

**Forschungsberichtsblatt**  
**PEF - Projekt „Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen  
zur Luftreinhaltung“**

**Bestimmung der Massenbilanzen chemisch reaktiver  
Luftschadstoffe in Baden-Württemberg und den Teilregionen  
Freudenstadt und Stuttgart**

H.-J. Panitz, K. Nester, F. Fiedler,  
Institut für Meteorologie und Klimaforschung  
Forschungszentrum Karlsruhe / Universität Karlsruhe  
Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe

Förderkennzeichen: PEF 2 93 002 und  
PEF 2 95 004

## 1. Beschreibung der Forschungsergebnisse

Ziel der Untersuchungen des Projektes war es, mittels der Massenbilanzanalyse chemisch reaktiver Luftschadstoffe die Beiträge der einzelnen Massenbilanzkomponenten in Abhängigkeit von der Zeit und vom Luftschadstoff für das Gesamtgebiet und Teilregionen Baden-Württembergs zu quantifizieren und Zusammenhänge und Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Substanzen zu analysieren. Es wurden die zeitabhängigen Beiträge der Emission, der Advektionsflüsse, der Deposition und der chemischen Reaktionen zur Massenbilanz einer Substanz mit Hilfe des zeitlich und räumlich hoch auflösenden Modellsystems KAMM/DRAIS berechnet. Bei der durchgeführten Massenbilanzierung handelt es sich um eine integrale Betrachtung, bei der man durch Integration über ein Volumen, dessen Größe durch die horizontale und vertikale Erstreckung eines Gebietes gegeben ist, sowohl die zeitliche Änderung der Masse einer Spezies als auch die zeitlichen Variationen der Einzelprozesse erhält, die die Massenänderung bewirken.

Die Analysen konzentrierten sich auf die Stoffe bzw. Stoffgruppen, die im Zusammenhang mit der Photochemie des Ozons eine Rolle spielen. Dies sind das Ozon selbst, die Stickoxide NO und NO<sub>2</sub> sowie die flüchtigen Kohlenwasserstoffe (VOC). Bei den VOC wurden nur die Spezies berücksichtigt, die entweder anthropogen oder biogene emittiert werden. Sie wurden in der Stoffgruppe der emittierten VOC zusammengefaßt.

Zunächst wurde Baden-Württemberg als Ganzes betrachtet. Das Integrationsvolumen erstreckte sich dabei vertikal bis in 8000m über NN. Bei der zeitintegrierten Bilanz wurde deutlich, daß Ozon auf dieser Skala hauptsächlich durch Ozon gebildet wird. Der vertikale Transport über den Oberrand des Gebietes in 8000m Höhe ist maßgebend für den Abbau. Der Beitrag der advektiven Flüsse ist trotz des starken Ferntransports über die westlichen und nördlichen Ränder gegenüber den anderen Faktoren am kleinsten, da sich die Beiträge durch Einströmen und Ausströmen nahezu kompensierten. Bei einer zeitlich differenzierten Betrachtungsweise sind die advektiven Transporte aber durchaus wichtige Bestandteile des Ozonhaushaltes, die die Änderung der Gesamtmasse und somit den Tagesgang von Ozon beeinflussen.

Die Aufteilung des Modellgebietes in vertikale Teilvolumina macht deutlich, daß die auf das Gesamtvolumen bezogene Bilanz der diskutierten Substanzen in der Hauptsache durch die Vorgänge in der Grenzschicht, d.h. in den untersten 1000 - 1500m über Grund geprägt sind. Dabei kommt den chemischen Reaktionen eine wesentliche Rolle zu, die innerhalb der PBL durch die Emissionen beeinflußt werden. Beim Ozon nimmt der Einfluß der Chemie mit

zunehmender Höhe ab. In den Schichten über Grenzschicht ist das zeitliche Verhalten der Ozonkonzentration vornehmlich von den advektiven Flüssen abhängig. Bei den Stickoxiden und der Stoffgruppe der emittierten VOC sind die chemischen Reaktionen und die Emissionen in der Grenzschicht die dominierenden Prozesse, die sowohl die zeitlich differenzierten als auch die zeitintegrierten Änderungen der jeweiligen Haushalte beeinflussen. Die Gewichte der Relativanteile an der Produktion und dem Verlust dieser Stoffe verschieben sich mit zunehmender Höhe in Richtung der Flüsse und der Chemie. Im oberen Atmosphärenbereich ist die Chemie z.B. der absolut dominierende Produktionsterm von  $\text{NO}_x$ . Demgegenüber stehen Verluste, die zu mehr als 90% durch die horizontalen Flüsse hervorgerufen werden. Es ist dabei aber zu beachten, daß diese Vorgänge auf einem sehr geringen Konzentrationsniveau stattfinden, d.h., die absoluten Beiträge der einzelnen Bilanzkomponenten zur  $\text{NO}_x$  Bilanz bezogen auf des Gesamtvolumen sind sehr klein.

