

HAUPTSEMINAR KLIMATOLOGIE

Thema: Bodennahes und stratosphärisches Ozon
- ein Vergleich unter Berücksichtigung der
Bildungsbedingungen und der Auswirkung auf
Organismen

Betreuer: Prof. Dr. M. Meurer

Referent: Bodo Müller
6. Semester Geoökologie

gehalten am: 29. Juni 2000 (SS 2000)

Gliederung:

1. Eigenschaften des Ozons

2. Aufbau und Ozonverteilung der unteren Atmosphäre

3. Stratosphärisches Ozon

- 3.1 Stratosphärische Ozonbildung in der Ozonschicht**
- 3.2 Das Phänomen Ozonloch und seine Ursachen**
- 3.3 Erhöhte UV-Strahlung als Folge der Zerstörung des stratosphärischen Ozons**
- 3.4 Wirkung der UV-Strahlung auf Organismen**
 - UV-B-Einfluss auf das maritime Leben
 - Einfluss der UV-B-Strahlung auf Pflanzen
 - Wirkung auf den Menschen

4. Troposphärisches Ozon

- 4.1 Herkunft des Ozons**
- 4.2 Darstellung der chemischen Vorgänge bei der Ozonbildung**
 - Kreislaufreaktionen der Ozonbildung
 - Bildung von Überschussozon
 - Betrachtung der Ozonkonzentration in verschiedenen Gebieten und im Tagesverlauf
- 4.3 Wirkung von Ozon auf Organismen**
 - Wirkung auf Pflanzen
 - Wirkung auf den Menschen

5. Gegenmaßnahmen und Ausblick in die Zukunft

6. Literaturverzeichnis

1. Eigenschaften des Ozons

Ozon ist griechisch und bedeutet „nach etwas riechen“. Es handelt sich um ein farbloses, äußerst giftiges Gas, das aus 3 Sauerstoffatomen aufgebaut ist. Es zerfällt schon bei Zimmertemperatur, die durchschnittliche Halbwertszeit beträgt 7 Minuten. Das Vorkommen ist ubiquitär. In höheren Konzentrationen ist es blau gefärbt und hat einen stechenden Geruch, der an Chlor erinnert. Nach gewisser Einwirkungszeit wird der Geruch infolge Schädigung der Schleimhäute nicht mehr wahrgenommen.

Ozon ist wenig wasserlöslich, dafür gut löslich in organischen Lösungsmitteln.

Es ist eines der stärksten Oxidationsmittel und besitzt eine hohe chemische Reaktivität.

Es greift also andere Stoffe an, schädigt Lebewesen, Kunststoffe und Metalle.

Industriell wird es verwendet als Bleichmittel und zur Desinfektion.

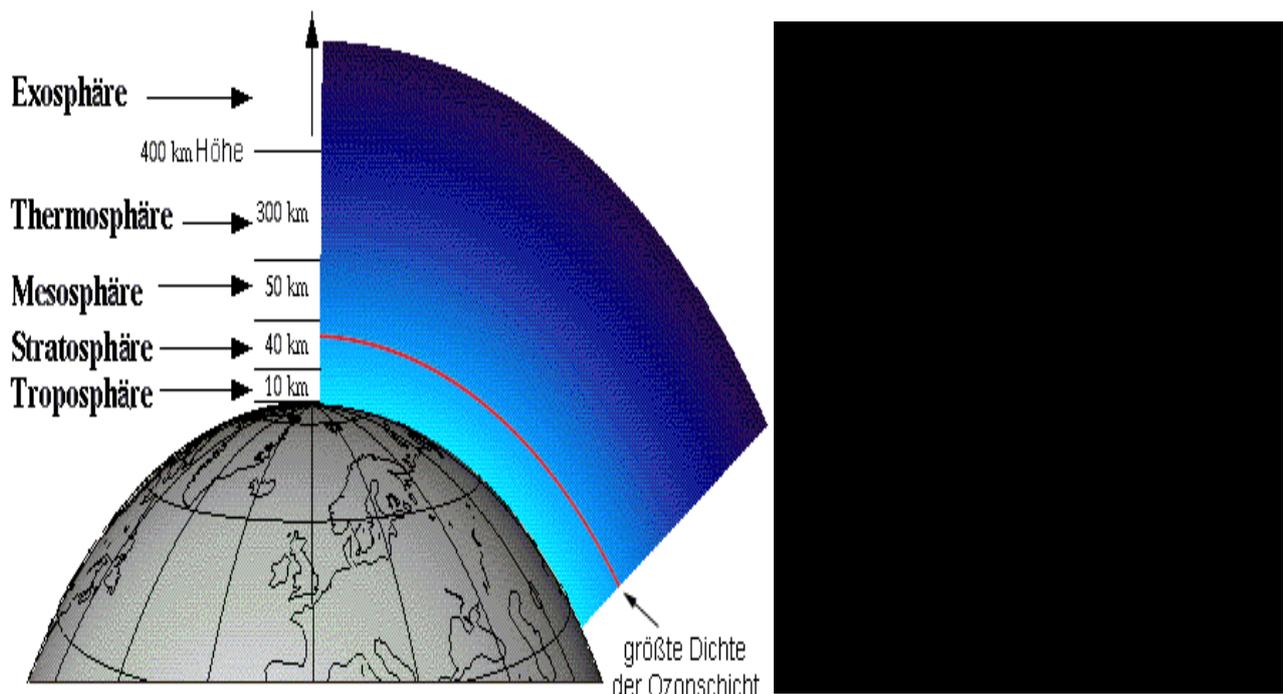
Ozon absorbiert im ultravioletten und im infraroten Spektralbereich.

