


# Entwicklung der Stickstoffoxidkon- zentrationen in Baden-Württemberg von 1989 bis 2009

 Hintergründe, Zeitreihen des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnisses und der Oxidantien, momentane Situation





# Entwicklung der Stickstoffoxidkonzentrationen in Baden-Württemberg von 1989 bis 2009

 Hintergründe, Zeitreihen des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnisses und der Oxidantien, momentane Situation



<b>HERAUSGEBER</b>	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg 76231 Karlsruhe, Postfach 100163, <a href="http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de">www.lubw.baden-wuerttemberg.de</a>
<b>BEARBEITUNG</b>	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Postfach 100163, 76231 Karlsruhe, <a href="http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de">www.lubw.baden-wuerttemberg.de</a> <a href="mailto:poststelle@lubw.bwl.de">poststelle@lubw.bwl.de</a>  Referat 33 – Luftqualität  Dipl.-Geoökol. Sabrina Krabbe
<b>DOKUMENTATION-NUMMER</b>	33-10/2010
<b>STAND</b>	November 2010
<b>BERICHTSUMFANG</b>	38 Seiten



Berichte und Anlagen dürfen nur unverändert weitergegeben werden. Eine auszugsweise Veröffentlichung ist ohne schriftliche Genehmigung der LUBW nicht gestattet.

<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>		<b>7</b>
<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>STICKSTOFFOXIDE</b>	<b>9</b>
2.1	Definitionen	9
2.2	Quellen	9
2.2.1	Thermisches NO	10
2.2.2	Promptes NO	10
2.2.3	Brennstoff NO	10
2.3.1	Stickstoffoxide als Säurebildner	10
2.3.2	Bildung von Photooxidantien / Sommer-Smog	10
2.4.1	Mensch und Gesundheit	11
2.4.2	Umwelt und Atmosphäre	11
<b>3</b>	<b>ANALYSE DER MONATSMITTELWERTE (NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>)</b>	<b>12</b>
3.1	Methoden und Ergebnisse	12
3.2	Beschreibung der Ergebnisse	20
<b>4</b>	<b>ANALYSE DES OX-WERTES</b>	<b>22</b>
4.1	Methoden und Ergebnisse	22
4.2	Beschreibung der Ergebnisse	22
<b>5</b>	<b>ANALYSE DER STUNDENMITTELWERTE (NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>)</b>	<b>25</b>
5.1	Methoden und Ergebnisse	25
5.2	Beschreibung der Ergebnisse	34
5.2.1	Winter Januar 2009	34
5.2.2	Sommer August 2003 und August 2009	35
<b>6</b>	<b>QUELLENVERZEICHNIS</b>	<b>36</b>
7.1	Literatur und Veröffentlichungen	36
7.2	Verordnungen	36
7.3	Internet	36



# Zusammenfassung

Trotz einer Abnahme der  $\text{NO}_x$ -Emissionen, die vor allem im Straßenverkehr deutlich ist, sind auf der Immissionsseite eher gleichbleibende und teilweise sogar ansteigende  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen zu beobachten. Die Grenzwerte der 39. BImSchV für  $\text{NO}_2$ , die seit dem 01.01.2010 einzuhalten sind, liegen bei einem Stundenmittelwert von  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bei 18 zugelassenen Überschreitungen pro Kalenderjahr und einem Jahresmittelwert von  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . In einigen Städten und dort vor allem in verkehrsnahen Bereichen ist die Einhaltung dieser Grenzwerte problematisch.

In der vorliegenden Arbeit wird die Langzeitentwicklung der Stickoxidkonzentration bzw. des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisses im Zeitraum von 1989 bis 2009 untersucht. Hierzu werden die Monatsmittelwerte des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisses und der Ox-Wert bzw. das Ozonpotential analysiert. Der Ox-Wert stellt die Summe von  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  dar und ist somit eine sinnvolle Größe, um die latente Menge an Ozon, die im  $\text{NO}_2$  enthalten ist, zu berücksichtigen [DWD, 1998]. Zusätzlich wurden die  $\text{NO}_2$ -Stundenmittelwerte ausgewählter Zeiträume im Winter 2009 sowie im Sommer 2003 und 2009 betrachtet.

Die Untersuchung des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisses macht deutlich, dass der zunächst angenommene zunehmende Trend nicht bei allen untersuchten Stationen festgestellt werden konnte. Die Auswertung zeigt vielmehr die bekannte Abhängigkeit des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisses von den Einflussfaktoren Jahreszeit und damit Sonneneinstrahlung sowie von der Ozonkonzentration. Des Weiteren ist das Verhältnis auch stark von der Lage der Messstation abhängig. So lässt sich eine zunehmende Tendenz des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisses von den Zentren der Ballungsräume über den städtischen Hintergrund hin zum ländlichen Hintergrund aufzeigen.

Die Auswertung des Ox-Wertes verdeutlicht, dass er hauptsächlich von der meteorologischen Situation abhängig ist und sich auch bei einem abweichenden  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis an den verschiedenen Messstationen sehr ähnlich verhält. Er ist im Winter niedrig und im Sommer hoch. Ein vermuteter Langzeittrend im untersuchten Zeitraum ist nicht feststellbar. Anders als bei den Monatsmittelwerten des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisses lässt der Verlauf des Ox-Wertes keinen Unterschied zwischen den Stationen der Zentren der Ballungsräume, denen des städtischen Hintergrundes und denen des ländlichen Hintergrundes erkennen.

Die Analyse der  $\text{NO}_2$ -Stundenmittelwerte zeigt, dass das  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis im Winter an fast allen Stationen in einer ähnlichen Größenordnung liegt.

Beim Vergleich der Stundenmittelwerte der beiden Zeiträume im Sommer 2003 und im Sommer 2009 sieht man, dass in einem Extremsommer wie 2003 aufgrund der ständig hohen Temperaturen kein Tagesgang im  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis mehr zu er-

kennen ist, sondern dass das Verhältnis dauerhaft sehr hoch ist. Im Sommer 2009, der eher als gewöhnlicher Sommer anzusehen ist, sind hingegen wieder Tagesgänge erkennbar.

Insgesamt liegt das  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis im Sommer an allen Stationen deutlich höher als im Winter, was in den höheren Temperaturen bzw. dem erhöhten Strahlungsangebot und den damit erhöhten Umsatzreaktionen von NO zu  $\text{NO}_2$  begründet liegt.



# 1 Einleitung

Die 39. BImSchV legt für  $\text{NO}_2$  ab dem 01.01.2010 Grenzwerte fest, die es einzuhalten gilt. Dies wird in vielen Städten zu einem Problem werden, da trotz der in den vergangenen Jahren gesunkenen Emissionen die Belastung der Luft mit Stickstoffoxiden besonders hoch ist. Vor allem der Anteil von  $\text{NO}_2$  an den Stickstoffoxiden ( $\text{NO}_x$ ) ist gestiegen. Dieses Problem äußert sich besonders in stark vom Verkehr beeinflussten Gebieten bzw. Städten.

Die höchsten Ozonbelastungen treten hingegen eher in den ländlichen Gebieten auf.

# 2 Stickstoffoxide

## 2.1 Definitionen

Stickstoffoxide oder Stickoxide sind der Sammelbegriff für alle gasförmigen Oxide des Stickstoffs. Der Stickstoff kommt in diesen verschiedenen Verbindungen (vgl. Tabelle 2-1) in unterschiedlichen Oxidationsstufen vor:

Tabelle 2-1: Oxide des Stickstoffs

Summenformel	Bezeichnung
$\text{N}_2\text{O}$	Distickstoffmonoxid (Lachgas)
<b>NO</b>	<b>Stickstoffmonoxid</b>
$\text{N}_2\text{O}_3$	Distickstofftrioxid
<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>Stickstoffdioxid</b>
$\text{N}_2\text{O}_4$	Distickstofftetroxid
$\text{N}_2\text{O}_5$	Distickstoffpentoxid

**LUBW**

Die luftchemisch relevanten Verbindungen des Stickstoffs sind Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ), da sie als Schadstoffe einzustufen sind. Auch Distickstoffmonoxid/Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) ist luftchemisch relevant, da es zum Treibhauseffekt beiträgt und durch seine Langlebigkeit auch am Ozonabbau in der Stratosphäre einen Anteil hat. Es soll hier aber nicht weiter behandelt werden, da es in der bodennahen Atmosphäre inert ist. Distickstofftrioxid ist über  $0^\circ\text{C}$  nicht stabil und zerfällt in Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid. Es ist das Anhydrid der salpetrigen Säure und spielt, wie auch das Distickstofftetroxid und das Distickstoffpentoxid (Anhydrid der Salpetersäure), in der atmosphärischen Gasphase keine Rolle [Möller, 2003: 300f.].

## 2.2 Quellen

Stickstoffoxide sind sowohl natürlicher Herkunft (z. B. Blitze in der Atmosphäre) als auch anthropogen bedingt, wobei letzteres stark überwiegt. Auf natürliche Quellen soll im Folgenden nicht weiter eingegangen werden.

„Stickstoffoxide entstehen bei Verbrennungsprozessen, entweder bei hohen Temperaturen durch Oxidation des Stickstoffs der Verbrennungsluft oder durch Oxidation des im Brennstoff gebundenen Stickstoffs“ [Baumbach, 1993],

d. h.  $\text{NO}_x$  ist ein Nebenprodukt bei der vollständigen Verbrennung, kann aber auch durch Brennstoffverunreinigungen in die Atmosphäre gelangen. Zunächst wird überwiegend Stickstoffmonoxid (NO) freigesetzt. Erst in der Atmosphäre erfolgt die weitere Oxidation zu Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ). Die Umwandlungszeit hängt von der Tages- und Jahreszeit sowie von der Ozonkonzentration ab. Im Sommer und tagsüber erfolgt die Umwandlung rasch, im Winter und nachts wesentlich langsamer.

Die wichtigsten Emittenten für Stickstoffoxide sind der Kraftfahrzeugverkehr und fossil befeuerte Kraftwerke [Internet: LUBW Stickstoffoxide, vgl. 6.3].

Bei der NO-Entstehung in Verbrennungsprozessen werden grundsätzlich drei Mechanismen unterschieden, die von den jeweiligen Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen, der Verweilzeit und der Brennstoffart abhängen: das thermische NO, das prompte NO und das Brennstoff NO.

### 2.2.1 Thermisches NO

Für diese Art der NO-Bildung sind, wie der Name schon sagt, hohe Temperaturen notwendig. Bei Temperaturen über  $1300^\circ\text{C}$  nimmt die Dissoziation von molekularem Luftsauerstoff stark zu. Folgende Reaktionen spielen sich daher in Zonen der sauerstoffreichen Verbrennung ab:



Hohe Temperaturen und großer Luftüberschuss begünstigen die Reaktionen und somit die NO-Bildung [Baumbach, 1996].

### 2.2.2 Promptes NO

Bei sauerstoffarmen Verbrennungen und auch im sauerstoffarmen Bereich von Flammen kann über Brennstoffradikale promptes NO entstehen. Diese Art der Bildung spielt allerdings eher eine untergeordnete Rolle [Baumbach, 1996].

### 2.2.3 Brennstoff NO

Die zum Einsatz kommenden fossilen Energieträger enthalten organische Stickstoffverbindungen, wie z. B. Amine, Amide, Nitroverbindungen usw.. Die Oxidation dieser Verbindungen, die nicht von der Verbrennungstemperatur abhängig ist und somit auch bei niedrigen Temperaturen schon stattfindet, wird durch Luftüberschuss begünstigt und bildet das Brennstoff NO [Baumbach, 1996].

## 2.3 Reaktionen in der Atmosphäre

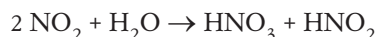
Die Reaktionen der Stickstoffoxide sind vielfältig. Da sie wasserlöslich sind, wirken sie als Säurebildner. Außerdem zählen sie zu den Vorläufersubstanzen, die unter dem Einfluss intensiver Sonneneinstrahlung Photooxidantien, wie z. B. Ozon, bilden. Nimmt die Ozonkonzentration in der Atmosphäre stark zu, so kommt es zur Sichttrübung bzw. zum sogenannten Photochemischen Smog oder Sommer-Smog.

Die beiden Stickstoffoxide Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid sind leicht ineinander überführbar. Da sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht einstellt, werden NO und  $\text{NO}_2$  auch zu  $\text{NO}_x$  zusammengefasst ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ). Analog werden  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  als Ox zusammengefasst. Ox ist eine sinnvolle Größe, um die latente Menge an Ozon zu berücksichtigen, die im  $\text{NO}_2$  enthalten ist [DWD, 1998]. Da  $\text{NO}_2$  photolytisch leicht in  $\text{O}_3$  umgewandelt werden kann, wird mit Ox das maximale Ozonpotenzial angegeben. Die Einführung des Ox-Wertes geht auf [Kley, 1994] zurück und findet seither seine Verwendung, um die Zusammenhänge besser darstellbar zu machen, so z. B. auch bei [Jenkin, 2004].

Neben den bereits erwähnten Reaktionen spielen die Stickstoffoxide auch bei der Eutrophierung von Ökosystemen und bei der Globalen Erwärmung als Treibhausgase eine Rolle. Dies soll hier aber nicht weiter behandelt werden.

### 2.3.1 Stickstoffoxide als Säurebildner

Aufgrund der Wasserlöslichkeit der Stickstoffoxide wirken sie als Säurebildner, so dass folgende Reaktion abläuft:



Findet diese Reaktion in der Atmosphäre statt, so spricht man von saurem Regen oder saurem Nebel. Diese greifen Bauwerke, Pflanzen und die menschliche Gesundheit an. Allerdings sind die Stickstoffoxide nur eine Komponente, die saure Niederschläge verursacht. Als weitere Ursache sind hier die Schwefelverbindungen zu nennen.

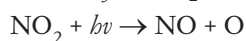
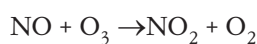
Die bei der Reaktion mit Wasser entstehende Salpetersäure bildet mit Ammoniak Ammoniumnitrat, eine der Hauptverbindungen sekundärer anorganischer Aerosole [Internet: LUBW Stickstoffoxide, vgl. 6.3].

### 2.3.2 Bildung von Photooxidantien / Sommer-Smog

Stickstoffoxide sind, wie auch die flüchtigen organischen Verbindungen (VOC), sogenannte Vorläufersubstanzen für

die Ozonentstehung. Sie können sich in der Luft mit Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff unter dem Einfluss intensiver Sonneneinstrahlung zu Photooxidantien umsetzen. Dabei handelt es sich um stark oxidierende Stoffe wie z. B. Ozon, Peroxyacetylnitrat (PAN) und andere. Ozon wird aufgrund seiner dominierenden Konzentration und seiner Wirkung als Leitsubstanz angesehen [Internet: LUBW Stickstoffoxide, vgl. 6.3]. Übersteigt die Ozon-Konzentration einen Wert von ca. 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Luft, kommt es, wie oben bereits erwähnt, zur Sichttrübung bzw. zum sogenannten Photochemischen Smog oder Sommersmog.

Die Ozonbildung aus Stickstoffdioxid ist eine Gleichgewichtsreaktion, bei der außer Ozon auch wieder Stickstoffmonoxid (NO) entsteht:



Dies führt zu dem Effekt, dass in belasteten Gebieten, wie z. B. in Innenstädten oder in der unmittelbaren Umgebung von stark befahrenen Straßen, also an Stellen, an denen durch den Verkehr viele Stickstoffoxide emittiert werden, sich das Gleichgewicht sehr zum Ozonabbau hin verlagert. Anders gesagt sind an solchen Orten mit stärkeren Luftverschmutzungen genügend Stoffe vorhanden, mit denen das Ozon reagieren und somit abgebaut werden kann. Daraus ergeben sich niedrige Ozonwerte und vergleichsweise höhere  $\text{NO}_2$ -Werte in Stadtgebieten.

In ländlichen Gebieten verhält es sich genau umgekehrt. Hier sind die Stickstoffoxid-Werte sehr niedrig, sodass der Ozonabbau durch NO keine wesentliche Rolle spielt, wodurch es zu vergleichsweise hohen Ozonwerten und geringen  $\text{NO}_2$ -Werten kommt.

Aufgrund der unterschiedlichen Konzentrations- und Reaktionsverhältnisse in den verschiedenen Gebieten sind aussagekräftige gebietsbezogene Vergleiche schwierig. Um solche dennoch durchführen zu können, ist der oben bereits erwähnte Ox-Wert ein sinnvoller Parameter. Er ermöglicht einen direkten Vergleich des Ozonpotentials, d. h. er „gibt ein Maß für die ursprünglich in der Luftmasse vorhandene Ozonkonzentration [an], auch wenn die Messstation unmittelbar durch starke NO-Emissionen beeinflusst ist“ [DWD, 1998].

## 2.4 Wirkungen

So unterschiedlich die Reaktionen der Stickstoffoxide sind, so unterschiedlich sind auch ihre Wirkungen auf Mensch und Umwelt. Die Wirkung der Stickstoffoxide und des Ozons werden im Folgenden kurz beschrieben.

