein Wert von $2,4 \text{ cm s}^{-1}$. In /Barrie, Walmsley, 1978/ wird ein Wert von $0,25 \text{ cm s}^{-1}$ angegeben. /Granat, Johansson, 1983/ zeigen, daß die Depositionsgeschwindigkeit temperaturabhängig und unter -3°C kleiner als $0,1 \text{ cm s}^{-1}$ ist. Dies wird auch durch eine Studie bestätigt, die die mittlere Depositionsgeschwindigkeit von SO_2 über Schneeflächen für Temperaturen unter -3°C mit $0,06 \text{ cm s}^{-1}$ und oberhalb dieser Temperatur mit $0,15 \text{ cm s}^{-1}$ angibt /Cadle et al., 1985/.

Zahlreiche Untersuchungen zur Deposition von Sulfataerosolen werden in /Hicks et al., 1982; Wesely et al., 1983a; Wesely et al., 1985/ dargestellt. Die Ergebnisse für unterschiedlichen Bodenbewuchs und verschiedene Stabilitätsklassen sind in Tabelle 6.2 wiedergegeben. Die Zahlen sind Tagesmittelwerte in den jeweiligen Stabilitätsklassen und geben deshalb den für Vegetation typischen Tagesgang nicht wieder. So fiel z.B. die SO_4^{2-} -Depositionsgeschwindigkeit über Gras von einem Höchstwert um $1,0 \text{ cm s}^{-1}$ in der Mittagszeit auf praktisch Null am späten Nachmittag ab. Ein ähnlicher Tagesgang wurde bei Messungen in einem Kiefernwald ermittelt /Hicks et al., 1982/. In /Galbally et al., 1979/ wurde eine geringere Depositionsgeschwindigkeit von Sulfatpartikeln von durchschnittlich $0,2 \text{ cm s}^{-1}$ für Wälder und von $0,6 \text{ cm s}^{-1}$ für Weideland bestimmt.

In /Sievering, 1982, 1986/ wurde die Depositionsgeschwindigkeit von Schwefelpartikeln über Grasflächen für unterschiedliche Windgeschwindigkeiten und Tageszeiten untersucht. Für geringe Windgeschwindigkeiten ($< 6 \text{ cm s}^{-1}$) erhält man danach im Mittel Werte von $0,38 \pm 0,29 \text{ cm s}^{-1}$, für hohe Windgeschwindigkeiten nachts $1,0 \pm 0,5 \text{ cm s}^{-1}$, tagsüber $2,9 \pm 1,0 \text{ cm s}^{-1}$.

Über Meerwasser ergibt sich eine Depositionsgeschwindigkeit von $0,4 \text{ cm s}^{-1}$ /Prahm et al., 1976/. Nach /Dovland, Eliasson, 1976/ beträgt die trockene Ablagerungsgeschwindigkeit von SO_4^{2-} auf Schneeflächen $0,68 \text{ cm s}^{-1}$. In weiteren Arbeiten werden jedoch auch deutlich geringere Werte für die Depositionsgeschwindigkeit von Sulfataerosolen über Schneeflächen angegeben /Ibrahim et al., 1983/.

Tab. 6.2: Depositionsgeschwindigkeit von Sulfataerosolen
Quelle: /Wesely et al., 1985/

Oberfläche	Rauhigkeitslänge (cm)	Stabilitätsklasse (Pasquill)	Depositionsgeschwindigkeit (cm/s)
Boden (gefroren)	~ 0,1	B - E	-0,014 ± 0,006
Laubwald (Winter)	~ 150	C, D, E	-0,08 ± 0,18
Weideland (trocken)	~ 2,5	A	0,24 ± 0,05
		B	0,20 ± 0,03
		E - F	0,17 ± 0,03
Nadelwald	~ 150	C	0,9 ± 0,09
		D	0,48 ± 0,04
Gras	~ 3,6	A	0,42 ± 0,08
		B	0,38 ± 0,05
		C	0,35 ± 0,13
		D	0,02 ± 0,08
		E	0,04 ± 0,02
		F	0,04 ± 0,02

Zur Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit von Stickstoffverbindungen wie NO, NO₂ oder auch HNO₃ gibt es nur wenige Messungen. Tabelle 6.3 gibt einen Überblick über die Variationsbreite der dabei gewonnenen Werte. Je nach Bodenbeschaffenheit, Jahres- und Tageszeit und Meßmethode werden für Stickstoffmonoxid Werte bis 1,0 cm s⁻¹ und für Stickstoffdioxid Werte bis 1,9 cm s⁻¹ gefunden. Zum Teil treten negative Depositionsgeschwindigkeiten auf, was unter anderem auf chemische Reaktionen zwischen Ozon und NO zurückzuführen ist.

Die Messungen von /Wesely et al., 1982/ zeigen, daß die NO₂-Deposition einen starken Tagesgang aufweist. Tagsüber erreicht die Depositionsgeschwindigkeit einen Wert von 0,56 cm s⁻¹, während sie nachts auf 0,05 cm s⁻¹ absinkt.

Über Wasser wird aufgrund der geringen Löslichkeit von NO₂ die Depositionsgeschwindigkeit durch den Transport in die wässrige Phase bestimmt und nimmt daher nur Werte zwischen 0,0005 und 0,1 cm s⁻¹ an. Auch über Schnee werden nur geringe Depositionsgeschwindigkeiten für NO und NO₂ gefunden. Im Gegensatz zu NO und NO₂ besitzt HNO₃ eine hohe Löslichkeit, so daß hier die Depositionsgeschwindigkeit über Wasser und Schnee relativ groß ist.

Tab. 6.3: Depositionsgeschwindigkeit für Stickstoffverbindungen

Spezies	Bodenbe-schaffenheit	Depositionsgeschwin-digkeit (cm/s)	Literatur
NO NO ₂	Alfalfa Alfalfa	0,1 1,9	Hill, 1971
NO NO ₂	Gras	0,1 – 0,2 0,3 – 0,8	Droppo et al., 1976
NO ₂	Hafer, Gras	0,5	Rasmussen et al., 1976
NO NO ₂	Erdboden Zement	0,1 – 0,2 0,3 – 0,8	Judeikis, Wren, 1978
NO ₂	Wasser	0,0005 – 0,1	Delany, 1983
NO ₂	Sojabohnen	0,05 – 0,56 (nachts) (tagsüber)	Wesely et al., 1982
NO ₂	Kiefernwald	0,4 – 0,8 (Sommer)	Grennfeld et al., 1983
NO _x	Prärieland	0,67	Kasting, 1980
NO _x	Gras	0,31 ± 0,14	Lee, Schwartz, 1981
NO _x	Schnee	< 0,03	Granat, Johansson, 1983 Gravenhorst, Böttger, 1982
HNO ₃	Wasser	0,6 – 1	Hicks, Liss, 1976 Slinn et al., 1978
HNO ₃	Schnee	1,38 ± 1,03	Cadle et al., 1985
HNO ₃	Gras	1 – 4,7 (Mittel: 2,5 ± 0,9)	Huebert, Robert, 1985
HNO ₃	Tau	0,39 ± 0,31	Mulawa et al., 1986

Für NO_3 -Partikel liegen sehr wenige Bestimmungen der Depositionsgeschwindigkeit vor. Nach den Untersuchungen von */Sehmel, 1980/* läßt sich abschätzen, daß die Depositionsgeschwindigkeit von Nitratpartikeln mit Durchmessern zwischen 0,1 - 1 μm im Bereich zwischen 0,02 und 0,1 cm s^{-1} liegt. Eine Abschätzung von */Liu et al., 1983/* aufgrund von Aerosolgrößenbestimmungen */Savoie; Prospero, 1982/* und durchschnittlichen Sedimentationsgeschwindigkeiten von Aerosolen */McDonald et al., 1982/* kommt zu einer durchschnittlichen Ablagerungsgeschwindigkeit von 0,3 cm s^{-1} über Meeresflächen.

In */Dasch, Cadle, 1985/* wird neben der Deposition von Sulfatpartikeln auch die von Nitrataerosolen untersucht. In Abhängigkeit von der Jahreszeit erhält man für den Sommer einen Wert von 0,48 cm s^{-1} , für Herbst, Winter und Frühling entsprechende Werte von 0,70, 0,89 und 0,76 cm s^{-1} . Der Jahresmittelwert beträgt $0,69 \pm 0,35 \text{ cm s}^{-1}$.

6.1.3 Berücksichtigung der trockenen Ablagerung im Rechenmodell MESOS

Die Variationsbreite der aufgeführten Zahlenwerte zeigt, daß sowohl die Depositionsgeschwindigkeit von SO_2 als auch die von SO_4^{2-} von zahlreichen Einflußgrößen abhängt und mit großen Ungenauigkeiten behaftet ist. Sollen diese Abhängigkeiten in Rechenmodellen möglichst realitätsnah berücksichtigt werden, muß eine flächendeckende Information über die Bodenbeschaffenheit (Vegetationstyp, Rauhigkeitsparameter) in Abhängigkeit von der Jahreszeit vorliegen. Da das in dieser Studie eingesetzte Rechenmodell MESOS Immisionswerte für Schwefelverbindungen nur in einer groben räumlichen Auflösung ($\frac{1}{2}$ Längengrad $\times \frac{1}{4}$ Breitengrad) berechnet und lediglich Mittelwerte über größere Zeiträume gebildet werden, ist es nicht sinnvoll, die oben beschriebenen detaillierten Werte für die Depositionsgeschwindigkeit zu nutzen. Die Rechnungen wurden daher mit folgenden mittleren Werten durchgeführt:

Im Falle labiler und neutraler Schichtung wird ein räumlich und zeitlich konstanter Wert von 0,8 cm s^{-1} für SO_2 und von 0,2 cm s^{-1} für SO_4^{2-} gewählt. Diese Werte orientieren sich an den aufgeführten Meßwerten zur Depositionsgeschwindigkeit und werden auch in anderen Studien zur Berechnung des weiträumigen Transports von Schwefelverbindungen verwendet */SRI, 1982; EMEP, 1985/*.

Für stabile atmosphärische Schichtungen wird die Depositionsgeschwindigkeit v_d' mit Hilfe eines Widerstandsterms r modifiziert, um den aufgrund der unterdrückten vertikalen Schadstoffflüsse mangelnden Nachschub aus höheren Schichten zum Boden zu berücksichtigen:

$$v_d' = \frac{1}{\frac{1}{v_d} + r} \quad (4)$$

Für die Stabilitätsklasse E nach Pasquill /*Pasquill, Smith, 1983*/ hat r einen Wert von 20 s/m über Land und von 300 s/m über See; für die Stabilitätsklasse F wurden Werte von 40 s/m bzw. 800 s/m gewählt. In Tabelle 6.4 sind die daraus errechneten Depositionsgeschwindigkeiten angegeben.

Tab. 6.4: In MESOS verwendete Depositionsgeschwindigkeiten für stabile Schichtungen

Stabilitäts- klassen	Depositionsgeschwindigkeit (cm/s) für			
	SO ₂		SO ₄ ²⁻	
	Land	See	Land	See
E	0,69	0,24	0,19	0,13
F	0,61	0,11	0,19	0,077

In /*EMEP, 1986*/ werden für SO₂ Depositionsgeschwindigkeiten verwendet, die von der Jahreszeit und vom geografischen Breitengrad abhängen. Sie liegen für SO₂ damit zwischen 0,8 cm s⁻¹ und etwa 0,1 cm s⁻¹. Diese Differenzierung war nach Angaben in /*EMEP, 1986*/ notwendig, um insbesondere in nördlichen Breiten eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechen- und Meßergebnissen zu erhalten. Für SO₄²⁻ wird ein zeitlich und räumlich konstanter Wert von 0,1 cm s⁻¹ angesetzt.

Sensitivitätsanalysen, die im Rahmen dieser Studie mit dem Modell MESOS durchgeführt wurden, zeigen, daß die Berücksichtigung einer räumlich differenzierten Depositionsgeschwindigkeit im Vergleich zu einem einheitlichen Wert für das Gebiet der Bundesrepublik Deutschland keine nennenswerten Änderungen der errechneten Immissionswerte ergibt. Daher wurde auf eine derartige Dif-

ferenzierung verzichtet. Allerdings sollte geprüft werden, ob eine jahreszeitliche Variation der Depositionsgeschwindigkeit in Zukunft in dem Modell sinnvoll genutzt werden kann, insbesondere da eine jahreszeitliche Variation der Emissionen und auch der Umwandlungsrate bereits berücksichtigt wird.

Bisher gibt es nur wenige Arbeiten, in denen der weiträumige Transport von Stickstoffverbindungen berechnet wird. Grund dafür ist, daß die Luftchemie von Stickstoffverbindungen wesentlich komplexer ist als die von Schwefelverbindungen (siehe Abschn. 4.1 und 4.2). Sie kann daher nicht mit einem einfachen linearen Ansatz, wie bei der Umwandlung von SO_2 zu SO_4^{2-} , in Modellen berücksichtigt werden. In dieser Studie wurde daher auf die Berechnung des weiträumigen Transports von Stickstoffverbindungen verzichtet (s. auch Abschn. 6.3).

6.2 Nasse Ablagerungsprozesse

Sowohl Gase als auch Aerosole können über nasse Ablagerungsprozesse aus der Atmosphäre entfernt werden. Wie bereits einleitend geschildert, wird bei der Beschreibung dieser Prozesse häufig zwischen "Rainout-Prozessen" (in-cloud-scavenging) und "Washout-Prozessen" (below-cloud-scavenging) unterschieden. Die physikalischen und chemischen Vorgänge, die dabei ablaufen, sind im wesentlichen identisch. Da für die beiden Prozesse jedoch unterschiedlich lange Zeiten zur Verfügung stehen, sind die Beiträge von Rainout und Washout zur gesamten nassen Ablagerung von Gasen und Aerosolen unterschiedlich groß.

6.2.1 Nasse Ablagerungsprozesse für Aerosole

Bei ausreichendem Wasserdampfgehalt der Atmosphäre entstehen durch Kondensation an den Aerosolen in der Atmosphäre kleine Tröpfchen. Nach *Junge, 1963; Hales, 1986* werden mehr als 50 % der Aerosole in dem Volumen, in dem die Tröpfchenbildung stattfindet, als Kondensationskerne genutzt. Zusätzlich kommen in einer Wolke die Tröpfchen durch aufsteigende oder absinkende Luftmassen, durch Brown'sche Bewegung, durch elektrische Anziehungskräfte, durch Thermo- und durch Diffusophorese in Kontakt mit Aerosolen und können diese aufnehmen. Diese Prozesse sind jedoch von geringer Bedeutung *Scott, 1978*. Die Tröpfchen können wieder verdunsten oder fallen, sobald sie groß genug sind, zu Boden und mit ihnen die in den Tröpfchen gelösten Aerosole (Rainout-Prozess).

Der Washout-Prozess (below-cloud scavenging) besteht darin, daß Tröpfchen durch Volumina von Luft fallen, in dem Aerosole unterschiedlicher Größe vorhanden sind und dabei mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, der Einfangwahrscheinlichkeit E ("capture efficiency"), die Aerosole aufnehmen. Die Größe E faßt zahlreiche physikalische Prozesse wie Impaktion, Interzeption, Brown'sche Bewegung, Nukleation, elektrische Anziehungskräfte, Thermophorese und Diffusophorese zusammen und hängt sowohl von der Tröpfchengröße als auch vom Teilchenradius ab. Die Werte von E sind bei sehr kleinen und sehr großen Teilchen groß und weisen ein Minimum bei Teilchengrößen zwischen 0,1 und 1 μm auf (siehe Abb. 6.3).

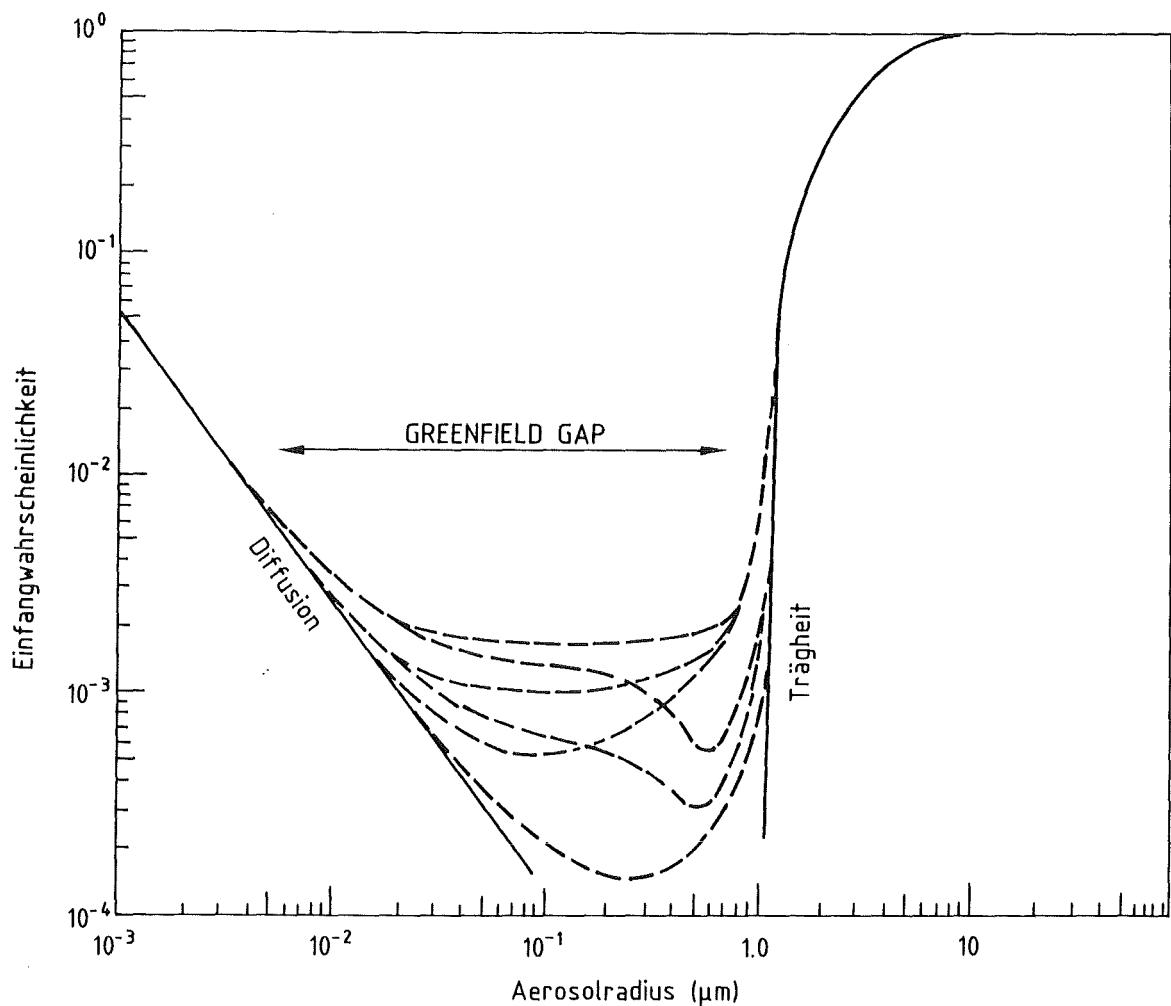


Abb. 6.3: Einfangwahrscheinlichkeit für Aerosole durch Tröpfchen. Die gestrichelten Linien geben dabei die Beiträge durch elektrische Anziehungskräfte und durch phoretische Effekte wieder
 Quelle: /Pruppacher, Klett, 1978/

Die Aufnahme von Aerosolen aus der Umgebungsluft in Tröpfchen lässt sich mit Hilfe des Washoutkoeffizienten Λ (washout-coefficient, scavenging-coefficient, im Deutschen auch manchmal Washoutkonstante genannt) darstellen:

$$\Lambda = \frac{w_a}{m} \quad (5)$$

wobei w_a ($\text{kg}/(\text{m}^3\text{s})$) die zeitliche Änderung der Konzentration in der Atmosphäre durch den Transport aus der Gasphase (Umgebungsluft) in die wässrige Phase und m (kg/m^3) die Aerosolkonzentration in der Atmosphäre darstellt. Dabei ist Λ abhängig von der Einfangwahrscheinlichkeit E , dem Tröpfchenradius, der Teil-

chengröße und von der Fallgeschwindigkeit der Tröpfchen /Hales, 1986/. Λ liegt im Bereich von 0,1 % pro Stunde (Minimum der Einfangwahrscheinlichkeit bei Aerosolgrößen zwischen 0,1 μm und 1 μm) bis über 100 % pro Stunde. Nach /Scott, 1978/ ist für SO_4^{2-} - Aerosole, deren Größenverteilung ein Maximum im Bereich von 0,1 - 1 μm hat, der Washout-Prozeß (below-cloud-scavenging) im Vergleich zum Rainout-Prozeß (in-cloud-scavenging) von untergeordneter Bedeutung. Grund dafür ist neben dem kleinen Λ -Wert insbesondere die kurze Fallzeit, in der nur geringe Aerosolmengen aufgenommen werden können.

Eine weitere Größe, die sehr gut aus Messungen hergeleitet werden kann und sowohl Washout- als auch Rainout-Prozesse beschreibt, ist das Washout-Verhältnis W (washout-ratio bzw. scavenging-ratio). W gibt das Verhältnis der Konzentration eines Schadstoffs im Regen zur Konzentration des Schadstoffs in der Luft an. W ist dimensionslos. Sein Wert hängt jedoch davon ab, ob man ihn auf das Volumen oder auf die Masse von Regen bzw. Luft bezieht.

$$W: = \frac{g \text{ Schadstoff pro g Regen}}{g \text{ Schadstoff pro g Luft}} \quad (6a)$$

oder

$$W: = \frac{g \text{ Schadstoff pro l Regen}}{g \text{ Schadstoff pro l Luft}} \quad (6b)$$

Zwischen Λ und W besteht folgende Beziehung /Barrie, 1981/:

$$\Lambda = \frac{W \cdot I}{H} \quad (7)$$

wobei I die Regenintensität (mm/h) und H (mm) die Mächtigkeit der betrachteten Schicht, in der die beschriebenen Prozesse ablaufen, darstellt.

6.2.2 Nasse Ablagerungsprozesse für Gase

Bei den im letzten Abschnitt beschriebenen Washout- und Rainoutprozessen werden die Aerosole durch Kondensations- und durch Einfangprozesse von den Wassertröpfchen aufgenommen, ohne daß in den Tröpfchen chemische Reaktionen ablaufen, die die Aufnahme beeinflussen. Im Gegensatz dazu wird die Aufnahme

von Gasen durch Lösungsprozesse bestimmt und ist damit von zahlreichen physikalischen und chemischen Parametern abhängig.

Die in der Umgebungsluft vorhandenen Gase lösen sich in den Wassertröpfchen der Wolke. Dabei stellt sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration des Gases in der Luft und seiner Konzentration in den Tröpfchen ein. Dieser Gleichgewichtswert ist abhängig von der Art des Gases, von der Temperatur und von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Tröpfchens, wie z.B. seinem pH-Wert. Da in dieser Studie der weiträumige Transport von Schwefelverbindungen berechnet wird, soll die Aufnahme von Gasen in Regentröpfchen am Beispiel von SO_2 näher beschrieben werden.

Zwischen der Konzentration von SO_2 in der Atmosphäre und dem in Wassertröpfchen gelösten SO_2 (im folgenden S(IV) genannt), stellt sich innerhalb von Sekunden ein Gleichgewicht ein. Dabei laufen in den Wassertröpfchen folgende Reaktionen ab /Beilke, Gravenhorst, 1978/:



$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist physikalisch gelöstes SO_2 , HSO_3^- das Bisulfit-Ion, SO_3^{--} das Sulfit-Ion. Eine Oxidation des gelösten SO_2 (S(IV)) zu SO_4^{--} (S(VI)) wird an dieser Stelle nicht betrachtet, da diese Reaktion deutlich langsamer als die Einstellung des Gleichgewichts bei der Lösung von SO_2 in Wasser erfolgt.

Bei pH-Werten zwischen 3 und 6 (entsprechend den pH-Werten von Regen in unseren Breiten) liegen über 90 % des Schwefels im Regenwasser in Form des Bisulfit-Ions (HSO_3^-) vor (s. Abb.6.4). Für diesen pH-Bereich gilt für das Washout-Verhältnis von SO_2 (W_{SO_2}) nach /Barrie, 1981/ folgende Beziehung:

$$W_{\text{SO}_2} = \frac{[\text{HSO}_3^-]_{\text{Regen}}}{[\text{SO}_2]_{\text{Luft}}} \quad (9a)$$

und anders formuliert

$$\log_{10} W_{\text{SO}_2} = \log_{10} (k_1 \cdot k_H) + \text{pH} \quad (9b)$$

$$k_H = \frac{[SO_2 \cdot H_2O]_{Regen}}{[SO_2]_{Luft}} \quad k_1 = \frac{[H^+]_{Regen} [HSO_3^-]_{Regen}}{[SO_2 \cdot H_2O]_{Regen}} \quad (9c)$$

Für den Temperaturbereich von 0° - 30°C gilt näherungsweise

$$k_1 \cdot k_H = 6,22 \cdot 10^{-8} \exp(4755,5/T) \quad (9d)$$

wobei T die Temperatur in Kelvin darstellt.

In Abbildung 6.5 ist die Beziehung zwischen dem Washout-Verhältnis von SO₂ und dem pH-Wert für Temperaturen von 0° C, 10° C und 25° C dargestellt. Für einen pH-Wert von 4,5 und eine Temperatur von 10° C erhält man ein Washout-Verhältnis von rund 40 000, bei einem pH-Wert von 5 einen Wert von ungefähr 120 000. Dies entspricht Λ-Werten von 4 % pro Stunde bzw. 12 % pro Stunde (H = 1000 m). Bei einer SO₂-Konzentration in der Luft von 50 µg/m³, einem pH-Wert von 4,5 und einer Temperatur des Regenwassers von 10° C resultiert daraus eine S(IV)-Konzentration im Regen von 1 mg S/l.

Die angeführten Beziehungen gelten nur, wenn die Temperatur der Tröpfchen, ihr pH-Wert und die SO₂-Konzentration der Luft sowohl innerhalb der Wolke als auch während des Fallens der Tröpfchen konstant bleiben. Im allgemeinen nimmt jedoch die Temperatur der Umgebungsluft und, zeitverzögert, auch die Temperatur der Tröpfchen zum Boden hin zu, was zu einer Desorption von SO₂ führt. Ferner nimmt bei der Lösung von SO₂ in Tröpfchen der pH-Wert der Tröpfchen ab. Dies führt zu einer Abnahme der Löslichkeit von SO₂.

Da die Fallzeit von Tröpfchen klein ist im Vergleich zu der Zeit, die sie sich in der Wolke aufhalten, wird der Gleichgewichtswert von SO₂ in den Tröpfchen im wesentlichen durch die Verhältnisse in der Wolke bestimmt. Infolgedessen ist ein Washout von SO₂ (below-cloud-scavenging) im Vergleich zum Rainout (in-cloud-scavenging) von untergeordneter Bedeutung. Damit führt ein Regenereignis in der Regel nicht zu einer Abnahme der SO₂-Konzentration der bodennahen Luft, es sei denn, durch den Regen (Regenfront) werden andere Luftmassen herantransportiert.