In Abhängigkeit von den orographischen Gegebenheiten, von der Landnutzung und von den Emissionsbedingungen stellen sich die Massenbilanzen eines Stoffes in unterschiedlichen Gebieten anders dar. Die Orographie z.B. ist durch ihren Einfluß auf das vertikale Strömungsfeld dafür verantwortlich, ob bei Stoffen, die auch in größeren Höhen noch nennenswerte Konzentrationen aufweisen (z.B. Ozon) ein vertikales Einströmen oder ein Ausströmen über einem Gebiet vorherrscht. Die Deposition von Stoffen wird durch die Landnutzung geprägt. Am Beispiel von Ozon und den emittierten VOC wurde gezeigt, daß in ländlichen Regionen wie Freudenstadt mehr Masse dieser Substanzen deponiert wird als in einem Ballungszentrum wie Stuttgart. Ein Vergleich mit den Ergebnissen für das vertikal unterteilte Gesamtgebiet Baden-Württembergs verdeutlicht, daß die Beiträge der Bilanzkomponenten zum Gesamthaushalt einer Substanz auch von der räumlichen Skala abhängen. Bei der Ozonbilanz z.B. trugen die advektiven Flüsse mit Ausnahme des obersten Teils der Modellatmosphäre im Integral über den Tag nur zum Massenverlust bei. In der kleineren Skala einer Region ist ein Massenzuwachs durch horizontale Advektion fast immer mit einer Abnahme durch vertikales Ausströmen verbunden und umgekehrt.

Die Prozesse in der Planetarischen Grenzschicht spielt bei den Haushaltsbetrachtungen von Schadstoffen in einer Region eine bedeutende Rolle. Primärstoffe, die in Bodennähe emittiert werden gelangen durch turbulente Transporte schnell und effektiv in höhere Schichten der Grenzschicht. Das hat zur Folge, daß sie als Vorläufersubstanzen oberhalb des bodennahen Bereichs zur chemischen Produktion von Ozon beitragen, das durch turbulente Diffusion nach unten transportiert wird, so daß die Konzentration auch in Bodennähe ansteigt. Chemische Prozesse führen hier zu einer überwiegenden Titration des Ozons. Nur in Gebieten mit

geringeren Mengen an NO Emissionen kann es auch tagsüber zu einer betragsmäßig kleinen Nettobildung von O<sub>3</sub> durch chemische Prozesse kommen.

Als ein Beispiel für die konkrete Anwendung und den Nutzen der Massenbilanzrechnungen wurden die Auswirkungen von unterschiedlichen Emissionsminderungsmaßnahmen, für die eine Dauer von einem Tag angenommen wurde, auf die Ozonkonzentrationen in der ländlichen Region Freudenstadt, im Ballungszentrum Stuttgart und in einer Region im Lee von Stuttgart untersucht. Von allen betrachteten Fällen führte nur die hypothetische Annahme, daß alle anthropogenen Emissionen auf der regionalen Skala des gesamten Modellgebietes vollständig abgeschaltet werden zu eine Reduzierung der Ozonmaxima, die im Mittel über ganz Baden-Württemberg etwa 5 ppb betrug. Der Grund dafür ist der folgende. Die chemische Produktion von Ozon findet in der höheren Grenzschicht statt. Im Fall der abgeschalteten Emissionen ist die Bildung von Ozon deutlich geringer als im Referenzfall des nicht geänderten Emissionskatasters, und somit sind auch die Konzentrationen niedriger. In Bodennähe führt das Abschalten der Emissionen dagegen zu einer chemischen Produktion von Ozon und zu einem Konzentrationsniveau, das morgens zunächst über dem des Referenzfalls liegt. Beim Minderungsszenario gleichen sich daher schon vormittags die Konzentrationsverhältnisse in der unteren und oberen Grenzschicht an, es findet ein im Vergleich zum Referenzfall geringerer turbulenter Austausch statt, und die Konzentrationen in Bodennähe bleiben im wesentlichen auf dem niedrigen Niveau, das durch die Werte in der höheren Schicht vorgegeben ist.

Als drastische lokale Maßnahme wurde noch das Abschalten aller anthropogenen Emissionen im Ballungsgebiet Stuttgart unterstellt. Erwartungsgemäß führte dies zu einem Anstieg der Ozonwerte im Stadtgebiet selbst, da von außen weiterhin Ozonvorläufersubstanzen heran transportiert wurden, die Ozon photochemisch bildeten. Dieser Produktion wirkte aber nur noch eine sehr geringe Titration wegen des lokal fehlenden NO entgegen. Aber auch im Lee der Stadt lag das Konzentrationsniveau von Ozon über dem des Referenzfalls. Für diesen Anstieg waren allerdings andere Vorgänge verantwortlich als in der Stadtregion. Im Fall der in Stuttgart lokal abgeschalteten Emissionen reduzierte sich in der oberen Grenzschicht der Leeregion unter anderem der Transport der Stickoxide aus der Luvregion, so daß aufgrund geringerer Titration in dieser Schicht die Ozonkonzentration im Vergleich zum Referenzfall zunahm. Dadurch bildete sich zwischen der bodennahen Schicht und der oberen Grenzschicht ein stärkerer vertikaler Konzentrationsgradient des Ozons aus. Infolgedessen nahm der turbulente Vertikaltransport aus der höheren Region zum Boden zu und die Ozonkonzentration stieg dort an.