### 2.4.1 Mensch und Gesundheit

Akute Vergiftungserscheinungen durch Stickstoffoxide treten erst bei sehr hohen Konzentrationen auf. Deshalb galten Stickstoffoxide in Rauch- und Abgasen lange Zeit als unbedenklich. Stickstoffdioxid kann aber aufgrund seiner Löslichkeit in Wasser schon bei niedrigen Konzentrationen und normaler Atmung die Schleimhäute des Atemtraktes reizen und angreifen.

Auch Ozon ist ein Reizgas. So können ab einem Wert von ca. 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Ozon beim Menschen Reizungen der Atemwege, Husten, Kopfschmerzen und Atembeschwerden bis hin zu Einschränkungen der Lungenfunktion und Lungenkrankheiten auftreten. Weitere Beschwerden, wie etwa Reizungen an Augen und Schleimhäuten, werden vor allem durch die Begleitstoffe des Ozons (z. B. PAN) hervorgerufen. Ab einem Ein-Stunden-Mittelwert von 180  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  wird die Bevölkerung besonders informiert und es werden Verhaltensempfehlungen gegeben. Ab einem Ein-Stunden-Mittelwert von 240  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  werden Warnungen ausgesprochen, da ab dieser Konzentration Gefahr für die menschliche Gesundheit bestehen kann [39. BImSchV].

Der Photochemische Smog enthält neben den Vorläufersubstanzen und der Leitsubstanz Ozon auch noch viele weitere gesundheitlich relevante Stoffe.

### 2.4.2 Umwelt und Atmosphäre

Der durch die Stickstoffoxide mit verursachte saure Regen wird mit den Baumschädigungen bzw. dem in den 80er Jahren stark thematisierten Waldsterben und der Bodenversauerung in Verbindung gebracht. Die Bodenversauerung bewirkt wiederum über die Zuflüsse in die Gewässer deren Versauerung.

Außerdem greift der saure Regen Gebäude an. Vor allem aus Sand- und Kalkstein erstellte Bauwerke sind prädestiniert dafür, aber auch bei Betonbauwerken schreitet die Verwitterung durch den sauren Regen schneller voran.

# 3 Analyse der Monatsmittelwerte (NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>)

## 3.1 Methoden und Ergebnisse

Für den Zeitraum von 1989 bis 2009 wurde bei folgenden Stationen aus dem Luftmessnetz Baden-Württemberg (Tabelle 3-1) das NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Konzentrationsverhältnis aus den Monatsmittelwerten errechnet und zusammen mit den Ozonwerten in Diagrammen (Abbildung 3-1 bis 3-14) dargestellt:

Tabelle 3-1: Betrachtete Stationen

Stationsname	Rechtswert	Hochwert	Höhe über NN
<b>Zentren der Ballungsräume</b>			
Stuttgart-Bad Cannstatt	3516950	5407950	235 m
Mannheim-Süd	3465685	5477350	95 m
Heidelberg	3476625	5475900	110 m
Karlsruhe-Mitte	3457500	5430520	115 m
<b>Städtischer Hintergrund</b>			
Freiburg-Mitte	3412900	5318815	240 m
Villingen-Schwenningen	3460100	5323510	705 m
Biberach	3559650	5328325	560 m
Wiesloch	3478250	5462670	160 m
Kehl-Hafen	3411700	5382825	135 m
Aalen	3580680	5413130	420 m
Eggenstein	3456525	5438525	110 m
Heilbronn	3516475	5447615	152 m
Karlsruhe-Nordwest	3452950	5432580	113 m
<b>Ländlicher Hintergrund</b>			
Freudenstadt	3456630	5470665	750m

**LUBW**

Zusätzlich wurden die Jahresmittelwerte des NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Konzentrationsverhältnisses dargestellt, um über den Zeitraum eine bessere Aussage über die Tendenz des Verhältnisses machen zu können.

## Zentren der Ballungsräume

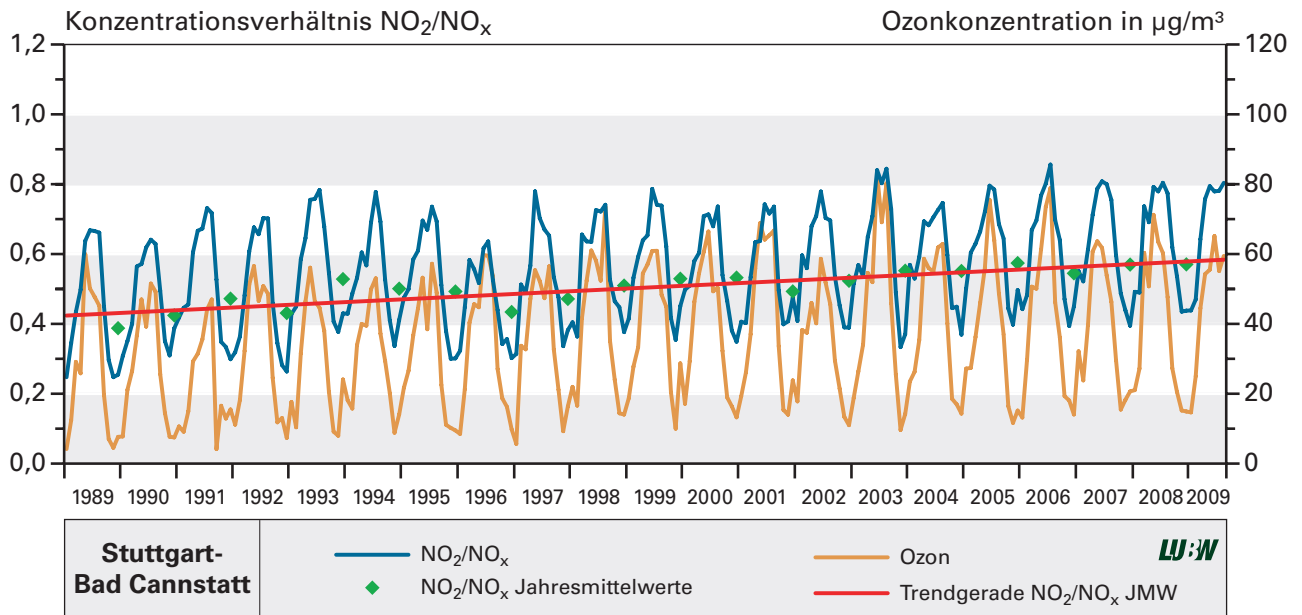


Abbildung 3-1:  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  Monatsmittelwerte der Station Stuttgart-Bad Cannstatt (1989 bis 2009)

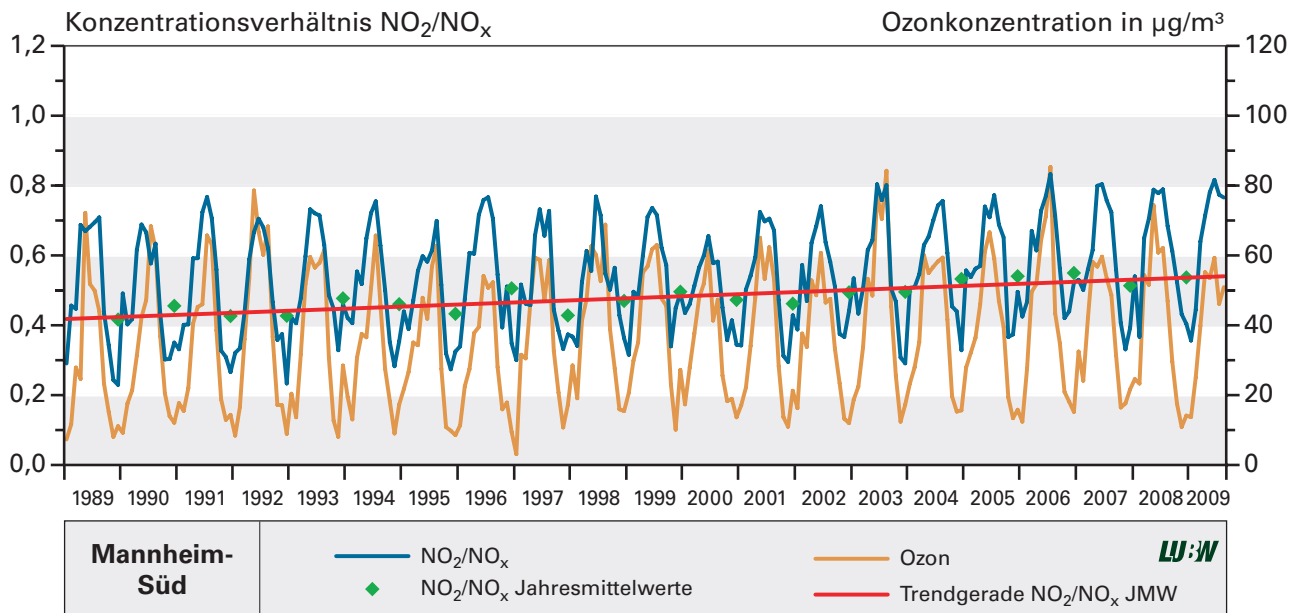


Abbildung 3-2:  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  Monatsmittelwerte der Station Mannheim-Süd (1989 bis 2009)

Zentren der Ballungsräume

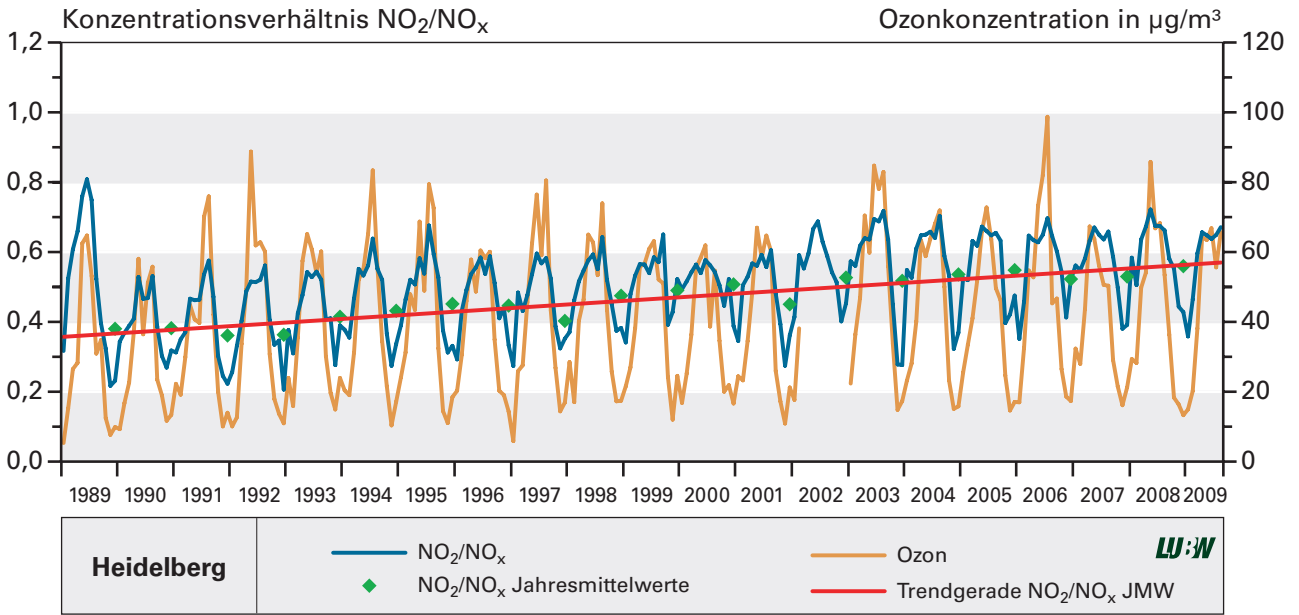


Abbildung 3-3:  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  Monatsmittelwerte der Station Heidelberg (1989 bis 2009)

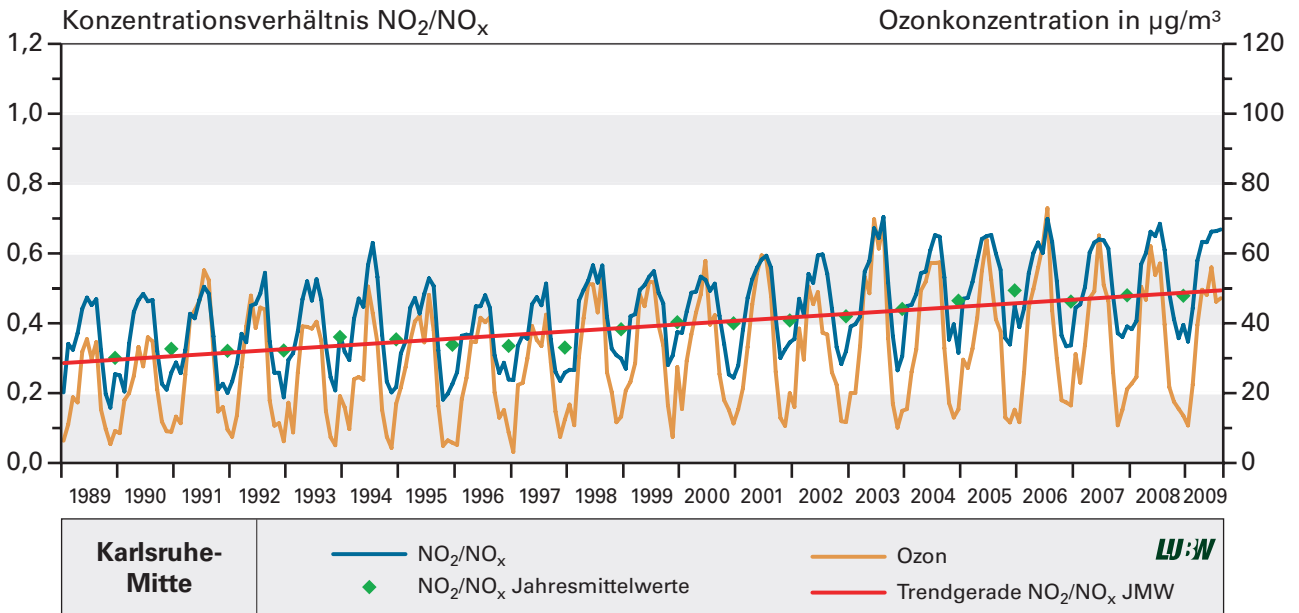


Abbildung 3-4:  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  Monatsmittelwerte der Station Karlsruhe-Mitte (1989 bis 2009)

## Städtischer Hintergrund

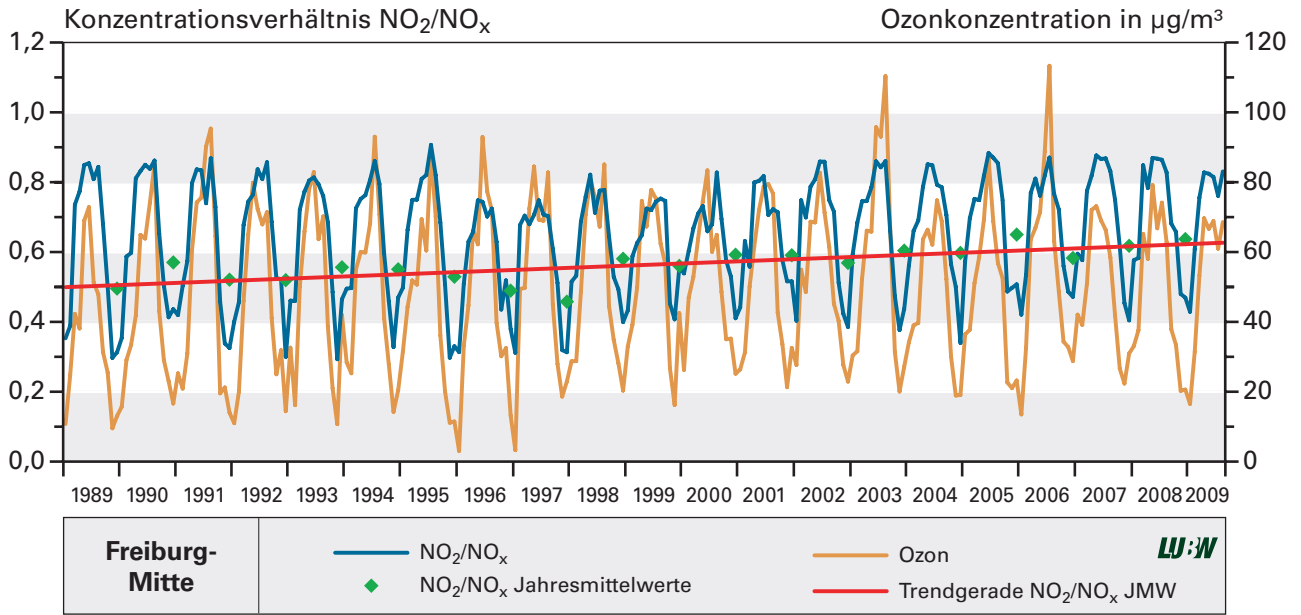


Abbildung 3-5:  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  Monatsmittelwerte der Station Freiburg-Mitte (1989 bis 2009)