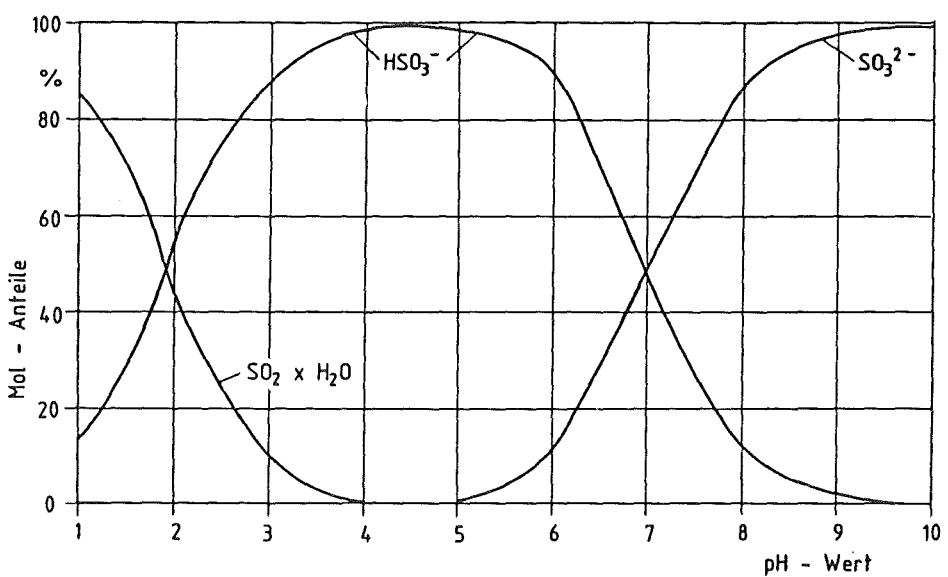


Abb. 6.4: Mol-Anteile der unterschiedlichen S (IV)-Verbindungen im Wasser für verschiedene pH-Werte; Gleichgewichtswerte bei 25°C
Quelle: /Beilke, Gravenhorst, 1978/

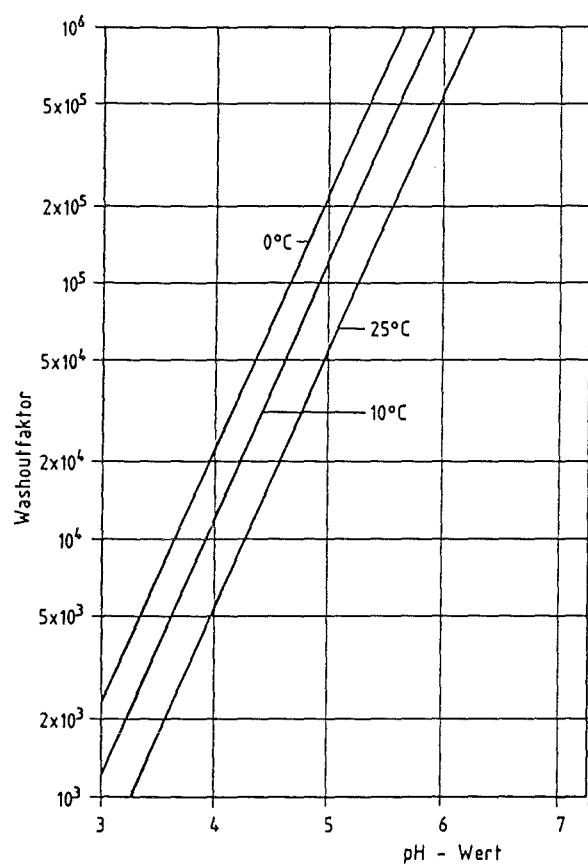


Abb. 6.5: Washout-Verhältnis für SO_2 für Gleichgewichtsbedingungen für unterschiedliche pH-Werte und Temperaturen

6.2.3 Flüssigphasenreaktion von S(IV) in Wolken- und Regentröpfchen

In Abschnitt 6.2.2 wurde nur die Deposition von in Regentröpfchen gelöstem SO_2 betrachtet. Eine Umwandlung von SO_2 zu SO_4^{2-} in den Tröpfchen blieb unberücksichtigt. Ebenso wurde beim Washout und Rainout von SO_4^{2-} -Aerosolen nur das bereits in der Umgebungsluft vorhandene SO_4^{2-} berücksichtigt. Tatsächlich wandelt sich aber ein Teil des SO_2 in den Tröpfchen in SO_4^{2-} um. Das führt zwar zu einer pH-Wert-Erniedrigung der Tröpfchen und damit zu einer geringeren Löslichkeit von SO_2 , gleichzeitig wird jedoch das oxidierte SO_2 durch weiteres SO_2 aus der Atmosphäre ersetzt.

Folgende Reaktionsmechanismen führen bei den in der Atmosphäre in unseren Breiten vorherrschenden Bedingungen zur Umwandlung von SO_2 zu SO_4^{2-} in Wassertröpfchen (eine ausführliche Beschreibung der Oxidationsprozesse in der Flüssigphase wurde in Abschn. 4.2 gegeben):

- (1) SO_2 -Oxidation durch O_2 bei Anwesenheit von Katalysatoren
- (2) SO_2 -Oxidation durch O_3 und H_2O_2 .

Beide Oxidationsmechanismen verlaufen bei den Bedingungen, die in der Atmosphäre vorliegen, deutlich langsamer als die Lösung von SO_2 in Wolken- bzw. Regentröpfchen, so daß das Gleichgewicht zwischen SO_2 in der Atmosphäre und den Bisulfit- bzw. Sulfit-Ionen in Wolken- bzw. Regentröpfchen durch die Reaktion von S(IV) zu S(VI) nicht gestört wird.

Im Gegensatz zur Oxidation von SO_2 in der Gasphase durch das OH-Radikal, bei der das OH-Radikal am Ende der Reaktionskette wieder zur Verfügung steht, wird bei der Flüssigphasenoxidation durch H_2O_2 diese Substanz verbraucht; die Reaktion kann also unter bestimmten Randbedingungen (hohe SO_2 -Konzentration, geringe H_2O_2 -Konzentration) nach einiger Zeit zum Stillstand kommen. Damit können bei der Flüssigphasenoxidation Nicht-Linearitäten auftreten. Allgemein wird jedoch davon ausgegangen, daß diese Nicht-Linearitäten in bestimmten Fällen unberücksichtigt bleiben können (s. /Cocks, 1987/):

- (1) Man ist nicht am zeitlichen Verlauf der Konzentrationswerte von SO_2 in der Atmosphäre und von SO_4^{2-} im Regenwasser während eines Regenereignisses, sondern nur an Mittelwerten über die gesamte Episode interessiert. Da in dieser Zeit unterschiedliche Niveaus von SO_2 und H_2O_2 auftreten, stellt

jedes Regenereignis schon eine gewisse zeitliche und räumliche Mittelung dar, durch die nichtlineare Effekte relativiert werden.

(2) Man mittelt über einen relativ großen räumlichen und zeitlichen Bereich und damit über unterschiedliche Regenereignisse und über verschiedene Konzentrationsniveaus von SO_2 und H_2O_2 .

Da in dieser Studie zeitliche (Monatsmittelwerte, Jahresmittelwerte) und räumliche (Mittelwert über Raster von $\frac{1}{2}$ Längengrad $\times \frac{1}{4}$ Breitengrad) Mittelwerte betrachtet werden, kann auch bei der Modellierung der Flüssigphasenprozesse bzw. bei der Modellierung von nassen Depositionsprozessen von SO_2 und SO_4^{2-} von einer Linearität zwischen Schadstoffkonzentration in der Atmosphäre und Schadstoffdeposition ausgegangen werden (s. Abschn. 6.2.6).

6.2.4 Meßergebnisse zur nassen Schwefeldeposition

Durch die Bestimmung von Schwefelverbindungen im Regenwasser, das in dafür speziell geeigneten Regensammlern aufgefangen wird, kann die pro Liter Regenwasser deponierte Schwefelmenge und durch zusätzliche Information über die pro Zeiteinheit gefallene Niederschlagsmenge auch die pro Zeiteinheit naß deponierte Schwefelmenge bestimmt werden.

Das aufgefangene Regenwasser enthält sowohl S(IV) als auch S(VI). Werden keine besonderen Maßnahmen getroffen, so wandelt sich das S(IV) relativ schnell in S(VI) um, so daß dann keine getrennte Analyse nach S(IV) und S(VI) mehr möglich ist. Daher wird bei den meisten Analysen, vor allem an Stationen, an denen kontinuierlich gemessen wird, i.a. nur der Gesamtschwefelgehalt (Summe von S(IV) und S(VI)) im Niederschlag bestimmt.

Um auch die Konzentration von S(IV) im Regenwasser bestimmen zu können, muß die Probe beispielsweise bis zur Analyse auf einer möglichst niedrigen Temperatur oberhalb des Gefrierpunktes ($\sim 2^\circ\text{C}$) gehalten werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das im aufgefangenen Regenwasser gelöste S(IV) durch Natriumtetrachloromercurat zu stabilisieren und damit eine Oxidation zu S(VI) zu unterbinden.

Von /Georgii et al., 1983/ wurden an zehn Stationen in der Bundesrepublik Deutschland (Schleswig, Hamburg, Braunschweig, Essen, Jülich, Deuselbach,

Kleiner Feldberg, Frankfurt/M, Hof/Saale, Hohenpeissenberg) S(VI)-Konzentrationen im Niederschlag für den Zeitraum August 1979 bis August 1981 bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß die S(VI)-Konzentrationen der einzelnen Regenereignisse auch von den meteorologischen Bedingungen abhängen. So wurden nach einer längeren niederschlagsfreien Zeit mit schwachem Druckgradienten und antizyklonaler Strömung erhöhte, während einer langanhaltenden Niederschlagsperiode jedoch geringe Konzentrationen gemessen. Ein Zusammenhang zwischen der SO_2 -Konzentration in der Luft und der S(VI)-Konzentration im Niederschlag konnte nicht nachgewiesen werden. Das deutet darauf hin, daß der Washout von SO_2 für die Schwefeldeposition nur eine geringe Bedeutung hat.

Die regionale Verteilung der S(VI)-Konzentration im Niederschlag wies eine ziemlich homogene Struktur auf. In den Monaten Juni - August (Sommer) wurden höhere Werte gemessen als in den Monaten Dezember bis Februar (Winter). Im Ruhrgebiet traten die höchsten Werte mit etwa 1,9 mg S/l im Winter und 2,2 mg S/l im Sommer auf. In Deuselbach lagen die Werte im Winter bei 0,7- 0,8 mg S/l, im Sommer bei 1,5 mg S/l. In Deuselbach lagen bei 50 % der Regenproben die S(VI)-Konzentrationen unter 1,5 mg S/l, in Essen unter 2,5 mg S/l. Werte über 10 mg S/l traten sehr selten auf.

Für die Reinluftstationen des Umweltbundesamtes wurden im Rahmen dieser Studie auch die Tagesmittelwerte der S(VI)-Konzentration im Niederschlag und die Tagesmittelwerte der täglichen Niederschlagsmenge für das Jahr 1982 ausgewertet (Werte s. /UBA, 1984/). Die Tabelle 6.5 zeigt einige dieser Ergebnisse.

Im Sommerhalbjahr (April bis September) sind die Werte an allen Stationen, mit Ausnahme von Westerland, höher als im Winterhalbjahr. Grund hierfür dürfte neben der höheren Umwandlungsrate von SO_2 zu SO_4^{2-} in der Gasphase im Sommer auch die in /Scott, 1978/ beschriebene erhöhte Aufnahme von SO_4^{2-} -Aerosolen in Regentröpfchen sein, die bei konvektiven Niederschlägen beobachtet wird. Ferner ist aus Abbildung 6.6 zu erkennen, daß die Schwefelkonzentration im Niederschlag bei hoher Niederschlagsmenge meist niedriger ist als bei geringer Niederschlagsmenge. Eine Korrelation zwischen den Tagesmittelwerten der SO_4^{2-} -Konzentration in der Atmosphäre und den Tageswerten der S(VI)-Konzentration im Niederschlag konnte nicht gefunden werden.

Im folgenden sollen nun einige Meßergebnisse aufgeführt werden, die bei der Analyse von aufgefangenem Regenwasser zwischen S(IV) und S(VI) unterscheiden. In West-Pennsylvania (USA) wurden 1969 und 1970 im Herbst, Winter und

Tab. 6.5: Zusammenstellung von Werten für die Schwefelkonzentration im Niederschlag an Reinluftstationen des Umweltbundesamtes für das Jahr 1982

	Schwefelkonzentration im Niederschlag (mg S/l)				
	Westerland	Waldhof	Deuselbach	Schauinsland	Brotjacklriegel
50 % Perzentilwert	1,88	1,43	1,36	0,81	1,40
90 % Perzentilwert	4,73	3,06	4,27	3,00	3,40
Maximalwert	8,20	6,66	8,31	13,00	28,90
Jahresmittel	1,59	1,30	1,23	0,60	1,13
Jan., Febr., Dez. (Winter)	2,13	0,98	0,66	0,32	1,02
Juni - August (Sommer)	1,11	1,33	1,80	0,56	1,01
Jan.-März u. Okt.-Dez. (Winterhalbjahr)	1,81	1,13	0,84	0,50	1,03
April - Sept. (Sommerhalbjahr)	1,40	1,45	1,71	0,74	1,19

Frühling in Zusammenhang mit dem LAPPE-S-Projekt (Large Power Plant Effluent Study) rund 60 Einzelmessungen durchgeführt /Hales, Dana, 1979/. Der Anteil des S(IV) am gesamten Schwefel im Niederschlag lag zwischen 6 % und 21%. Mit zunehmendem pH-Wert des Regens stieg auch die S(IV)-Konzentration im Regen.

Innerhalb des MAP3S - Meßnetzes /Hales, Dana, 1979/ wurden Messungen in der Zeit von September 1977 bis Juli 1978 durchgeführt. Unter anderem wurden Monatsmittelwerte der S(IV)- und der S(VI)-Konzentration im Niederschlag bestimmt. Der Anteil des S(IV) am Gesamtschwefel im Niederschlag lag zwischen 0 % und 25 %. Dabei war in den kalten Monaten im Vergleich zum Rest des Jahres die Gesamtschwefelkonzentration relativ gering, der Anteil des S(IV) am Gesamtschwefel jedoch deutlich höher. Folglich war die S(VI)-Konzentration in den kalten Monaten deutlich geringer als im restlichen Jahr. Die Gesamtschwefelkonzentration lag bei etwa 1 - 1,5 mg S/l.

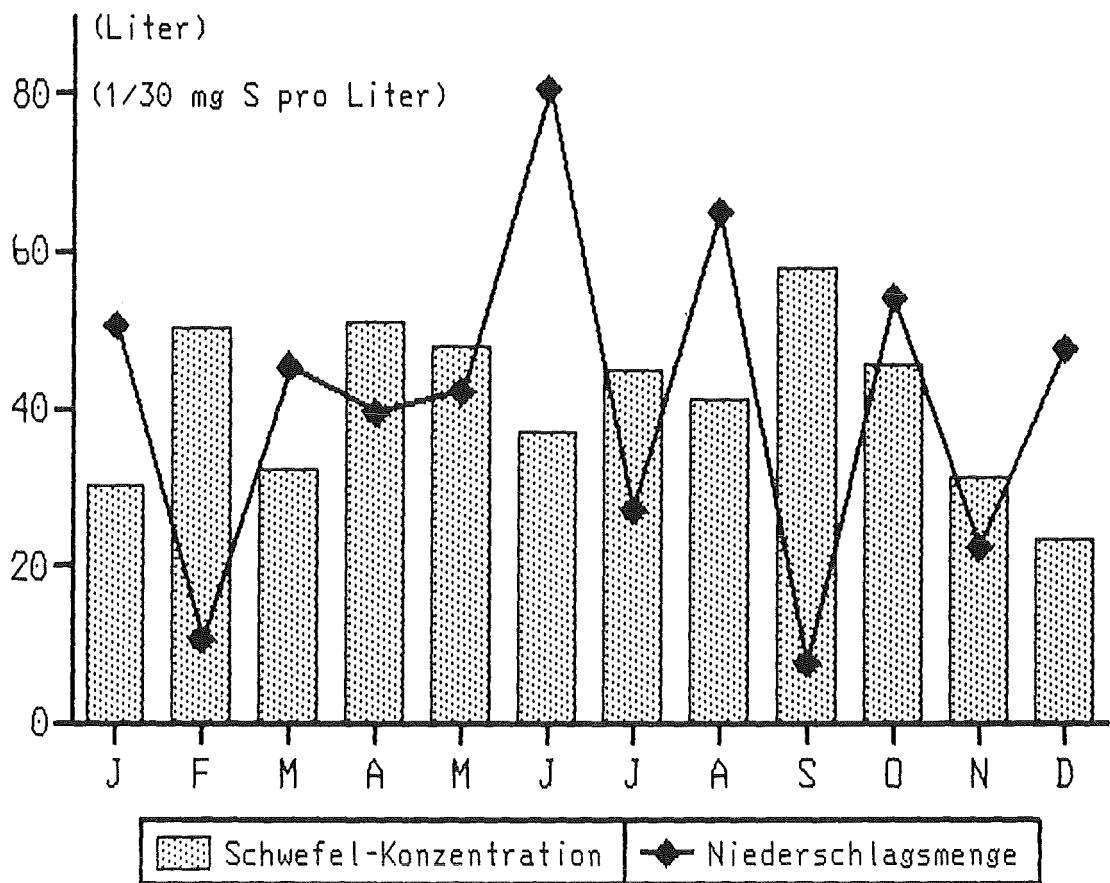


Abb. 6.6: Abhängigkeit der Schwefelkonzentration im Niederschlag von der Niederschlagsmenge für die Station Waldhof für die einzelnen Monate des Jahres 1982

/Davies, 1976/ bestimmte in einem englischen Industriegebiet mit hoher SO₂-Belastung (Sheffield-Region) die SO₂-Ablagerung mit dem Niederschlag. In der Zeit von September 1969 bis August 1970 wurde 1 g/(m².a) an SO₂ abgelagert, das entspricht einer mittleren SO₂-Konzentration im Regen von 2,1 mg SO₂ pro Liter Regen. Der Anteil des S(IV) an der gesamten Schwefeldeposition lag je nach Regenereignis im Bereich von 14 - 82 %, im Mittel bei 47 %. Die mittlere SO₂-Konzentration betrug rund 170 µg/m³. Eine Auswertung der Messungen zeigt, daß mit zunehmender Niederschlagsrate (mm/h) die SO₂-Konzentration im Niederschlag (mg/l) abnimmt und daß die SO₂-Konzentration im Niederschlag mit der SO₂-Konzentration in der Luft zunimmt, mit zunehmender Umgebungstemperatur jedoch abnimmt. Langandauernde, leichte Regenfälle waschen prozentual mehr SO₂ aus als kurze, heftige. In den Sommermonaten wurde allerdings auch eine geringe Konzentration bei leichtem Regen festgestellt. Grund hierfür könnten größere Tröpfchen im Sommer und eine höhere Umwandlung von SO₂ zu

SO_4^{2-} wegen der größeren Tröpfchen, der höheren Temperatur und des höheren Gehaltes an Ozon und H_2O_2 in der Luft sein.

Davies untersuchte auch die SO_2 -Änderung während einzelner Niederschlagereignisse. Dabei wurden SO_2 -Konzentrationen in der letzten Stunde vor dem Regen mit Werten in der letzten Stunde des Regens verglichen. In 54 % der Fälle war die Konzentration vor dem Regen höher als nachher, in 29 % der Fälle war es umgekehrt, in 17 % der Fälle trat keine nennenswerte Änderung ein. Im Mittel betrug die SO_2 -Konzentration in der Luft vor dem Regen $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$, danach $122 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Wieder eine Stunde später wurden Werte von im Mittel $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen. Aus diesen Messungen läßt sich schließen, daß während eines Regens mit einer leichten Abnahme der SO_2 -Konzentration in der Luft gerechnet werden kann, meteorologische Einflüsse wie Änderung von Windrichtung und Windgeschwindigkeit jedoch auch zu einer Erhöhung der SO_2 -Konzentration führen können.

Für den Zeitraum von Oktober 1977 bis August 1978 untersuchte /Davies, 1979/ die nasse Deposition von S(IV) und von S(VI) in Norwich, einer rund 150 000 Einwohner zählenden Stadt mit Leichtindustrie und in einem ländlichen Gebiet, das 16 km westlich von Norwich liegt. Die S(IV)-Konzentration im Regen betrug in Norwich $0,44 \text{ mg S/l}$, im ländlichen Gebiet $0,22 \text{ mg S/l}$. Der Gesamtschwefelgehalt des Niederschlags betrug im Mittel 2 mg S/l bzw. $1,5 \text{ mg S/l}$. Damit liegen in Norwich etwa 22 % des Gesamtschwefels im Niederschlag in Form von S(IV) vor, in ländlichen Gebieten etwa 15 %. Die SO_2 -Luftkonzentration lag in Norwich bei $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, im ländlichen Gebiet bei $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In der Sheffield-Region wurden, wie weiter oben bereits erwähnt wurde, bei einer SO_2 -Luftkonzentration von rund $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $1,1 \text{ mg S(IV)}$ pro Liter Niederschlag bestimmt.

Zusammenfassend lassen sich aus den Meßergebnissen folgende Schlußfolgerungen ableiten:

- Die S(IV)-Konzentration im Niederschlag ist meist geringer als die S(VI)-Konzentration im Niederschlag.
- Mit zunehmendem pH-Wert des Niederschlags steigt die S(IV)-Konzentration im Niederschlag.
- Mit zunehmender Niederschlagsrate nehmen die S(IV)-Konzentration und die S(VI)-Konzentration im Niederschlag ab.
- Mit zunehmender SO_2 -Konzentration in der Luft nimmt die S(IV)-Konzentration im Niederschlag zu.

- Die Änderung der SO_2 -Konzentration in der Luft aufgrund von Auswascheffekten durch den Regen ist gering.
- In den Sommermonaten werden meist höhere S(VI) -Konzentrationen im Niederschlag gemessen als in den Wintermonaten.

6.2.5 Abschätzung der Beiträge von SO_2 und SO_4^{2-} zur nassen Deposition

Der Vergleich der unterschiedlichen nassen Ablagerungsprozesse Rainout und Washout von SO_2 , Rainout und Washout von SO_4^{2-} -Aerosolen, Umwandlung von SO_2 zu SO_4^{2-} in Regentropfen und anschließende Deposition soll anhand einiger Zahlenbeispiele durchgeführt werden, die sich an den theoretischen Überlegungen und Meßergebnissen orientieren, die in den vorhergehenden Abschnitten dargestellt wurden. Ausgegangen wird von einer SO_2 -Konzentration von $20 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ ($10 \mu\text{g S(IV)}/\text{m}^3$) und einer SO_4^{2-} -Konzentration von $6 \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{m}^3$ ($2 \mu\text{g S(VI)}/\text{m}^3$) in der Atmosphäre. Das sind Werte, die im Jahresmittel in Reinluftgebieten der Bundesrepublik Deutschland gemessen werden. Der pH-Wert der Wolken- bzw. Regentröpfchen betrage 4,5, die Temperatur der Tröpfchen 10°C . Zur Bestimmung der in Wasser gelösten Menge an SO_2 wird ein konstanter pH-Wert und eine konstante Temperatur der Tröpfchen angenommen. Für den Washout von SO_4^{2-} -Aerosolen wird ein Washout-Verhältnis von 10000 angenommen, für den Rainout von SO_4^{2-} -Aerosolen wird davon ausgegangen, daß 75% der SO_4^{2-} -Aerosole in der Wolkenschicht von den Wolkentröpfchen inkorporiert werden.

Unter diesen Ausgangsannahmen führt der SO_4^{2-} -Washout zu einer Konzentration von $0,02 \text{ mg S}$ pro Liter Regenwasser, der SO_4^{2-} -Rainout zu maximal $1,5 \text{ mg Schwefel}$ pro Liter Regenwasser bei einem Wassergehalt der Wolken von 1 g/m^3 und zu maximal 15 mg S pro Liter Regenwasser bei einem Wassergehalt der Wolke von $0,1 \text{ g/m}^3$. Rainout und Washout von SO_2 zusammen führen zu einer Konzentration von etwa $0,4 \text{ mg S}$ pro Liter Regenwasser. Der Beitrag zur Schwefeldeposition, der aus der Umwandlung von SO_2 zu SO_4^{2-} in Wolkentröpfchen stammt, ist abhängig von den Werten für die Umwandlungsrate, von dem Zeitintervall, in dem die Umwandlung stattfindet und vom Wassergehalt der Wolke. Er dürfte im Bereich von $0,1$ bis 40 mg S pro Liter Regenwasser liegen. Die größten Beiträge zur nassen Schwefeldeposition kommen damit von der Flüssigphasenreaktion von SO_2 zu SO_4^{2-} in Wolkentröpfchen und vom SO_4^{2-} -Rainout. Rainout- und Washoutprozesse von SO_2 liefern einen kleinen Beitrag, der SO_4^{2-} -Washout

und die Umwandlung von SO_2 zu SO_4^{2-} in fallenden Regentropfen können vernachlässigt werden.

6.2.6 Modellierung von nassen Depositionsprozessen

Im Rahmen dieser Studie soll der weiträumige Transport von Schwefelverbindungen mit dem Modell MESOS berechnet werden. Dazu ist es erforderlich, die während des Transports stattfindenden nassen Depositionsprozesse mit einem einfachen Ansatz zu modellieren, der all die in den vorangehenden Abschnitten erwähnten wesentlichen Einflußgrößen pauschal berücksichtigt. In zahlreichen Modellen wird dabei die Parametrisierung über das Washout-Verhältnis W bzw. über den Washout-Koeffizienten Λ gewählt. Dabei sind W bzw. Λ so zu wählen, daß die über einen größeren Zeitraum (Jahr oder Jahreszeiten) gemessenen nassen Depositionswerte gut wiedergegeben werden.

In Rechnungen der OECD bzw. von EMEP zum weiträumigen Transport von Schwefelverbindungen /OECD,1977; Eliassen, Saltbones,1983/ wurde folgendermaßen vorgegangen:

Eine Auswertung der Jahresmittelwerte der gemessenen Sulfatkonzentration in der Luft und der gemessenen Sulfatkonzentration im Niederschlag an den EMEP- Meßstationen ergab für die SO_4^{2-} -Konzentration im Niederschlag (c) eine empirische Beziehung der Form:

$$c = 0,69 \cdot 10^6 \cdot s + b \quad (10)$$

wobei s die SO_4^{2-} -Konzentration in der Luft und b die Hintergrundkonzentration an SO_4^{2-} im Niederschlag darstellt; b hat einen Wert von 0,27 mg S/l für Finnland und Norwegen und von 0,40 mg S/l für die übrigen Länder.

In den Modellen wird nun die SO_4^{2-} -Konzentration der Luft errechnet und die naß abgelagerte SO_4^{2-} -Menge mit Hilfe der obengenannten Beziehung und der in den Eingabedaten vorliegenden Niederschlagsmenge bestimmt. Die SO_4^{2-} -Konzentration im Niederschlag ist damit unabhängig von der Intensität des Niederschlags und unabhängig von der Jahreszeit.

Die nasse Deposition von SO_2 wird über das Washoutverhältnis W bestimmt. Die Flüssigphasenreaktion von SO_2 zu SO_4^{2-} in Wolkentröpfchen wird explizit nicht berücksichtigt. Da die Gleichung (10) für die nasse Deposition von SO_4^{2-} jedoch

von gemessenen SO_4^{2-} -Konzentrationswerten im Niederschlag ausgeht, die auch den von SO_2 zu SO_4^{2-} umgewandelten Schwefel enthalten, wird dieser Prozeß implizit mitberücksichtigt.