Die *Konzentration* wird in Masse/Volumen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] angegeben.

Das *Volumenmischungsverhältnis* ist das Verhältnis aus dem Volumenanteil der Ozonteilchen zum betrachteten Luftvolumen. Die gebräuchliche Einheit ist 1ppb = parts per billion was einem Volumenmischungsverhältnis von $1:10^9$ entspricht.

Umrechnungsfaktoren: $1\text{ml}/\text{m}^3 = 1\text{ppm} = 1000\text{ppb} = 2\text{mg}/\text{m}^3 = 2000\mu\text{g}/\text{m}^3$

2. Aufbau und Ozon-Verteilung der unteren Atmosphärenschichten



Die Atmosphäre wird nach der Temperatur in verschiedene Schichten eingeteilt, wobei ich nur auf die untersten beiden eingehen werde.

Die *Troposphäre* ist die unterste Schicht. Ihre Obergrenze, die Tropopause, liegt zwischen 10 und 18 km Höhe. Sie enthält nahezu den gesamten Luft und- Wasserdampfgehalt. In ihr finden das Wettergeschehen und die Luftbewegungen statt. Die Luft der Troposphäre wird durch Abstrahlung der Sonnenenergie vom Boden erwärmt.

Die Temperatur nimmt von unten nach oben pro km um durchschnittlich 6,5 Grad Celsius ab. An der oberen Grenzzone, der Tropopause, ist die Temperatur auf weniger als –50 Grad Celsius abgekühlt. Aus diesem Grunde kommt es zu raschen und effektiven vertikalen Luftdurchmischungen. Im Bereich der Troposphäre nimmt die Ozonkonzentration seit 1970 um etwa 1% pro Jahr zu. Das Ozon trägt durch Absorption der langwelligen infraroten Abstrahlung vom Erdboden zum Treibhauseffekt bei.

Die *Stratosphäre* liegt zwischen 10 und 50 km Höhe. Das Ozon konzentriert sich in einer Schicht mit einem Maximum der Ozondichte bei ca. 20-25 km, je nach geographischer Lage über der Erde. Die Ozonschicht endet abrupt unterhalb von etwa 10-15 km. Sie absorbiert UV-Licht ($\lambda=200-340\text{nm}$) und erwärmt sich dadurch auf bis zu 0 Grad Celsius. Wegen der Temperaturzunahme mit der Höhe ist die Stratosphäre im Gegensatz zur Troposphäre stabil geschichtet, so dass der Vertikalaustausch stark behindert ist.

Ozon ist ein Klimafaktor, da es der wesentliche Wärmespender in der Stratosphäre ist.

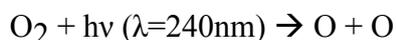
Der Ozongehalt der Stratosphäre beträgt ungefähr 90 %. Er hat weltweit innerhalb der letzten 20 Jahre um einige Prozent abgenommen.

An die Stratosphäre schließen sich die Mesosphäre (50 bis 100km), die Thermosphäre (100 bis 400km) und darüber die Exosphäre an.

3. Stratosphärisches Ozon

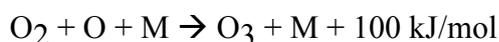
3.1 Stratosphärische Ozonbildung in der Ozonschicht

Atomarer Sauerstoff (O) entsteht bei der Absorption elektromagnetischer Strahlung. Es kommt zur Photodissoziation, d.h. zur Spaltung der chemischen Bindung durch Photonen (=Lichtteilchen):



Unter $h\nu$ versteht man die Energie eines Photons. Hierbei ist ν die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung und h eine universelle Naturkonstante (Planksches Wirkungsquantum).