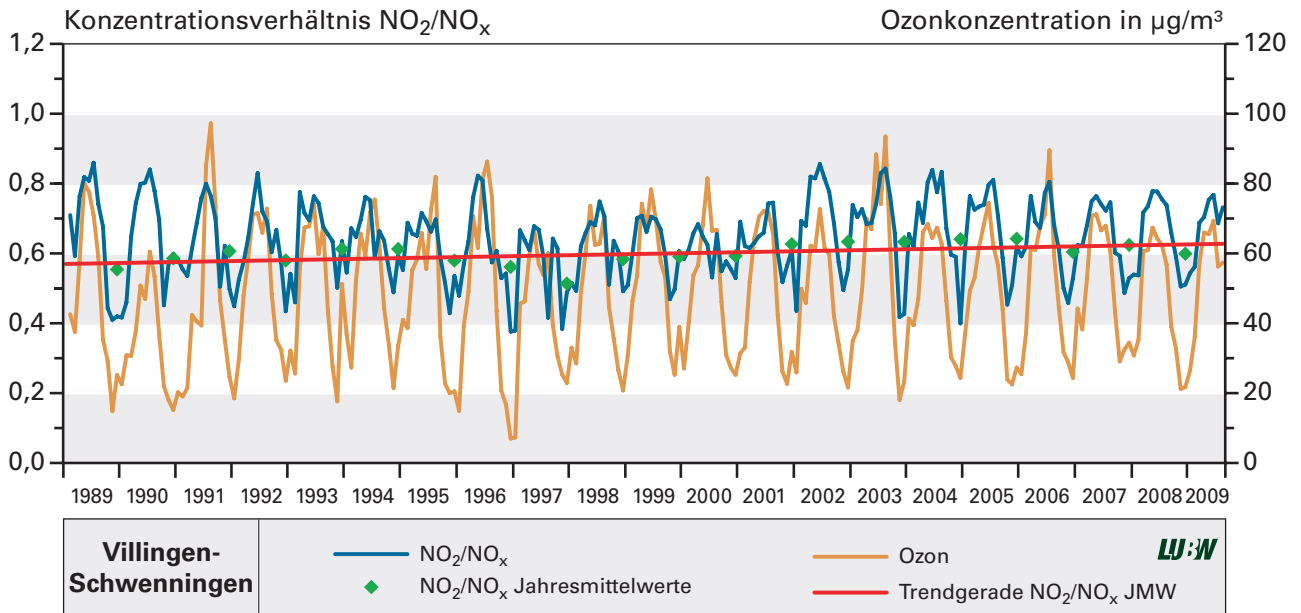


Abbildung 3-6:  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  Monatsmittelwerte der Station Villingen-Schwenningen (1989 bis 2009)

## Städtischer Hintergrund

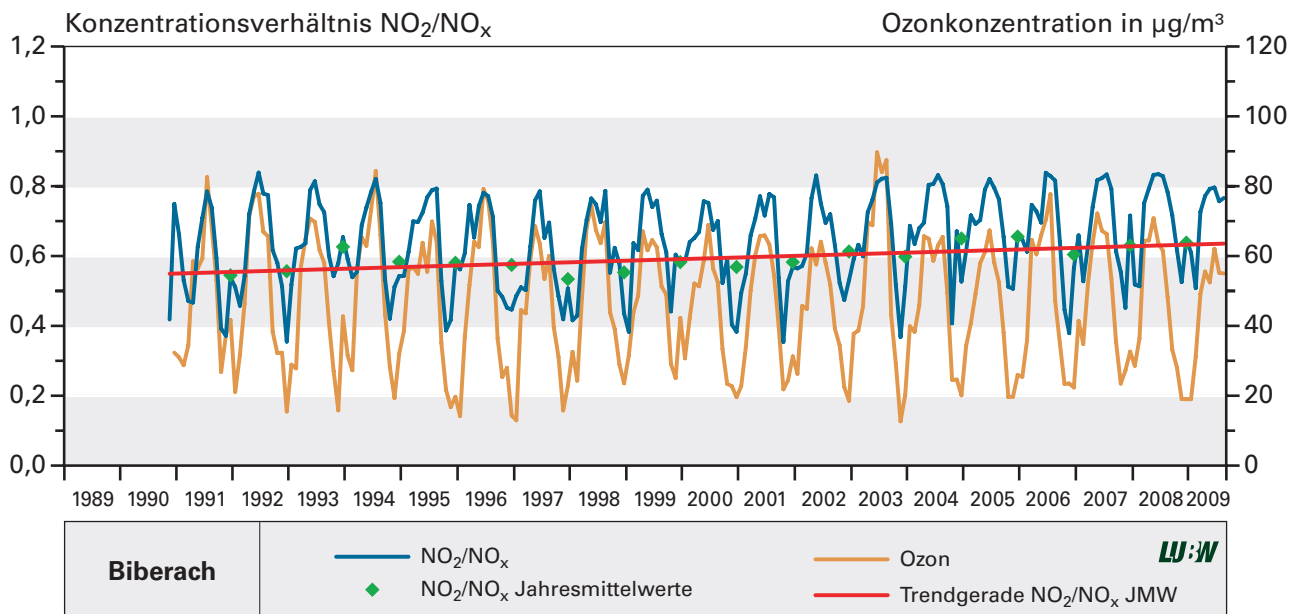


Abbildung 3-7: NO<sub>2</sub>/ NO<sub>x</sub> Monatsmittelwerte der Station Biberach (1989 bis 2009)

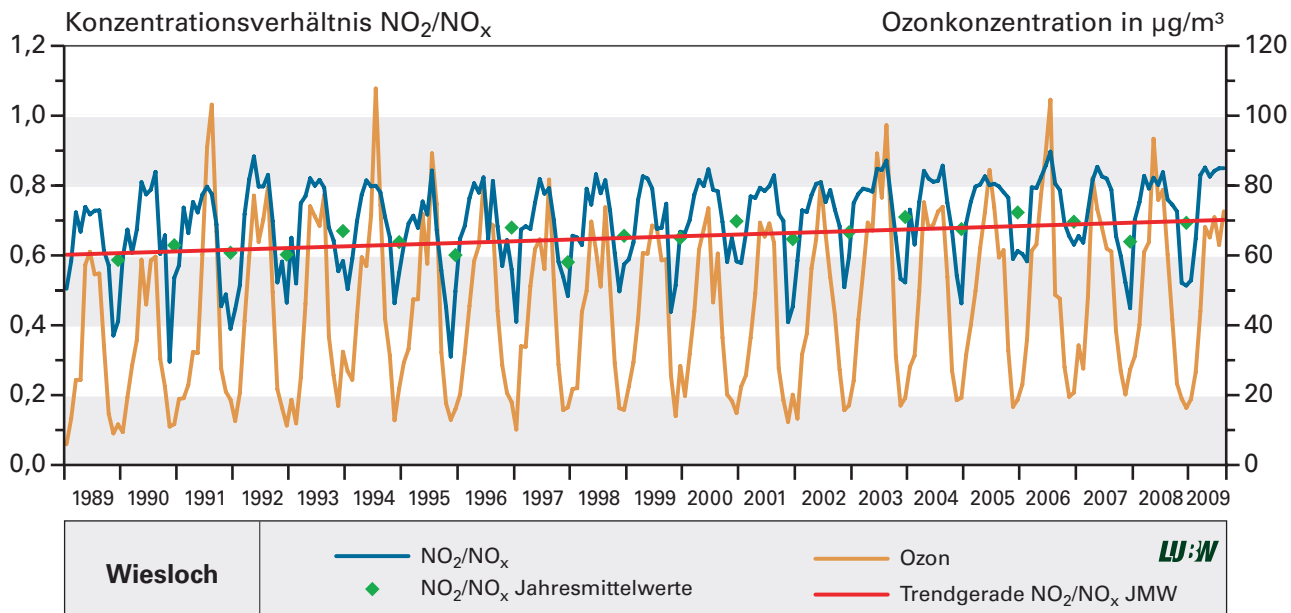


Abbildung 3-8: NO<sub>2</sub>/ NO<sub>x</sub> Monatsmittelwerte der Station Wiesloch (1989 bis 2009)



## Städtischer Hintergrund

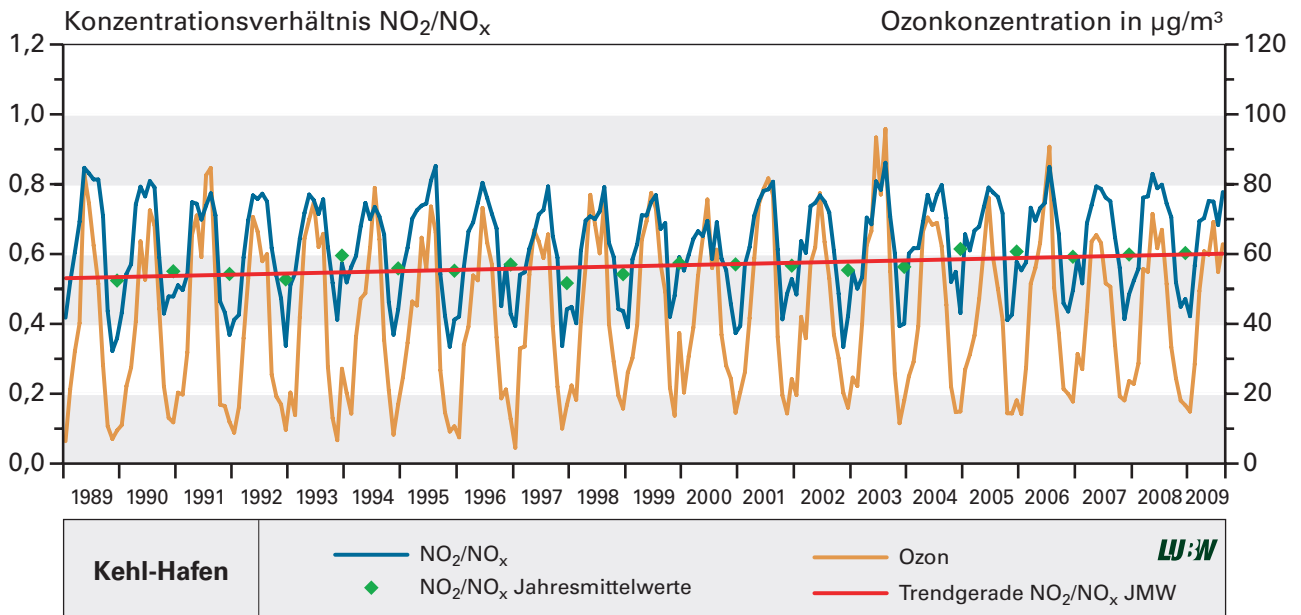


Abbildung 3-9:  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  Monatsmittelwerte der Station Kehl-Hafen (1989 bis 2009)

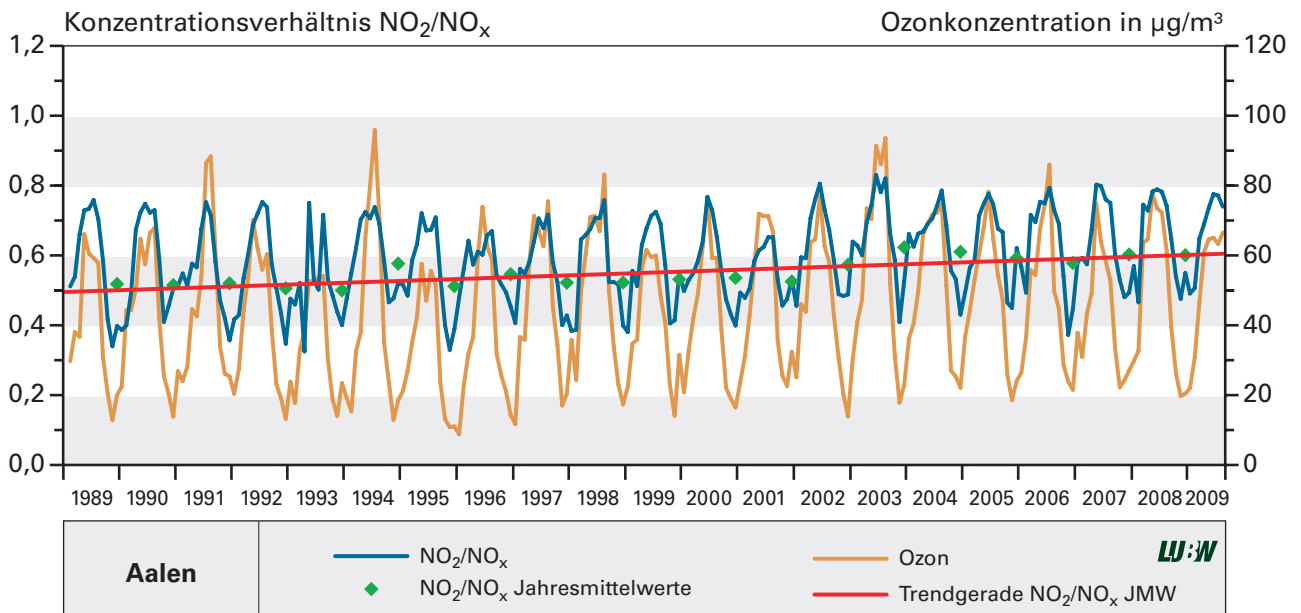


Abbildung 3-10:  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  Monatsmittelwerte der Station Aalen (1989 bis 2009)

## Städtischer Hintergrund

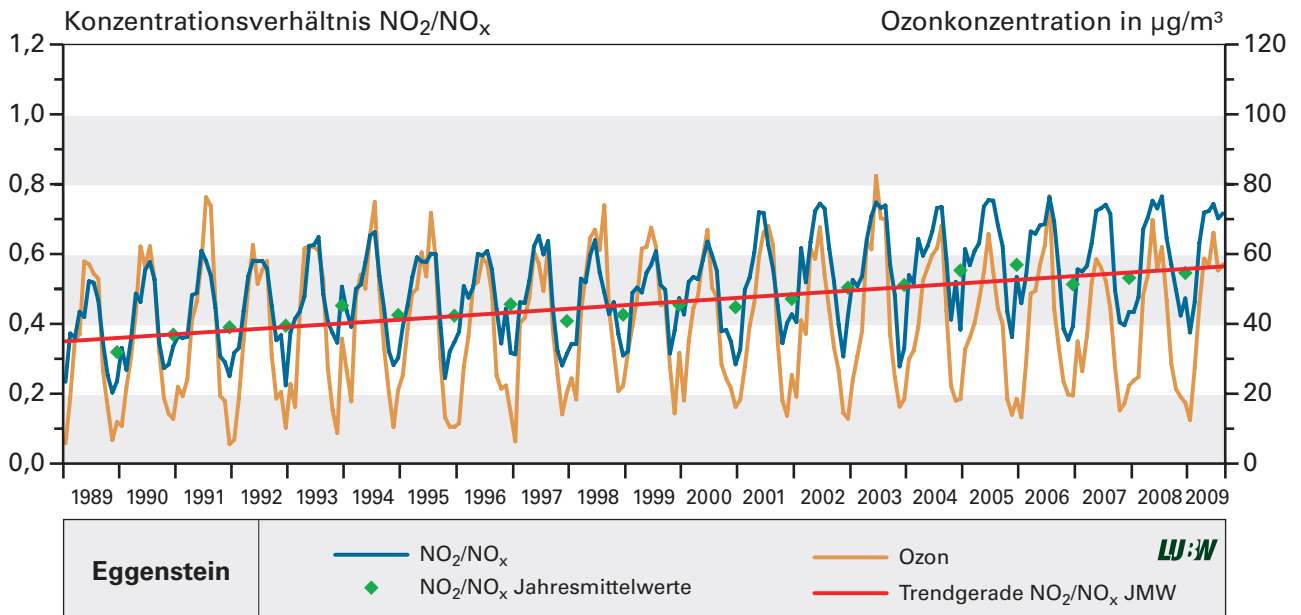


Abbildung 3-11:  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  Monatsmittelwerte der Station Eggenstein (1989 bis 2009)

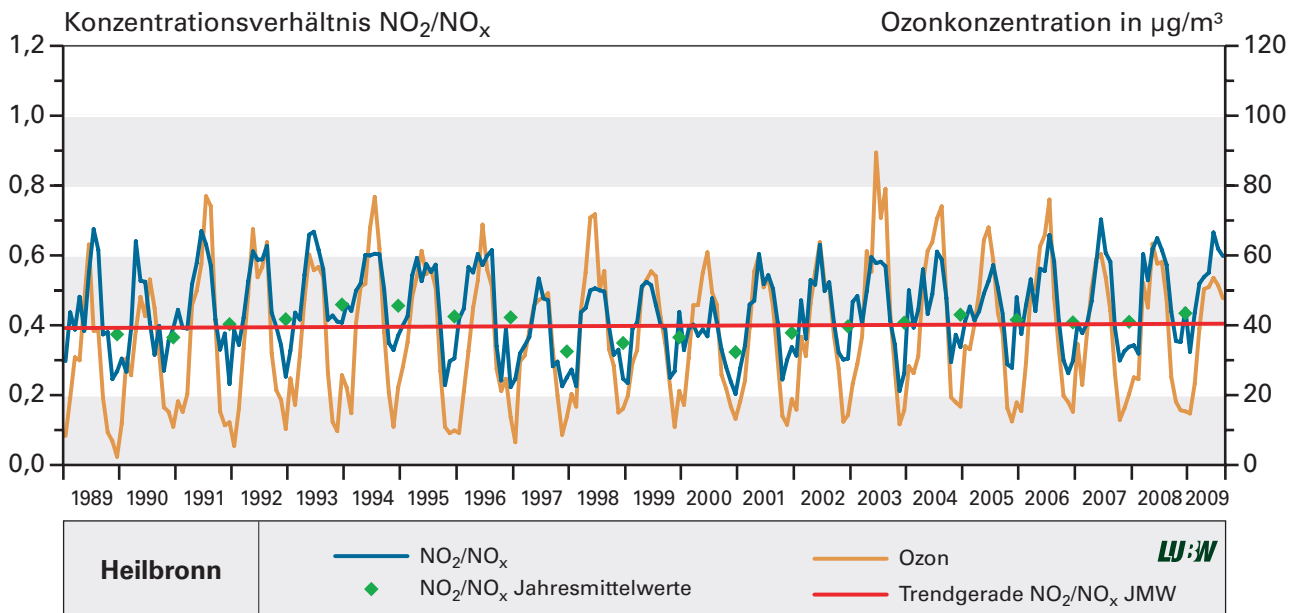


Abbildung 3-12:  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  Monatsmittelwerte der Station Heilbronn (1989 bis 2009)