In neueren Rechnungen /EMEP, 1986/ wurden die Werte für die Parametrisierung der nassen Deposition modifiziert. Es wird mit unterschiedlichen Washout-Verhältnissen für SO_2 und SO_4^{2-} gerechnet. Damit wird der im Vergleich zum SO_4^{2-} geringeren Löslichkeit von SO_2 Rechnung getragen. Für SO_2 wird ein Washout-Verhältnis von $2 \cdot 10^5$, für SO_4^{2-} von $7 \cdot 10^5$ gewählt. Der Washout-Koeffizient Λ wird aus der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\Lambda = \frac{W \cdot I_6}{H} \quad (11)$$

wobei I_6 die 6-stündige Regenmenge und H die Mischungsschichthöhe ist.

In der Deutschen Risiokostudie Kernkraftwerke /Vogt et al., 1983/ wird für Λ ein Potenzansatz verwendet, der der geringeren Effektivität intensiver Niederschläge Rechnung trägt. Für Aerosole gilt danach:

$$\Lambda = a \cdot I^b \quad (12)$$

mit $a = 8 \cdot 10^{-5}$ und $b = 0,8$. Λ hat die Einheit s^{-1} .

Für die Rechnungen mit MESOS, die in früheren Jahren durchgeführt wurden /Halbritter et al., 1985/, wurde der gleiche Ansatz, allerdings mit Werten für a und b von $3 \cdot 10^{-5}$ bzw. 1 verwendet. Dieser Ansatz galt sowohl für SO_2 als auch für SO_4^{2-} .

Für eine Niederschlagsintensität von 1 mm/h und einer Mischungsschichthöhe von 1000 m erhält man nach /EMEP, 1986/ einen Λ -Wert von 20% pro Stunde für SO_2 und von 70% pro Stunde für SO_4^{2-} . Nach /Vogt et al., 1983/ erhält man für Aerosole einen Wert von 28,8% pro Stunde und nach /Halbritter et al., 1985/ von 10,8% pro Stunde für SO_2 und für SO_4^{2-} -Aerosole.

In /Scott, 1978/ wurden aus theoretischen Überlegungen zur Wolkenbildung und zur Aufnahme von SO_4^{2-} -Aerosolen in die Wolkentröpfchen die in Abbildung 6.7 wiedergegebenen Kurven hergeleitet. Im Sommer (Kurve 1) wird dabei von konvektiven Niederschlägen ausgegangen, im Winter von der Bildung von Wolken über die Eisphase. In /SRI, 1982/ wird aus diesen Kurven ein Gleichung (12) ent-

sprechender Ansatz für den Washoutkoeffizienten hergeleitet, wobei die Werte a und b aber von der Jahreszeit abhängig sind.

Für SO₂ wird in /SRI,1982/ auf eine Arbeit von /Chamberlain, 1953/ verwiesen und daraus ein identischer Ansatz mit anderen Parametern abgeleitet. Die Parameter a und b sind in Tabelle 6.6. wiedergegeben.

Für die in Kapitel 2 dargestellten Rechnungen wurden für die Monate Januar bis März und Oktober bis Dezember die für den Winter und für die Monate April bis September die für den Sommer angegebenen Werte verwendet. Dieser Ansatz berücksichtigt, daß, wie Messungen zeigen, mit zunehmender Niederschlagsmenge die Konzentration eines Schadstoffs im Niederschlag abnimmt und daß in den Sommermonaten die Konzentration im Niederschlag höher ist als in den Wintermonaten(s. Abschn. 6.2.4). Ebenfalls wird die im Vergleich zu SO₄⁻ geringere Löslichkeit von SO₂ berücksichtigt.

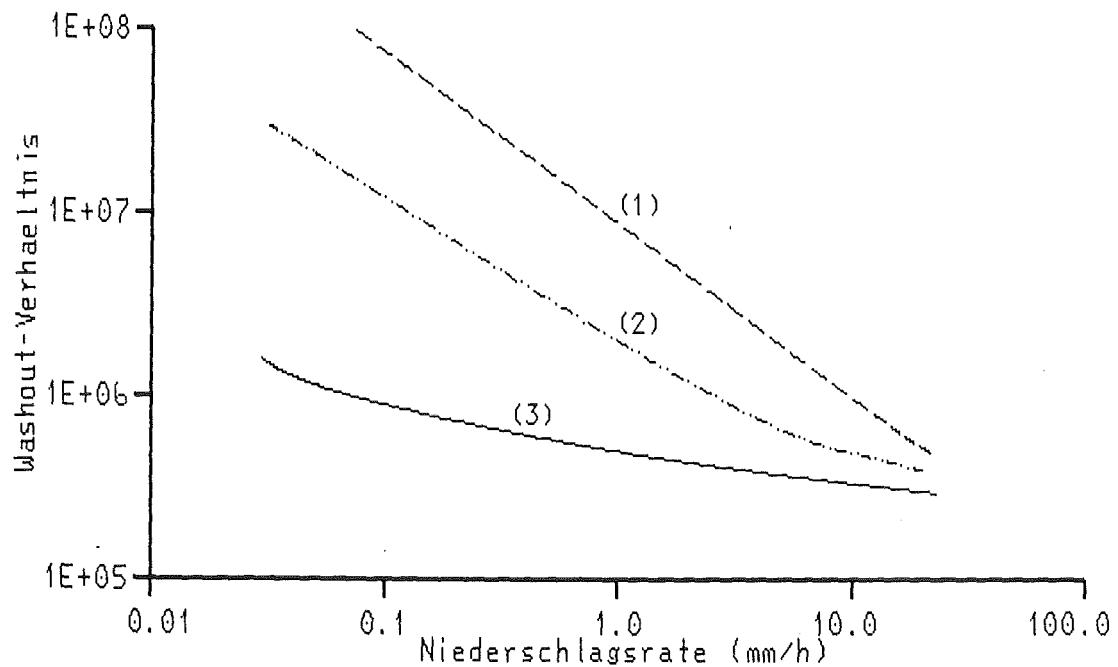


Abb. 6.7: Washout-Verhältnis in Abhängigkeit von der Niederschlagsintensität

Quelle: /Scott, 1978/

Kurve 1: konvektive Niederschläge (Sommer)

Kurve 2: nicht-konvektive Niederschläge (Frühling und Herbst)

Kurve 3: Niederschlagsbildung durch Eiskerne (Bergeron-Findeisen-Prozeß) (Winter)

Tab. 6.6: Parameter zur Bestimmung des Washout-Koeffizienten Λ ($\Lambda = a \cdot I^b$)

Jahreszeit	Schadstoff	a	b	Λ für $I = 5 \text{ mm/h}$ in 1/h	Λ für $I = 1 \text{ mm/h}$ in 1/h
Sommer		0,140	0,12	0,170	0,140
Frühling/Herbst	SO_2	0,036	0,53	0,085	0,036
Winter		0,009	0,70	0,028	0,009
Sommer		0,390	0,06	0,430	0,390
Frühling/Herbst	SO_4^{2-}	0,091	0,27	0,141	0,091
Winter		0,021	0,70	0,065	0,021

6.3 Parametrisierung der Umwandlung von Schadstoffen in der Atmosphäre

Die Berücksichtigung der chemischen Umwandlung von Schadstoffen in Ausbreitungsmodellen kann auf zwei prinzipiell unterschiedlichen Wegen erfolgen:

- (1) Über den "fundamental approach": Es wurden Modelle entwickelt, die von einer grundlegenden Beschreibung der chemischen Vorgänge und ihrer Wechselwirkung mit den Phänomenen der Schadstoffausbreitung ausgehen. Die chemische Umwandlung wird durch mehr oder weniger detaillierte chemische Modelle beschrieben, in denen die chemischen Gleichungen explizit als Differentialgleichungssysteme gelöst werden. Die Stärke dieser Methode ist u.a. ihre wissenschaftliche Strenge und die Möglichkeit, auch sehr feine Details zu beschreiben. Ihre Schwäche liegt darin, daß Eingabedaten benötigt werden, die oft nicht verfügbar sind. Darüber hinaus erfordern die Modelle große Rechenzeiten, da sie teilweise mehr als 100 chemische Reaktionsgleichungen enthalten und die sich daraus ergebenden Differentialgleichungen alle gelöst werden müssen.
- (2) Über den "empirical approach" (Parametrisierung): Die zu beschreibenden Größen werden als Funktionen weniger einfacher physikalischer Parameter dargestellt. Diese Funktionen sind i.a. nicht streng aus der Theorie ableitbar, sondern empirisch ermittelt, sie sollten jedoch auch nicht im Widerspruch zur Theorie stehen. Eine Stärke solcher Parametrisierungen ist ihre einfache Anwendbarkeit. Die Schwäche von Parametrisierungen liegt darin, daß sie nicht allgemein gültig sind, sondern nur für die Bedingungen gelten, für die sie verifiziert wurden und daß sie oft nur ein grobes Bild von komplexen und differenzierten Vorgängen zeichnen.

Für die in dieser Studie durchgeführten Rechnungen zum weiträumigen Transport von Schwefelverbindungen wurde ein einfaches Ausbreitungsmodell eingesetzt, mit dem für viele Standorte und Kaminhöhen Rechnungen durchgeführt wurden. Die errechneten Werte (SO_2 - und SO_4^{2-} -Konzentration in der Luft, Schwefeldeposition am Boden) wurden über einen großen räumlichen und zeitlichen Bereich gemittelt, wobei die Gasphasenumwandlung von SO_2 zu SO_4^{2-} während des Transports über einen einfachen Parametrisierungsansatz beschrieben wurde.

6.3.1 Parametrisierung der Umwandlung von SO₂ in der Gasphase

Wie in Abschnitt 4.1.6 beschrieben wurde, liefert das OH-Radikal den größten Beitrag zur SO₂-Umwandlung in der Gasphase. Die Entstehung von OH-Radikalen erfolgt dabei im wesentlichen über die Photolyse von O₃. Daneben gibt es weitere Produktionsmechanismen, bei denen die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen und Stickstoffoxiden eine Rolle spielt. Die Photolyse von Molekülen in der Atmosphäre hängt dabei von der Intensität der spektralen solaren Einstrahlung vor allem im Ultraviolettbereich ab. Diese ändert sich mit der geografischen Breite und mit der Tages- und der Jahreszeit.

Eine Vielzahl empirischer Arbeiten kommt zu dem Ergebnis, daß eine lineare Korrelation zwischen der Geschwindigkeitskonstanten der SO₂-Umwandlung und dem Strahlungsfluß besteht /Dittenhofer, DePena, 1980; Forrest et al., 1981; Hegg, Hobbs, 1980; Roberts, Williams, 1979; Wilson, 1981; Wilson, McMurry, 1981/. In anderen Arbeiten wird darauf hingewiesen, daß nicht nur der Strahlungsfluß sondern u.a. auch die Konzentrationen weiterer Stoffe in der Atmosphäre die Geschwindigkeitskonstante beeinflussen. Hierzu gehört insbesondere das Ozon, dessen Konzentration ebenfalls vom Strahlungsfluß abhängig ist /Gillani et al., 1981; Gillani et al., 1983a; Gillani et al., 1983b/.

In einigen empirischen Arbeiten wird jedoch eine Korrelation zwischen der Umwandlungsrate und dem Strahlungsfluß explizit verneint /Eatough et al., 1981; Forrest et al., 1979; Garber et al., 1981; Hobbs et al., 1979/. Es wurde in der Literatur bisher nirgendwo der Versuch unternommen, diesen Widerspruch aufzuklären. So könnte beispielsweise in den zuletzt genannten Arbeiten eine nicht exakte Unterscheidung zwischen Gas- und Flüssigphasenumwandlung die Korrelation zwischen Umwandlungsrate und Strahlungsfluß verschleiern. Möglicherweise sind aber auch die bisher entwickelten Theorien noch nicht vollständig, und es existieren weitere bisher völlig unbekannte Mechanismen oder Pfade der Umwandlung.

Wird die Umwandlung von SO₂ in der Gasphase parametrisiert, so ist zu klären, ob die Parameter von der Konzentration von SO₂ in der Atmosphäre abhängen. Bei den in unseren Breiten vorliegenden Konzentrationen kann davon ausgegangen werden, daß die SO₂-Umwandlung ein linearer Prozess ist, d.h. eine veränderte SO₂-Konzentration in der Atmosphäre führt zu einer proportionalen Änderung der umgewandelten SO₂-Menge. Notwendig für diese Linearität der Umwandlung ist, daß das OH-Radikal, das im wesentlichen die Umwandlung be-

stimmt, nach der Reaktion mit dem Schwefeldioxid über Folgereaktionen wieder neu gebildet wird. Dies ist nach den Ausführungen in Abschnitt 4.1.6 der Fall.

In früheren Rechnungen zum weiträumigen Transport von Schwefelverbindungen /Halbitter et al., 1985/ wurde für die Gasphasenumwandlung von SO_2 zu SO_4^{2-} eine über das Jahr konstante Rate von 1% pro Stunde gewählt. Ein Vergleich zwischen errechneten Werten und Meßwerten an Reinluftstationen des Umweltbundesamtes zeigt dabei, daß der Jahresmittelwert der Konzentration relativ gut wiedergegeben wird, daß aber größere Abweichungen für den Mittelwert für das Sommerhalbjahr (April bis September) und das Winterhalbjahr (Januar bis März und Oktober bis Dezember) auftreten. Daher wurde für die Rechnungen dieser Studie eine Geschwindigkeitskonstante gewählt, die vom Strahlungsfluß und damit von Sonnenstand abhängig ist. Im einzelnen wurden für die Anwendung in MESOS die tageszeitabhängigen Geschwindigkeitskonstanten für die geografischen Breiten 40, 50 und 60 Grad errechnet und dabei derart normiert, daß für die geografische Breite von 50 Grad, gemittelt über das ganze Jahr, ein Wert von 1% pro Stunde resultiert.

Die Abbildung 6.8 zeigt den Jahresgang der Tageswerte für die geografischen Breiten 40, 50 und 60 Grad, Abbildung 6.9 den Tagesgang für den 50. Breitengrad am 1. Januar, 21. März, 21. Juni und 21. September. Da sowohl in der Nacht als auch tagsüber aufgrund des Vorhandenseins anderer Spezies eine vom Strahlungsfluß unabhängige Umwandlung erfolgt, wurde zu dem Anteil, der aus der Strahlungsabhängigkeit resultiert, ein kleiner konstanter Beitrag addiert, der, wie die unterschiedlichen Kurven in Abbildung 6.9 zeigen, für verschiedene Jahreszeiten unterschiedlich groß angenommen wird / Samson, Small, 1983 /.

Am Beispiel einiger Sensitivitätsrechnungen mit MESOS soll im folgenden dargestellt werden, welchen Einfluß die Einführung einer strahlungsflußabhängigen Geschwindigkeitskonstanten auf errechnete Konzentrationswerte hat. Dazu wurden Rechnungen für einen norddeutschen Standort (Hannover), der auch schon bei der Untersuchung des Einflusses der Kaminhöhe auf den weiträumigen Schadstofftransport betrachtet wurde (siehe. Abschn. 2.2), für eine Kaminhöhe von 100 Meter mit den meteorologischen Eingabedaten des Jahres 1982 durchgeführt. Es wurde von einer über das Jahr konstanten Emission ausgegangen und die über alle Richtungen gemittelte Konzentration für verschiedene Entfernung von der Quelle errechnet.

In Abbildung 6.10 ist das Winter- zu Sommerverhältnis der Größe $\text{SO}_2/\text{SO}_4^-$ dargestellt. Unterschiede in den meteorologischen Bedingungen zwischen Winterhalbjahr und Sommerhalbjahr führen dazu, daß bei einer zeitlich konstanten Umwandlungsrate das dargestellte Verhältnis nicht konstant 1 ist, sondern um diesen Wert schwankt. Bei Verwendung der strahlungsflußabhängigen Umwandlungsrate, deren Werte im Sommer höher als im Winter sind, liegt das Verhältnis generell über 1 und nimmt mit zunehmender Entfernung von der Quelle zu. Dies liegt daran, daß im Winter wegen der geringeren Umwandlungsrate mit zunehmender Entfernung von der Quelle in der Fahne mehr SO_2 , aber weniger SO_4^- vorhanden ist als im Sommer.

Die Sensitivitätsrechnungen zeigen weiterhin, daß eine vom Strahlungsfluß abhängige Umwandlungsrate nur zu einer geringen Änderung des errechneten Jahresmittelwertes der SO_2 -Konzentration führt, die Mittelwerte für das Sommerhalbjahr und für das Winterhalbjahr aber deutlich verbessert werden.

Der in Abbildung 6.8 gezeigte Jahresverlauf für den 50. Breitengrad wird auch in Rechnungen, die in /EMEP, 1986/ dargestellt sind, zugrundegelegt. Allerdings wird weder der Tagesgang der Umwandlungsrate noch der unterschiedliche Verlauf für verschiedene Breitengrade berücksichtigt.

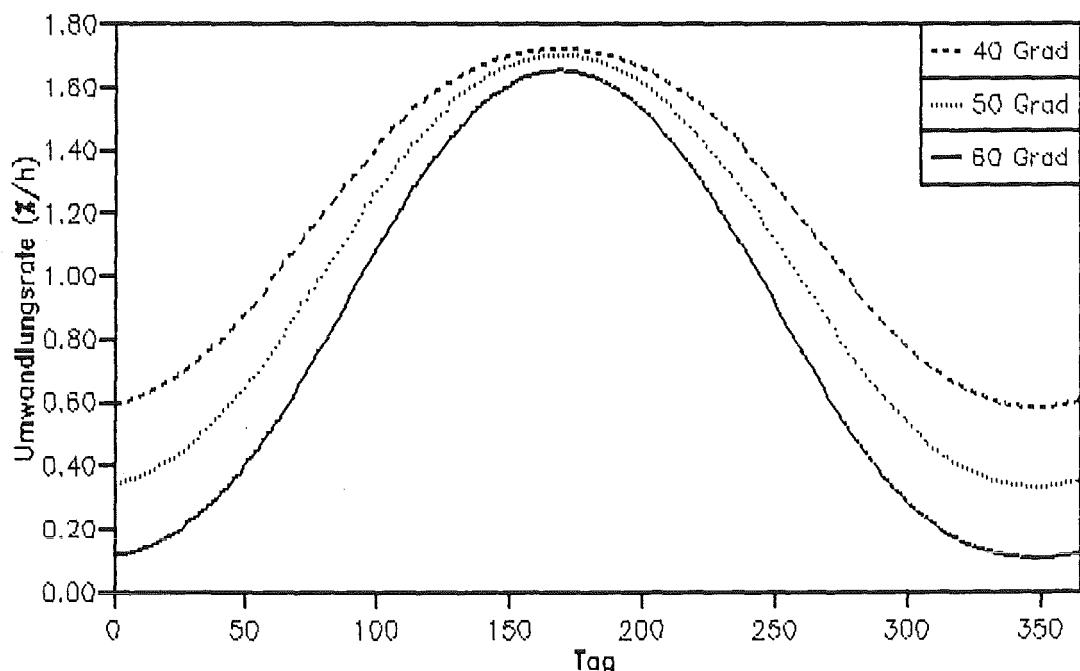


Abb. 6.8: Jahresgang der Tageswerte für die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von SO_2 zu SO_4^- in der Gasphase für verschiedene geografische Breiten

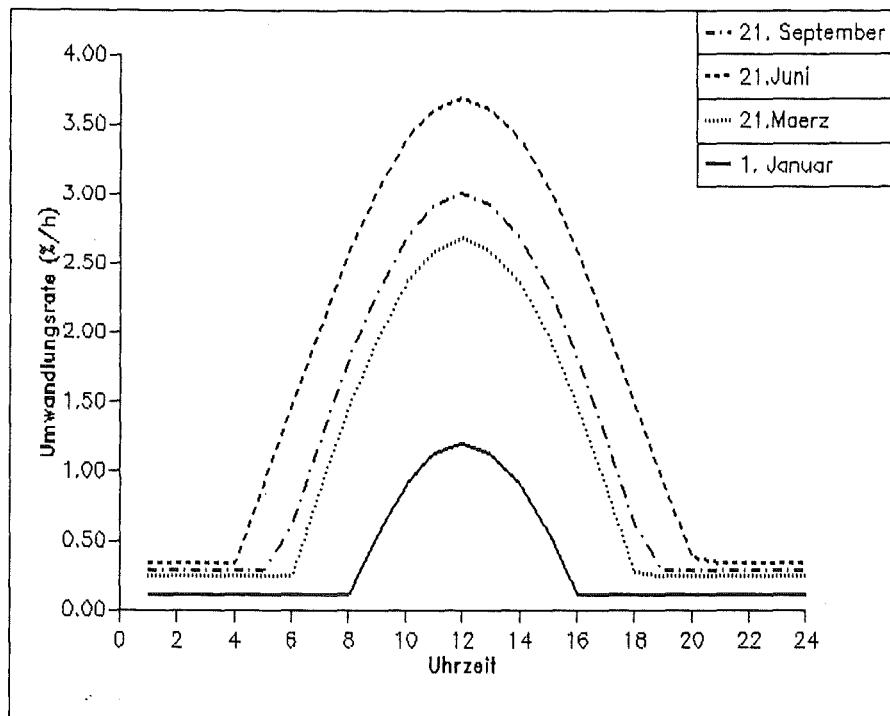


Abb. 6.9: Tagesgang der Geschwindigkeitskonstanten der Umwandlung von SO_2 zu SO_4^{2-} in der Gasphase für ausgewählte Tage

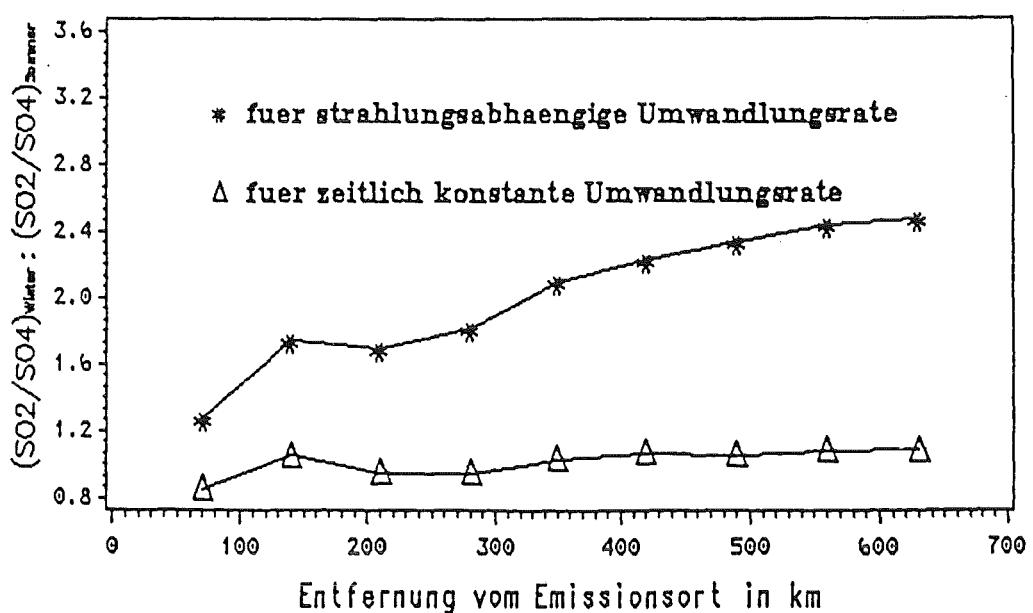


Abb. 6.10: Winter-zu-Sommer - Verhältnis der Größe $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ für eine strahlungsflußabhängige und eine zeitlich konstante Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von SO_2 zu SO_4^{2-} in der Gasphase für den Standort Hannover

6.4 Parametrisierung der NO_x-Umwandlung

Einigermaßen gut verifizierte, einfache Parametrisierungen der NO_x-Umwandlung sind in der Literatur so gut wie nicht zu finden. Dies liegt daran, daß die NO_x-Chemie wesentlich komplexer als die SO₂-Chemie ist, da an der Umwandlung zahlreiche Substanzen, wie beispielsweise die unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe und das Ozon, beteiligt sind. Die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung wird daher von der räumlichen und zeitlichen Verteilung der Konzentration dieser Stoffe stark beeinflußt. Sie ist insbesondere aber auch von den NO_x-Niveaus abhängig, weil die im Zyklus der Kohlenwasserstoffe entstehenden Oxidantien der Stickstoffoxide (z.B. das OH-Radikal) selbst von den NO_x-Niveaus beeinflußt werden.

Im folgenden wird auf die wenigen Vorschläge für einfache Parametrisierungen eingegangen und begründet, warum es nicht sinnvoll erscheint, diese Parametrisierungen für Rechnungen in dieser Studie zu übernehmen.

In /Scire et al. 1984/ werden mittels eines umfangreichen expliziten chemischen Modells Sensitivitätsstudien durchgeführt, in denen eine Fülle von repräsentativen Umweltsituationen unter Berücksichtigung der Jahreszeit, der Hintergrundreaktivität, den Vermischungsbedingungen und dem Zeitpunkt der Emissionen simuliert werden. Daraus werden mittels Regressionsanalysen einfache Parametrisierungen für die NO_x-Umwandlung abgeleitet. Die Geschwindigkeitskonstante $k(\text{NO}_x)$ für diese Umwandlung ergibt sich zu:

$$k(\text{NO}_x) = 1206 \cdot \text{OZ}^{-1,5} \cdot \text{NO}_x^{-0,33} \cdot \text{S}^{-1,41} \quad (13)$$

wobei R die Sonneneinstrahlung in kW/m², OZ die Ozonkonzentration in ppm, S den atmosphärischen Stabilitätsindex und (NO_x) die Luftkonzentration von NO_x in ppm darstellt.

Da die Geschwindigkeitskonstante für die NO_x-Umwandlung auch von der NO_x-Konzentration abhängt, ist der Ansatz nichtlinear. Zudem liegen für diesen Ansatz bisher keine zufriedenstellenden Verifizierungen vor, und es erscheint somit nicht sinnvoll, ihn in Rechnungen zum weiträumigen Transport von Stickstoffverbindungen zu verwenden. Darüber hinaus kann er wegen der Nichtlinearität nicht vom Trajektorienmodell MESOS genutzt werden, da dieses Modell die Konzentrationsverteilungen für eine Vielzahl von Quellregionen gesondert berechnet und anschließend eine Addition der Einzelwerte durchgeführt wird. Weiterhin

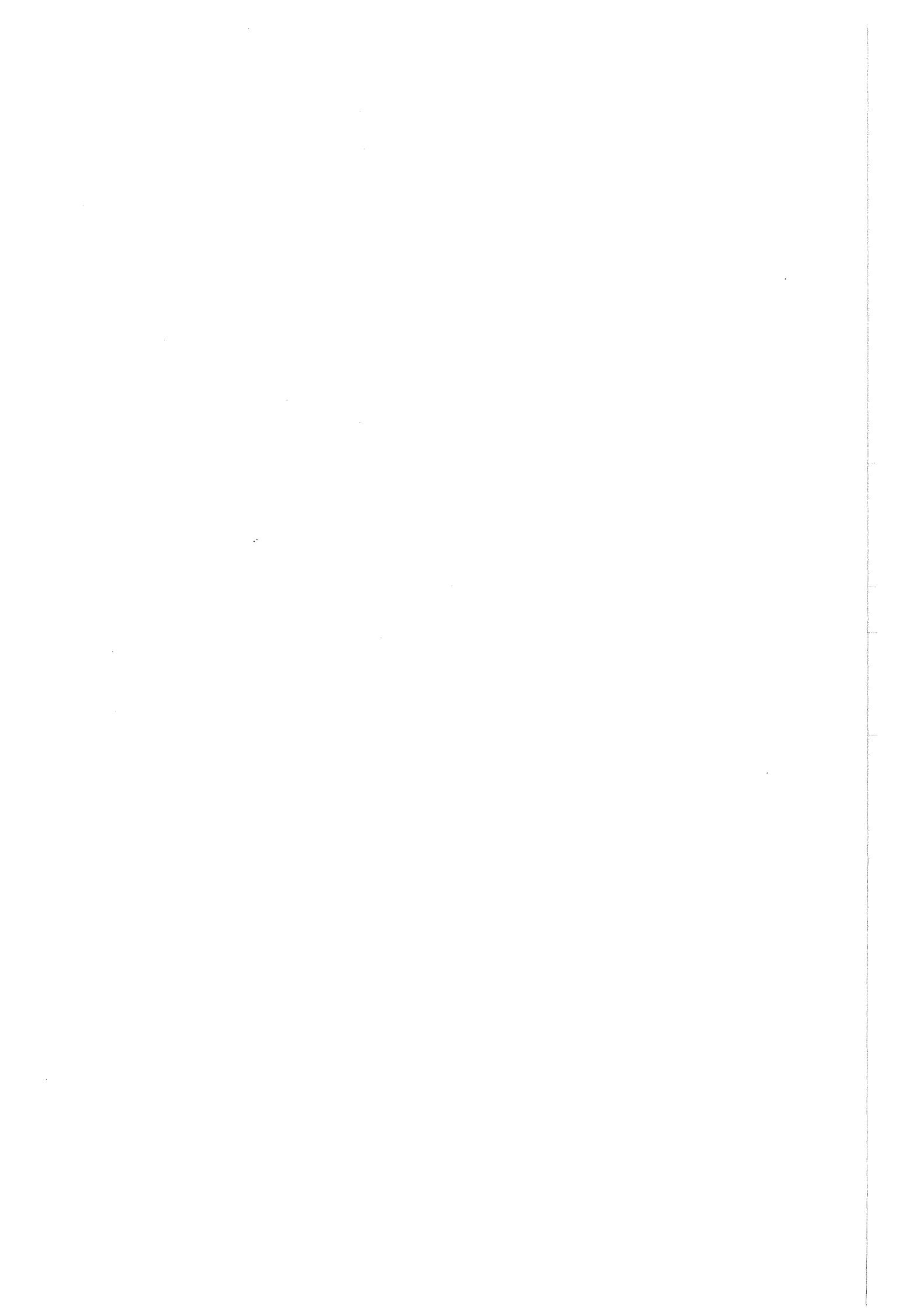
müßte auch die zeitliche und räumliche Verteilung der O_3 -Konzentration vorliegen bzw. berechnet werden.