Ozon entsteht durch einen Dreierstoß zwischen je einem atomaren Sauerstoff, einem molekularen Sauerstoff und einem dritten Stoßpartner M.



Bei dem Stoßpartner M handelt es sich um Bestandteile der Luft, meistens ein N_2 oder O_2 -Molekül.

M nimmt bei der Kollision einen Teil der Reaktionsenergie auf und gibt diese an andere Luftteilchen weiter und erwärmt somit die Stratosphäre. Ohne diese Energieabgabe würde das beim Stoß von O und O₂ entstehende, sehr reaktive O₃ in kürzester Zeit wieder zerfallen. Die obige Reaktion würde sich umkehren.

Unter stratosphärischen Umweltbedingungen sind so bis zu 5*10¹⁰ Moleküle Ozon pro cm³ Luft und pro Sekunde produzierbar. Es werden aber nicht so viele gebildet, da die Verfügbarkeit von atomarem O der limitierende Faktor ist.

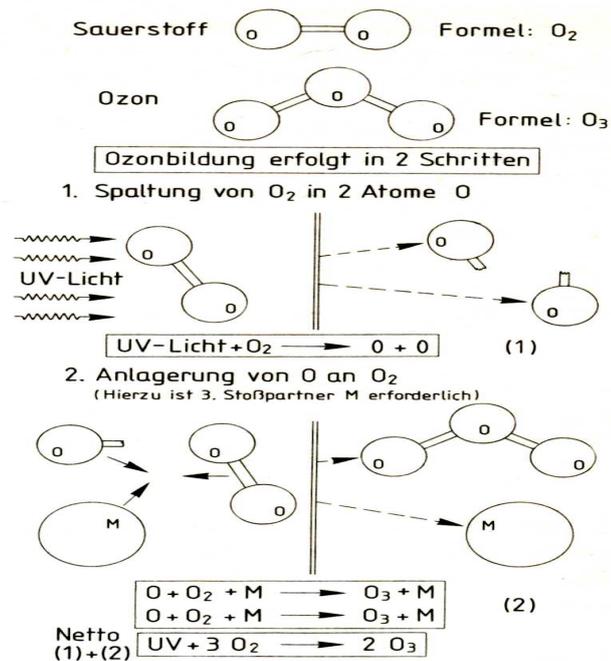


Abb. 3. Schematische Darstellung der Bildung von Ozon

Fabian P. Atmosphäre und Umwelt (1992) S.27

Das gebildete Ozon kann nun wieder UV-Licht absorbieren (UV-B und UV-C) und zerfällt wieder in molekularen und atomaren Sauerstoff.



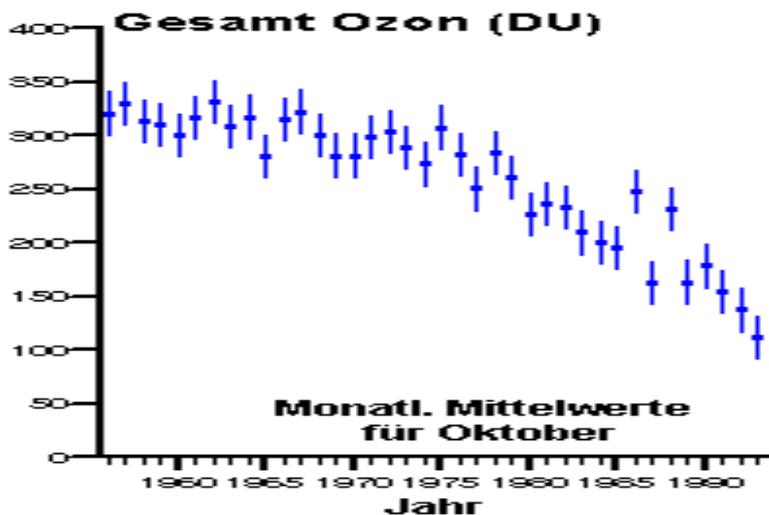
In der Ozonschicht existiert ein photolytisches Gleichgewicht zwischen atomarem und molekularem Sauerstoff, sowie Ozon, d.h. Auf- und Abbau halten sich die Waage. Ohne störende Einflüsse bleibt also die Ozonkonzentration stabil.