## Städtischer Hintergrund

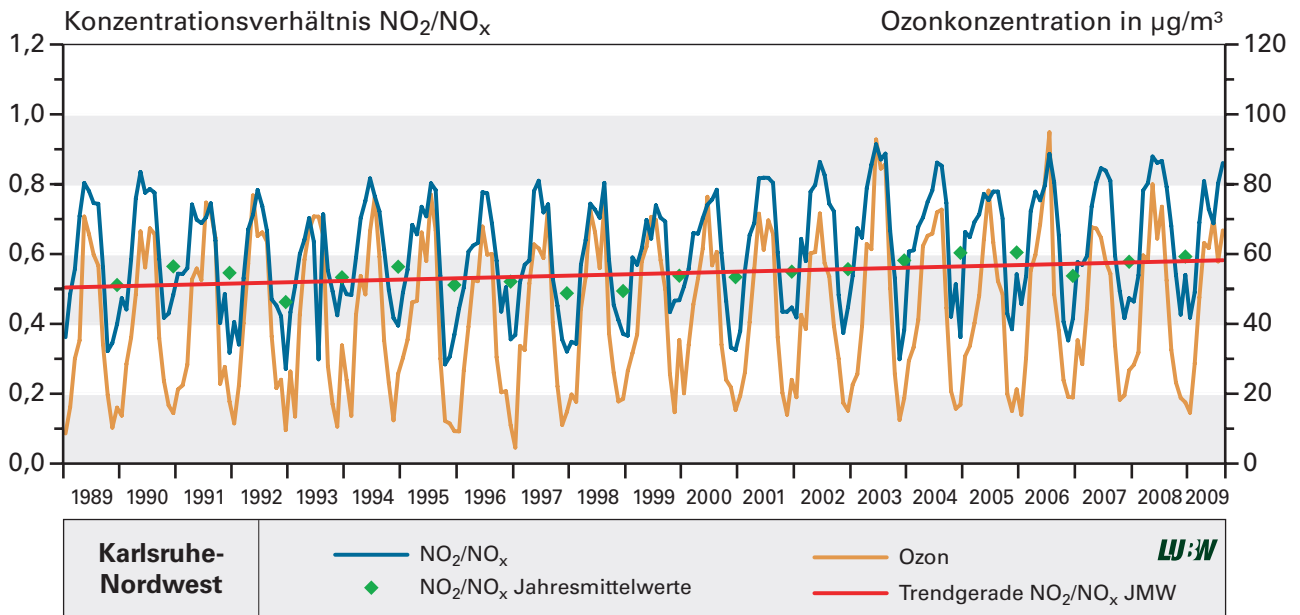


Abbildung 3-13:  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  Monatsmittelwerte der Station Karlsruhe-Nordwest (1989 bis 2009)

## Ländlicher Hintergrund

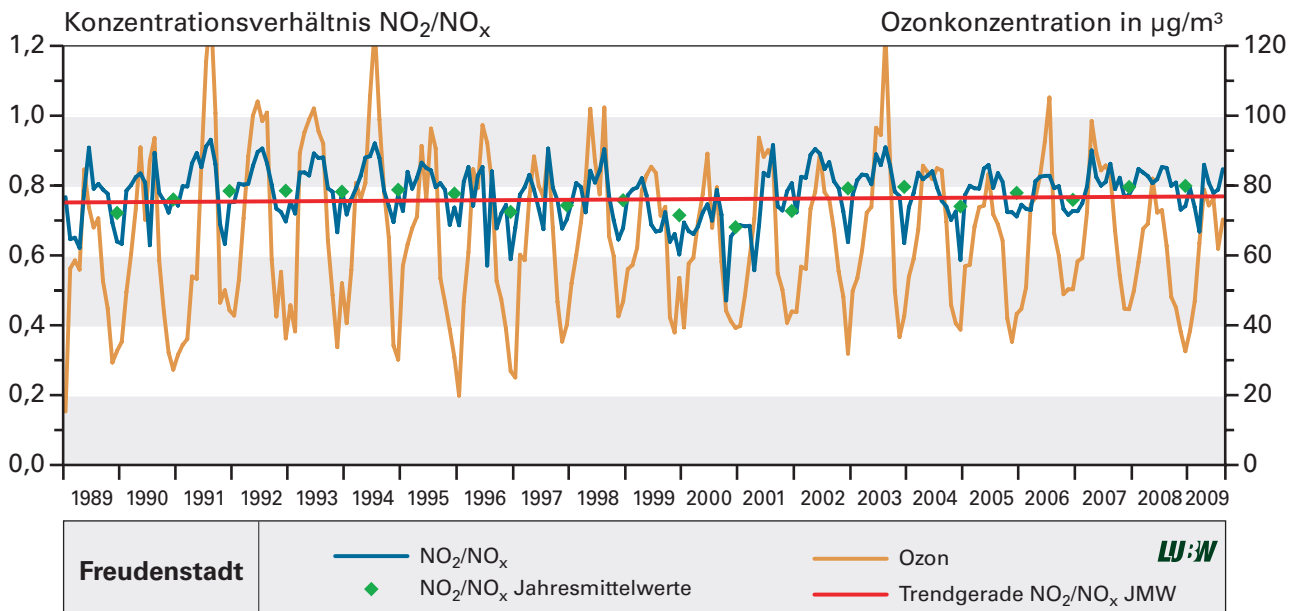


Abbildung 3-14:  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  Monatsmittelwerte der Station Freudenstadt (1989 bis 2009)

### 3.2 Beschreibung der Ergebnisse

Das Verhältnis der Monatsmittelwerte von  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  ist an allen Stationen im Sommer hoch und im Winter niedrig und hat somit einen sehr ähnlichen Verlauf wie Ozon. Die Maxima im Sommer liegen vor allem in den Monaten Juni und Juli, die Minima im Winter in den Monaten November und Dezember. Diese Verteilung ist auf die Einflussfaktoren Tageslänge und damit Sonneneinstrahlung bzw. Strahlungsintensität zurückzuführen. Auch die Ozonkonzentration unterliegt diesen Einflussfaktoren.

Im Sommer liegt das  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis in der Regel zwischen 0,7 und 0,8, das bedeutet, dass 70 – 80 % der Stickstoffoxide als  $\text{NO}_2$  auftreten.

Die Minima im Winter liegen häufig zwischen 30 - 40%, teilweise auch höher. An den Stationen Heilbronn und Karlsruhe-Mitte weichen die Minima deutlich ab und liegen überwiegend im Bereich zwischen 10 – 20%.

Bei den in einer früheren Studie untersuchten Stationen Stuttgart-Bad Cannstatt und Mannheim-Süd konnte ein leicht zunehmender Trend des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisses ausgemacht werden. Dadurch entstand die Annahme, dass es sich im Allgemeinen um eine zunehmende Tendenz hin zu höheren  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnissen handeln könnte. Das Ergebnis der aktuellen Auswertungen zeigt, dass diese Annahme nicht für alle untersuchten Stationen zutrifft, wenn man den Zeitraum der Messstationen ab ihrem jeweiligen Messbeginn berücksichtigt. Schränkt man den betrachteten Zeitraum jedoch auf die Zeit ab 1989 ein, so lässt sich bei fast allen Stationen eine Zunahme des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisses feststellen. Lediglich bei den Stationen Heilbronn und Freudenstadt weist das Verhältnis im Jahresmittel weder eine Zunahme noch eine Abnahme auf.

Die höchsten  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisse haben die Stationen Freudenstadt und Freiburg, darauf folgen Wiesloch und Karlsruhe-Nordwest. Das geringste  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis zeigen die Stationen Karlsruhe-Mitte und Heilbronn auf.

Vergleicht man die Stationen aufgrund ihrer Zuordnung zur Einstufung ländlicher Hintergrund, städtischer Hinter-

grund und Zentren der Ballungsräume, so sind hier Besonderheiten und Auffälligkeiten zu beobachten.

Grundsätzlich nimmt das  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis der Monatsmittelwerte von den Zentren der Ballungsräume über den städtischen Hintergrund zum ländlichen Hintergrund hin zu (vgl. Abschnitt 2.3.2.) Die Messstation in Freudenstadt ist aufgrund ihrer Lage typisch für den ländlichen Hintergrund. Würde man das  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis zur Kategorisierung der Stationen verwenden, so müsste auch die Station Freiburg-Mitte wegen ihrer Werte zum ländlichen Hintergrund gestellt werden. Freiburg-Mitte zählt zu den Stationen des städtischen Hintergrundes, muss aber aufgrund ihrer Lage und der Bergwinde, die nachts mit Ozon angereicherte Luft herantransportieren, gesondert betrachtet werden.

Auffallend ist bei Freiburg-Mitte auch die größere Amplitude zwischen den hohen  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnissen im Sommer und den niedrigen Verhältnissen im Winter. Dies bewirkt, dass die Trendlinie der Jahresmittelwerte des Verhältnisses verglichen mit den anderen Stationen des Städtischen Hintergrundes etwas niedriger liegt.

Auch die Stationen Heilbronn und Eggenstein bedürfen einer gesonderten Betrachtung. Sie sind Stationen des städtischen Hintergrundes, verhalten sich aber im  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis recht ungewöhnlich. Das Verhältnis ist bei beiden Stationen niedriger als für Stationen des städtischen Hintergrundes anzunehmen wäre.

Bei Heilbronn kommt die nähere Umgebung der Messstation als Grund für die Abweichung in Frage. Die Station liegt in Hauptwindrichtung (SSW/210°) eines Industriegebietes. Außerdem befinden sich eine stark befahrene Straße, eine Bahntrasse und ein Parkplatzes in unmittelbarer Nähe.

Auch die Station Eggenstein zeigt ein niedrigeres  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis, als für eine städtische Hintergrundstation zu erwarten wäre. Die Station liegt im Grünen an einer nicht sehr stark befahrenen Straße. Allerdings liegt sie im Lee mehrerer Großemittenten, z. B. einer Raffinerie und von Kraftwerken. Am  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis dieser Station, das für diese im Grünen liegende Stadtrandlage relativ gering ist, sind die Anstrengung der letzten Jahre in Sachen Emissionsminderung zu erken-

nen. So ist hier seit 1990 ein kontinuierlicher Anstieg des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisses und somit eine Veränderung hin zu Hintergrundverhältnissen auszumachen.

Die Station Karlsruhe-Mitte zählt zu den Stationen der Zentren der Ballungsräume. Für diese Zuordnung weist sie allerdings ein sehr geringes  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis ähnlich dem einer Straßenmessstation auf. Die Lage der Station direkt an einem vielbefahrenen Knotenpunkt von Karlsruhe (Durlacher Tor) erklärt das geringe Verhältnis. Allerdings ist auch bei dieser Station eine kontinuierliche Verbesserung des Verhältnisses über die Jahre zu beobachten.

# 4 Analyse des Ox-Wertes

## 4.1 Methoden und Ergebnisse

Aus den Monatsmittelwerten der unter 3.1 ausgewählten Stationen wurde der Ox-Wert errechnet und grafisch dargestellt. Die Gruppe der Stationen im ländlichen Hintergrund wurden um Schwarzwald-Süd, Schwäbische Alb und Welzheimer Wald erweitert, so dass auch ein Vergleich der ländlichen Hintergrundstationen möglich ist. Der Ox-Wert gibt, wie unter 2.3 bereits beschrieben, das maximale Ozonpotential an. Er ist definiert als

$$\text{Ox} = \text{NO}_2 + \text{O}_3$$

Zunächst wurden die Ox-Verläufe entsprechend der Stationsumgebung Zentren der Ballungsräume, städtischer Hintergrund und ländlicher Hintergrund im Zeitraum von 1989-2009 erstellt. Anschließend wurden die Ox-Verläufe für alle Stationen und einen erweiterten Zeitraum (1975-2009) in einem Diagramm dargestellt.

## 4.2 Beschreibung der Ergebnisse

Betrachtet man die Diagramme (Abbildung 4-1 bis 4-4), so ist vor allem auffallend, dass die Kurven einen ähnlichen Verlauf haben und sich überlagern. Im Winter liegt der Ox-Wert mit rund  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  niedrig (Minimum) und entspricht damit einem geringen Ozonpotential, wie es für die Wintermonate zu erwarten ist. Das Maximum mit zumeist  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und höher liegt im Sommer, in dem aufgrund der erhöhten Sonneneinstrahlung das Ozonpotential hoch ist. Es lässt sich hierbei kein Unterschied zwischen den Stationen der Zentren der Ballungsräume, denen des städtischen Hintergrundes und denen des ländlichen Hintergrundes ausmachen. Dies macht den Vorteil des Ox-Wertes deutlich. Es zeigt sich, dass das Ozonpotential stark von der meteorologischen Situation abhängig ist, und dass trotz unterschiedlichen  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisses das Ozonpotential zur jeweiligen Jahreszeit überall vergleichbar ist.

## Zentren der Ballungsräume

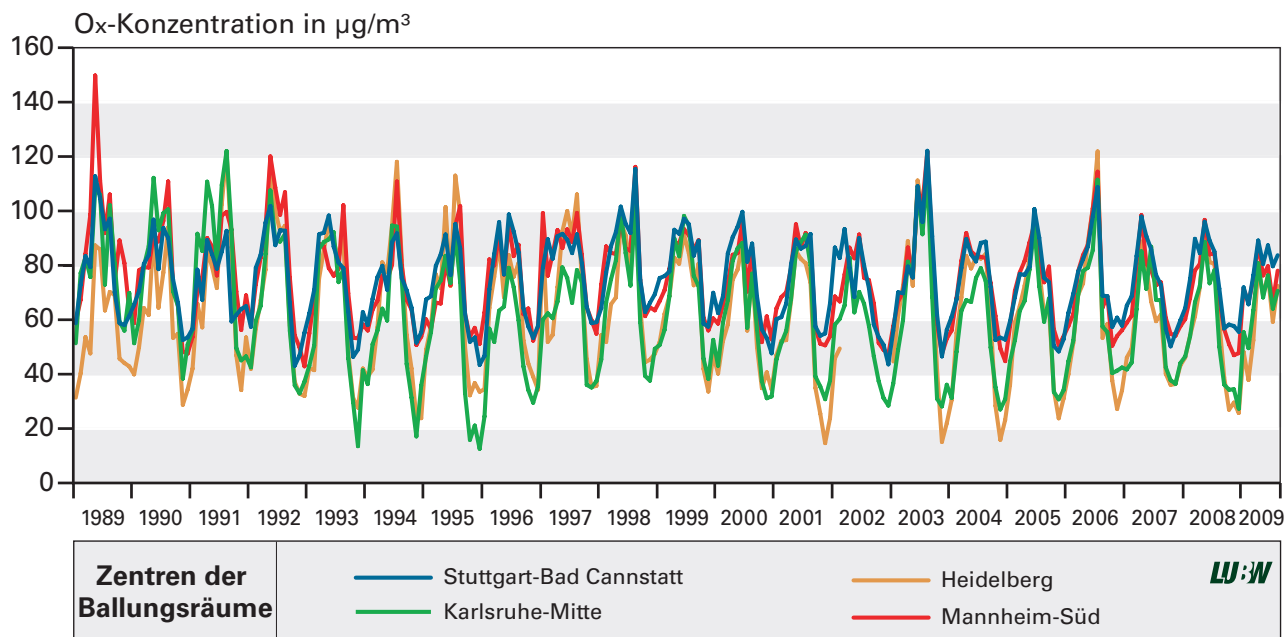


Abbildung 4-1: Die Konzentration von  $\text{Ox} = \text{NO}_2 + \text{O}_3$  aus den Monatsmittelwerten an Stationen der Ballungsräume in den Jahren 1989 bis 2009