In */Brodzinski et al., 1984; Bottenheim et al., 1984/* werden in Trajektorienmodelle extrem einfache chemische Modelle aufgenommen. Auch die Ergebnisse dieser Arbeiten sind bisher nicht hinreichend verifiziert. Außerdem wird die nur eingeschränkt gültige Annahme der Linearität der NO_x -Umwandlung gemacht.

In */van Egmond, Kessebohm, 1985/* werden recht erfolgreich Langzeit-Mittelwerte von NO_2 für die Niederlande mit einem Eulerschen Modell berechnet. Der parametrisierte Ansatz beruht auf einer Reihe von Näherungen. Die Konzentration von NO_2 wird beispielsweise mittels des photostationären Gleichgewichts berechnet. O_x , die Summe aus O_3 und NO_2 , wird mittels weiterer näherungsweiser Annahmen, die die Verhältnisse in den Niederlanden berücksichtigen, bestimmt. Für eine Anwendung in anderen Regionen müßten alle diese Näherungen validiert werden. In */van Aalst, 1986/* werden Konzepte vorgeschlagen, wie dieser Ansatz vor allem im Hinblick auf die Chemie für die Berechnung von jährlichen NO_2 -Mittelwerten für Europa modifiziert werden könnte. Neben den noch bestehenden Unsicherheiten verhindern wiederum Nicht-Linearitäten, die in einem Eulerschen Modell berücksichtigt werden können, eine Anwendung in Lagrangeschen Modellen wie MESOS.

Aufgrund der komplexen NO_x -Chemie und den daraus resultierenden Mängeln und Unsicherheiten bei den derzeit vorliegenden einfachen Parametrisierungsansätzen können derzeit keine verlässlichen Ergebnisse bei der Berechnung des weiträumigen Transports von Stickstoffverbindungen im europäischen Bereich erwartet werden. Aus diesen Gründen wurde auf eine Modellierung des weiträumigen Transports dieser Stoffe in dem Trajektorienmodell MESOS verzichtet. Für einen ausgewählten Ballungsraum in der Bundesrepublik Deutschland wurden jedoch mit dem im Auftrag der amerikanischen Umweltbehörde (US - EPA) entwickelten Modell zur Atmosphärenchemie (OZIPM-2) zahlreiche Sensitivitätsrechnungen durchgeführt, die die Bedeutung und Wechselwirkung einzelner Parameter aufzeigen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 5 ausführlich beschrieben.

Literaturverzeichnis



Literatur zu Kapitel 1

Bartholomäi; 1985:
Persönliche Mitteilung

Beck, P.; Rosolski, P.; 1986:
Reduction of SO₂, NO_x, and VOC Emissions in the Federal Republic of Germany 1966 - 1995 Necessity, Costs, and Effectiveness
Vortrag auf dem Symposium "Energy and Cleaner Air: Costs of Reducing Emissions" der OECD, Taormina

BMI (Bundesministerium des Innern); 1983:
13. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes
Verordnung über Großfeuerungsanlagen - 13. BImSchV vom 22.6.1983

BMI (Bundesministerium des Innern); 1986:
Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz
Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) vom 27. Februar 1986

BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit); 1988:
Verordnung über Kleinfeuerungsanlagen - Novelle
1. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz (1. BImSchV)

Braatz, U.; 1987:
Umweltschutz in der EG: Fortschritte trotz Schneckentempo
Elektrizitätswirtschaft 86, 169 ff

Brecht, Ch. et al.; 1983:
Jahrbuch für Bergbau, Energie, Mineralöl und Chemie 1983/84
Essen

CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique), 1983:
Persönliche Mitteilung

CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique), 1986:
Persönliche Mitteilung

Cofala, J.; Bojarski, W.; 1987:
Emissions of Sulphur and Nitrogen Oxides Resulting from the Energetic Utilization of Fuels. The Situation in Poland
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4257

Deutscher Bundestag; 1986:
Entwurf eines Gesetzes zu dem Übereinkommen von 1979 über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigungen
Drucksache 10/5387 vom 23.4.1986

DIW (Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung); 1988a:
SO₂- und NO_x-Emissionen in der DDR 1982
Beiträge zur Strukturforschung, Heft 102, Duncker & Humblot, Berlin

DIW (Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung); 1988b:
SO₂-Emissionen in der CSSR 1982
Beiträge zur Strukturforschung, DIW-Bericht, Duncker & Humblot, Berlin

Dornier; 1985:
Kernforschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlicht

Dovland, H.; Saltbones, J.; 1986:
Emissions of Sulphur Dioxide in Europe in 1980 and 1983
EMEP/CCC-Report 1/1986

EG (Europäische Gemeinschaft); 1987:
Vorschlag für eine Richtlinie des Rates zur Änderung der Richtlinie 70/220/EWG zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedsstaaten über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Abgase von Kraftfahrzeugen mit Fremdzündung
Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften C257 vom 28. September 1987

EUROSTAT; 1983:
Jahrbuch Energiestatistik 1982
Statistisches Amt der europäischen Gemeinschaften

Glatzel, W.-D.; 1984:
Emissionsbilanzen für Stromheizungen
VDI-Bericht 543, 157 ff

Katzer, H.; 1986:
Kernforschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlicht

Löblich, H.J.; 1985:
EMUKAT - Forschungsvorhaben überregionales fortschreibbares Kataster der Emissionsursachen und Emissionen für SO₂ und NO_x
H.J. Löblich, Beratungsbüro für Umweltfragen, Hamburg

OECD (Organisation for Economic Co-Operation and Development); 1986:
German OECD Workshop on Emission Inventory Comparison
Schauinsland, Black Forest, October 22-24, 1986, unveröffentlicht

Prognos; 1984:
Die Entwicklung des Energieverbrauchs in der Bundesrepublik Deutschland und seine Deckung bis zum Jahr 2000
Prognos, Basel

Schütz, M.; 1986:
Betriebserfahrungen mit den Rauchgasentschwefelungsanlagen der Kraftwerke Bexbach und Weiher und des Modellkraftwerks Völklingen
Anwenderreport Rauchgasreinigung, VDI-Verlag, 58ff

UBA (Umweltbundesamt); 1986:
Daten zur Umwelt 1986/87
Erich Schmidt Verlag, Berlin

UBA (Umweltbundesamt); 1987:
Persönliche Mitteilung

UMK (Umweltministerkonferenz); 1984:
Interpretation des Standes der Technik zur Minderung der Stickstoffoxidemissionen aus Großfeuerungsanlagen; Beschuß vom 5.4.1984
Umwelt - Informationen des Bundesministers des Innern zur Umweltplanung und zum Umweltschutz, Heft 100, Bonn

Wagner, H.-J.; Martinsen, O.; Walbeck, M.; 1986:
Emission Strategies for Germany - Calculations with a Linear Programming Model With Special Regard to the Traffic Sector
Vortrag auf dem Symposium "Energy and Cleaner Air: Costs of Reducing Emissions" der OECD, Taormina

Warren Springs Laboratories; 1987:
Persönliche Mitteilung
Warren Springs Laboratories, England

Weidner, H.; 1986:
Basisdaten zur Luftreinhaltungspolitik in 17 europäischen Ländern
Sonderdruck Umwelt-Magazin November 1986

Literatur zu Kapitel 2

BMI (Bundesministerium des Innern); 1983:

13. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes

Verordnung über Großfeuerungsanlagen - 13. BImSchV vom 22.6.1983

BMI (Bundesministerium des Innern); 1986:

Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz

Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft vom 27. Februar 1986

Bräutigam, K.-R.; Kupsch, Ch.; Sardemann, G.; 1987:

Rechenmodell und erforderliche Eingangsdaten zur Unterstützung der Vorhersage von ferntransportiertem Smog

in: Jaeschke, A.; Page, B. (Hrsg.); Informatikanwendungen im Umweltbereich, 2. Symposium Karlsruhe, November 1987, Springer-Verlag, Berlin, 92ff

Bruckmann, P.; Reich, T.; Schrader, W.; 1985:

Die Hamburger Smogepisode im Dezember 1983

Staub-Reinhaltung der Luft, 45, 307 - 312

Halbritter, G.; Bräutigam, K.-R.; Kupsch, Ch.; Sardemann, G.; 1985:

Berechnung der weiträumigen Verteilung von Schwefelemissionen mit Hilfe des Trajektorien-Puff-Modells MESOS

Teil I: Staub-Reinhaltung der Luft, 45, 115-120

Teil II: Staub-Reinhaltung der Luft, 45, 204-210

Lehmhaus, J.; Saltbones, J.; Eliassen, A.; 1985:

Deposition Patterns and Transport Sector Analysis for a Four-Year Period

EMEP/MSC-W Report 1/85

Lehmhaus, J.; Saltbones, J.; Eliassen, A.; 1986:

A Modified Sulphur Budget for Europe for 1980

EMEP/MSC-W-Report 1/86

LfU (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg); 1987:

Umweltbericht 1987

Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe

Nodop, K.; 1985:

Sulphur-Dioxide and Particulate Sulphate in Ambient Air, Monthly Mean Concentrations

January 1978 to December 1982

Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC-Report 1/85

OECD (Organisation for Economic Co-Operation and Development); 1977:

The OECD Programme on Long-Range Transport of Air Pollutants

OECD, Paris

Pfeffer, H.U.; 1985:

Immissionserhebungen in quellfernen Gebieten Nordrhein-Westfalens

Staub-Reinhaltung der Luft, 45, 287 - 293

SRI (Stanford Research Institute); 1979:

Regional Patterns and Transfrontier Exchanges of Airbone Sulphur Pollution in Europe

Final Report, April 1979

UBA (Umweltbundesamt); 1986:

Daten zur Umwelt 1986/87

Erich Schmidt Verlag, Berlin

Literatur zu Kapitel 3

ApSimon, H.M.; Goddard, A.J.H.; Wrigley, J.; 1985 a:
Long-Range Atmospheric Dispersion of Radioisotopes: I. The MESOS Model
Atmospheric Environment, 19, 99 - 111

ApSimon, H.M.; Goddard, A.J.H.; Wrigley, J.; Crompton, S.; 1985 b:
Long-Range Atmospheric Dispersion of Radioisotopes: II. Application of the MESOS Model
Atmospheric Environment, 19, 113 - 125

Ashbough, L.L.; 1983:
A Statistical Trajectory Technique for Determining Air Pollution Source Regions
JAPCA, 33, 1096 - 1098

Ball, F.K.; 1960:
Control of Inversion Height by Surface Heating
Quart. J. R. Met. Soc., 86, 483 - 494

Berliner Wetterkarte; 1982:
Amtsblatt des Instituts für Meteorologie der F.U. Berlin, Berlin

Carson, D.J.; 1973:
The Development of a Dry Inversion-Capped Convectively Unstable Boundary Layer
Quart. J. R. Met. Soc., 99, 450 - 467

Danielsen, E.F.; 1961:
Trajectories: Isobaric, Isentropic and Actual
J. Meteor., 18, 479 - 486

Driedonks, A.G.M.; 1982:
Models and Observations of the Growth of the Atmospheric Boundary Layer
Boundary Layer Meteorology, 23, 383 - 406

DWD (Deutscher Wetterdienst); 1982:
Die Großwetterlagen Europas
Amtsblatt des Deutschen Wetterdienstes 35, Nr. 13

Eliassen, A.; 1984:
Aspects of Lagrangian Air Pollution Modeling
in: DeWispelaere, C.; Air Pollution Modeling and its Application III. Proc. 13th International Technical Meeting on Air Pollution Modeling and its Application, Sept. 1982, Ile de Embez, France, Plenum Press, New York, 3 - 20

Fisher, B.E.A.; 1978:
The Calculation of Long-Term Sulphur Deposition in Europe
Atmospheric Environment, 12, 489 - 501

Fraedrich, K.; Bach, R.; Naujokat, G.; 1986:
Single Station Climatology of Central European Fronts: Number, Time and Precipitation Statistics
Beitr. Phys. Atmosph., 59, 54 - 65

Georgii, H.W.; Perseke, C.; Rohbock, E.; 1982:
Feststellung der Deposition von sauren und langzeitwirksamen Spurenstoffen aus Belastungsgebieten
Inst. für Meteor. Geophys., Universität Frankfurt/Main, UFOPLAN 10402600

Gidel, L.T.; 1983:
Cumulus Cloud Transport of Transient Tracers
J. Geophys. Res., 88, C11, 6587 - 6599

Goosens, C.; Berger, A.; 1984:
Persistence of Dry and Wet Spells in Belgium
Arch. Met. Geophys. Biocl., Ser. B., 34, 243 - 256

Graf, H.F.; Funke, H.; 1986:
Blockierungssituationen im europäisch-atlantischen Raum
Z. Meteorol., 36, 104 - 112

Heimann, D.; 1986:
Estimation of Regional Surface Layer Wind Field Characteristics Using a Three-Layer Mesoscale Model
Beitr. Phys. Atmosph., 59, 518 - 537

Hess, P.; Brezowsky, H.; 1977:
Katalog der Großwetterlagen Europas
Berichte des Deutschen Wetterdienstes 113, Band 15, Offenbach

Hidy, G.M.; 1984:
Source-Receptor Relationship for Acid Deposition: Pure and Simple?
JAPCA, 34, 518 - 531

Hoinka, K.P.; 1985:
On Fronts in Central Europe
Beitr. Phys. Atmosph., 58, 560 - 571

Holton, J.R.; 1972:
An Introduction to Dynamic Meteorology
Pergamon Press, New York

Houze, R.A.; Hobbs, P.V.; 1982:
Organization and Structure of Precipitating Cloud Systems
in: Saltzman, B.; *Advances in Geophysics*, 24, Academic Press, New York, 225 - 315

Hubert, L.F.; 1966:
Mesoscale Cellular Convection
SSA, Meteorological Sat. Lab., Report 37

Johnson, W.B.; 1983:
Interregional Exchanges of Air Pollution: Model Types and Applications
JAPCA, 33, 563 - 574

Klaus, D.; 1984:
Beziehungen zwischen Großwettergeschehen und Schadstoffkonzentrationen der Luft an Reinluftstationen
Staub-Reinhaltung der Luft, 44, 530 - 537

Klug, W.; Builtjes, P.J.H.; van Dop, H.; van Egmond, N.D.; Glaab, H.; Goemert, D.; de Haan, B.J.; van de Hout, K.D.; Kesseboom, N.; Roeckle, R.; Veldt, C.; 1984:
A Comparison between Four Different Interregional Air Pollution Models
NATO/CCSM-Report, No. 155

Kuettner, J.; 1959:
The Band Structure of the Atmosphere
Tellus, 11, 267 - 294

Kuo, Y.-H.; Skumanich, S.; Haagenon, R.L.; Chang, J.S.; 1985:
The Accuracy of Trajectory Models as Revealed by the Observing System: Simulation Experiment
Monthly Weather Review 113, 1852 - 1867

LeMone, M.A.; 1973:
The Structure and Dynamics of Horizontal Roll Vortices in the Planetary Boundary Layer
J. Atmos. Sci., 30, 1077 - 1091

Liljequist, G.H.; 1974:
Allgemeine Meteorologie
Vieweg, Braunschweig

Lockwood, J.G.; 1976:
World Climatology: An Environmental Approach
Edward Arnold, London

Ludlam, F.H.; 1980:
Clouds and Storms
Pennsylvania State Univ. Press, University Park, Pennsylvania

Mahrt, L.; Lenschow, D.H.; 1976:
Growth Dynamics of the Convectively Mixed Layer
J. Atmos. Sci., 33, 41 - 51

Martin, D.; Mithieux, C.; Strauss, B.; 1987:
On the Use of the Synoptic Vertical Wind Component in a Transport Trajectory Model
Atmospheric Environment, 21, 45 - 52

Mo, K.C.; Ghil, M.; 1987:
Statistics and Dynamics of Persistent Anomalies
J. Atmos. Sci., 44, 877 - 901

Mullen, S.L.; 1987:
Transient Eddy Forcing of Blocking Flows
J. Atmos. Sci., 44, 3 - 22

Muschalik, B.; 1979:
Der Einfluß meteorologischer Parameter auf die bodennahen Oxidantienverteilung
in: Becker, K.H.; Schurath, U.; Georgii, H.W.; Deimel, M.; Untersuchungen über Smogbildung, insbesondere über die Ausbildung von Oxidantien als Folge der Luftverunreinigung in der Bundesrepublik Deutschland; UFOPLAN Forschungsbericht 02 502/03/04, 79 - 104

Nasstrom, J.S.; Floccini, R.G.; Myrup, L.O.; 1985:
A Technique for Determining Regional Scale Flow and Precipitation Patterns upwind of a Receptor Site
Atmospheric Environment, 19, 561 - 570

Nester, K.; Bär, M.; Fiedler, F.; 1987:
Modellierung des Ferntransports von Luftschadstoffen für eine TULLA-Episode
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen der Luftreinhaltung, KfK-PEF 12, Band 2, 397 - 407

Palmen, E.; Newton, C.W.; 1971:
Atmospheric Circulation System
Academic Press, New York

Pasquill, F.; Smith, F.B.; 1983:

Atmospheric Diffusion

Ellis Horwood, Chichester, 3. Auflage

Reible, D.D.; Shair, F.H.; Kauper, E.; 1981:

Plume Dispersion and Bifurcation in Directional Shear Flows Associated with Complex Terrain

Atmospheric Environment, 15, 1165 - 1172

Reich, T.; 1985:

Zur Andauer von Niederschlags- und Trockenperioden

Z. Meteorol., 35, 219 - 222

Rodhe, H.; Grandell, J.; 1981:

Estimates of Characteristic Times for Precipitation Scavenging

J. Atmos. Sci., 38, 370 - 386

Saxena, P.; Seigneur, C.; Pollack, A.K.; 1986:

A Critical Assessment of Existing Data Bases for Acid Deposition Modeling Studies

JAPCA, 36, 48 - 54

Shannon, J.D.; 1981:

A Model of Regional Long-Term Average Sulfur Atmospheric Pollution, Surface Removal and Net Horizontal Flux

Atmospheric Environment, 15, 689 - 701

Smith, F.B.; 1975

Turbulence in the Atmospheric Boundary Layer

Sci. Prog., Oxf., 127-151

Smith, F.B.; 1981:

The Significance of Wet and Dry Synoptic Regions on Long-Range Transport of Pollution and its Deposition

Atmospheric Environment, 15, 863 - 873

Tennekes, H.; 1973:

A Model for the Dynamics of the Inversion above a Convective Boundary Layer

J. Atmos. Sci., 30, 558 - 567

Topol, L.E.; Vijayakumar, R.; McKinley, C.M.; Waldron, T.L.; 1986:

The Effect of Season and Synoptic Stormtype on Precipitation Chemistry

JAPCA, 36, 393 - 398

Venkatram, A.; 1986:

Statistical Long-Range Transport Models

Atmospheric Environment, 20, 1317 - 1324

Venkatram, A.; Pleim, J.; 1985:

Analysis of Observations Relevant to Long-Range Transport and Deposition of Pollutants

Atmospheric Environment, 19, 659 - 667

Wippermann, F.; Gross, G.; 1981:

On the Construction of Orographically Influenced Windroses for Given Distributions of the Large Scale Wind

Beitr. Phys. Atmosph., 54, 492 - 501

Literatur zu Kapitel 4

Altshuller, A.P. et al.; 1983:
The Acidic Deposition Phenomenon and its Effects
in: Altshuller, A. P.; Linthurst, R. A. (Hrsg.);
EPA-600/8-83-016 A, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Altshuller, A.P.; 1985:
Relationships Involving Fine-Particle Mass, Fine-Particle Sulfur, and Ozone During Episodic Periods at Sites in and around St. Louis, Missouri
Atmospheric Environment, 19, 265 - 276

Altshuller, A.P.; 1986:
The Role of Nitrogen Oxides in Nonurban Ozone Formation in the Planetary Boundary Layer over North America, W-Europe and Adjacent Areas of Ocean
Atmospheric Environment, 20, 245 - 268

Altshuller, A.P.; 1987:
Relationships Between Direction of Wind Flow and Fine-Particle Sulfur Concentrations within and Upwind of St. Louis, MO
Atmospheric Environment, 21, 1023 - 1032

Atkinson, R.; Winer, A.M.; Pitts, J.N., Jr.; 1986:
Estimation of Night-Time N_2O_5 Concentrations from Ambient NO_2 and NO Radical Concentrations and the Role of N_2O_5 in Night-Time Chemistry
Atmospheric Environment, 20, 331 - 339

Bäckström, H.J.L.; 1934:
Der Kettenmechanismus bei der Autooxidation von Natrium-Sulfitlösungen
Z. Phys. Chem., 25 B, 122

Barrie, L.A.; 1985:
Scavenging Ratios, Wet Deposition, and In-Cloud Oxidation: An Application to the Oxides of Sulfur and Nitrogen
J. Geophys. Res., 90D, 5789 - 5799

Basset, H.; Parker, W.G.; 1951:
The Oxidation of Sulfurous Acid
J. Chem. Soc., 1540

Battan, L.J.; Reitan, C.H.; 1957:
Artificial Simulation of Rain
Pergamon Press, Oxford, 184ff

Becker, K.H.; Fricke, W.; Guderian, R.; Löbel, J.; Rabe, R.; Schurath, U.; Tingey, D.T.; 1985:
Air Pollution by Photochemical Oxidants
in: Guderian, R. (Hrsg.); Springer - Verlag, Berlin

Benner, W.H.; Brodzinsky, R.; Novakov, T.; 1982:
Oxidation of SO_2 in Droplets which Contain Soot Particles
Atmospheric Environment, 16, 1333

Brice, K.A.; Penkett, S.A.; Atkins, D.H.F.; Sandalls, F.J.; Bamber, D.J.; Tuck, A.F.; Vaughan, G.; 1984:
Atmospheric Measurements of Peroxyacetyl Nitrate (PAN) in Rural South-East England: Seasonal Variations, Winter Photochemistry and Long-Range Transport
Atmospheric Environment, 18, 2691 - 2702

Brock, J.R.; Durham, J.L.; 1984:
Aqueous Aerosol as a Reactant in the Atmosphere
in: Calvert, J. G. (Hrsg.); SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms; Atmospheric Considerations, Butterworth Publishers, Boston

Bruckmann, P.; 1983:
Bildung von Säuren und Oxidantien durch Gasphasenreaktionen
VDI-Berichte 500, Saure Niederschläge - Ursachen und Wirkungen, VDI-Verlag, Düsseldorf

Bruckmann, P.; Eynck, P.; 1979:
Analyse der Bildung von Photooxidantien an der Meßstelle Essen-Süd
Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes NRW, 49, 19

Bruckmann, P.; Langensiepen, E.W.; 1981:
Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Ozonkonzentration und meteorologischen Parametern im Rhein-Ruhr-Gebiet
Staub-Reinhaltung der Luft, 41, 79

Bufalini, J.J.; Dodge, M.C.; 1983:
Ozone-Forming Potential of Light Saturated Hydrocarbons
Environ. Sci. Technol., 17, 308 - 311

Calvert, J.G.; 1976:
Test of the Theory of Ozone Generation in Los Angeles Atmosphere
Environ. Sci. Technol., 10, 248 - 256

Calvert, J.G.; Stockwell, W.R.; 1983:
Deviations from the Ozone - Nitric-Oxide - Nitrogen-Dioxide Photostationary State in Tropospheric Chemistry
Can. J. Chem., 61, 983 - 992

Calvert, J.G.; Stockwell, W.R.; 1984:
Mechanism and Rates of the Gas-Phase Oxidation of Sulfur Dioxide and Nitrogen Oxides in the Atmosphere
in: Calvert, J. G. (Hrsg.); SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms; Atmospheric Consideration, Butterworth Publishers, Boston

Carter, W.P.L.; Winer, A.U.; Pitts, J.N., Jr.; 1981:
Major Atmospheric Sink for Phenol and Cresols: Reaction with the Nitrate Radical
Environ. Sci. Technol., 15, 829

CATACT (Committee on Atmospheric Transport and Chemical Transformation); 1983:
Acid Deposition
in: Calvert, J. G. (Hrsg.); Acid Transformation, National Academy Press, Washington, D.C.