Eine realistischere Maßnahme (T2000), bei der Reduzierungen der NO<sub>x</sub>-Emissionen von 36%, der VOC- und CO-Emissionen von 54% bzw. 62% im ganzen Modellgebiet unterstellt wurden, führte ebenfalls zu einem Anstieg der Maximalwerte der mittleren bodennahen Ozonkonzentrationen, die im Ballungszentrum Stuttgart und im Lee der Stadt etwa 4 ppb betrug. Für diese Zunahme war im Vergleich mit dem Referenzfall vornehmlich nur die aufgrund des geringeren NO Niveaus verringerte Titration des Ozons verantwortlich.

Bezogen auf die herrschende meteorologische Situation und die vorgegebenen Bedingungen haben die Untersuchungen gezeigt, daß lokale und regionale Emissionsminderungen, die nur kurzfristig ergriffen werden, nicht dazu geeignet sind, das vorherrschende Ozonniveau weiter zu senken. Erst wenn die Emissionen weiter drastisch reduziert werden, ist auch mit einer Minderung der Sekundärstoffe zu rechnen.

## **2. Welche Fortschritte ergeben sich in Wissenschaft und/oder Technik durch die Forschungsergebnisse**

Mit der Methode der Massenbilanzanalyse, die im Modellsystem KAMM/DRAIS optional angewendet werden kann, steht ein Werkzeug zur Verfügung, das ergänzend zur lokalen Betrachtung an einem Punkt das Verhalten von Schadstoffen in einer Region beschreibt und die Analyse dieses Verhaltens ermöglicht. Das Verfahren ist in dem Sinne allgemeingültig, daß es sich auch auf andere meteorologische und Anfangs- und Randbedingungen der Schadstoffverteilung anwenden läßt. Entsprechend den herrschenden Vorgaben für eine Simulation, lassen sich die jeweilig ablaufenden chemischen Prozesse aufzeigen und der Einfluß der Meteorologie quantifizieren. Die Massenbilanzanalyse bietet Möglichkeiten, die über die bisher mögliche Aussage, die Konzentration eines Stoffes ist unter vorgegeben Bedingungen in einer Region niedriger oder höher, hinausgeht. Sie zeigt die Wege auf, die zu dieser Aussage führen. Die Massenbilanzanalyse berücksichtigt auch die Beiträge der Haushaltskomponenten von Schadstoffen, die bei experimentellen Arbeiten auf einer regionalen Skala gar nicht oder nur sehr schwer zu erfassen sind. Dies sind insbesondere die Anteile der Deposition und der chemischen Prozesse. Sie erweist sich auch bei der Vorbereitung von Experimenten als hilfreich, da unter Annahme der gewünschten Bedingungen des Experimentes bereits im Vorfeld untersucht werden kann, welche Faktoren eventuell noch zusätzlich experimentell erfaßt werden sollten, um das vorgegebene Ziel einer Meßkampagne zu erreichen. Als konkretes Beispiel seien die Experimente zur Evaluierung der Emissionen einer Stadt (in diesem Fall die Stadt Augsburg) genannt. Hier wurden aufgrund der Vorausrechnungen mit Massenbilanzen das zeitliche

Meßfenster festgelegt, der Anteil der experimentell nicht erfaßten Beiträge (Deposition und Chemie) abgeschätzt und Empfehlungen für eine Erweiterung des Meßprogramms gegeben, die auch umgesetzt wurden.

### **3. Welche Empfehlung ergibt sich aus dem Forschungsergebnis für die Praxis**

Allgemein kann festgestellt werden, daß mit der Massenbilanzanalyse eine Methode besteht, die zum besseren Verständnis der Haushalte von Schadstoffen in der Atmosphäre beiträgt. Daher sollten Massenbilanzbetrachtungen in die Untersuchungen des Verhaltens von Schadstoffen mit einbezogen werden. Das gilt z.B. für die Entwicklung von Strategien zur Emissionsminderung. Mit Hilfe der Massenbilanzen lassen sich die positiven und vor allem auch die negativen Auswirkungen einer Emissionsminderung auf die Schadstoffbelastung sowohl auf der regionalen als auch auf der lokalen Skala vorhersagen.