## Städtischer Hintergrund

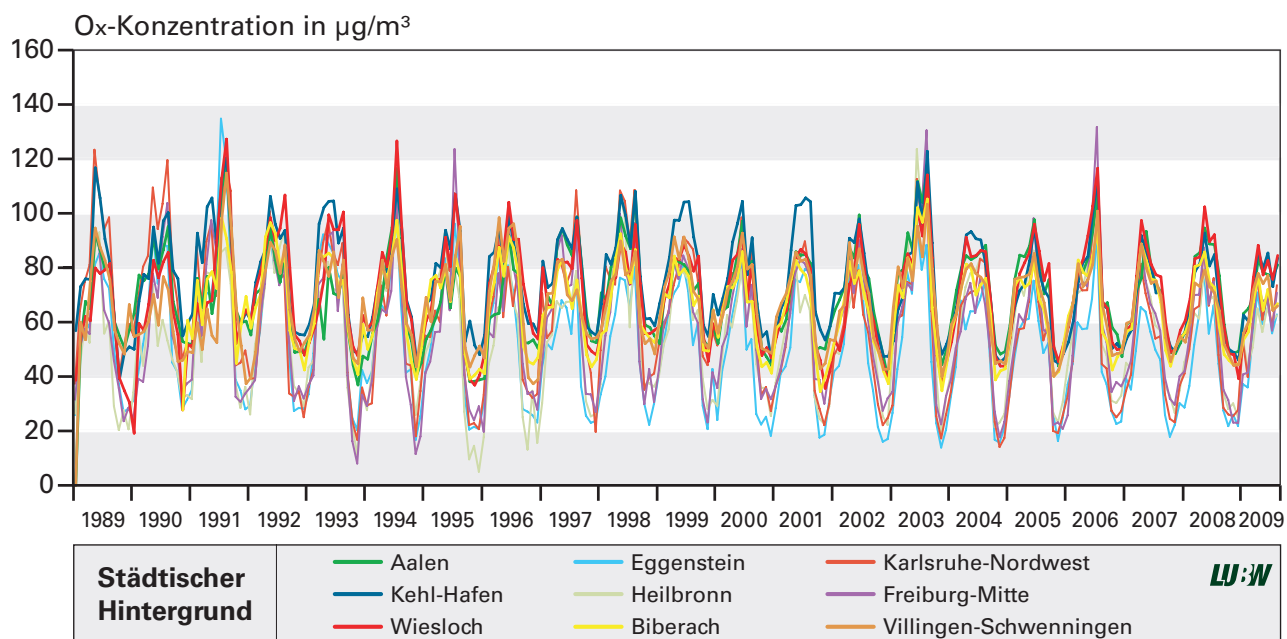


Abbildung 4-2: Die Konzentration von  $\text{Ox} = \text{NO}_2 + \text{O}_3$  aus den Monatsmittelwerten an Stationen aus dem städtischen Hintergrund in den Jahren 1989 bis 2009

## Ländlicher Hintergrund

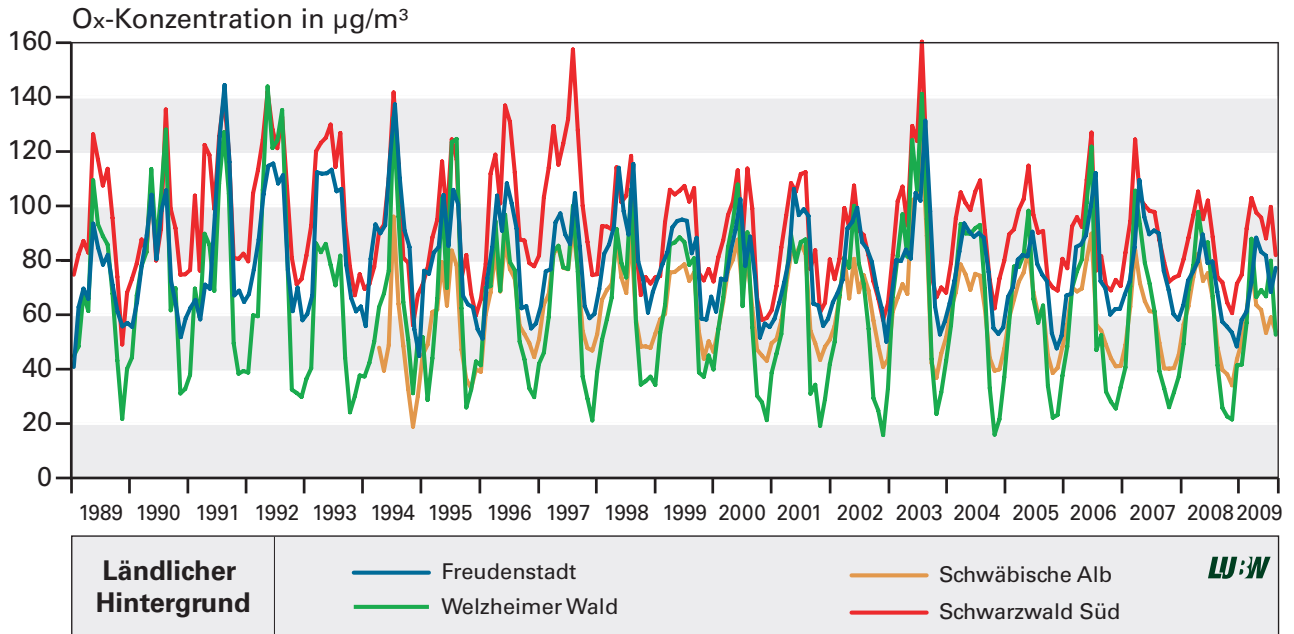


Abbildung 4-3: Die Konzentration von  $\text{Ox} = \text{NO}_2 + \text{O}_3$  aus den Monatsmittelwerten an Stationen aus dem ländlichen Hintergrund in den Jahren 1989 bis 2009

## Zusammenfassung der Stationen

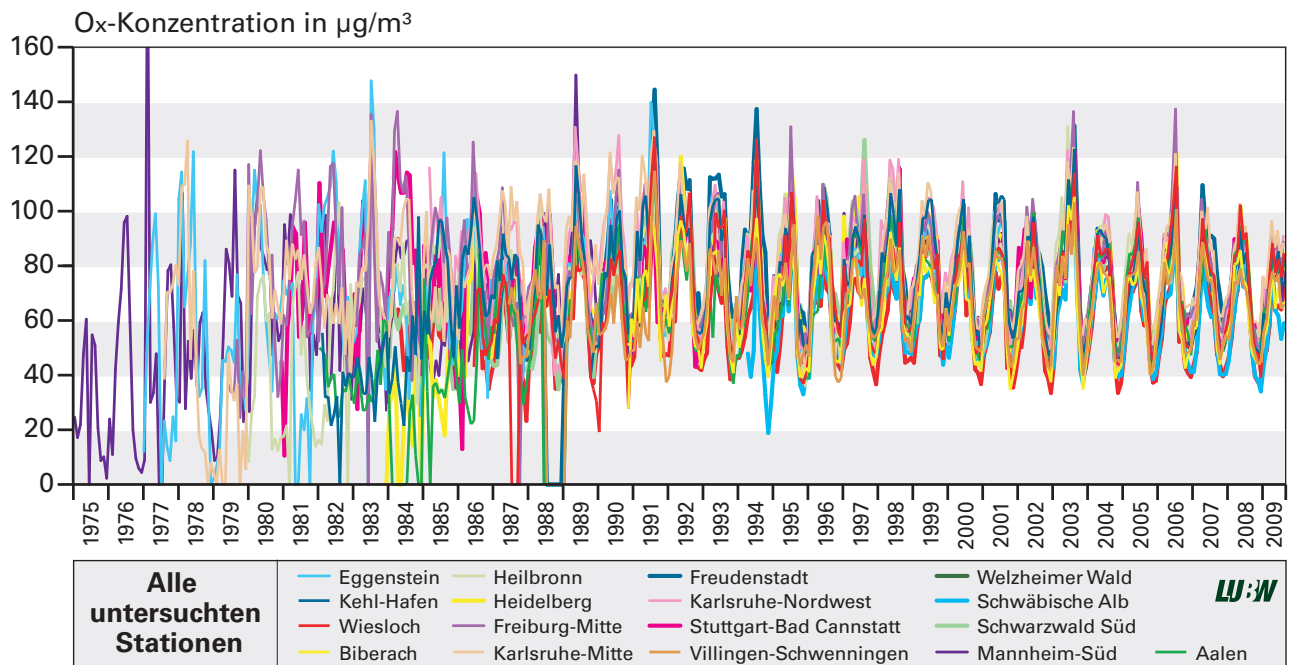


Abbildung 4-4: Die Konzentration von  $\text{Ox} = \text{NO}_2 + \text{O}_3$  aus den Monatsmittelwerten an verschiedenen Stationen in den Jahren 1975 bis 2009



# 5 Analyse der Stundenmittelwerte (NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>)

## 5.1 Methoden und Ergebnisse

Der Einfluss der Jahreszeit und damit der Sonneneinstrahlung sowie der Ozonkonzentration auf das NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Konzentrationsverhältnis wurde bereits beschrieben. Er soll im Folgenden aber noch vertieft werden. Hierzu wurde aus den zuvor beschriebenen Stationen folgende Auswahl getroffen, siehe Tabelle 5-1.

Tabelle 5-1: Auswahl einiger Stationen

Stationsname	Rechtswert	Hochwert	Höhe über NN
<b>Zentren der Ballungsräume</b>			
Stuttgart-Bad Cannstatt	3516950	5407950	235 m
Karlsruhe-Mitte	3457500	5430520	115 m
<b>Städtischer Hintergrund</b>			
Freiburg-Mitte	3412900	5318815	240 m
Villingen-Schwenningen	3460100	5323510	705 m
Karlsruhe-Nordwest	3452950	5432580	113 m
<b>Ländlicher Hintergrund</b>			
Freudenstadt	3456630	5470665	750m

**LUBW**

Die Diagramme in den Abbildungen 5-1 bis 5-16 zeigen noch einmal den jahreszeitlichen Unterschied, da hier Sommer und Winter verglichen und auch der tageszeitliche Unterschied folgender Zeiträume dargestellt wird:

Winter 09.01.-14.01.2009

Sommer 10.08.-13.08.2003

Sommer 10.08.-13.08.2009.

Für den Sommer fällt die Wahl auf diese beiden Jahre, da man so auch den Vergleich zwischen einem Extrem-Sommer mit sehr hohen Temperaturen (2003) und einem eher typischen Sommer (2009) aufzeigen kann. Zusätzlich werden noch die Verkehrsmessstationen Karlsruhe-Straße und Stuttgart-Mitte-Straße gewählt, um den Einfluss des Verkehrs betrachten zu können.

Tabelle 5-2: Verkehrsmessstationen

Stationsname	Rechtswert	Hochwert	Höhe über NN
<b>Verkehrsmessstationen</b>			
Karlsruhe-Straße	3455225	5430250	115 m
Stuttgart-Mitte-Straße	3513250	5405160	225 m

**LUBW**

Die Sonneneinstrahlung, die die photochemischen Reaktionen und damit die Umsetzung zu O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> antreibt, lässt sich über die Temperatur indirekt abbilden. Deshalb ist der Temperaturverlauf in die Diagramme aufgenommen worden. Hierdurch sollen diese Zusammenhänge verdeutlicht werden.

Winter Januar 2009: Zentren der Ballungsräume

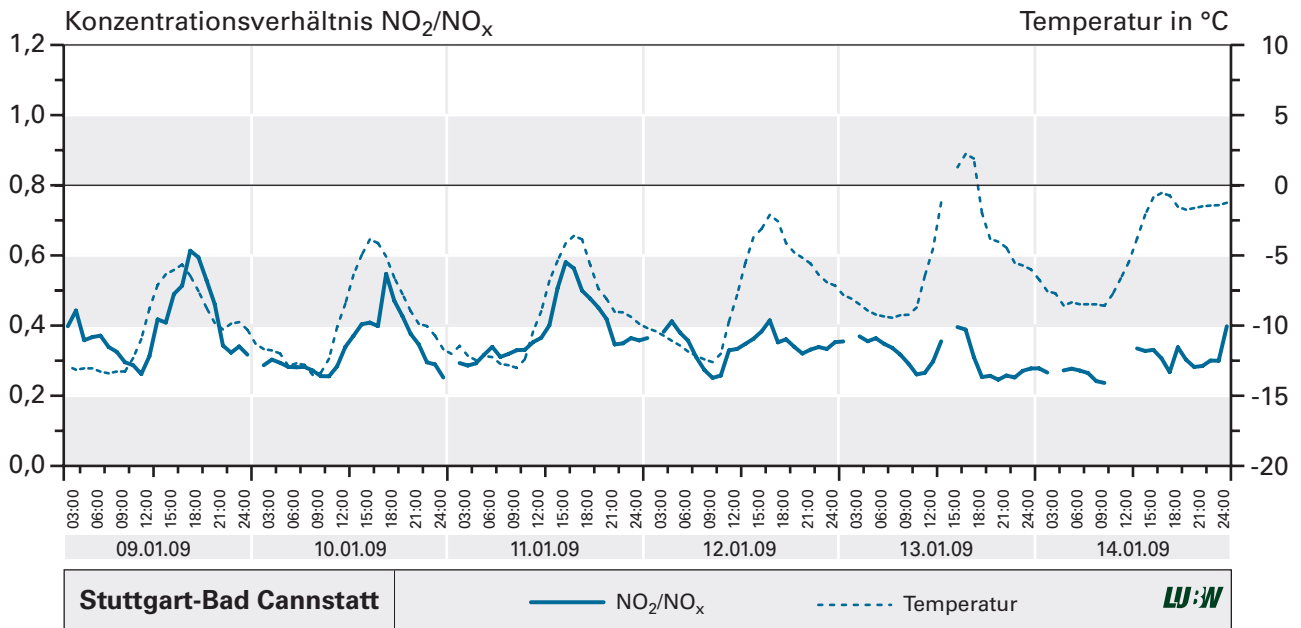


Abbildung 5-1: Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/ NO<sub>x</sub> aus den Stundenmittelwerten der Station Stuttgart-Bad Cannstatt im Zeitraum vom 09.01.2009 bis 14.01.2009

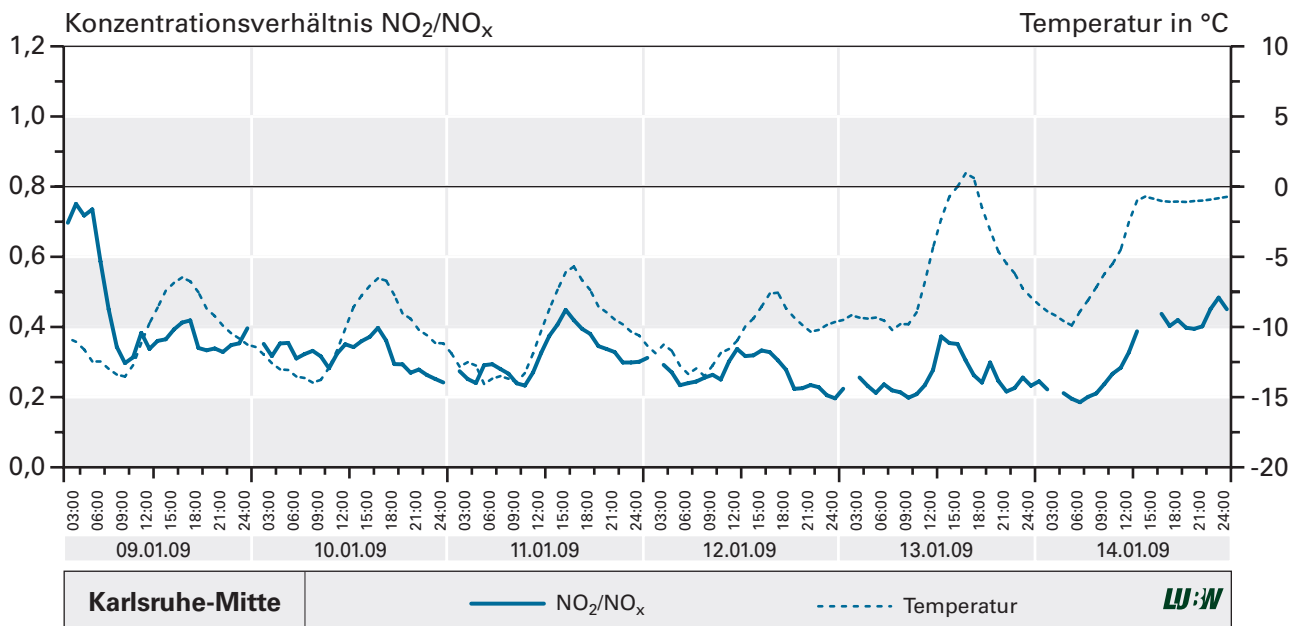


Abbildung 5-2: Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/ NO<sub>x</sub> aus den Stundenmittelwerten der Station Karlsruhe-Mitte im Zeitraum vom 09.01.2009 bis 14.01.2009