Chameides, W.L.; 1984:
The Photochemistry of a Remote Marine Stratiform Cloud
J. Geophys. Res., 89, 4739

Chameides, W.L.; Davis, D.D.; 1982:
The Free Radical Chemistry of Cloud Droplets and Its Impact upon the Composition of Rain
J. Geophys. Res., 87, 4863

Chang, S.G.; Toossi, R.; Novakow, T.; 1981:
The Importance of Soot Particles and Nitrous Acid in Oxidizing SO₂ in Atmospheric Aqueous Droplets
Atmospheric Environment, 15, 1287

Clark, T.L.; Clarke, J.F.; 1984:
Lagrangian Study of the Boundary Layer Transport of Pollutants in the Northeastern United States
Atmospheric Environment, 18, 287 - 297

Colbeck, I.; Harrison, R.M.; 1985:
Frequency and Causes of Elevated Concentrations of Ozone at Ground Level at Rural Sites in North-West England
Atmospheric Environment, 19, 1577 - 1587

Corkum, R.; Giesbrecht, W.W.; Bardsley, T.; Cherniak, E.A.; 1986:
Peroxyacetyl Nitrate (PAN) in the Atmosphere at Simcoe, Canada
Atmospheric Environment, 20, 1241 - 1248

Cvitas, T.; Güsten, H.; Klasinc, L.; 1979:
Statistical Association of the Photochemical Ozone Concentrations in the Lower Atmosphere of Zagreb with Meteorological Variables
Staub-Reinhaltung der Luft, 39, 92 - 95

Demerjian, K. L.; 1985:
Atmospheric Modeling: Model and Accuracy
EPA/600/D-85/280, Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Demerjian, K. L.; Kerr, J.A.; Calvert, J.G.; 1974:
The Mechanism of Photochemical Smog Formation
Adv. Environ. Sci. Technol., 4, 1

Derwent, R.G.; Hov, O.; 1982:
The Potential for Secondary Pollutant Formation in the Atmospheric Boundary Layer in a High Pressure Situation over England
Atmospheric Environment, 16, 655

Dodge, M.C.; 1984:
Combined Effects of Organic Reactivity and NMHC/NO_x-Ratio on Photochemical-Oxidant Formation: A Modeling Study
Atmospheric Environment, 18, 1657 - 1665

Ernst, G.; Moussiopoulos, N.; Zellner, K.; 1985:
Simulation der Diffusion von Schadstoffen und der Ausbildung photochemischen Smogs in Ballungsgebieten
1. Statuskolloquium des Projektes Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung (PEF), Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-PEF 2, 455

Finlayson-Pitts, J.B.; Pitts, J.N., Jr.; 1986:
Atmospheric Chemistry
J. Wiley and Sons, New York

Fletcher, N.H.; 1966:
Physics of Rainclouds
Cambridge Univ. Press, London

Fricke, W.; 1980:
Die Bildung und Verteilung von anthropogenem Ozon in der unteren Atmosphäre
Ber. Inst. Meteorol. Geophys., Univ. Frankfurt, 44, 1 - 33

Gertler, A.W.; Miller, D.F.; Lamb, D.; Katz, U.; 1984:
Studies of Sulfur Dioxide and Nitrogen Dioxide Reactions in Haze and Clouds
in: Durham, J.L. (Hrsg.); Chemistry of Particles, Fog, and Rain; Acid Precipitation Series, Butterworth Press, Boston

Gill, P.S.; Graedel, T.E.; Weschler, C.J.; 1983:
Organic Films on Atmospheric Aerosol Particles, Fog Droplets, Cloud Droplets, Raindrops, and Snowflakes
Rev. Geophys. Space Phys., 21, 903

Gillani, N. V.; Colby, J. A.; Wilson, W. E.; 1983a:
Gas-to-Particle Conversion of Sulfur in Power Plant Plumes: III. Parameterization of Plume-Cloud Interactions
Atmospheric Environment, 17, 1753 - 1763

Gillani, N. V.; Wilson, W. E.; 1983b:
Gas-to-Particle Conversion of Sulfur in Power Plant Plumes: II. Observations of Liquid-Phase Conversions
Atmospheric Environment, 17, 1739 - 1752

Graedel, T.E.; Goldberg, K.I.; 1983:
Kinetic Studies of Raindrop Chemistry: I. Inorganic and Organic Processes
J. Geophys. Res., 88, 10865

Graedel, T.E.; Mandich, M.L.; Weschler, C.J.; 1985:
Kinetic Model Studies of Atmospheric Droplet Chemistry: II. Homogeneous Transition Metal Chemistry in Raindrops
J. Geophys. Res., 91D, 5205 - 5221

Graedel, T.E.; Weschler, C.J.; 1981:
Chemistry within Aqueous Atmospheric Aerosols and Raindrops
Rev. Geophys. Space Phys., 19, 505

Hayon, E.; Treinin, E.; Wilf, J.; 1972:
Electronic Spectra, Photochemistry and Autoxidation Mechanism of the Sulfite-Bisulfite-Pyrosulfite Systems; The SO_2^- , SO_3^- and SO_5^- Radicals
J. Am. Chem. Soc., 94, 47

Hegg, D.A.; Hobbs, P.U.; Radke, L.F.J.; 1984:
Measurements of the Scavenging of Sulfate and Nitrate in Clouds
Atmospheric Environment, 18, 1939 - 1946

Heikes, B.G.; Thompson, A.M.; 1983:
Effects of Heterogeneous Processes on NO_3 , $HONO$, and HNO_3 Chemistry in the Troposphere
J. Geophys. Res., 88 C, 10833

Henmi, T.; Bresch, J.E.; 1985:
Meteorological Case Studies of Regional High Sulfur Episodes in the Western United States
Adv. Environ. Sci. Technol., 12, 147

Hoffmann, M.R.; Boyce, S.D.; 1983:
Catalytic Autoxidation of Aqueous Sulfur Dioxide in Relationship to Atmospheric Systems
Atmospheric Environment, 19, 1783 - 1796

Hoffmann, M.R.; Jacob, D.J.; 1984:
Kinetics and Mechanisms of Catalytic Oxidation of Dissolved Sulfur Dioxide in Aqueous Solution: An Application to Nighttime Fog Water Chemistry
in: Calvert, J. G. (Hrsg.); SO_2 , NO , and NO_2 Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations, Acid Precipitation Series, Butterworth Press, Boston

Huie, R.E.; Peterson, N.C.; 1983:
Reaction of Sulfur (IV) with Transition Metal Ions in Aqueous Solutions
Adv. Environ. Sci. Technol., 12, 117

Keene, W.C.; Galloway, J.N.; Holden, J.D., Jr.; 1983:
Measurements of Weak Organic Acidity in Precipitation from Remote Areas of the World
J. Geophys. Res., 88 C, 5122

Kelly, A.; Ferman, M.A.; Wolff, G. T.; 1986:
The Chemical and Meteorological Conditions Associated with High and Low Ozone Concentrations in Southeastern Michigan and Nearby Areas of Ontario
JAPCA, 36, 150 - 158

Klaus, D.; 1984:
Beziehung zwischen Großwettergeschehen und Schadstoffkonzentrationen der Luft an Reinluftstationen
Staub-Reinhaltung der Luft, 44, 530

Kumar, S.; 1986:
Reactive Scavenging of Pollutants by Rain: a Modeling Approach
Atmospheric Environment, 20, 1015 - 1024

Lazarus, A.L.; Haagenson, P.L.; Kok, G.L.; Huebert, B.J.; Kreitzberg, C.W.; Likens, G.E.; Mohnen, V.A.; Wilson, W.E.; Winchester, J.W.; 1983:
Acidity in Air and Water in a Case of Warm Frontal Precipitation
Atmospheric Environment, 17, 581

Lee, I.-N.; 1984:
Atmospheric Aqueous-Phase Reactions of Nitrogen Species
Conference on Gas - Liquid Chemistry of Natural Waters; Brookhaven, National Laboratory, Upton, New York

Lee, I.-N.; Schwartz, S.E.; 1981:
Evaluation of the Rate of Uptake of Nitrogen Dioxide by Atmospheric and Surface Liquid Water
J. Geophys. Res., 86 C, 11971 - 11983

Lee, I.-N.; Schwartz, S.E.; 1983:
Kinetics of Oxidation of Aqueous Sulfur (IV) by Nitrogen Dioxide
in: Pruppacher, H.R.; Semonin, R.G.; Slinn, W.G.N. (Hrsg.); *Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, Vol. 1; Elsevier, New York

Lefohn, A.S.; Jones, C.K.; 1986:
The Characterization of Ozone and Sulfur Dioxide Air Quality Data for Assessing Possible Vegetation Effects
JAPCA, 36, 1123

Lefohn, A.S.; Mohnen, V.A.; 1986:
Characterization of Ozone, Sulfur Dioxide, and Nitrogen Dioxide for Selected Monitoring Sites in the Federal Republic of Germany
JAPCA, 36, 1329 - 1337

Liu, M.K.; Morris, R.E.; Killus, J.P.; 1984:
Development of a Regional Oxidant Model and Application to the North-Eastern United States
Atmospheric Environment, 18, 1145 - 1161

Logan, J. A.; 1985:
Tropospheric Ozone: Seasonal Behaviour, Trends, and Anthropogenic Influence
J. Geophys. Res., 90, 10463

Lurmann, F.W.; Nitta, B.; Ganesan, K.; Lloyd, A.C.; 1984:
Modeling Potential Ozone Impacts from Natural Sources: III. Ozone Modeling in Tampa / St.Petersburg, Florida
Atmospheric Environment, 18, 1133 - 1143

Lurmann, F.W.; Lloyd, A.C.; Nitta, B.; 1983:
Modeling Potential Ozone Impacts from Natural Hydrocarbons. II. Hypothetical Biogenic HC Emission Scenario Modeling
Atmospheric Environment, 17, 1951

Margitan, J. J.; 1984:
Mechanism of the Atmospheric Oxidation of Sulfur Dioxide Catalysis by Hydroxyl Radicals
J. Phys. Chem., 88, 3314

Martin, L.R.; 1984:
Kinetic Studies of Sulfite Oxidation in Aqueous Solutions
in: Calvert, J.G. (Hrsg.); SO₂, NO, and NO₂ Oxidation Mechanisms; Atmospheric Considerations, Acid Precipitation Series, Butterworth Press, Boston

McElroy, W.J.; 1986:
Source of Hydrogen Peroxide in Cloudwater
Atmospheric Environment, 20, 427 - 438

McMurtry, P.H.; Wilson, J.C.; 1983:
Droplet Phase (Heterogeneous) and Gas Phase (Homogeneous) Contributions to Secondary Ambient Aerosol Formation as Functions of Relative Humidity
J. Geophys. Res., 88C, 5101

Middleton, P.; Kiang, C.S.; Mohnen, V.A.; 1980:
Theoretical Estimates of the Relative Importance of Various Urban Sulfate Aerosol Production Mechanisms
Atmospheric Environment, 14, 463 - 472

Mill, T.; Hendry, D.G.; Richardson, H.; 1980:
Free-Radical Oxidants in Natural Waters
Science, 207, 886 - 888

Misra, P.K.; Chan, W.H.; Chung, D.; Tang, A.J.S.; 1985:
Scavenging Ratios of Acidic Pollutants and their Use in Long-Range Transport Models
Atmospheric Environment, 19, 1471

Munger, J.W.; Jacob, D.J.; Hoffmann, M.R.; 1984:
The Occurrence of Bisulfite-Aldehyde Addition Products in Fog- and Cloudwater
J. Atmos. Chem., 1, 335

NO_x; 1983:
NO_x-Information Book
DOE/NNB 004

Penkett, S.A.; Jones, B.M.R.; Brice, K.A.; Eggleton, A.E.J.; 1979:
The Importance of Atmospheric Ozone and Hydrogen Peroxide in Oxidizing Sulfur Dioxide in Cloud and Rainwater
Atmospheric Environment, 13, 123

Pitts, J.N., Jr.; Atkinson, R.; Sweetman, J.A.; Zielinska, B.; 1985 a:
The Gas-Phase Reaction of Napthalene with N₂O₅ to Form Nitronaphthalenes
Atmospheric Environment, 19, 701

Pitts, J.N.; Sanhueza, E.; Atkinson, R.; Carter, W.P.L.; Winer, A.M.; Harris, G.W.; Plum, C.N.; 1984:
An Investigation of the Dark Formation of Nitrous Acid in Environmental Chambers
Int. J. Chem. Kinet., 16, 919

Pitts, J.N., Jr.; Sweetman, J.A.; Harger, W.; Fritz, D.; Paur, H.R.; Winer, A.M.; 1985 c:
Diurnal Mutagenicity of Airborne Particulate Organic Matter, Adjacent to a Heavily Travelled West Los Angeles Freeway
JAPCA, 35, 638

Pitts, J.N., Jr.; Zielinska, B.; Sweetman, J.A.; Atkinson, R.; Winer, A.M.; 1985 b:
Reactions of Adsorbed Pyrene and Perylene with Gaseous N₂O₅ under Simulated Atmospheric Conditions Atmospheric Environment, 19, 911

Platt, U.; Winer, A.M.; Biermann, H.; Atkinson, R.; Pitts, J.N., Jr.; 1984:
Measurement of Nitrate Radical Concentrations in Continental Air
Environ. Sci. Technol., 18, 365

Reiter, R.; Kanter, H.J.; 1982:
Time Behaviour of CO₂ and O₃ in the Lower Troposphere Based on Recordings from Neighbouring Mountain Stations between 0.7 and 3.0km, ASL Including the Effects of Meteorological Parameters
Arch. Meteorolog. Geophys. Climaolog., Ser. B. 30., 191 - 225

Richards, L.W.; Anderson, J.A.; Blumenthal, D.L.; McDonald, J.A.; Kok, G.L.; Lazarus, A.L.; 1983:
Hydrogen Peroxide and Sulfur (IV) in Los Angeles Cloud Water
Atmospheric Environment, 17, 911

Roberts, J.M.; Hahn, C.J.; Fehsenfeld, F.C.; Warnock, J.M.; Albritton, D.L.; Sievers, R.E.; 1985:
Monoterpene Hydrocarbons in the Nighttime Troposphere
Environ. Sci. Technol., 19, 364 - 369

Russell, A.G.; McRae, G.J.; Cass, G.R.; 1985:
Dynamics of Nitric Acid Production and the Fate of Nitrogen Oxides
Atmospheric Environment, 19, 893 - 903

Rutledge, S.A.; Hegg, D.A.; Hobbs, P.V.; 1986:
A Numerical Model for Sulfur and Nitrogen Scavenging in Narrow, Cold-Frontal Rainclouds: I. Model Description and Discussion of Microphysical Fields
J. Geophys. Res., 91 D, 14385 - 14402

Schurath, U.; 1979:
Fallstudien: Photosmog-Episoden im Köln-Bonner Raum
Forschungsberichte 79-10402502/03/04, Umweltbundesamt, Berlin

Schwartz, S.E.; 1984:
Gas-Aqueous Reactions of Sulfur and Nitrogen Oxides in Liquid-Water Clouds
in: Calvert, J. G. (Hrsg.); SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms, Atmospheric Considerations, Butterworth Publishers, Boston

Scott, B.C.; 1982:
Prediction of In-Cloud Conversion Rates of Sulfur Dioxide to Sulfate, Based upon a Simple Chemical and Kinematic Storm Model
Atmospheric Environment, 16, 1735

Seigneur, C.; Saxena, P.; 1984:
A Study of Atmospheric Acid Formation in Different Environments
Atmospheric Environment, 18, 2109 - 2124

Seinfeld, J.H.; 1986:
Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution
J. Wiley & Sons, New York

Sexton, K.; Westberg, H.; 1984:
Nonmethane Hydrocarbon Composition of Urban and Rural Atmospheres
Atmospheric Environment, 18, 1125 - 1132

Shetter, R.E.; Stedman, D.H.; West, D.H.; 1983:
NO/NO₂/O₃ Photostationary State in Claremont, California
JAPCA, 33, 212 - 214

Simpson, M.H.; 1967:
Correlation of Dropsize with Climatic Regions and Type of Rain
Rep., AMCMS Code 5027.11.701

Smith, R.A.; 1872:
Air and Rain. The Beginnings of a Chemical Climatology
Longmans and Green, London

SRU (Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen); 1987:
Umweltgutachten 1987
Verlag W.Kohlhammer GmbH, Stuttgart und Mainz

Stockwell, W.R.; Calvert, J.G.; 1983a:
The Mechanism of Nitrogen Trioxide Radical (NO₃) and Nitrous Acid Formation in the Nighttime Chemistry of the Urban Atmosphere
J. Geophys. Res., Sect. C 88 (C 11), 6673 - 6682

Stockwell, W. R.; Calvert, J. G.; 1983b:
The Mechanism of the HO - SO₂ Reaction
Atmospheric Environment, 17, 2231

Sweetman, J.A.; 1986:
A Possible Formation Pathway for 2-Nitrofluoranthene Observed in Ambient Particulate Organic Matter
Atmospheric Environment, 20, 235 - 238

Tuazon, E.C.; Atkinson, R.; Plum, C.N.; Winer, A.M.; Pitts, J.N., Jr.; 1981:
The Reaction of Gas Phase N₂O₅ with Water Vapor
Geophys. Res. Lett., 10, 953

Weschler, C.J.; Mandich, M.L.; Graedel, T.E.; 1985:
Specification, Photosensitivity, and Reactions of Transition Metal Ions in Atmospheric Droplets
J. Geophys. Res., 90

Whitby, K.T.; Hussar, R.B.; Liu, B.Y.H.; 1972:
The Aerosol Size Distribution of Los Angeles Smog
J. Colloid Interface Sci., 39, 177 - 204

Whitby, K.T.; Sverdrup, G.M.; 1980:
California Aerosols: Their Physical and Chemical Characteristics
Adv. Environ. Sci. Technol., 10, 447

Winer, A. M.; 1985:
Air Pollution Chemistry
in: Harrison, R. M., Perry, R. (Hrsg.); *Handbook of Air Pollution Analysis*, 2nd edition, Capman and Hall, London

Zafiriou, O.C.; Joussot-Dubien, J.; Zepp, R.G.; Zika, R.G.; 1984:
Photochemistry of Natural Waters
Environ. Sci. Technol., 18, 358 A

Literatur zu Kapitel 5

Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, München; 1983:
Emissionskataster Erlangen/Fürth/Nürnberg

Bruckmann, P.; Beier, R.; Krautscheid, S.; 1983:
Immissionsmessungen von Kohlenwasserstoffen in den Belastungsgebieten Rhein-Ruhr
Staub-Reinhaltung der Luft, 43, 404 - 410

Bruckmann, P.; Buck, M.; Eynck, P.; 1980:
Modelluntersuchungen über den Zusammenhang zwischen Vorläufer- und Photooxidantienkonzentrationen
Staub-Reinhaltung der Luft, 40, 412 - 417

Calvert, J.G.; 1976:
Hydrocarbon Involvement in Photochemical Smog Formation in Los Angeles Atmosphere
Environ. Sci. Technol., 10, 257

Carter, W.P.L.; Winer, B.M.; Pitts, J.N.; 1982:
Effects of Kinetic Mechanism and Hydrocarbon Composition on Oxidant-Precursor Relationship Predicted by the EKMA Isopleth Technique
Atmospheric Environment, 16, 113 - 120

Chan, M.W.; Allard, D.W.; Tombach, I.; 1979:
Ozone and Precursor Transport into an Urban Area - Evaluation of Approaches
EPA-450/4-79-039, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Chock, D.P. et al.; 1981:
Effect of NO_x Emission Rates on Smog Formation in the California South Coast Air Basin
Environ. Sci. Technol., 15, 933-939

Cleveland, W.S. et al.; 1976:
Photochemical Air Pollution: Transport from the New York City Area into Connecticut and Massachusetts
Science, 191, 179 - 181

CONCAWE; 1986:
Air Quality Management Group's Special Task Force on Hydrocarbon Emissions
CONCAWE report no. 2/86 (AQ/STF25), Den Haag

Decker, C.E. et al.; 1977:
Ambient Monitoring Aloft of Ozone and Precursors near and downwind of St. Louis
EPA-450/3-77-009, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

DEDT (Department of the Environment and Department of Transport); 1987:
Ozone in the United Kingdom
Interim Report of the "Photochemical Oxidants Review Group", Department of the Environment and Department of Transport, South Ruislip, Middlesex

Derwent, R.G.; Hov, O.; 1980:
Computer Modeling of the Impact of Vehicle Exhaust Emissions Controls on Photochemical Air Pollution Formation in the United Kingdom
Environ. Sci. Technol., 13, 1360 - 1366

Dimitriades, B.C.; 1972:
Effects of Hydrocarbon and Nitrogen Oxides on Photochemical Smog Formation
Environ. Sci. Technol., 6, 253

Drivas, P.J.; 1977:

TRACE (Trajectory Atmospheric Chemistry and Emissions) User's Guide
Pacific Environmental Services, Inc., Publ. No. TP-016, Santa Monica, California

Drivas, P.J.; 1978:

Comparison of Ambient NMHC/NO_x-Ratios with NMHC/NO_x-Ratios Calculated from Emission Inventories
EPA-450/3-78-026, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Duewer, W.H.; McCracken, M.C.; Walton, J.J.; 1978:

The Livermore Regional Air Quality Model: II. Verification and Sample Application in the San Francisco Bay Area

J. Appl. Meteor, 17, 273 - 311

Dulson, W.; 1978:

Organisch-chemische Fremdstoffe in atmosphärischer Luft
Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 47, Gustav Fischer-Verlag, Stuttgart

Dunker, A.M.; Kumar, S.; Berzins, P.H.; 1984:

A Comparison of Chemical Mechanisms used in Atmospheric Models
Atmospheric Environment, 18, 311 - 321

EPA (Environmental Protection Agency); 1977a:

Uses, Limitations, and Technical Basis of Procedures for Quantifying Relationships between Photochemical Oxidants and Precursors

EPA-450/2-77-021 a, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

EPA (Environmental Protection Agency); 1977b:

Procedures for Quantifying Relationships between Photochemical Oxidants and Precursors
EPA-450/2-77-021 b, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

EPA (Environmental Protection Agency); 1980:

Guidance for Collection of Ambient Nonmethane Organic Compound (NMOC) Data for Use in 1982 Ozone SIP Development, and Network Design and Siting Criteria for NMOC and NO_x Monitors

EPA-450/4-80-011, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

EPA (Environmental Protection Agency); 1981:

Application of the Empirical Kinetic Modeling Approach to Urban Areas, Volume I: San Francisco/Sacramento

EPA-450/4-81-005a, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

EPA (Environmental Protection Agency); 1983:

Proceedings of the Empirical Kinetic Modeling Approach (EKMA), Validation Workshop
EPA-600/9-83-014, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Fabrich A. et al.; 1977:

Point Source Model and Development Study
Sciences Applications Inc., Westlake Village, California

Georgii, H.-W.; Neuber, E.; 1986:

Untersuchungen zur Oxidantienbildung in der verunreinigten Troposphäre
Staub - Reinhalzung der Luft, 46, 243 - 249

Gipson, G.L.; 1984:

User's Manual for OZIPM-2: Ozone Isopleth Plotting with Optimal Mechanisms/Version 2
EPA-450/4-94-024, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Gipson, G.L.; Freas, W.P.; Kelly, R.K.; Meyer, E.L.; 1981:
Guideline for Use of City-Specific EKMA in Preparing Ozone SIPs
EPA-450/4-80-027, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Glasson, W.A.; 1981:
Effect of Hydrocarbon and NO_x on Photochemical Smog Formation Under Simulated Transport Conditions
JAPCA, 31, 1169-1172

Glasson, W.A.; Tuesday, C.S.; 1970:
Inhibition of Atmospheric Photooxidation of Hydrocarbons by Nitric Oxide
Environ. Sci. Technol., 4, 37

Grosjean, D. et al.; 1981:
Deriving Empirical Kinetic Modeling Approach Isopleths from Experimental Data: The Los Angeles Captive-Air Study
Environmental Research and Technology Inc., Westlake Village, CA

Hahn, J.; Crutzen, P.J.; 1982:
The Role of Fixed Nitrogen in Atmospheric Photochemistry
Phil. Trans. & Soc. London, B. 296, 521 - 541

Hogo, H.; Whitten, G.Z.; 1986:
Guidelines for Using OZIPM-3 with CBM-X or Optimal Mechanisms
EPA-600/3-86-004 a-c, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Holzworth, G.C; 1972:
Mixing Heights, Wind Speeds, and Potential for Urban Air Pollution throughout the Contiguous United States
AP-101, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

IEPA (Illinois Environmental Protection Agency); 1983:
Reevaluation of NMHC Emission Reduction Requirements in NE Illinois and SE Wisconsin Using the Empirical Kinetic Modeling Approach (EKMA)
IEPA/ APC/83-008, Illinois Environmental Protection Agency, Division of Air Pollution Control, Springfield, Illinois

Innes, W.B.; 1981:
Effect of Nitrogen Oxide Emissions on Ozone Levels in Metropolitan Regions
Environ. Sci. Technol., 15, 904 - 912

Kelly, N.H.; 1985:
Ozone/Precursor Relationships in the Detroit Metropolitan Area Derived from Captive-Air Irradiations and an Empirical Photochemical Model
JAPCA, 35, 27 - 34

Killus, J.; Whitten, G.Z.; 1982:
A New Carbon-Bond Mechanism for Air Quality Simulation Modeling
EPA Contract 68-02-3281, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Killus, J.; Whitten, G.Z.; 1984:
Technical Discussions Relating to the Use of the Carbon-Bond Mechanism in OZIPM/EKMA
EPA-450/4-009, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Kopczynski, S.L. et al.; 1972:
Photochemistry of Atmospheric Samples in Los Angeles
Environ. Sci. Technol., 6, 342

Lefohn, A.S.; Mohnen, V.A.; 1986:
The Characterization of Ozone, Sulfur Dioxide, and Nitrogen Dioxide for Selected Monitoring Sites in the Federal Republic of Germany
JAPCA, 36, 1329 - 1337

LfU; 1982:
Jahresbericht 1982
Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München

LfU-München; 1984 - 1985:
Lufthygienische Monatsberichte
Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München

LfU-München; 1985 a:
Belastungsgebiet Regensburg
Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München

LfU-München; 1985 b:
Belastungsgebiet Aschaffenburg
Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München

LfU-München; 1986:
Belastungsgebiet Würzburg
Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München

Lloyd, A.C.; 1978:
The Adaption of a Lagrangian Photochemical Air Quality Simulation to the St. Louis Region and the Regional Air Pollution Study Data Base
Environmental Research and Technology Inc., Westlake Village, CA

MAGS; 1976:
Luftreinhalteplan Rheinschiene Süd
Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf

MAGS; 1977:
Luftreinhalteplan Ruhrgebiet West 1978 bis 1982, Duisburg - Oberhausen - Mülheim
Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf

MAGS; 1978:
Luftreinhalteplan Ruhrgebiet Ost 1979 bis 1983, Dortmund
Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf

MAGS; 1980:
Emissionskataster Mannheim-Karlsruhe
Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Sozialordnung des Landes Baden-Württemberg, Stuttgart

McCracken, M.C. et al.; 1978:
The Livermore Regional Air Quality Model: I. Concept and Development
J. Appl. Meteor., 17, 254 - 272

Meyer, E.L.; 1981:
Comparative Application of the EKMA in the Los Angeles Area
EPA-450/4-81-031d, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Meyers, T.C. ; 1979:
User's Guide to the SAI Trajectory Model
SAI Report No. EF-79-3, Systems Application Inc. San Rafael, California

MIAS; 1979:

Monatsbericht 6/79 Immissionsmeßnetz Rheinland-Pfalz
Meßinstitut für Immissions-, Arbeits- und Strahlenschutz, Mainz

MLU (Ministerium für Landwirtschaft und Umwelt); 1978:

Emissionskataster Rhein-Main, Wiesbaden-Mainspitze
Ministerium für Landwirtschaft und Umwelt, Wiesbaden

MSGs; 1976:

Emissionskataster Mainz
Ministerium für Soziales, Gesundheit und Sport des Landes Rheinland-Pfalz, Mainz

Nelson, P.F.; Quigley, S.M.; 1984:

The Hydrocarbon Composition of Exhaust Emitted from Gasoline Fuelled Vehicles
Atmospheric Environment, 18, 79 - 87

OECD (Organisation for Economic Co-Operation and Development); 1987:

Environmental Data Compendium 1985

Pitts, J.N. Jr. et al.; 1983:

Comment to the Papers of Glasson, Chock and Innes
Environm. Sci. Technol., 17, 54 - 57

Post, K.; 1979:

Precursor Distribution, Ozone Formation, and Control Strategy Options for Sydney
Atmospheric Environment, 13, 783 - 790

Reynolds, S.D.; Reich, L.E.; Tesche, T.W.; 1978:

An Introduction to the SAI AIRSHED Model and Its Usage
Systems Application Inc. San Rafael, California, SAI Report No. EF-78-53A

Romanowsky, J.C.; Ingels, R.M.; Gordon, R.J.; 1967:

Estimation of Smog Effects in the Hydrocarbon-Nitric Oxide System
JAPCA, 17, 454

Schere, K.L.; Demerjan, K.L.; 1977:

A Photochemical Box Model for Urban Air Quality Simulation
Proceedings, 4th Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutants, American Chemical Society

Shafer, T.B.; Seinfeld, J.H.; 1986:

Comparative Analysis of Chemical Reaction Mechanism for Photochemical Smog:
II. Sensitivity of EKMA to Chemical Mechanism and Input Parameters
Atmospheric Environment, 20, 487 - 499

Sklorew, R.C.; 1979:

Verification of the MADCAP Model of Photochemical Air Pollution in the San Diego Air Basin
presented at the American Meterological Society Annual Meeting, Reno, Nevada

Spicer, C.W.; 1983:

Smog Chamber Studies of NO_x Transformation Rate and Nitrate/Precursor Relationship
Environ. Sci. Technol., 17, 112 - 120

Stern, R.; Scherer, B.; 1981:

An Application of the Empirical Kinetic Modeling Approach (EKMA) to the Cologne Area
in: De Wispelaere, C. (Hrsg.); Air Pollution Modeling and Its Application I, Plenum Press,
New York, 681 - 703

TÜV-Rheinland; 1972:
Emissionskataster Köln

UBA (Umweltbundesamt); 1980:
Das Abgasverhalten von Personenkraftwagen in der Bundesrepublik Deutschland im Bezugsjahr 1980
Umweltbundesamtberichte 9/80, Erich Schmidt Verlag, Berlin

UBA (Umweltbundesamt); 1983:
Jahresbericht 1983
Umweltbundesamt, Berlin

UBA (Umweltbundesamt); 1987:
Daten zur Umwelt 1986/87
Erich Schmidt Verlag, Berlin

Whitten, G.Z.; Hogo, H.; 1978:
User's Manual for Kinetic Model and Ozone Isopleth Plotting Package
EPA-600/8-78-014A, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Whitten, G.Z.; Killus, J.P.; Johnson, R.G.; 1982:
Modeling of Simulated Photochemical Smog with Kinetic Mechanism
EPA -600/3-83-043, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Wolff, G.T. et al.; 1977:
Transport of Ozone Associated with Air Masses
70th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association in Toronto, Canada

Zellner, K.; Moussiopoulos, N.; 1986:
Simulations of the Ozone Formation Caused by Traffic in Urban Areas
Atmospheric Environment, 20, 1589 - 1596

Literatur zu Kapitel 6

Ahmed, A.; 1979:
Untersuchung zur Aerosoldeposition an Oberflächen
Dissertation Universität Gießen

Barrie, L.A.; Walmsley, J.L.; 1978:
A Study of Sulfur Dioxide Deposition Velocities to Snow in Northern Canada
Atmospheric Environment, 12, 2321 - 2332

Barrie, L.; 1981:
The Prediction of Rain Acidity and SO₂ Scavenging in Eastern North America
Atmospheric Environment, 15, 31 - 41

Beilke, S; Gravenhorst, G.; 1978:
Heterogeneous SO₂-Oxidation in the Droplet Phase
Atmospheric Environment, 12, 231 - 239

Bennett, J.H.; Hill, A.C.; Gates, D.M.; 1973:
A Model for Gaseous Pollutant Sorption by Leaves
JAPCA, 23, 957 - 962

Bottenheim, J. W.; Brice, K. A.; Anlauf, K. G.; 1984:
Discussion of a Lagrangian Trajectory Model Describing Long-Range Transport of Oxides of Nitrogen, the Incorporation of PAN in the Chemical Mechanism, and Supporting Measurements of PAN and Nitrate
Atmospheric Environment, 18, 2609 - 2619

Brodzinsky, R.; Cantrell, B.K.; Endlich, R. M.; Bhumralkar, C. M.; 1984:
Long - Range Air Pollution Transport Model for Eastern North America: II. Nitrogen Oxides
Atmospheric Environment, 18, 2361 - 2366

Cadle, S.H.; Dasch, J.M.; Mulawa, P.A.; 1985:
Atmospheric Concentrations and the Deposition Velocity to Snow of Nitric Acid, Sulfur Dioxide and Various Particulate Species
Atmospheric Environment, 19, 1819 - 1827

Chamberlain, A.C.; 1953:
Aspects of the Deposition of Radioactive and other Gases and Particles
Atomic Energy Research Establishment, Harwell Report HP/R 1261

Chamberlain, A.C.; 1967:
Transport of Lycopodium Spores and other Small Particles to Rough Surfaces
Proc. Roy. Soc. London, A, 296, 45 - 70

Cocks, A. T.; 1987:
Chemical Aspects of the SO₂ Proportionality Issue
in: Alcamo, J.; ApSimon, H.; Buitjes, P. (Hrsg.); Interregional Air Pollutant Transport: The Linearity Question; International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, Austria

Dasch, J.M.; Cadle, S.H.; 1985:
Wet and Dry Deposition Monitoring in Southeastern Michigan
Atmospheric Environment, 19, 789 - 796

Davies, T.D.; 1976:
Precipitation Scavenging of Sulfur Dioxide in an Industrial Area
Atmospheric Environment, 10, 879 - 890

Davies, T.D.; 1979:
Dissolved Sulphur Dioxide and Sulphate in Urban and Rural Precipitation (Norfolk, U.K.)
Atmospheric Environment, 13, 1275 - 1285

Davies, T.D.; Mitchell, J.R.; 1983:
Dry Deposition of Sulfur Dioxide onto Grass in Rural Eastern England with some Comparisons with other Forms of Sulfur Deposition
in: Pruppacher, H. R.; Semonin, R.G.; Slinn, W. G. (Hrsg.); *Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, 795-804, Elsevier, New York

Delany, A.C.; 1983:
Dry Deposition of NO_x to Grass in Rural East Anglia
Atmospheric Environment, 17, 1391 - 1394

Dittenhoefer, A. C.; De Pena, R. G.; 1980:
Sulfate Aerosol Production and Growth in Coal - Operated Power Plant Plumes
J. Geophys. Res., 4499 - 4506

Dovland, H.; Eliassen, A.; 1976:
Dry Deposition on a Snow Surface
Atmospheric Environment, 10, 787 - 795

Droppo, J.G.; Glover, D.W.; Abbey, O.B.; Spicer, C.W.; Copper, J.; 1976:
Measurements of Dry Deposition of Fossil Fuel Plant Pollutants
EPA-600/4-76-056, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Eatough, D. J.; Richter, B. E.; Eatough, N. L.; Hansen, L. D.; 1981:
Sulfur Chemistry in Smelter and Power Plant Plumes in the Western U. S.
Atmospheric Environment, 15, 2241 - 2253

Eliassen, A.; Saltbones, J.; 1983:
Modeling of Long-Range Transport of Sulphur over Europe: A Two Year Model Run and some Model Experiments
Atmospheric Environment, 17, 1457 - 1473

EMEP; 1985:
Deposition Patterns and Transport Sector Analyses for a Four Year Period
EMEP - ECE Co-Operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe); EMEP/MSC-W Report 1/85

EMEP; 1986:
A Modified Sulphur Budget for Europe
EMEP - ECE Co-Operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe; EMEP/MSC-W Report 1/86

Finlaysen-Pitts, B.J.; 1986:
Atmospheric Chemistry: Fundaments and Experimental Techniques
John Wiley and Sons, New York

Fisher, B.E.A.; 1975:
The Long Range Transport of Sulfur Dioxide
Atmospheric Environment, 9, 1063 - 1070

Forrest, J.; Garber, R.; Newman, L.; 1979:
Formation of Sulfate, Ammonium and Nitrate in an Oil - Fired Power Plant Plume
Atmospheric Environment, 13, 1287 - 1297

Forrest, J.; Garber, R.; Newman, L.; 1981:
Conversion Rates in Power Plant Plumes Based on Filter Pack Data: the Coal-Fired Cumberland Plume
Atmospheric Environment, 15, 2273

Fowler, D.; 1978:
Dry Deposition of SO₂ on Agricultural Crops
Atmospheric Environment, 12, 369-373

Fowler, D.; Capoe, J.N.; 1983:
Dry Deposition of SO₂ onto a Scots Pine Forest
in: Pruppacher et al. (Hrsg.); Precipitation Scavenging, Dry Deposition, and Resuspension

Fowler, D.; Unsworth, M.H.; 1974:
Dry Deposition of Sulfur Dioxide on Wheat
Nature, 249, 389 - 390

Fowler, D.; Unsworth, M.H.; 1979:
Turbulent Transfer of Sulfur Dioxide to a Wheat Crop
Quart. J. Royal Meteorol. Soc., 105, 767 - 784

Galbally, I.E.; Garland, J.A.; Wilson, M.J.G.; 1979:
Sulfur Uptake from the Atmosphere by Forest and Farmland
Nature, 280, 49 - 50

Garber, R.; Forrest, J.; Newman, L.; 1981:
Conversion Rates in Power Plant Plumes Based on Filter Pack Data: the Oil-Fired Northport Plume
Atmospheric Environment, 15, 2283 - 2292

Garland, J.A.; Branson, J.R.; 1977:
The Deposition of Sulfur Dioxide to a Pine Forest Assessed by a Radioactive Tracer Method
Tellus, 29, 445 - 454

Georgii, H.W.; Perseke, C.; Rohbock, E.; 1983:
Feststellung der Deposition von sauren und langzeitwirksamen Luftverunreinigungen aus Belastungsgebieten
Berichte 6/83, Umweltbundesamt, Berlin

Gillani, N. V.; Colby, J. A.; Wilson, W. E.; 1983a:
Gas-to-Particle Conversion of Sulfur in Power Plant Plumes: III. Parametrization of Plume - Cloud Interactions
Atmospheric Environment, 17, 1753 - 1763

Gillani, N. V.; Kohli, S.; Wilson, W. E.; 1981:
Gas-to-Particle Conversion of Sulfur in Power Plant Plumes: I. Parametrization of the Conversion Rate for Dry, Moderately Polluted, Ambient Conditions
Atmospheric Environment, 15, 2293 - 2313

Gillani, N. V.; Wilson, W.E.; 1983b:
Gas-to-Particle Conversion of Sulfur in Power Plant Plumes: II. Observations of Liquid-Phase Conversions
Atmospheric Environment, 17, 1739 - 1752

Granat, L.; Johansson, C.; 1983:
Dry Deposition of SO₂ and NO_x in Winter
Atmospheric Environment, 17, 191 - 192

Gravenhorst G.; Böttger, A.; 1982:

Field Measurements of NO and NO₂ Fluxes to and from the Ground

in: Beilke S.; Elshout A.J. (Hrsg.); Acid Deposition ,172 - 184, D. Reidel, Dordrecht

Grennfeld, P.; Bengtson, C.; Skärby, L.; 1983:

Dry Deposition of Nitrogen Dioxide to Scots Pine Needles

in: Pruppacher et al. (Hrsg.); Precipitation Scavenging, Dry Deposition, and Resuspension
Elsevier, New York

Halbritter, G.; Bräutigam, K.-R.; Kupsch, Ch.; Sardemann, G.; 1985:

Berechnung der weiträumigen Verteilung von Schwebefelemissionen mit Hilfe des Trajektorien-Puff-Modells MESOS.

Teil I: Staub-Reinhaltung der Luft, 45, 115-120

Teil II: Staub-Reinhaltung der Luft, 45, 204-210

Hales, J.M.; 1986:

Precipitation chemistry: Its Behaviour and its Calculation

in: Allan H. Legge and Sagar V. Krupa (Hrsg.); Air Pollutants and their Effects on the Terrestrial Ecosystem, 211ff, Wiley, New York

Hales, J.M.; Dana, M.T.; 1979:

Regional-Scale Deposition of Sulfur Dioxide by Precipitation Scavenging

Atmospheric Environment , 13, 1121 - 1132

Hegg, D.A.; Hobbs, P.V.; 1980:

Measurements of Gas-to-Particle Conversion in the Plumes from Five Coal-Fired Electric Power Plants

Atmospheric Environment, 14, 99 - 116

Hicks, B.B.; 1983:

Dry Deposition Processes

in: Acidic Deposition Phenomenon and its Effects

EPA-600/8-83-016a, Office of Research and Development, Washington, D.C. 20460

Hicks, B.B.; Liss, P.S.; 1976:

Transfer of SO₂ and other Reactive Gases across the Air-Sea Interface

Tellus, 28, 348 - 354

Hicks, B.B.; Wesely, M.L.; Durham, J.L.; Brown, M.A.; 1982:

Some Direct Measurements of Atmospheric Sulfur Fluxes over a Pine Plantation

Atmospheric Environment, 16, 2899 - 2903

Hill, A.C.; 1971:

A Sink for Atmospheric Pollutants

JAPCA, 21, 341 - 346

Hobbs, P.V.; Hegg, D.A.; Eltgroth, M.W.; Radke, L.F.; 1979:

Evolution of Particles in the Plumes of Coal-Fired Power Plants: I. Deductions from Field Measurements

Atmospheric Environment, 13, 935 - 951

Hosker, R.P.; Lindberg, S.E.; 1982:

Review: Atmospheric and Plant Assimilation of Gases and Particles

Atmospheric Environment, 16, 899 - 910

Huebert, B.J.; Robert, C.H.; 1985:

The Dry Deposition of Nitric Acid to Grass

J. Geophys. Res. 90, 2085 - 2090

Ibrahim, M.; Barrie, L.A.; Fanaki, F.; 1983:
An Experimental and Theoretical Investigation of Dry Deposition of Particles to Snow, Pine Trees, and Artificial Collectors
Atmospheric Environment, 17, 781 - 788

Jonas, R.; 1984:
Ablagerung und Bindung von Luftverunreinigungen an Vegetation und anderen atmosphärischen Grenzflächen
Dissertation, TH Aachen

Judeikis, H.S.; Wren, A.G.; 1978:
Laboratory Measurements of NO and NO₂ Depositions onto Soil and Cement Surfaces
Atmospheric Environment, 12, 2315 - 2319

Junge, C.E.; 1963:
Air Chemistry and Radioactivity
Academic Press, New York

Kasting, J.F.; 1980:
Determination of Deposition Velocities for O₃, NO_x and HNO₃ by Gradient Method
in: The CHON Photochemistry of the Troposphere; National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, NCAR/CQ-7

Lee, Y.-N.; Schwartz, S.E.; 1981:
Evaluation of the Rate of Uptake of Nitrogen Dioxide by Atmospheric and Surface Liquid Water
J. Geophys. Res., 86, 971 - 983

Liu, S.C.; McFarland, M.; Kley, D.; Zafiriou, O.; Huebert, B.J.; 1983:
Tropospheric NO_x and O₃ budgets in the Equatorial Pacific
J. Geophys. Res., 88, 1360-1368

Martin, A.; Barber, F.R.; 1976:
Exploratory Measurements on the Deposition of Sulfur Dioxide to a Pine Forest
SSD.MID.R. 44/75, Central Electricity Generation Board (Midlands)

McDonald, R.L.; Unni, C.K.; Duce, R.A.; 1982:
Estimation of Atmospheric Seasalt Dry Deposition: Wind Speed and Particle Size Dependence
J. Geophys. Res., 87, 1246 - 1250

McMahon, T.A.; Denison, P.J.; 1979:
Review paper: Empirical Deposition Parameters - A Survey
Atmospheric Environment, 13, 571 - 585

Moskowitz, A.H.; 1977:
Particle Size Distribution of Nitrate Aerosol in the Los Angeles Air Basin
EPA-600/3-77-053, U.S. Environment Protection Agency, Research Triangle Park, NC

Mulawa, P.A.; Cadle, S.H.; Lipari, F.; Ang, C.C.; Vandervennet, R.T.; 1986:
Urban Dew: Its Composition and Influence on Dry Deposition Rate
Atmospheric Environment, 20, 1389 - 1396

OECD (Organization for Economic Co-Operation and Development); 1977:
The OECD Programme on Long Range Transport of Air Pollutants
OECD, Paris

Owers, M.J.; Powell, A.W.; 1974:
Deposition Velocity of Sulfur Dioxide on Land and Water Surfaces Using a ³⁵S Method
Atmospheric Environment, 8, 63 - 67

Pasquill, F.; Smith, F. B.; 1983:

Atmospheric Diffusion

Ellis Horwood, Chichester, 3. Auflage

Petit, C.; Trinite, M.; Valentin, P.; 1976:

Study of Turbulent Diffusion above and within a Forest, Application in the Case of SO₂

Atmospheric Environment, 10, 1057 - 1063

Prahm, L.R.; Torp, U.; Stern, R.M.; 1976:

Deposition and Transformation Rates of Sulfur Oxides During Atmospheric Transport over the Atlantic

Tellus, 28, 355 - 371

Pruppacher, H.R.; Klett, J.D.; 1978:

Microphysics of Clouds and Precipitation

D. Reidel Pub. Co., Boston, MA

Rasmussen, K.H.; Tahen, M.; Kabel, R.L.; 1976:

Sources and Natural Removal Processes for some Atmospheric Pollutants

EPA-650/4-74-032, Center for Air Environmental Studies, Pennsylvania State University,

College Place, PA

Roberts, D.B.; Williams, D.J.; 1979:

The Kinetics of Oxidation of Sulfur Dioxide within the Plume from a Sulfide Smelter in a Remote Region

Atmospheric Environment, 13, 1485 - 1499

Samson P.J.; Small M.J.; 1983:

Atmospheric Trajectory Models for Diagnosing the Sources of Acid Precipitation

in: Schnoor, J. L. (Hrsg.); Modeling of Total Acidic Precipitation Impacts, Butterworth, Boston

Savoie, D.L.; Prospero, J.M.; 1982:

Particle Size Distribution of Nitrate and Sulfate in Marine Atmosphere

Geophys. Res. Lett., 9, 1207 - 1210

Scire, J.S.; Lurmann, F.W.; Bass, A.; Hanna, S.R.; 1984:

Development of the MESOPUFF II Dispersion Model

Final report PB--84--184753

Scott, B.C.; 1978:

Parametrization of Sulfate Removal by Precipitation

Journal of Applied Meteorology, 17, 1375ff

Sehmel, G.A.; 1979:

Deposition and Resuspension Processes

Publication PNL-SA-6746, Battelle Pacific Northwest Laboratory

Sehmel, G.A.; 1980:

Particle and Gas Dry Deposition: A Review

Atmospheric Environment, 14, 983 - 1011

Sehmel, G.A.; Hodgson, W.H.; 1974:

Atmospheric-Surface Exchange of Particle and Gaseous Pollutants

Engelmann, R.; Sehmel, G. (Hrsg.); U.S. Atomic Energy Sympl. Ser. No 38, U.S. Gov. Printing Office, Washington D.C.

Sievering, H.; 1982:

Profile Measurements of Particle Dry Deposition Velocity at an Air-Land Interface

Atmospheric Environment, 16, 301 - 306

Sievering, H.; 1986:
Gradient Measurement of Sulfur and Soil Mass Dry Deposition Rates under Clean and High-Wind-Speed Conditions
Atmospheric Environment, 20, 341 - 345

Slinn, W.G.N.; Hasse, L.; Hicks, B.B.; Hogan, A.W.; Lal, D.; Liss, P.S.; Munnich, K.O.; Sehmel, G.A.; Vittori, O.; 1978:
Some Aspects of the Transfer of Atmospheric Constituents past the Air-Sea-Interface
Atmospheric Environment, 12, 2055 - 2087

Smith, F.B.; Jeffrey, G.H.; 1975:
Airborne Transport of Sulfur Dioxide from the U.K.
Atmospheric Environment, 9, 643 - 659

Spedding, D.J.; 1972:
Sulfur Dioxide Absorption by Sea Water
Atmospheric Environment, 6, 583 - 586

SRI (Stanford Research Institute); 1982:
Further Studies to Develop and Apply Long- and Short-Term Models to Calculate Regional Patterns and Transfrontier Exchanges of Airborne Pollution in Europe
SRI International, Final Report, March 1982

Stevens, R.K.; Ozubay, T.G.; Mage, D.T.; Burton, R.; Russwurm, G.; Tew, E.; 1978:
Comparison of Hi-Vol and Dichotomous Sampler Results on Nitrates and Sulfates
Div. of Environ. Chem., Amer. Chem. Soc., 176th National Meeting, Miami, FL

Van Aalst, R.M.; 1986:
A Method to Include Oxidants in a NO_x Long-Range Transport Model. Atmospheric Computations to Assess Acidification in Europe
International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, Austria

Van Egmond, N.D.; Kesseboom, H.; 1985:
Numerical Mesoscale Model for Long-Term Average NO_x - and NO_2 - Concentration
Atmospheric Environment, 19, 587 - 595

Vogt, S.; Hübschmann, W.; Wittek, P.; 1983:
Niederschlag und Washout im Unfallfolgenmodell der Deutschen Risikostudie - Kernkraftwerke
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3548

UBA (Umweltbundesamt); 1984:
Monatsberichte aus dem Meßnetz 11/84

Wedding, J.B.; Carlson, R.W.; Stiekel, J.J.; Bazzaz, F.A.; 1975:
Aerosol Deposition on Plant Leaves Env. Sci. and Technol., 9, 151 - 153

Wesely, M.L.; Cook, D.R.; Hart, R.L.; Speer, R.E.; 1985:
Measurements and Parametrization of Particulate Sulfur Dry Deposition over Grass
J. Geophys. Res., 90, 2131 - 2143

Wesely, M.L.; Cook, D.R.; Hart, R.L.; Hicks, B.B.; Durham, J.L.; Speer, R.E.; Stedman, D.H.; Tropp, R.L.; 1983a:
Eddy-Correlation Measurements of the Dry Deposition of Particulate Sulfur and Submicron Particles
in: *Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, Vol. 2, edited by H.R. Pruppacher, R.G. Semonin, and W.G.N. Slinn, 9423 - 9452, Elsevier, New York

Wesely, M.L.; Cook, D.R.; Hart, R.L.; 1983b:
Fluxes of Gases and Particles above a Deciduous Forest in Wintertime
Boundary-Layer Meteorol., 27, 237 - 255

Wesely, M.L.; Eastman, J.A.; Stedman, D.H.; Yalvac, E.D.; 1982:
An Eddy-Correlation Measurement of NO₂ Flux to Vegetation and Comparison to O₃ Flux
Atmospheric Environment, 16, 815 - 820

Wesely, M.L.; Eastman, J.A.; Cook, D.R.; Hicks, B.B.; 1978:
Daytime Variation of Ozone Eddy Fluxes to Maize
Boundary-Layer Meteorol., 15, 361 - 373

Whelpdale, D.M.; Shaw, R.W.; 1974:
Sulfur Dioxide Removal by Turbulent Transfer over Grass, Snow and other Surfaces
Tellus, 26, 196 - 204

Wilson, W.E.; 1981:
Sulfate Formation in Point Source Plumes: a Review of Recent Field Studies
Atmospheric Environment, 15, 2573 - 2581

Wilson J.C.; McMurray P.H.; 1981:
Studies of Aerosol Formation in Power Plant Plumes: II. Secondary Aerosol Formation in the Navajo Generating Station Plume
Atmospheric Environment, 15, 2329

Anhang

A. Beschreibung des Modells MESOS

Zentraler Bestandteil der Immissionsanalysen im weiträumigen Entfernungsreich ist ein Modell des atmosphärischen Transports, der chemischen Umwandlung und der Ablagerung luftverunreinigender Stoffe. Die Auswahl eines solchen Modells für anwendungsorientierte Studien wird stark von praktischen Gesichtspunkten geprägt. So sollte es beispielsweise einen nicht zu großen Rechenaufwand besitzen, und die benötigten meteorologischen Daten sollten gut verfügbar sein. Dies schließt z.B. Gittermodelle aus, die unter hohem numerischen Aufwand und bei oft sehr hohen Rechenzeiten die hydrodynamischen Grundgleichungen lösen, um das atmosphärische Strömungsfeld zu errechnen. Wenn sich diese komplexen Modelle in der Praxis bewährt haben, so können sie als ideale Referenzmodelle für die einfacheren Modelle verwendet werden. Unter den einfachen, anwendungsorientierten Modellen ist das Gauß-Modell am bekanntesten, jedoch sind die darin enthaltenen Annahmen für den weiträumigen Transport von Schadstoffen nicht gültig. So sollte zumindest die horizontale Variabilität des Windfeldes berücksichtigt werden. Bei Immissionsanalysen im weiträumigen Entfernungsreich finden daher häufig sogenannte Trajektorienmodelle Verwendung, deren Datenbasis mit Hilfe von synoptischen Meldungen erstellt wird. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen mit diesen Modellen sollte darin außer dem ortsspezifischen Windfeld auch die vertikale Struktur der Atmosphäre berücksichtigt werden - beispielsweise durch die Einführung einer variablen Mischungsschichtobergrenze. Darüber hinaus müssten für bestimmte Substanzen, wie z.B. die Schwefelverbindungen, auch die chemischen Umwandlerprozesse während des Transports und die stoffspezifische Ablagerung am Boden durch trockene und nasse Deposition modelliert werden.

Für die in Kapitel 2 vorgestellten Analysen wurde das am Imperial College in London entwickelte Modell MESOS ausgewählt. Es handelt sich hierbei um ein Lagrange'sches Modell, in dem in einem vorgegebenen Windfeld Trajektorien berechnet und entlang dieser Trajektorien Ablagerung und Umwandlung der betrachteten Luftbeimengungen bestimmt werden. Zur Verdünnung dieser Stoffe kommt es neben der vertikalen Vermischung außerdem durch den unterschiedlichen Verlauf aufeinanderfolgender Trajektorien.

MESOS ist ein in FORTRAN geschriebenes Programm und besteht im wesentlichen aus zwei Programmteilen, für die getrennte Rechenläufe durchgeführt werden. Es handelt sich dabei um das

- "puff-development-module" (PDM), dem Lagrange'schen Teil von MESOS zur Berechnung von Trajektorien und dem Massenhaushalt der freigesetzten Schadstoffpakete und das
- "population-exposure-module" (PEM) zur Berechnung der Immissionsverteilungen aufgrund der von PDM entlang der Trajektorien transportierten Schadstoffmassen.

Im folgenden soll eine kurze Beschreibung des Gesamtprogrammpaketes gegeben werden, wobei auch die in KfK/AFAS durchgeführten Programmänderungen erwähnt werden.

A.1 Puff - Development - Module (PDM)

In PDM werden während eines vorgegebenen Bezugszeitraums im Abstand von drei Stunden für einen vorgegebenen Quellort Trajektorien gestartet und die sich auf diesen Trajektorien entlangbewegenden Schadstoffpakete ("puffs") in ihrer Entwicklung verfolgt. Für jeden Starttag sind zunächst mit den in der meteorologischen Datenbasis vorliegenden Parametern die meteorologischen Bedingungen festzulegen, die den Verlauf der Trajektorien und den Transport und die Ablagerung der betrachteten Schadstoffe bestimmen. Die wichtigsten in der Datenbasis vorliegenden meteorologischen Parameter sind

- der Luftdruck am Boden zur Berechnung des geostrophischen Windes und des Trajektorienverlaufs,
- der Niederschlagsindex zur Bestimmung der nassen Deposition
- und der Bedeckungsgrad zur Ermittlung der Einstrahlung.