Winter Januar 2009: Städtischer Hintergrund

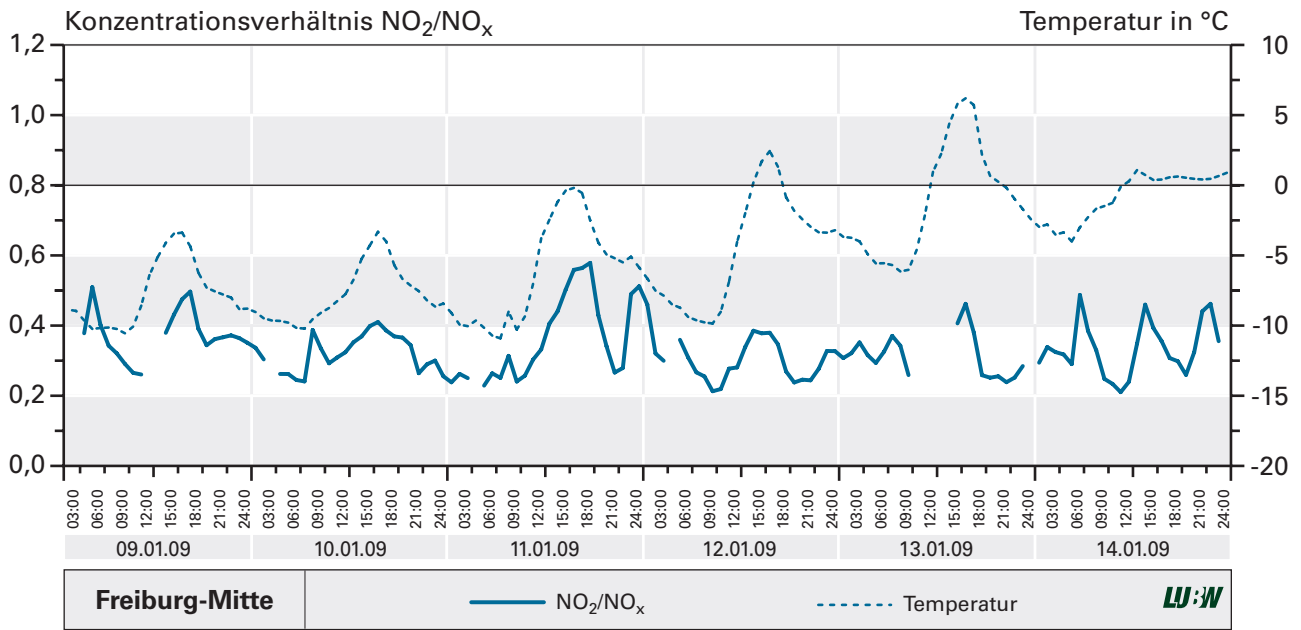


Abbildung 5-3: Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/ NO<sub>x</sub> aus den Stundenmittelwerten der Station Freiburg-Mitte im Zeitraum vom 09.01.2009 bis 14.01.2009

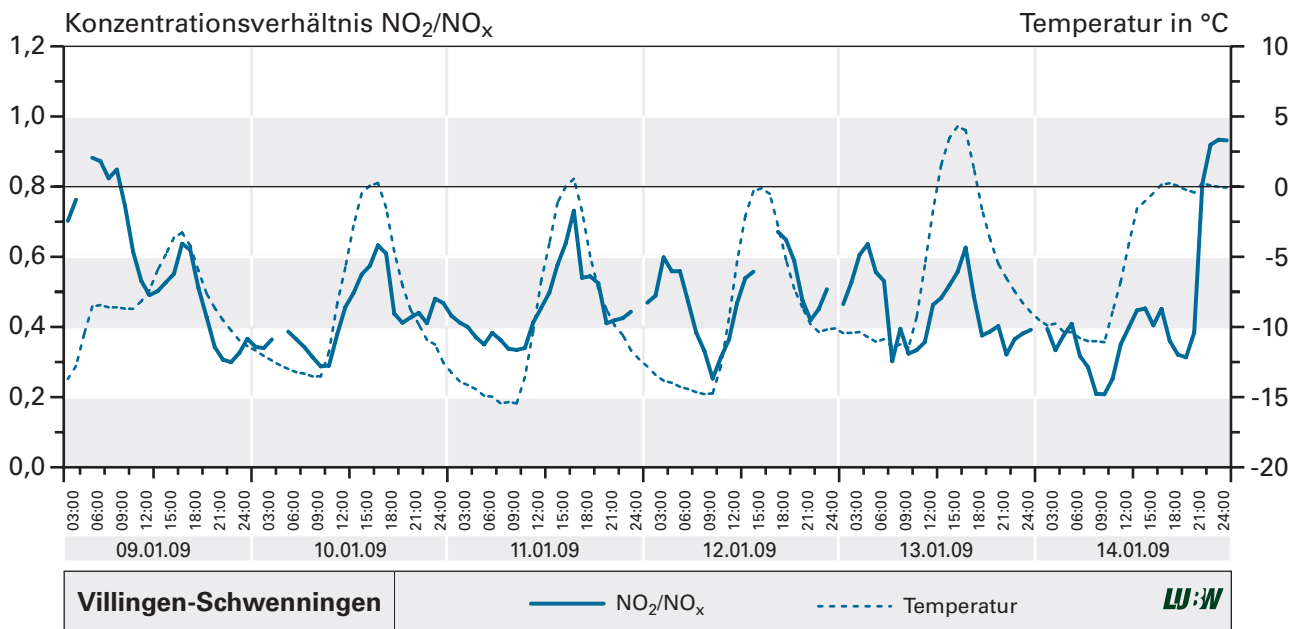


Abbildung 5-4: Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/ NO<sub>x</sub> aus den Stundenmittelwerten der Station Villingen-Schwenningen im Zeitraum vom 09.01.2009 bis 14.01.2009

Winter Januar 2009: Städtischer Hintergrund

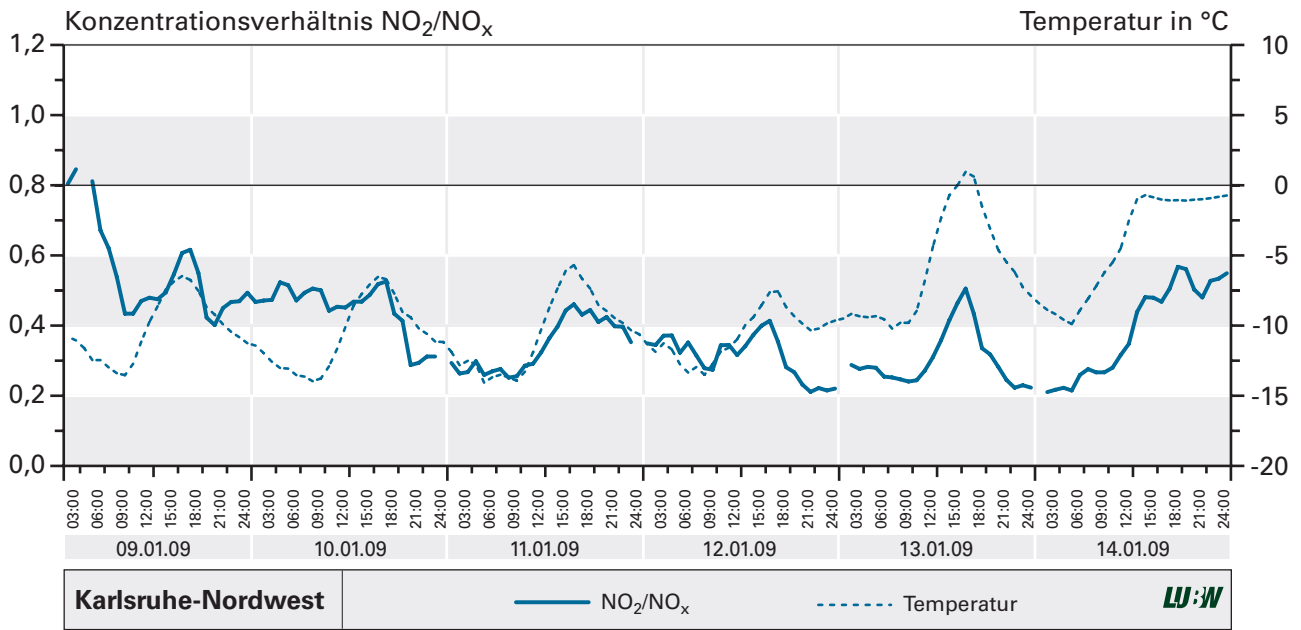


Abbildung 5-5: Das Verhältnis von  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  aus den Stundenmittelwerten der Station Karlsruhe-Nordwest im Zeitraum vom 09.01.2009 bis 14.01.2009

Winter Januar 2009: Ländlicher Hintergrund

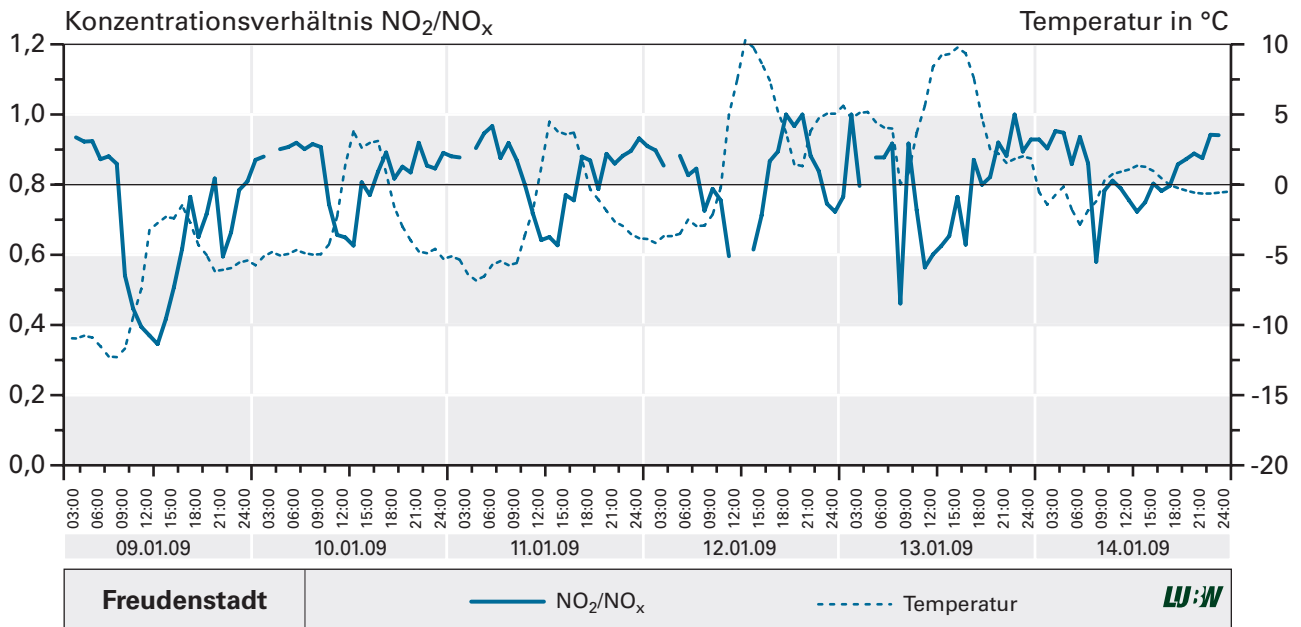


Abbildung 5-6: Das Verhältnis von  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  aus den Stundenmittelwerten der Station Freudenstadt im Zeitraum vom 09.01.2009 bis 14.01.2009

Winter Januar 2009: Verkehrsmessstationen

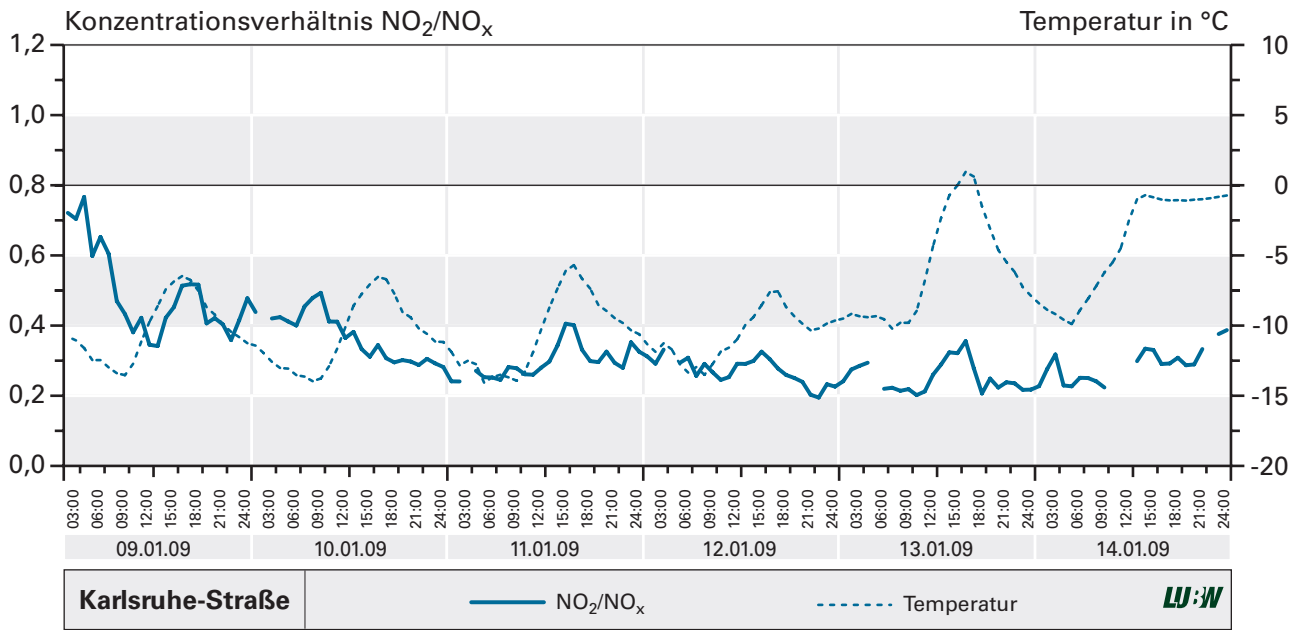


Abbildung 5-7: Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/ NO<sub>x</sub> aus den Stundenmittelwerten der Station Karlsruhe-Straße im Zeitraum vom 09.01.2009 bis 14.01.2009

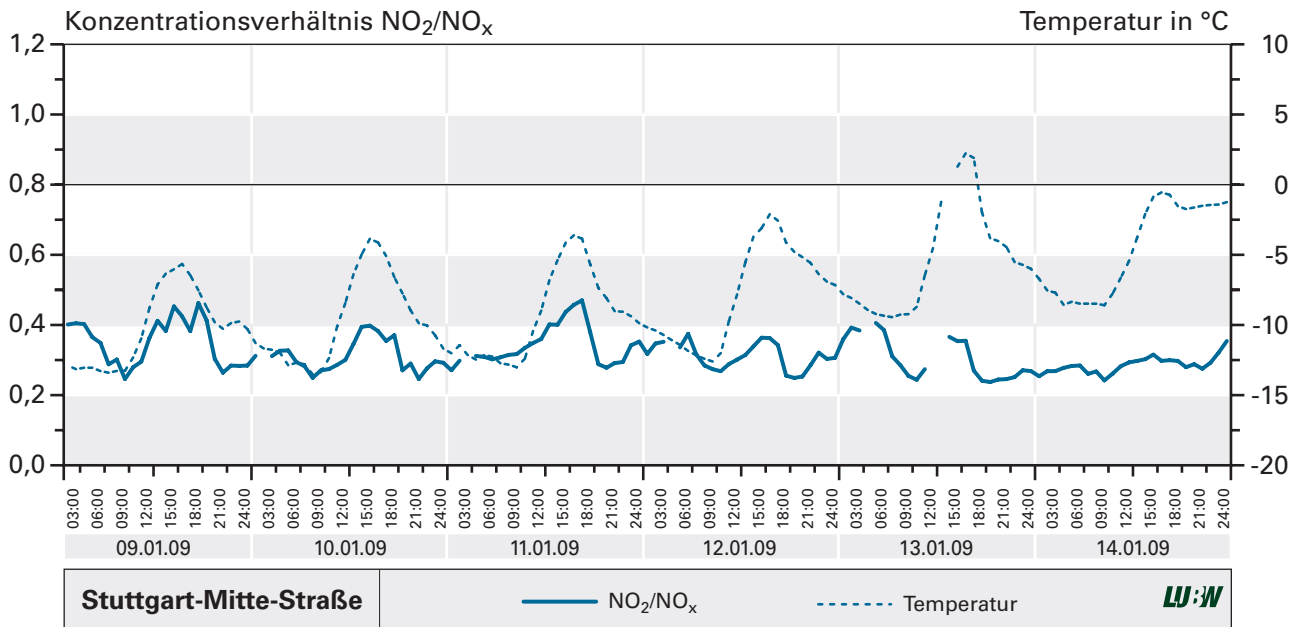


Abbildung 5-8: Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/ NO<sub>x</sub> aus den Stundenmittelwerten der Station Stuttgart-Mitte-Straße im Zeitraum vom 09.01.2009 bis 14.01.2009

Sommer August 2003 und August 2009: Zentren der Ballungsräume

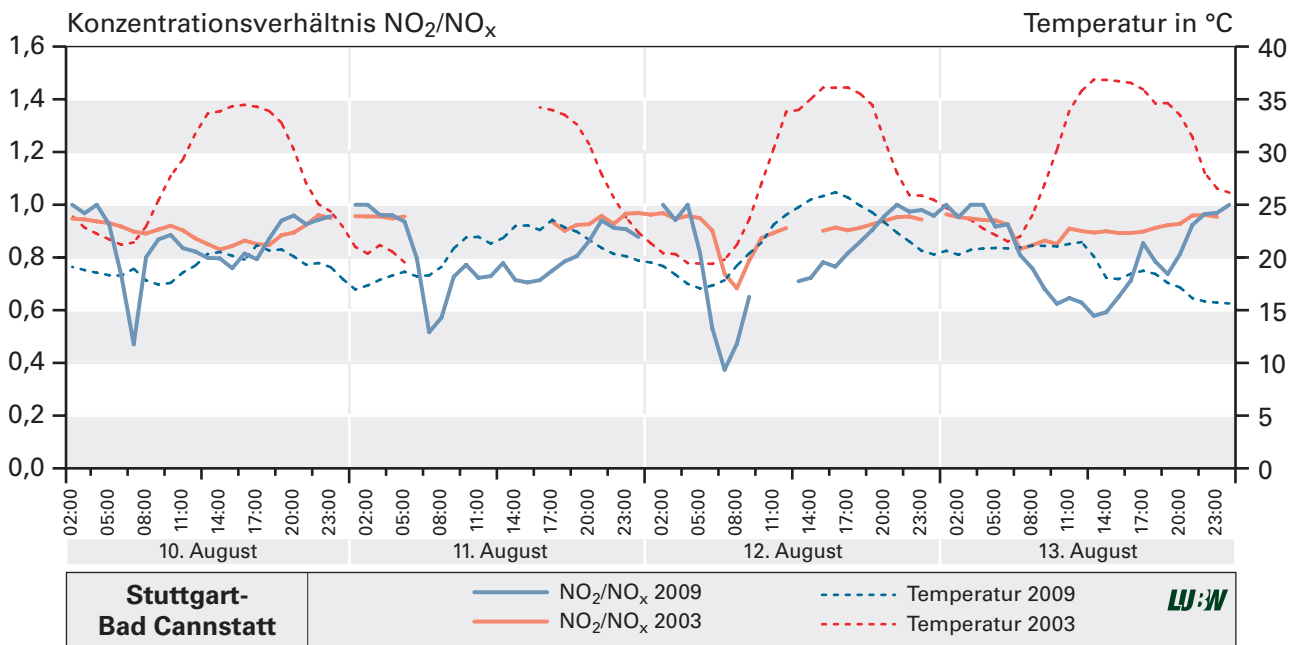


Abbildung 5-9: Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> aus den Stundenmittelwerten der Station Stuttgart-Bad Cannstatt im Zeitraum vom 10.08.2003 bis 13.08.2003 und 10.08.2009 bis 13.08.2009

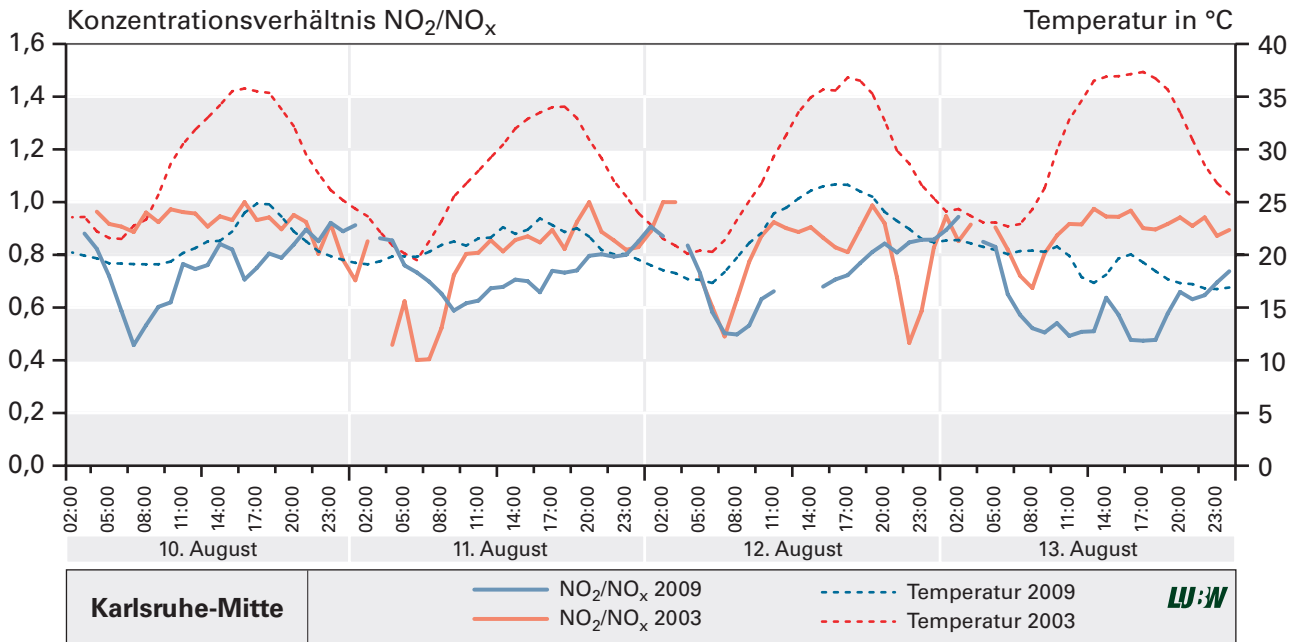


Abbildung 5-10: Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> aus den Stundenmittelwerten der Station Karlsruhe-Mitte im Zeitraum vom 10.08.2003 bis 13.08.2003 und 10.08.2009 bis 13.08.2009

Sommer August 2003 und August 2009: Städtischer Hintergrund

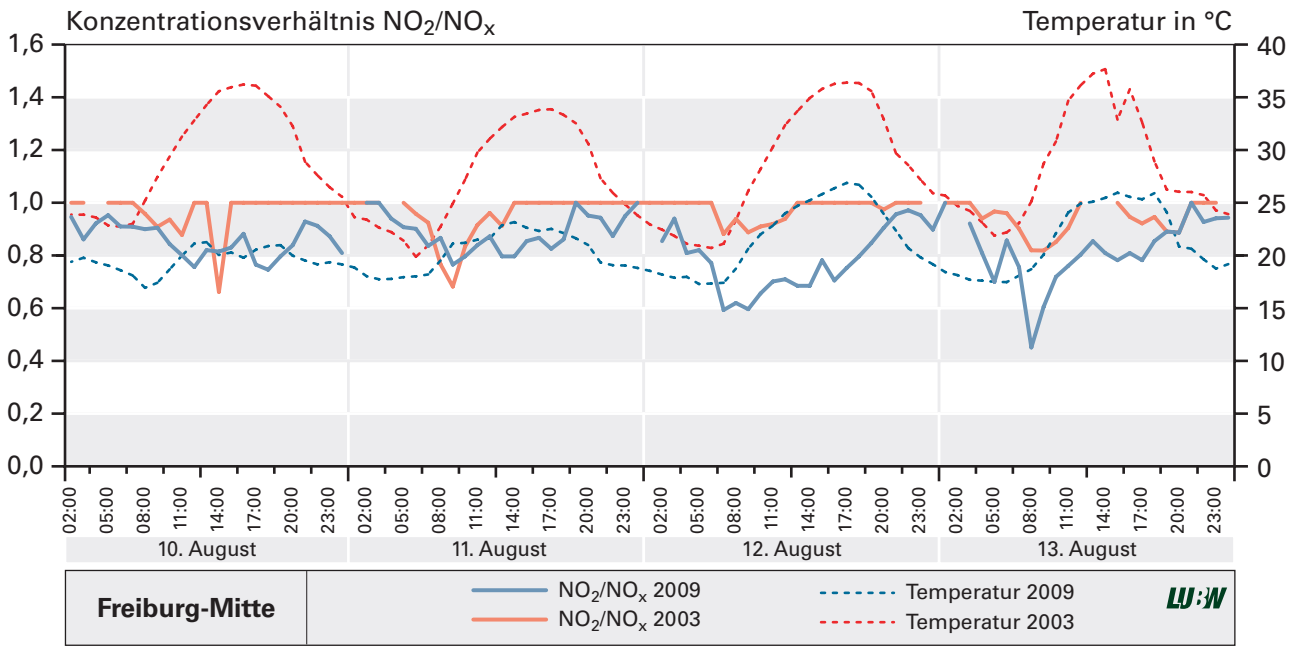


Abbildung 5-11: Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/ NO<sub>x</sub> aus den Stundenmittelwerten der Station Freiburg-Mitte im Zeitraum vom 10.08.2003 bis 13.08.2003 und 10.08.2009 bis 13.08.2009

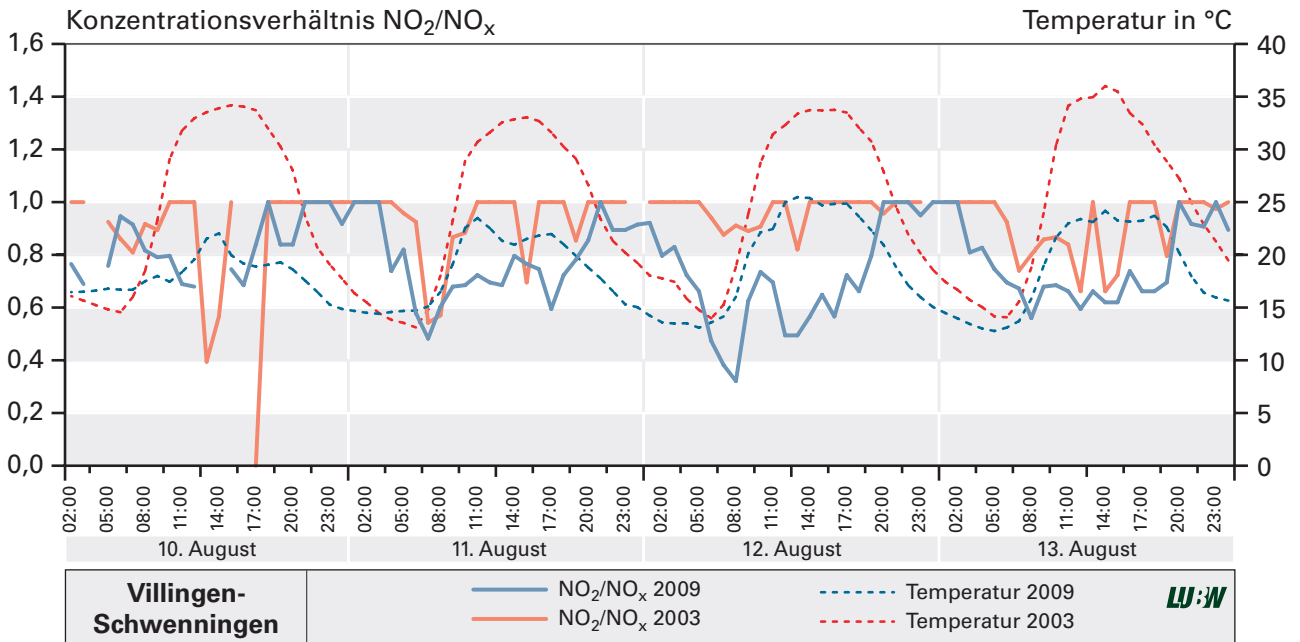


Abbildung 5-12: Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/ NO<sub>x</sub> aus den Stundenmittelwerten der Station Villingen-Schwenningen im Zeitraum vom 10.08.2003 bis 13.08.2003 und 10.08.2009 bis 13.08.2009

Sommer August 2003 und August 2009: Städtischer Hintergrund

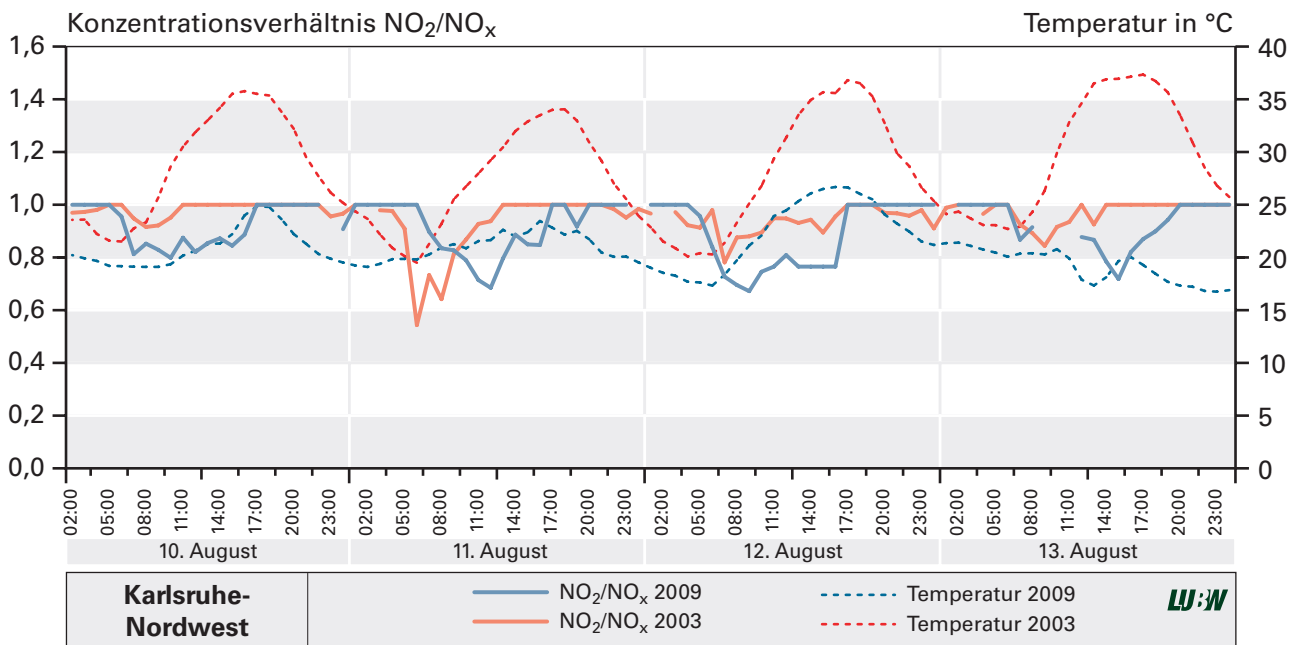


Abbildung 5-13: Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> aus den Stundenmittelwerten der Station Karlsruhe-Nordwest im Zeitraum vom 10.08.2003 bis 13.08.2003 und 10.08.2009 bis 13.08.2009

Sommer August 2003 und August 2009: Ländlicher Hintergrund

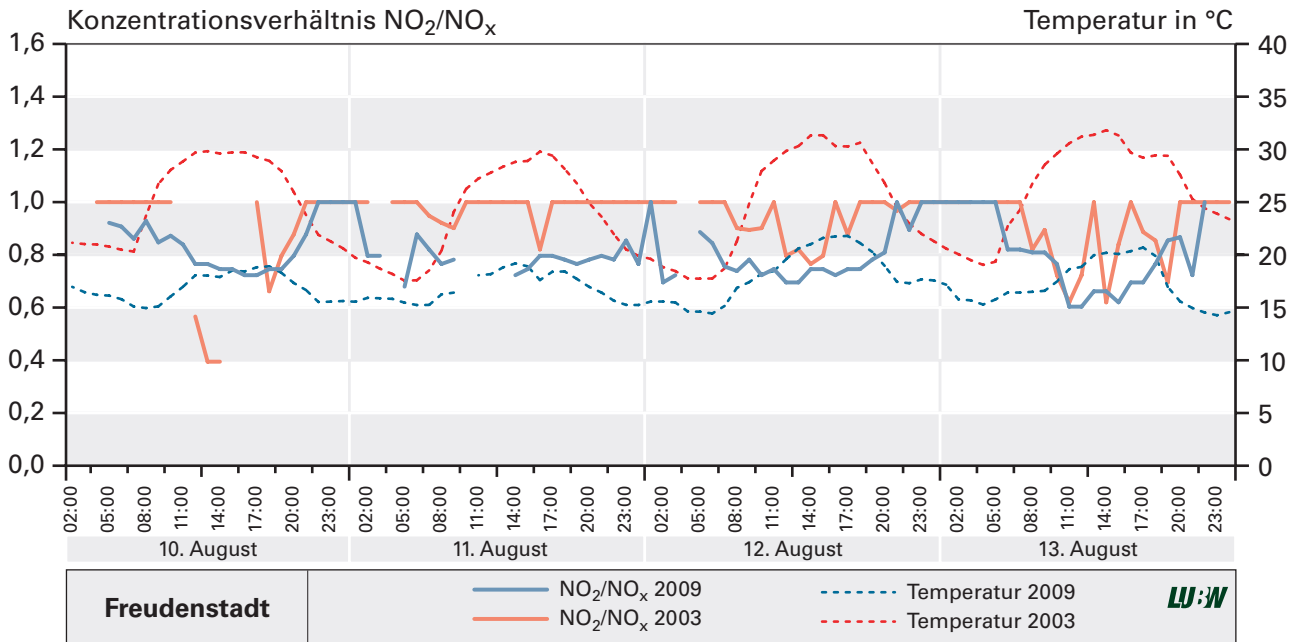


Abbildung 5-14: Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> aus den Stundenmittelwerten der Station Freudenstadt im Zeitraum vom 10.08.2003 bis 13.08.2003 und 10.08.2009 bis 13.08.2009