Mit Hilfe der Einstrahlung wird in MESOS die Stabilitätsklasse (nach Pasquill) und die Höhe der Mischungsschicht am Tage berechnet. Der Modellierung eines Tagesganges der Mischungsschichthöhe wird in MESOS großes Gewicht beigemessen. Modelliert werden die unteren drei Kilometer der Atmosphäre, wobei sich die Mischungsschicht bis zu einer Höhe H_m erstreckt. Darüber befinden sich stabile Schichten mit einer Dicke von 100 m, in denen der vertikale Austausch unterbunden ist. Die Schadstoffe werden in einer Höhe freigesetzt, die sich aus der Summe von Kaminhöhe und der durch den thermischen Auftrieb der heißen Gase verursachten Überhöhung ergibt. Innerhalb der Mischungsschicht breitet sich der betrachtete Schadstoff nach einem modifizierten Gauß-Ansatz aus, bis er die Mischungsschicht in ihrer gesamten Höhe (maximal 3000 m) ausfüllt. Danach ist die Höhenentwicklung der Abluftfahne an den Gang der Mischungsschichthöhe gekoppelt, wobei bei einem Absinken der Mischungsschichtobergrenze Schadstoffe in die darüber liegenden "stabilen Schichten" gelangen können. Nur in der Mischungsschicht befindliche Schadstoffe werden trocken abgelagert; die nasse Ablagerung und Umwandlung erfaßt die Schadstofffahne in ihrer vollen Ausdehnung.

A.1.1 Datenbasis

Für die Berechnung des Windfeldes und anderer Modellparameter steht eine meteorologische Datenbasis zur Verfügung. Abbildung A.1 zeigt den Bereich, der durch die Datenbasis abgedeckt wird und veranschaulicht die verwendeten Gitter. Die zur Verfügung stehende Datenbasis umfaßt die folgenden Zeiträume:

- 1. April 1973 bis 28. Februar 1974
- 1. Januar 1976 bis 31. Dezember 1976
- 16. Dezember 1981 bis 31. Dezember 1983.

Die Daten für den Zeitraum 1973/74 überdecken das Gebiet zwischen dem 44. und dem 62. Breitengrad und 10° westlicher und 20° östlicher Länge. Um Einflüsse der Mittelmeer- und Alpenregion besser berücksichtigen zu können, wurde für das Jahr 1976 das Betrachtungsgebiet bis zum 36. Breitengrad erweitert. Die Datenbasen der Jahre 1982/83 umfassen den Bereich bis 30° östlicher Länge, um die dort liegenden großen Emissionszentren besser erfassen zu können.

Grundlage zur Berechnung der Gitterwerte sind die Meldungen der synoptischen Stationen Europas. Die zur Berechnung des geostrophischen Windes benutzten Bodenluftdruckwerte liegen dabei in dreistündigem Abstand auf Gitterpunkten im Abstand von $\frac{1}{2}$ Breitengrad \times 1 Längengrad vor. Die weiterhin vom Modell benötigten Parameter Lufttemperatur, Bedeckungsgrad und Niederschlagsindex sind Mittelwerte über Rasterflächen der Ausdehnung 1 Breitengrad \times 2 Längengrade, ebenfalls in dreistündigem Abstand. Während die Werte für den Luftdruck, die Temperatur und den Bedeckungsgrad direkt den synoptischen Meldungen entnommen werden können, wird die Niederschlagsintensität aus Angaben über das aktuelle Wetter (ww-Code) abgeschätzt. Tabelle A.1 faßt die in der Datenbasis vorliegenden meteorologischen Größen und die daraus berechneten Modellparameter zusammen.

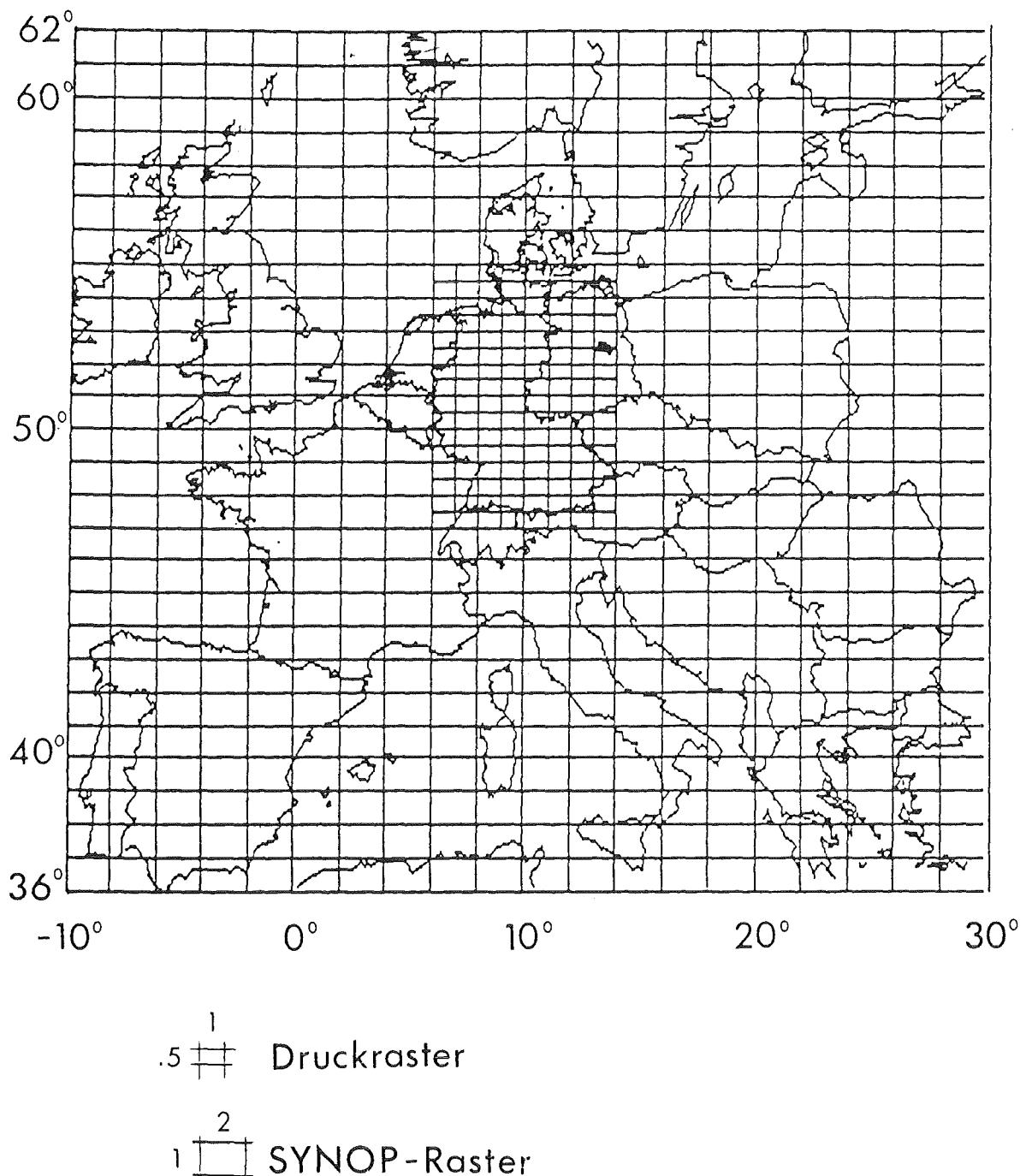


Abb. A.1: Das von der MESOS-Datenbasis abgedeckte Gebiet

1973/1974:	62° Nord bis 44° Nord, 10° West bis 20° Ost
1976:	62° Nord bis 36° Nord, 10° West bis 20° Ost
1982/1983:	62° Nord bis 36° Nord, 10° West bis 30° Ost

Tab. A.1: Die meteorologischen Parameter der MESOS-Datenbasis und daraus abgeleitete Größen

MESOS-Datenbasis	Abgeleitete Größen
Druck	Geostrophischer Wind
Bedeckungsgrad	Einstrahlung
Lufttemperatur	Atmosphärische Schichtung über See
Niederschlagsintensität	Rate der nassen Ablagerung
Relative Feuchte	
Höhe der Wolkenuntergrenze	Zur Zeit nicht genutzt

A.1.2 Der Transportvektor

In MESOS wird die kontinuierliche Freisetzung luftfremder Beimengungen aus einer Punktquelle ("Schornsteinfahne") als Folge diskreter, in dreistündigem Abstand gestarteter Schadstoffpakete dargestellt, die dann auf ihren Bahnen verfolgt werden. Diese Trajektorien setzen sich aus einer Abfolge von Transportvektoren zusammen, die in den ersten 3 Stunden nach der Freisetzung in 10 - Minuten - Schritten, danach in einstündigem Abstand aus dem in der Datenbasis vorliegenden Bodenluftdruckfeld berechnet werden. Dazu wird angenommen, daß oberhalb der ebenfalls im Modell berechneten Mischungsschicht geostrophische Bedingungen herrschen, d.h. zwischen Druckfeld und Windfeld die folgenden Beziehungen gelten:

$$u_g = - \frac{1}{\rho f} \frac{\Delta p}{R \Delta \phi} \quad (1)$$

$$v_g = \frac{1}{\rho f} \frac{\Delta p}{R \cos \phi \Delta \lambda} \quad (2)$$

Die Komponenten des geostrophischen Windes sind hierbei mit u_g und v_g angegeben, ρ ist die Luftpumpe, f der Coriolisparameter, R der Erdradius und p der Luftdruck. ϕ und λ sind Breiten- und Längengrade. Die Verwendung von Bodenluftdruckwerten zur Bestimmung des Windfeldes hat den Vorteil, daß hier die Angaben eines relativ engmaschigen Beobachtungsnetzes mit einem mittleren Abstand der Stationen in der Bundesrepublik Deutschland von etwa 55 km bei hoher zeitlicher Auflösung genutzt werden können.

Für das Windprofil $V(z)$ innerhalb der Mischungsschicht über Land wird ein Potenzansatz gewählt:

$$V(z) = G \left(\frac{z}{H_m} \right)^p \quad (3)$$

G ist hierbei der Betrag des geostrophischen Windes, z die Höhe über Grund und H_m die Höhe der Mischungsschicht. Der Exponent p wird durch die vorgegebenen Windgeschwindigkeiten in 10 m Höhe und in Mischungsschichthöhe festgelegt:

$$V(10m) = \frac{G}{2} \quad (4)$$

$$V(H_m) = G \quad (5)$$

Die Höhenabhängigkeit des Windes äußert sich außerdem in einer zum Boden hin zunehmenden Linksablenkung des Windes. Diese Ablenkung ist um so größer, je stabiler die Atmosphäre geschichtet ist und je rauher der Untergrund ist. In MESOS variiert der Winkel zwischen dem Wind in 10 m Höhe und dem geostrophischen Wind von 45° bei stabiler Schichtung bis 25° bei neutraler und labiler Schichtung.

Zur Bestimmung des Transportvektors wird der Windvektor über eine Transportschicht gemittelt (siehe dazu Abb. A.2) und es gilt für den Betrag des Transportvektors V_{adv} über Land:

$$V_{adv} = \frac{1}{H_o - H_u} \int_{H_u}^{H_o} V(z) dz \quad (6)$$

H_u und H_o legen in dieser Gleichung die Transportschicht fest. Über Land entspricht der Transportvektor dem geostrophischen Wind.

Für viele Zwecke reicht es aus, den Transportvektor direkt aus dem geostrophischen Wind zu bestimmen, wobei eine konstante Ablenkung des Windes durch die Bodenreibung berücksichtigt wird. Es gilt dann folgende Beziehung zwischen dem Transportvektor und dem Vektor a_{10} des geostrophischen Windes:

$$V_{adv} = 0.85 G \quad (7)$$

$$a_{10} = 6.5^\circ \quad (8)$$

Diese Werte für den Betrag des Transportvektors und den Winkel relativ zum geostrophischen Wind ergeben sich aus der Annahme einer konstanten Transportschichthöhe (=Mischungsschichthöhe) von 1000 m.

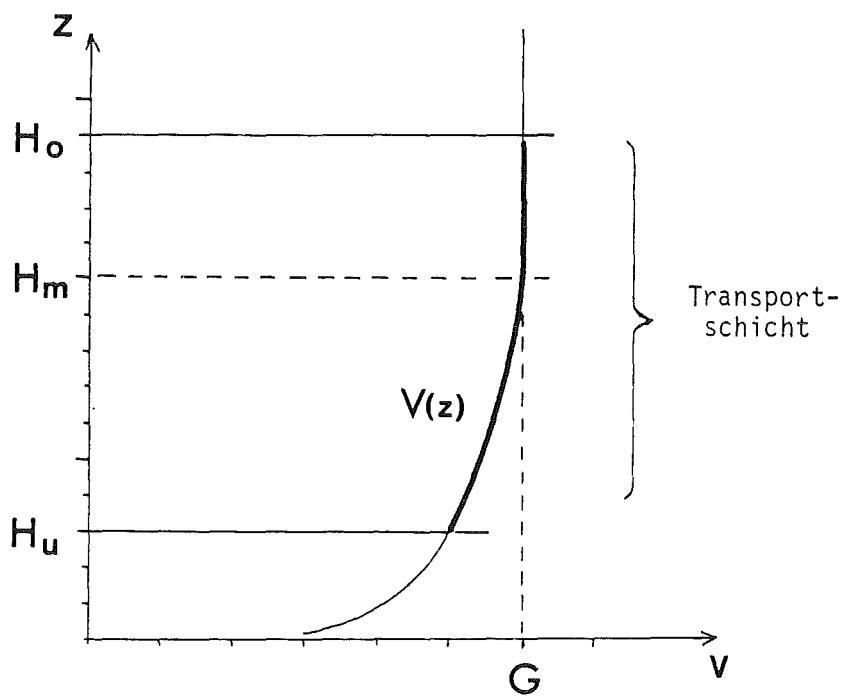


Abb. A.2: Bestimmung des Transportvektors durch Mittelung über die Transportschicht

H_u, H_o : untere bzw. obere Berandung der Transportschicht

H_m : Mischungsschichthöhe

A.1.3 Die Mischungsschicht

Das Wachsen der konvektiven Mischungsschicht am Tage wird mit Hilfe des Jahres- und Tagesganges der solaren Einstrahlung unter Berücksichtigung ihrer Abschwächung durch Bewölkung abgeschätzt. Grundlage ist dabei die folgende Gleichung, welche die Änderung des Wärmeinhalts der Mischungsschicht pro Einheitsfläche beschreibt:

$$\Delta q = \rho c_p \int_0^{H(t+\Delta t)} (\theta(z, t) - \theta_m(t+\Delta t)) dz \quad (9)$$

mit

- Δq Wärmezufuhr während eines Zeitschritts
- ρ Luftdichte
- c_p spezifische Wärme der Luft
- $\theta(z, t)$ Vertikalprofil der potentiellen Temperatur zum Zeitpunkt t
- $\theta_m(z, t)$ Potentielle Temperatur der Mischungsschicht zum Zeitpunkt $t + \Delta t$
- $H(t + \Delta t)$ Höhe der Mischungsschicht zum Zeitpunkt $t + \Delta t$

Für ein vorgegebenes Temperaturprofil am Morgen (stabile Schichtung mit Bodeninversion) und unter Berücksichtigung, daß aufgrund der guten Durchmischung in der Mischungsschicht kein vertikaler Gradient der potentiellen Temperatur existiert ($\theta_m(z) = \text{konst.}$), kann die Entwicklung der Mischungsschichthöhe mit Hilfe von Gleichung (9) beschrieben werden. Am Ende eines jeden Zeitschritts Δt stellt sich entsprechend der zugeführten Wärme ein neues vertikales Temperaturprofil ein, wobei die Fläche zwischen den Temperaturprofilen zu den Zeitpunkten t und $t + \Delta t$ nach Gleichung (9) proportional zur Wärmezufuhr ist.

Nachts und in denjenigen Fällen, in denen am Tage die Einstrahlung nicht ausreicht, um eine nennenswerte konvektive Mischungsschicht auszubilden, ist deren Höhe abhängig von der vorliegenden Kategorie für die atmosphärische Stabilität und der Windgeschwindigkeit:

$$H_m = k V(10 \text{ m}) \quad (10)$$

k variiert hierbei von 180 bei neutraler Schichtung bis zu 50 bei stabiler Schichtung, wobei die Mischungsschichthöhe in Metern und die Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe in ms^{-1} angegeben wird.

A.1.4 Schornsteinüberhöhung

Der Auftrieb heißer Abgase wird mittels eines modifizierten Ansatzes aus der TA-Luft, 1986 berechnet, der die unterschiedlichen Stabilitätszustände der Atmosphäre unterscheidet. Da das Programm MESOS die Ortsabhängigkeit der Überhöhung in der Nähe der Quelle nicht auflösen kann, wird bei den Rechnungen unmittelbar von der erreichten Endüberhöhung $\Delta h(x_{max}) = \Delta h_{max}$ ausgegangen. Für diese maximale Überhöhung gilt:

$$\Delta h_{max} = aM^bV^c \quad (11)$$

mit den in der Tabelle A.2 angegebenen Werten für die Parameter a , b und c . M stellt in dieser Beziehung die Wärmeemission der betrachteten Quelle in MW dar.

Tab. A.2: Parameter zur Bestimmung der maximalen Überhöhung (Gleichung (11))

Stabilität	unstabil		neutral		stabil
Wärmeemission	$\leq 6 \text{ MW}$	$> 6 \text{ MW}$	$\leq 6 \text{ MW}$	$> 6 \text{ MW}$	
a	112	146	78,4	10,2	85,2 (74,4) *)
b	3/4	3/5	3/4	3/5	1/3
c	1	1	1	1	1/3

*) Der Wert in Klammern gilt für extrem stabile Temperaturschichtung (Wetterklasse I nach Klug/Manier)

A.1.5 Ablagerung und Umwandlung

Für den durch trockene und nasse Ablagerung sowie die Umwandlung von SO_2 zu Sulfat kontrollierten Massenhaushalt der entlang von Trajektorien verfolgten Schadstoffpakete wird ein sehr einfacher Ansatz gewählt, bei dem die Änderung der Masse von Schwefeldioxid und Sulfat allein von der jeweiligen augenblicklichen Masse dieser Stoffe im Schadstoffpaket abhängt und zu dieser proportional ist. Die dazugehörigen Differentialgleichungen mit den jeweiligen Lösungen zur Berechnung der Schwefelmassen in Form von SO_2 (Q) und Sulfat (S) lauten:

$$\frac{dQ}{dt} = -k_1 Q \quad (12)$$

$$Q(t + \Delta t) = Q(t) e^{-k_1 \Delta t} \quad (13)$$

$$\frac{dS}{dt} = -k_2 S + k_t Q \quad (14)$$

$$S(t + \Delta t) = S(t) e^{-k_2 \Delta t} + \frac{k_{1t}}{k_2 - k_1} Q(t) (e^{-k_1 \Delta t} - e^{-k_2 \Delta t}) \quad (15)$$

$k_1 = k_{1d} + k_{1w} + k_{1t}$ ist hierbei die Zeitkonstante für die Abreicherung von SO_2 durch trockene (k_{1d}) und nasse (k_{1w}) Ablagerung sowie Umwandlung zu SO_4^{2-} . Die Ablagerung von SO_4 wird durch $k_2 = k_{2d} + k_{2w}$ beschrieben.

Charakteristische Größe für die trockene Ablagerung ist die Depositionsgeschwindigkeit, die, mit der Konzentration in Bodennähe multipliziert, die pro Zeit- und Flächeneinheit abgelagerte Schadstoffmasse angibt. Mit Hilfe der Depositionsgeschwindigkeit und der Mischungsschichthöhe erhält man die Zeitkonstante der trockenen Ablagerung:

$$k_d = v_{dep} / H_m \quad (16)$$

Dabei wird in MESOS für die trockene Ablagerung von SO_2 ein Wert von $0,8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ und für Sulfat ein Wert von $0,2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ als Depositionsgeschwindigkeit angenommen (siehe Kap. 6).

Die nasse Deposition in MESOS ist abhängig von der Niederschlagsrate R , die in der meteorologischen Datenbasis vorliegt und in $\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$ angegeben wird. Für die Zeitkonstante der nassen Deposition gilt:

$$k_w = aR^b \quad (17)$$

mit von der Jahreszeit abhängigen Werten von a und b (siehe Tab. A.3 und Kap. 6).

Tab. A.3: Empirische Konstanten zur Bestimmung der nassen Ablagerungsrate von SO_2 und SO_4^{2-}

Schadstoff/ Jahreszeit	Empirische Konstante		Ablagerungsrate [h^{-1}] für Niederschlagsquoten	
	a [s^{-1}]	b	$R = 1 \text{ mm/h}$	$R = 5 \text{ mm/h}$
SO_2				
Sommer	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,12	0,14	0,17
Winter	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,70	0,009	0,028
SO_4^{2-}				
Sommer	$1,08 \cdot 10^{-4}$	0,06	0,39	0,43
Winter	$5,8 \cdot 10^{-6}$	0,70	0,021	0,065

Die Schadstoffumwandlung von Schwefeldioxid, d.h. die Produktion von Sulfat, hängt in MESOS allein von der augenblicklichen SO_2 -Masse im betrachteten Schadstoffpaket ab. In den in Kapitel 2 beschriebenen Rechnungen wird eine strahlungsflußabhängige Umwandlungsrate benutzt, die die Tages- und Jahreszeit sowie die geografische Breite berücksichtigt. Die Rate wurde derart normiert, daß sich im Jahresmittel am 50. Breitengrad ein Wert von 1 \%h^{-1} ergibt. Tabelle A.4 zeigt die mittleren monatlichen und jahreszeitlichen Umwandlungs-raten, die sich aus dieser Vorgehensweise ergeben (siehe Kap. 6).

Tab. A.4: Umwandlungs-raten von SO_2 zu Sulfat für Monats- und Jahres-zeitenmittel bei Berücksichtigung einer strahlungsflußabhän-gigen Umwandlung (für den 50. Breitengrad)

Monat	Umwandlungsrate [% / h]	Jahreszeit	Umwandlungsrate [% / h]
Januar	0,39		
Februar	0,61		
März	0,95		
April	1,33	Sommer	1,4
Mai	1,59		
Juni	1,69	Winter	0,6
Juli	1,62		
August	1,38	Gesamtjahr	1
September	1,00		
Oktober	0,65		
November	0,41		
Dezember	0,34		

A.2 PEMGRID

Das vom Imperial College, London übernommene Programmpaket MESOS besteht aus einer Vielzahl von Einzelprogrammen, die die unterschiedlichsten Auswertungen der mit PDM erstellten Daten ermöglichen. Um die Immissionen für die Gitterpunkte eines Rasters mit äquidistanten Schritten bezüglich der Längen- und Breitengrade zu erhalten, sind zwei Rechenläufe notwendig. Die Werte werden zunächst für ein radiales Gitter ermittelt, in dessen Zentrum die Emissionsquelle liegt. Aus ihnen werden dann in einem zweiten Lauf die Belastungen für ein geografisches Gitter äquidistanter Längen- und Breitengrade interpoliert.

Mit dem in KfK/AFAS aus diesen beiden Modellen entwickelten Programm PEMGRID können die Immissionen für ein orthogonales Gitter in einem einzigen Schritt errechnet werden. Dies bringt neben einem geringeren Arbeitsaufwand auch noch den Vorteil mit sich, daß keine Daten zwischengespeichert werden müssen. Bei der großen Anzahl von Rechenläufen, die im Rahmen dieser Studie durchgeführt werden mußten, war dies eine wichtige Tatsache. Darüber hinaus entfallen bei der modifizierten Version auch Rundungsfehler, die sich aus der Interpolation vom radialen zum orthogonalen System ergeben können.

Es wird davon ausgegangen, daß es sich bei den von PEMGRID errechneten Immissionswerten für die jeweiligen Gitterpunkte um repräsentative Werte für die gesamte ihnen zugeordnete Rasterfläche handelt. Somit kann mit Hilfe der Ablagerungsrate am Gitterpunkt die gesamte auf dem Bezugsraster deponierte Schadstoffmenge angegeben werden.

A.2.1 Grundsätzliche Bemerkungen zum Expositionskonzept

Ausgabe des bisher beschriebenen Programmteils PDM sind Schadstoffmassen pro Meter Mischungsschichthöhe und die trockene und nasse Ablagerungsrate entlang der Trajektorien von Schadstoffpaket (bzw. "puffs"). Von Interesse sind jedoch Immissionswerte an vorgegebenen Gitterpunkten im Tages-, Monats- und Jahresmittel. Diese Immissionswerte werden durch alle Trajektorien bestimmt, die die entsprechenden Aufpunkte überstreichen. Dabei ist die mit zunehmender Reisezeit anwachsende Verbreiterung der Schadstoffpakte zu berücksichtigen. Die nach einer bestimmten Zeit erreichte Breite B eines Schadstoffpaket wird als lineare Funktion der Reisezeit angenommen. Die Simulation *kontinuierlicher*

Emissionen geschieht in dem vorliegenden Modell dadurch, daß im 3-Stunden-Intervall zwischen zwei berechneten Trajektorienbahnen eine Vielzahl von fiktiven Trajektorien angenommen wird, für die Massenbelegung und Expositionszeit, während der sie einen bestimmten Aufpunkt beeinflussen, errechnet werden. Den dazugehörigen fiktiven Schadstoffpaketen wird ebenfalls eine aus der Reisezeit errechnete Breite zugeordnet. Die Expositionszeit eines Aufpunktes bestimmt sich aus der Breite des jeweiligen Schadstoffpakets und dem Ausmaß der lateralen Richtungsänderung aufeinanderfolgender Trajektorien. Bei der Berechnung der Immissionsbeiträge der Punkte eines vorzugebenden Gittersystems, z.B. eines geographischen, sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- (1) der betrachtete Aufpunkt liegt innerhalb eines Trajektorienpaares von zeitlich im 3-Stunden-Abstand gestarteten Schadstoffpaketen;
- (2) der betrachtete Aufpunkt liegt im Abstand von einer halben "puff"-Breite einer Einzeltrajektorie außerhalb des Trajektorienpaares.

Für beide in Abbildung A.3 dargestellten Fälle gelten ähnliche Überlegungen bei der Errechnung der Immission aus kontinuierlichen Emissionen. Für den Fall (1) soll das grundsätzliche Vorgehen kurz beschrieben werden. T_1 und T_2 seien die Startzeitpunkte der errechneten Trajektorien. Aus der Vielzahl der oben genannten fiktiven Trajektorien, gestartet zu Zeitpunkten $T \in [T_1, T_2]$, läuft eine Trajektorie unmittelbar über den Aufpunkt G . Die entsprechende Trajektorie soll *Zentraltrajektorie* genannt werden. Des weiteren tragen aber noch eine Vielzahl weiterer Trajektorien zur Exposition des Punktes G bei und zwar diejenigen, die innerhalb der Breite des auf der Zentraltrajektorie verfolgten Schadstoffpaket über den Punkt G verlaufen (Abstand PQ in Abb. A.3). Es ist daher das Zeitintervall aus dem 3-Stunden-Zeitraum $[T_1, T_2]$ zu bestimmen, in dem die Exposition von G erfolgt. Für die Rechnungen sind somit zwei Tatbestände zu berücksichtigen:

- (1) Berechnung der Massenbelegung der Zentraltrajektorie durch Interpolation der Massenbelegungen der begrenzenden Randtrajektorien und
- (2) Bestimmung der Zeitdauer, während der eine Exposition des betrachteten Aufpunkts stattfindet.

Die an den Aufpunkten errechneten Immissionswerte ergeben sich als Zeitintegrale der Luftkonzentration und der trockenen und nassen Ablagerung, verursacht durch die zu Beginn eines 3-Stunden-Intervalls erfolgten Emissionen. In

der Simulation von Immissionen an einem Aufpunkt kann eine Vielzahl von Einzelereignissen beitragen; daher erfolgt eine Normierung der Emissionsquellstärke auf den zu untersuchenden Zeitraum. Ausbreitungsfaktoren und Ablagerungsraten lassen sich so als Tages-, Monats-, Jahreszeiten- und Jahresmittel angeben.

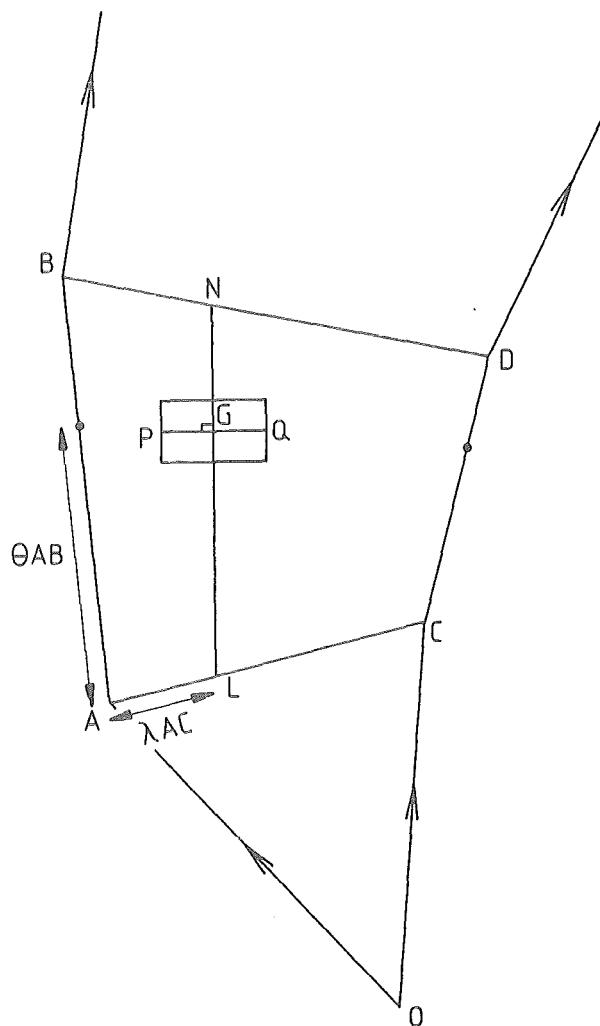


Abb. A.3: Skizzierung der räumlichen Lage eines Aufpunktes G in Bezug zu den durch die Trajektorienbahnen bestimmten Punkten des Quadrupels ABCD

A.2.2 Immissionen durch ein einzelnes Schadstoffpaket

Um die Immission für den Idealfall der Freisetzung eines einzelnen Schadstoffpaketes zu ermitteln, sind die folgenden Rechenschritte notwendig, die zunächst in ihrem formelmäßigen Zusammenhang dargestellt werden sollen. Für einen Aufpunkt A , der so weit von der Quelle entfernt sei, daß bereits eine vollständige Verteilung des emittierten Schadstoffs vom Erdboden bis zur Mischungsschicht (H_m) stattgefunden hat, wird die sich aus der Einheitsemmission Q ergebende Schadstoffmenge pro Meter Mischungsschichthöhe ($\Theta_k(t)$) errechnet:

$$\Theta_k(t) = \frac{Q(t)}{H_m(t)} \quad (18)$$

Auf ähnliche Weise werden auch die Ablagerungsraten für trockene Ablagerung $\Theta_T(t)$ und für nasse Ablagerung $\Theta_N(t)$ bestimmt. Die Schadstoffkonzentration bzw. die abgelagerte Schadstoffmenge am Aufpunkt A hängt nur noch von der Expositionszeit und damit der Ausdehnung und Geschwindigkeit eines Schadstoffpaketes ab (Abb. 4). Die Geschwindigkeit u ergibt sich zu

$$u = \frac{AB}{t_B - t_A} = \frac{AB}{\Delta t} \quad (19)$$

und die entsprechende Expositionszeit für Aufpunkt A zu

$$\frac{L_A}{u} = \frac{L_A \cdot \Delta t}{AB} \quad (20)$$

wobei L_A die Längenausdehnung eines Schadstoffpaketes am Ort A ist.

Die Schadstoffkonzentration am Aufpunkt A während der Expositionszeit beträgt

$$\Theta_K(t) / (B_A \cdot L_A) \quad (21)$$

Um den Beitrag dieser Konzentration zum Tages-, Monats- und Jahresmittel zu erhalten, erfolgt die Multiplikation dieses Wertes mit der Expositionszeit

$$X_A = \frac{\Theta_K(t)}{B_A L_A} \cdot \frac{L_A \Delta t}{AB} = \frac{\Theta_K(t)}{B_A U} \quad (22)$$

Ähnliche Ausdrücke ergeben sich für die im Tages-, Monats- oder Jahresmittel abgelagerten Schadstoffmengen.

A.2.3 Immissionen bei kontinuierlichen Emissionen

Die in den Gleichungen (18) bis (22) dargestellten Rechenschritte beschreiben das grundsätzliche Vorgehen für den Idealfall einer einzelnen Freisetzung. Die Simulation einer kontinuierlichen Emission wird, entsprechend dem bereits geschilderten Expositionskonzept, durch die Annahme fiktiver Trajektorien zwischen den tatsächlich berechneten Trajektorien der zum Zeitpunkt T_1 und T_2 gestarteten "puffs" durchgeführt. Diese Interpolationen beziehen sich bei Aufpunkten, die von Trajektorien eingeschlossen werden, auf den Massenhaushalt und die Expositionszeit der den Aufpunkt beeinflussenden fiktiven Trajektorien. Für Aufpunkte, die im Bereich der halben "puff"-Breite liegen, wird die Massenbelegung der "realen" Trajektorie gewählt, während für die Expositionszeit ähnliche Überlegungen gelten wie bei von Trajektorien eingeschlossenen Aufpunkten.

Im ersten Schritt der Interpolationsrechnung werden die relativen Koordinaten λ und θ des Gitterpunktes G , bezogen auf die Eckpunkte des Quadrupels $ABCD$, bestimmt. λ und θ lassen sich auch sehr einfach aus den Verhältnissen der Start- und Reisezeit des "puffs" der Zentraltrajektorie, bezogen auf die Start- und Reisezeiten der zum Zeitpunkt T_1 und T_2 gestarteten 'puffs', ausdrücken:

$$\lambda = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1} \quad (23)$$

$$\theta = \frac{t - t_1}{t_2 - t_1} \quad (24)$$

wobei t die Reisezeit des "puffs" der Zentraltrajektorien, t_1 die Reisezeit des zu T_1 und t_2 die Reisezeit des zu T_2 gestarteten "puffs" darstellen.

Die Berechnung der Werte λ und θ eines Aufpunktes erfolgt aufgrund der Darstellung des entsprechenden Aufpunktes mittels Ortsvektoren von dem Quell-

punkt O zu den Eckpunkten des Quadrupels $ABCD$. So ergibt sich für den Aufpunkt G :

$$\vec{G} = \vec{L} + \theta \cdot \vec{LN} = (1 - \theta) \cdot [\vec{A} + \lambda(\vec{C} - \vec{A})] + \theta \cdot [\vec{B} + \lambda(\vec{D} - \vec{B})] \quad (25a)$$

oder

$$\vec{G} = \vec{A} \cdot (1 - \theta) \cdot (1 - \lambda) + \vec{B} \cdot \theta \cdot (1 - \lambda) + \vec{C} \cdot (1 - \theta) \cdot \lambda + \vec{D} \cdot \theta \cdot \lambda \quad (25b)$$

Mit Werten für λ und θ im Intervall $[0,1]$ lässt sich mittels der Gleichungen (25) jeder Aufpunkt innerhalb $ABCD$ darstellen. Die Auflösung dieser Gleichungen nach θ ergibt eine quadratische Gleichung für θ . Nur für den Spezialfall, daß $ABCD$ ein Parallelogramm darstellt, verschwindet der quadratische Term. Ausdruck (25) stellt eine grundsätzliche Interpolationsformel dar, mit der die Massenbelegung des Punktes G unmittelbar angegeben werden kann.

Die Expositionszeit des Aufpunktes G lässt sich aus den Werten λ_P und λ_Q bestimmen, die die Trajektorien bestimmen, die die Punkte P und Q überstreichen (Abb. A.3). Die Differenz $\lambda_Q - \lambda_P$ ergibt den Bruchteil des Zeitintervalls $(T_2 - T_1)$, der zur Exposition von G beiträgt.

Bei den Rechnungen wird weiterhin berücksichtigt, daß auch Aufpunkte außerhalb $ABCD$, die aber innerhalb der halben "puff"-Breite der Trajektorien liegen, exponiert werden können. Das Expositionskonzept bezüglich dieser Punkte ist ähnlich dem bereits dargestellten Fall, daß der Aufpunkt zwischen zwei Trajektorien liegt. Die Ermittlung der Expositionszeit durch die fiktiven Trajektorien wird in derselben Weise durchgeführt. Auf die Interpolation der Massenbelegung der fiktiven Trajektorien wird in diesem Fall verzichtet, vielmehr wird diejenige der "Randtrajektorie" zum Zeitpunkt θ gewählt. In der in KfK/AFAS weiterentwickelten Version des Modells wird auf jeden Fall sichergestellt, daß nur Aufpunkte innerhalb der halben "puff"-Breite berücksichtigt werden. Dazu wurde die Auswahllogik der zu betrachtenden Punkte überarbeitet. Dies wird im folgenden näher dargestellt.

Genügt ein Punkt G den Gleichungen (25) mit der Bedingung, daß $\lambda \in \mathbb{R}$ und $\theta \in [0, 1]$ ist, dann liegt er in dem in Abbildung A.4 durch die Schraffur gekennzeichneten Bereich. Für $\lambda \in [0, 1]$ liegt er zwischen oder auf den begrenzenden Trajektorien, für $\lambda \in \mathbb{R}^+ \setminus [0, 1]$ befindet er sich in dem Gebiet "neben" der Randtrajektorie CD , für $\lambda \in \mathbb{R}^-$ "neben" der Randtrajektorie AB .

Liegt der Punkt nicht zwischen oder auf den Trajektorien, wird überprüft, ob er nicht mehr als eine halbe "puff"-Breite von der Randtrajektorie entfernt ist. Wie

aus Abbildung A.4 ersichtlich ist, kann der Bereich der Punkte, die durch die Gleichungen (25) mit den obigen Bedingungen dargestellt werden, durchaus in das Gebiet der vorangegangenen oder nachfolgenden Trajektorie fallen. Der Punkt P_1 liegt nicht im Bereich einer halben "puff"-Breite des aktuellen Trajektorienpaars und würde somit auch nicht beaufschlagt werden dürfen. Er liegt aber sehr nahe an der Vorläufertrajektorie und muß daher berücksichtigt werden. Im vorhergehenden Zeitschritt hat P_1 keine Darstellung für $\theta \in [0, 1]$ gefunden und ist somit nicht weiter betrachtet worden. Damit ein Immissionswert für diesen Punkt ermittelt werden kann, wird überprüft, ob der Aufpunkt im Bereich der halben "puff"-Breite der Vorläufertrajektorie liegt. P_1 erfüllt für den Vorläufer die geforderte Bedingung und wird nun auch weiter betrachtet werden. Eine ähnliche Konstellation kann sich auch für den Nachläufer des aktuellen Trajektorienpaars ergeben. Daher muß auch in diesem Fall überprüft werden, ob ein Aufpunkt im Nahbereich der nachfolgenden Randtrajektorie liegt.

Ein Aufpunkt, der den Gleichungen (25) genügt und außerhalb des Trajektorienpaars liegt, aber nicht im Bereich der halben "puff"-Breite der aktuellen Randtrajektorie, ihres Vorläufers oder Nachfolgers wird nun nicht weiter betrachtet. Die Vorgehensweise soll anhand einiger einfacher vektoralgebraischer Überlegungen nun noch einmal verdeutlicht werden:

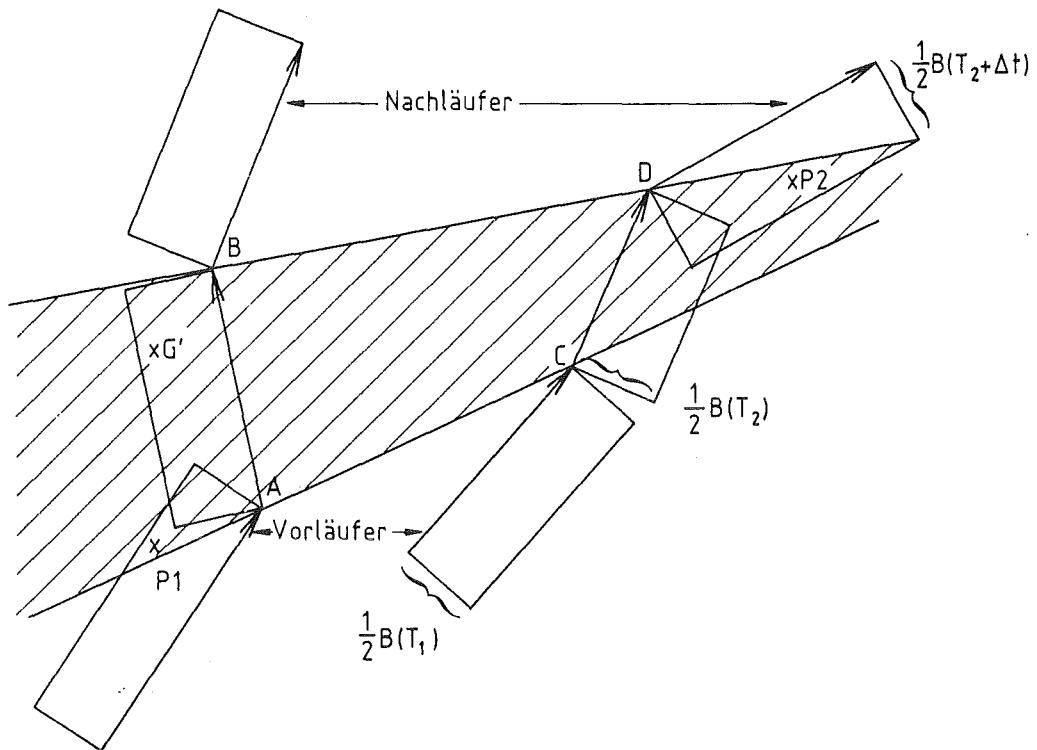
Um den Abstand des Aufpunktes P von der Grenztrajektorie zu ermitteln, wird folgender Ansatz gemacht (Abb. A.5):

$$\begin{aligned}\overrightarrow{AB} &= \overrightarrow{b} - \overrightarrow{a} \\ \overrightarrow{D'} &= \delta(\overrightarrow{b} - \overrightarrow{a}) \\ \overrightarrow{d} &= \overrightarrow{p} - (\overrightarrow{a} + \delta(\overrightarrow{b} - \overrightarrow{a}))\end{aligned}\tag{26}$$

Es muß gelten:

$$\begin{aligned}\overrightarrow{d} \cdot (\overrightarrow{b} - \overrightarrow{a}) &= 0 \text{ (Skalar-Produkt)} \\ \Rightarrow \overrightarrow{p} \cdot (\overrightarrow{b} - \overrightarrow{a}) - \overrightarrow{a} \cdot (\overrightarrow{b} - \overrightarrow{a}) - \delta(\overrightarrow{b} - \overrightarrow{a}) \cdot (\overrightarrow{b} - \overrightarrow{a}) &= 0 \\ \Rightarrow \delta &= ((\overrightarrow{p} - \overrightarrow{a}) \cdot (\overrightarrow{b} - \overrightarrow{a})) / ((\overrightarrow{b} - \overrightarrow{a}) \cdot (\overrightarrow{b} - \overrightarrow{a}))\end{aligned}\tag{27}$$

Mit dem so ermittelten δ muß d nun die Bedingung erfüllen, daß sein Betrag kleiner oder gleich der halben "puff"-Breite ist.



P_1 : Vom Vorläufer beaufschlagter Punkt

P_2 : Vom Nachläufer beaufschlagter Punkt

Abb. A.4: Sonderfälle bei der Berücksichtigung von Aufpunkten außerhalb des Quadrupels $ABCD$, die jedoch innerhalb der halben "puff"-Breite der Trajektorien liegen

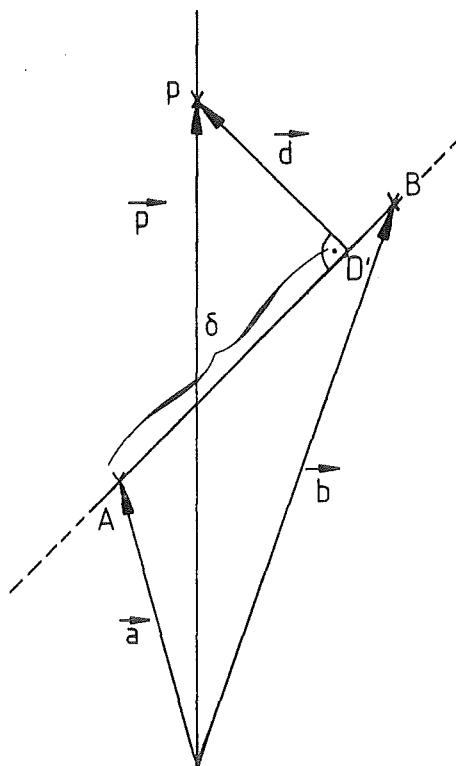


Abb. A.5: Zur Darstellung des Aufpunktes P außerhalb des Quadrupels $ABCD$

Das δ in Gleichung (27) gibt an, auf welche Stelle der Geraden durch AB das Lot vom Punkt P fällt:

- (1) $\delta \in [0,1] \Rightarrow D'$ liegt auf AB
- (2) $\delta < 0 \Rightarrow D'$ liegt vor A
- (3) $\delta > 0 \Rightarrow D'$ liegt hinter B .

Alle weiteren Abstandsbetrachtungen werden nun in Abhängigkeit der Größe von δ gemacht:

zu (1): $\delta \in [0,1]$
Es wird geprüft, ob $|\delta| \leq B/2$ ist.

zu (2) + (3): a) $\delta \in \mathbb{R} \setminus [0,1]$
Es wird nach dem eben beschriebenen Ansatz der Abstand des Punktes von der vorhergehenden (nachfolgenden) Trajektorie bestimmt. Ist das so ermittelte $\delta' \in [0,1]$, wird der Abstand von P zu der entsprechenden Grenztrajektorie ermittelt.

b) $\delta' > 1$ und $\delta < 0$
Der Punkt liegt zwischen dem Vorläufer und der aktuellen Trajektorie. Es wird sein Abstand zum A ermittelt.

c) $\delta' > 1$ und $\delta > 1$
Der Punkt liegt hinter der nachfolgenden Trajektorie. Es wird sein Abstand zum Endpunkt der nachfolgenden Trajektorie berechnet.

d) $\delta' < 0$ und $\delta < 0$
 P liegt vor der vorhergehenden Trajektorie. Der Abstand zum Startpunkt des Vorläufers wird festgestellt.

e) $\delta' < 0$ und $\delta < 1$
Der Punkt liegt zwischen der aktuellen Trajektorie und ihrem Nachfolger. Der Abstand von P zum Endpunkt der aktuellen Trajektorie wird ermittelt.

A.2.4 Behandlung des Standortrasters der Emissionsquelle

Das Quellraster erfährt bei der Berechnung der Immissionswerte eine Sonderbehandlung. Nach der Freisetzung werden die Emissionen innerhalb der ersten drei Stunden in 10-minütigem Abstand verfolgt. In dieser Zeit haben die Schadstoffpakte eine so geringe Ausdehnung ("puff"-Breite), daß der für das Raster repräsentative Aufpunkt, nämlich der Standort der Emissionsquelle, nur selten im Bereich von zwei aufeinanderfolgenden Freisetzungen liegt. Nach dem für die anderen Raster gültigen Berechnungsverfahren würden die Immissionswerte hier unterschätzt werden. Um das zu vermeiden, wird die gesamte Schadstoffmenge, um die ein "puff" in einem Zeitschritt abgereichert wird, in dem Quellraster deponiert, solange sich die Trajektorie über dieser Fläche aufhält. Aus der dort abgelagerten Menge Schwefel in Form von SO_2 bsw. SO_4^{2-} wird dann die Luftkonzentration errechnet. Hat die Trajektorie das Emissionsraster verlassen, so wird dieses Raster genauso behandelt, wie alle anderen des Gitters. Die dann noch zusätzlich errechneten deponierten Mengen werden zu den schon vorhandenen addiert, die mittlere Luftkonzentration wird aus den vorhandenen Informationen errechnet.

A.2.5 Ausgabe

Das Programm kann die Immissionswerte für jeden gewünschten Zeitraum ausgeben, so z.B. die Tages-, Monats- und Jahres(zeiten)-Mittelwerte. Die Mittelung bezieht sich dabei auf die Emissionen innerhalb der betrachteten Zeitspanne und nicht auf die Ankunftszeiten der Schadstoffpakte. Die gestarteten Schadstoffpakte werden acht Tage verfolgt, es sei denn, sie verlassen schon vorher das Gebiet, das von der MESOS-Datenbasis abgedeckt wird. Die Information, wann die Schadstoffe ein bestimmtes Raster beaufschlagen, ist zwar vorhanden, wird aber nicht ausgegeben.

Die errechneten Tageswerte geben an, welche Auswirkungen die innerhalb von 24 Stunden gestarteten Freisetzungen auf das Untersuchungsgebiet innerhalb von acht Tagen haben. Daher können sie nicht mit Meßwerten verglichen werden. Bei Mittelwerten über größere Zeiträume spielt diese Tatsache jedoch keine Rolle mehr.

Die Ausgabe der hier durchgeföhrten Rechnungen umfaßt Monatsmittelwerte für das Jahr 1982 für folgende Größen:

- Luftkonzentration von SO_2 und SO_4^{--}
- trockene Deposition von SO_2 und SO_4^{--}
- nasse Deposition von SO_2 und SO_4^{--}
- Schwefel - Gesamtdeposition

A.3 Verschiedenes

A.3.1 Die Transfermatrix

Die von PEMGRID errechneten Immissionen sind normierte Werte und beziehen sich auf eine Emission von einer Einheit Schwefel pro Jahr (1/a) (das entspricht 2/a SO_2). Für jeden Standort und jede Kaminhöhe werden sieben Raster abgelegt, die das Untersuchungsgebiet abdecken. Insgesamt sind jeweils 726 Emissionsstandorte für die Gruppen "Haushalte und Kleinverbraucher" und "Industrieflächenquellen" berücksichtigt worden, neben 363 Einzelmittenten. Von den letzten entfallen 191 Standorte auf die Bundesrepublik Deutschland. Die Transfermatrizen sind separat für jedes Land und jede Emittentengruppe erzeugt worden. Die genaue Anzahl ist folgender Aufstellung zu entnehmen:

Bundesrepublik Deutschland	16 Matrizen
Deutsche Demokratische Republik	7 Matrizen
Tschechoslowakei	7 Matrizen
Polen	6 Matrizen
Benelux	4 Matrizen
Frankreich	6 Matrizen
England	4 Matrizen
sonstige	2 Matrizen

Die verschiedenen Matrizen haben auch innerhalb der einzelnen Länder ganz unterschiedliche Dimensionen. Alle beziehen sich auf die 289 Raster der Bundesrepublik Deutschland (Zeilen der Matrix). Die Anzahl der Spalten hängt von der Anzahl der Emittenten in den einzelnen Kaminhöhenklassen ab. Dabei weisen die Gruppen "HuK" und "Industrie" für jedes betrachtete Land die höchste Spaltendimension auf:

Bundesrepublik Deutschland	289 Standorte
Deutsche Demokratische Republik	43 Standorte
Tschechoslowakei	50 Standorte
Polen	98 Standorte
Benelux	28 Standorte
Frankreich	130 Standorte
England	63 Standorte
sonstige	17 Standorte

Die Emittentenfelder haben die Größe 1 Längengrad $\times \frac{1}{2}$ Breitengrad, mit Ausnahme der der Bundesrepublik Deutschland, deren Abmessungen $\frac{1}{2}$ Längengrad $\times \frac{1}{4}$ Breitengrad betragen.

Ein Element a_{ij} der Matrix gibt die Beeinflussung des Rezeptorrasters i durch den Emittenten j an. Die Einheit der Luftkonzentration ist $1/m^3$, die Einheit der Deposition $1/(m^2 a)$.

Durch Multiplikation der Matrizen mit den zugehörigen Emissionsvektoren kann nun rasch die eigentliche Immission für die Raster der Bundesrepublik Deutschland errechnet werden. Es sei auch hier nochmals darauf hingewiesen, daß dieses Vorgehen nur wegen der Linearität der Umwandlungsprozesse von SO_2 möglich ist. Für die Ermittlung der NO_x -Immission ist dieser Weg nicht gangbar.

A.3.2 Überblick über die Kaminhöhen der Emittenten der betrachteten Länder und die aus ihnen freigesetzten SO_2 -Emissionen

Abschließend sei hier ein Überblick über die Aufteilung der Emissionen auf die Kaminhöhenklassen der einzelnen Länder gegeben. Dabei gibt die erste Zahl die Kaminhöhe in Metern an, die zweite Zahl nennt die thermische Emission in MW.

Tab. A.5: Überblick über die in den verschiedenen europäischen Staaten berücksichtigten Kaminhöhen, die thermische Emission, die jeweilige Anzahl der Emittenten und die Gesamtemissionen von SO₂ in den einzelnen Höhenklassen

Bundesrepublik Deutschland:

Kaminhöhe (m)	thermische Überhöhung (MW)	Anzahl der Standorte	Emissionen (Mio t/a)
220	65	25	0,60
155	55	31	0,42
145	10	16	0,13
115	45	34	0,35
100	15	50	0,25
90	4	124	0,17
85	35	12	0,20
50	-	272	0,37
20	-	277	0,36
Summe		841	2,85

Deutsche Demokratische Republik:

Kaminhöhe (m)	thermische Überhöhung (MW)	Anzahl der Standorte	Emissionen (Mio t/a)
300	65	3	0,77
230	50	6	1,38
150	35	10	0,52
100	20	7	0,19
80	10	17	0,60
50	-	39	0,52
20	-	43	0,97
Summe		125	4,95

Benelux - Staaten:

Kaminhöhe (m)	thermische Überhöhung (MW)	Anzahl der Standorte	Emissionen (Mio t/a)
140	35	4	0,13
125	20	13	0,55
50	-	28	0,19
20	-	28	0,19
Summe		73	1,06

Frankreich:

Kaminhöhe (m)	thermische Überhöhung (MW)	Anzahl der Standorte	Emissionen (Mio t/a)
240	50	5	0,20
150	35	5	0,17
125	20	17	0,86
85	10	2	0,04
50	-	129	0,82
20	-	129	0,30
Summe		287	2,39

Großbritannien:

Kaminhöhe (m)	thermische Überhöhung (MW)	Anzahl der Standorte	Emissionen (Mio t/a)
250	50	8	0,90
100	20	8	1,80
50	-	58	0,74
20	-	58	0,42
Summe		132	3,86

Polen:

Kaminhöhe (m)	thermische Überhöhung (MW)	Anzahl der Standorte	Emissionen (Mio t/a)
300	65	4	0,25
230	50	8	0,66
150	35	11	0,54
100	20	11	0,50
50	-	79	0,83
20	-	98	0,84
Summe		211	3,62

Tschechoslowakei:

Kaminhöhe (m)	thermische Überhöhung (MW)	Anzahl der Standorte	Emissionen (Mio t/a)
300	65	5	1,16
210	50	5	0,35
160	35	2	0,07
120	20	9	0,49
80	10	12	0,34
50	-	50	0,43
20	-	50	0,47
Summe		133	3,31

sonstige Staaten:

Kaminhöhe (m)	thermische Überhöhung (MW)	Anzahl der Standorte	Emissionen (Mio t/a)
80	5	17	13,10
20	-	8	2,00
Summe			15,10