Sommer August 2003 und August 2009: Verkehrsmessstationen

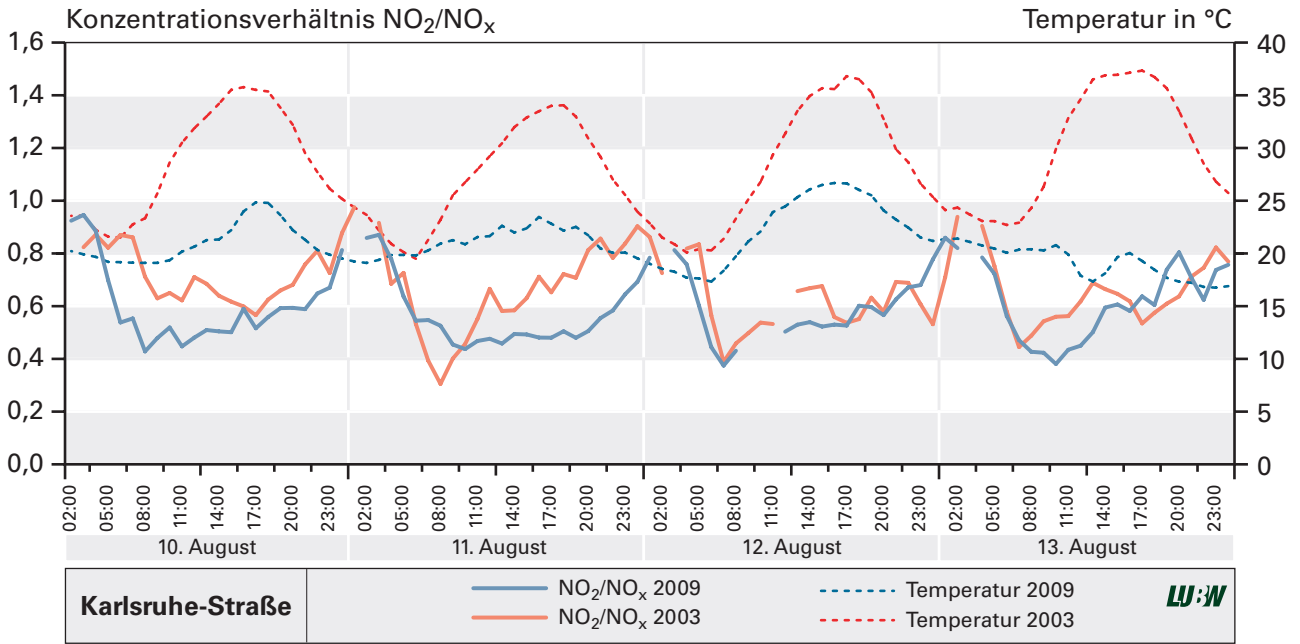


Abbildung 5-15: Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/ NO<sub>x</sub> aus den Stundenmittelwerten der Station Karlsruhe-Straße im Zeitraum vom 10.08.2003 bis 13.08.2003 und 10.08.2009 bis 13.08.2009

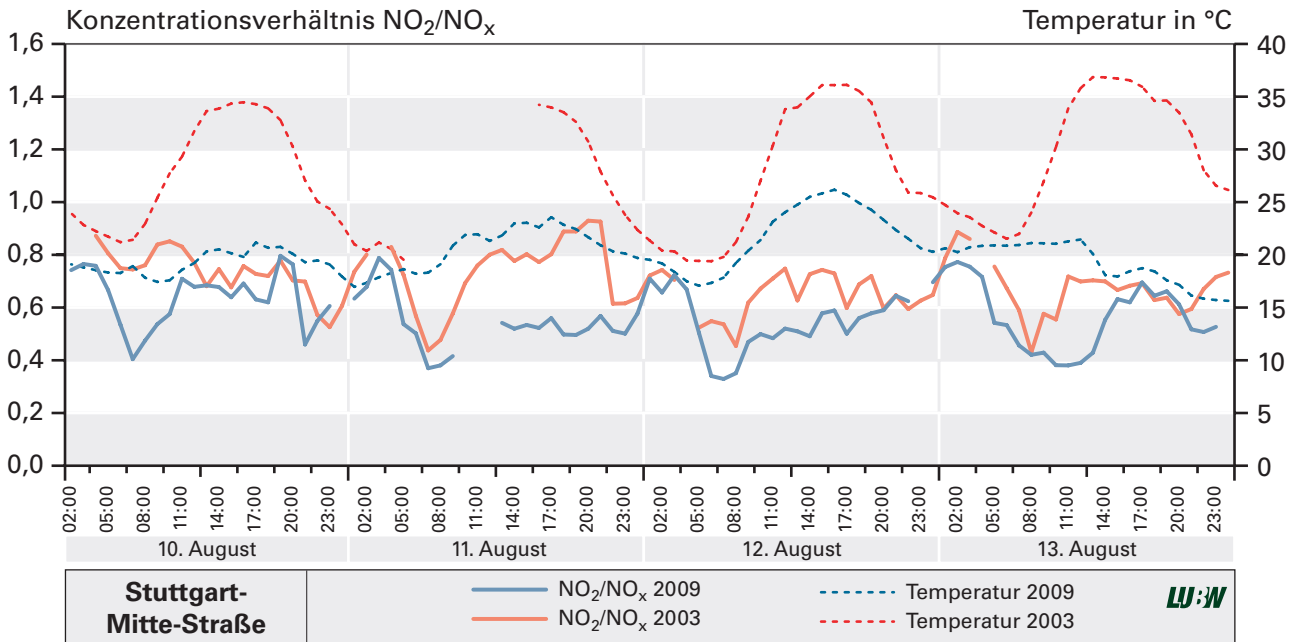


Abbildung 5-16: Das Verhältnis von NO<sub>2</sub>/ NO<sub>x</sub> aus den Stundenmittelwerten der Station Stuttgart-Mitte-Straße im Zeitraum vom 10.08.2003 bis 13.08.2003 und 10.08.2009 bis 13.08.2009

## 5.2 Beschreibung der Ergebnisse

Die Diagramme zeigen sowohl im Winter (Abbildung 5-1 bis 5-8) als auch im Sommer (Abbildung 5-9 bis 5-16) die deutliche Abhängigkeit des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisses von der Sonneneinstrahlung und damit von der Temperatur.

### 5.2.1 Winter Januar 2009

Die in dem Zeitintervall im Winter ermittelten  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisse lassen keinen eindeutigen Rückschluss auf die Stationsart zu. Vielmehr liegt das  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis bei den Stationen der Zentren der Ballungsräume und denen des städtischen Hintergrundes in ähnlichen Größenordnungen. Auch die Verläufe an den zusätzlich betrachteten Verkehrsmessstationen weichen nicht signifikant ab, obwohl deren Maxima im  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis geringer sind als an den anderen Stationen und auch kein deutlicher zeitlicher Verlauf von Minima und Maxima erkennbar ist. Lediglich der ländliche Hintergrund, also die Station Freudenstadt, fällt durch ihr insgesamt deutlich erhöhtes  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis im Vergleich zu den anderen Stationen auf.

Für die Stationen Karlsruhe-Mitte, Karlsruhe-Straße und Stuttgart-Mitte-Straße im Winter 2009 ist der direkte Vergleich zwischen dem  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis und der Temperatur nicht möglich, da an diesen Stationen keine Lufttemperaturen erhoben werden. Um für diese Stationen dennoch Aussagen machen zu können, wurden für die Stationen Karlsruhe-Mitte und Karlsruhe-Straße die Temperaturmessungen der Station Karlsruhe-Nordwest und für die Station Stuttgart-Mitte-Straße die Temperaturmesswerte der Station Stuttgart-Bad Cannstatt herangezogen.

Die Diagramme der Stationen Stuttgart-Bad Cannstatt, Karlsruhe-Mitte, Villingen-Schwenningen und Karlsruhe-Nordwest zeigen in der Kurve des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisses einen klaren Bezug zur Temperatur; d. h. am Tag bei den Tageshöchsttemperaturen um die Mittagszeit steigt das  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis auf sein Maximum und in der Nacht fällt es mit der Temperatur auf sein Minimum. Auch an den Verkehrsmessstationen ist dieser Zusammenhang sichtbar, wenngleich er nicht so ausge-

prägt ist. Dieser synchrone Verlauf zeigt sich allerdings nicht bei den Stationen Freiburg-Mitte und Freudenstadt.

Bei der Station Freiburg-Mitte ist ab dem 12.01.2009 kein Zusammenhang zwischen dem  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis und der Temperatur sichtbar.

Bei der Station Freudenstadt scheinen die Verläufe der beiden Kurven sogar gegenläufig zu sein. Eine plausible Erklärung hierfür ist folgende:

Die Station Freudenstadt ist eine Station des ländlichen Hintergrundes und Freiburg-Mitte zählt zumindest der Einteilung zufolge zu den Stationen des städtischen Hintergrundes. Allerdings wurde bereits unter 3.2 gezeigt, dass Freiburg Mitte hinsichtlich des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisses eher zu den Stationen des ländlichen Hintergrundes gezählt werden könnte. Diese Besonderheit tritt auch bei der Auswertung der Stundenmittelwerte auf. Zwar ist bei der Station Freiburg-Mitte nicht die Gegenläufigkeit der Temperatur-Kurve zur Kurve des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnisses zu beobachten, die die Station Freudenstadt aufweist, aber sie verhält sich anders als die Stationen des städtischen Hintergrundes, zu denen sie eigentlich zählt.

Betrachtet man bei der Station Freudenstadt (ländlicher Hintergrund) die zugrunde liegenden Daten von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und Ozon im Detail so wird deutlich, dass in dieser höheren Lage auch nachts genügend Ozon vorhanden ist, so dass ein erhöhtes Oxidationspotenzial gegeben ist. Durch den Wind, der in Freudenstadt vorzugsweise aus SW bis W ( $225^\circ$ - $285^\circ$ ) weht und somit aus dem Schwarzwald kommt, steht auch nachts für die Umwandlung von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  genügend Ozon zur Verfügung. Aufgrund der Höhenlage sind die Windverhältnisse in Freudenstadt gegenüber denen des Flachlandes umgekehrt, d. h. man misst nachts die höchsten Windgeschwindigkeiten. Diese erhöhten Windgeschwindigkeiten in der Nacht sorgen für eine gute Durchmischung und eine ständige Nachlieferung von Ozon. Der limitierende Faktor für den Ablauf der Reaktionen ist somit nicht, wie etwa in Städten, das Ozon, sondern das  $\text{NO}$ . Wenn es verbraucht ist, steigt dadurch in den Morgenstunden auch das  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis, um bald darauf wieder abzusinken, sobald  $\text{NO}$  z. B. durch den Berufsverkehr wieder zur Verfügung steht.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Inversionswetterlage, die in dem betrachteten Zeitraum auftritt. Hierbei ist der vertikale Temperaturgradient umgekehrt, d. h. die oberen Luftschichten sind wärmer als die unteren. Die Temperaturverläufe der Station Freudenstadt (Stationshöhe: 750m) und der Station Karlsruhe-Nordwest (Stationshöhe: 113m) stellen die Inversionswetterlage anschaulich dar. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen den beiden Messstandorten tritt am 12.01.2009 um die Mittagszeit auf und beträgt rund 19°C. Durch die extrem stabile Schichtung wird die untere Luftschicht von der oberen abgeschirmt und in der kühleren, bodennahen Luftschicht kann es zur Ansammlung von Luftschadstoffen kommen. Viel wichtiger ist aber, dass oberhalb der Schichtgrenze zumeist klares, wolkenloses Wetter bzw. in diesem Fall eine länger andauernde Schönwetterperiode auftritt. Diese wiederum kann zum Teil für die höheren Ozonwerte in Freudenstadt verantwortlich sein.

### 5.2.2 Sommer August 2003 und August 2009

Auch hier muss vorweggenommen werden, dass an den Stationen, an denen keine Temperaturmessungen durchgeführt werden, diese wie unter 5.2.1 beschrieben, von benachbarten Stationen übernommen wurden.

Besonders auffällig in diesen Diagrammen sind die hohen Temperaturen des Rekordsommers 2003. Mit diesen hohen Temperaturen ist auch ein hohes  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis verbunden. An den betrachteten Stationen des städtischen Hintergrundes sowie des ländlichen Hintergrundes kommt es häufig vor, dass kein NO messbar ist und stattdessen alles  $\text{NO}_x$  in Form von  $\text{NO}_2$  vorliegt. Dies bedeutet, das  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis liegt bei 1,0. Bei diesen Stationen findet also auf Grund der hohen Temperatur und damit der hohen Ozonkonzentration eine vollständige Umsetzung des NO statt. Die beiden Stationen, die zu den Zentren der Ballungsräume zählen, erreichen das Verhältnis von 1,0 zwar fast nie, liegen aber immer nur knapp darunter. Hier ist erwartungsgemäß etwas mehr NO vorhanden, so dass es zu keinem Zeitpunkt ganz umgesetzt wird. Die extrem hohen Temperaturen bzw. die Strahlung ermöglichen dennoch eine hohe Umsatzrate. Ein Tagesgang in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Strahlung, wie er im Winter bei vielen Stationen deutlich ist, ist nicht zu erkennen. Vielmehr

ist das Verhältnis dauerhaft hoch mit einzelnen Einschnitten nach unten.

Die Verkehrsmessstationen erreichen das  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis von 1,0 nie. Sie liegen dennoch recht hoch, zeigen aber im Verlauf auch Minima und Maxima auf. Vor allem die Minima, die bei beiden Stationen jeweils auf 8:00 Uhr morgens fallen, sind auffällig.

Der betrachtete Zeitraum im Sommer 2009 soll ein Beispiel für einen eher durchschnittlichen Sommer sein. Die Temperaturen liegen deutlich unter denen des Sommers 2003. Durch die geringere Strahlung finden auch die Umsetzungsprozesse in geringerem Maße statt, so dass das  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis nur sehr selten 1,0 erreicht.

Auch bei diesen durchschnittlichen Bedingungen ist zu erkennen, dass an den Stationen des städtischen Hintergrundes und der des ländlichen Hintergrundes häufiger kein NO mehr zu messen ist und stattdessen alles  $\text{NO}_x$  in Form von  $\text{NO}_2$  vorliegt, d. h. dass das Verhältnis bei 1,0 liegt. Dies ist zwar bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie im Sommer 2003, aber dennoch deutlich. Im Sommer 2009 sind die Einschnitte nach unten bzw. die Abweichung vom oben genannten  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Konzentrationsverhältnis sehr viel häufiger.

Analog zu 2003 liegen auch im Sommer 2009 die Stationen der Zentren der Ballungsräume zumindest mit ihren Maxima immer knapp unter 1,0 und die der Verkehrsmessstationen doch deutlich darunter. Allerdings sind die Schwankungen bei diesen Stationen sehr viel ausgeprägter. Man kann im Gegensatz zum Sommer 2003 wieder Tagesgänge erkennen. Die Minima treten hierbei immer um 8:00 Uhr morgens auf. Danach folgt ein Anstieg des Verhältnisses, die Maxima liegen meist gegen zwei Uhr nachts, um danach wieder auf das Minimum um 8:00 Uhr morgens abzufallen. Die Interpretation dieser Verläufe erfolgt analog zur Erklärung des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verlaufs an der Station Freudenstadt im Winter 2009.

Auch hier bildet sich am Tag ein hohes Ozonangebot aus, in diesem Fall aufgrund der starken Strahlung an den Sommertagen, das bis in die Nacht hinein die Umsetzungsreaktionen mit NO ermöglicht. Erst gegen morgen, wenn der Ozon-Vorrat erschöpft ist, sinken die Umsatzraten um danach aufgrund des erneuten Ozonangebotes, das der Globalstrahlung folgt, wieder anzusteigen.

# 6 Quellenverzeichnis

## 6.1 Literatur und Veröffentlichungen

Baumbach, G.: Luftreinhaltung. 1993, 3. Auflage, Berlin, Heidelberg

Baumbach, G.: Air Quality Control. 1996, Berlin, Heidelberg

DWD (Hrsg.) (1998): Ozonbulletin des Deutschen Wetterdienstes. Nr.59

Jenkin, M. E. (2004): Analysis of sources and partitioning of oxidant in the UK – Part 1: the NO<sub>x</sub>-dependence of annual mean concentrations of nitrogen dioxide and ozone. Atmospheric Environment 38

Kley, D., Geiss, H., Mohnen, V.A. (1994): Tropospheric ozone at elevated sites and precursor emissions in the United States and Europe. Atmospheric Environment 28

Möller, D.: Luft – Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht. 2003, Berlin, New York

## 6.2 Verordnungen

39. BImSchV (2010): Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen)

## 6.3 Internet

LUBW: <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/18622/>, (Stand: 18.01.10)