3.2 Das Phänomen ‚Ozonloch‘ und seine Ursachen

Die britischen Forscher Farman, Gardiner und Shanklin konnten an Hand langer Messreihen der britischen Antarktisstation Halley-Bay zeigen, dass die Oktober-Mittel der Ozonschichtdicken über dieser Station von etwa 320 Dobson Einheiten, die während der sechziger Jahre registriert wurden, auf unter 200 Dobson Einheiten im Oktober 1984 abgefallen waren, wobei das Ausmaß dieser Ozonreduktion seit Mitte der siebziger Jahre besonders rapide zugenommen hatte. Bei der Mengenangabe von Ozon in Dobson Einheiten

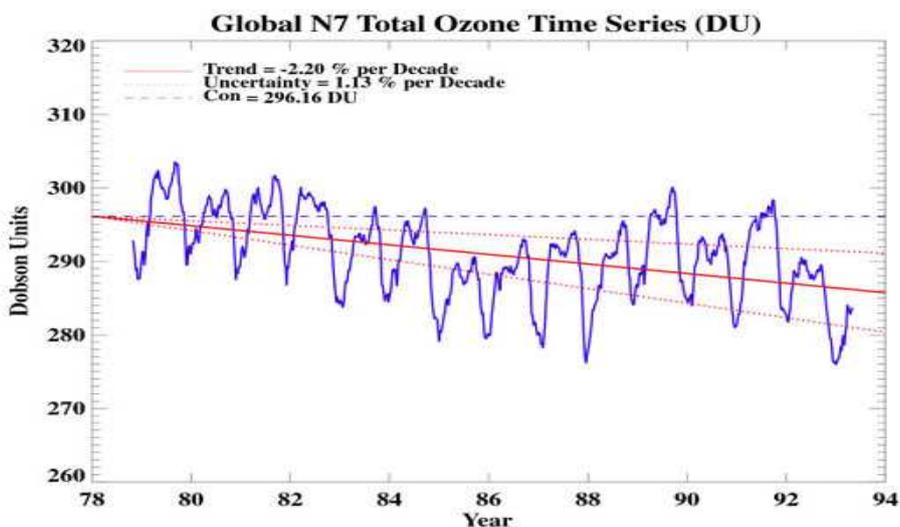
wird eine imaginäre Säule betrachtet, die von der Erdoberfläche bis zum Ende der Atmosphäre reicht. Man stellt sich vor, dass das Ozon in der Säule so weit nach unten gedrückt würde, bis es sich am Erdboden in einer Schicht unter Atmosphärendruck ansammeln würde. Die Höhe dieser Schicht liefert dann den Zahlenwert für die Ozonmenge in Dobson-Einheiten (DU). 100 Dobson-Einheiten entsprechen einer Schichtdicke von 1mm oder $2,69 \cdot 10^{18}$ Ozon-Molekülen pro cm^2 .

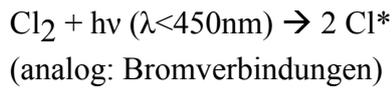
Diese Entdeckung der Ozonausdünnung erschien im Frühjahr 1985 als Bericht in der Zeitschrift Nature und schlug wie eine Bombe ein. Groß war die Überraschung in der gesamten Fachwelt, denn niemand hatte einen solchen Effekt vorausgesagt. Anfang der 80er Jahre gingen zwar schon Messungen voraus, man dachte aber, der gemessene Ozonschwund wäre eine Folge von Messungenauigkeiten. Diese erhebliche Reduktion der antarktischen Ozonmenge nannte man Ozonloch.



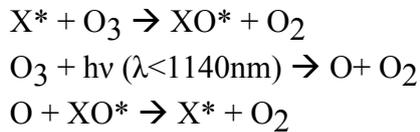
<http://www.merian.fr.bw.schule.de/beck/skripten/bs11.htm>

Der Ozongehalt in der Stratosphäre hat weltweit innerhalb der letzten 20 Jahre um einige Prozent abgenommen.





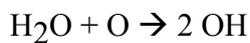
Diese Radikale katalysieren die Zerstörung des Ozons. Dabei ist Brom 10-100-fach effektiver bei der Ozonzerstörung als Chlor.



Für $\text{X}^* = \text{ClO}^*, \text{Cl}^*, \text{BrO}^*, \text{Br}^*$

Dieser katalytische Zyklus wird bis zu 1000 mal durchlaufen, erst dann wird das Radikal ausgewaschen und somit unschädlich gemacht.

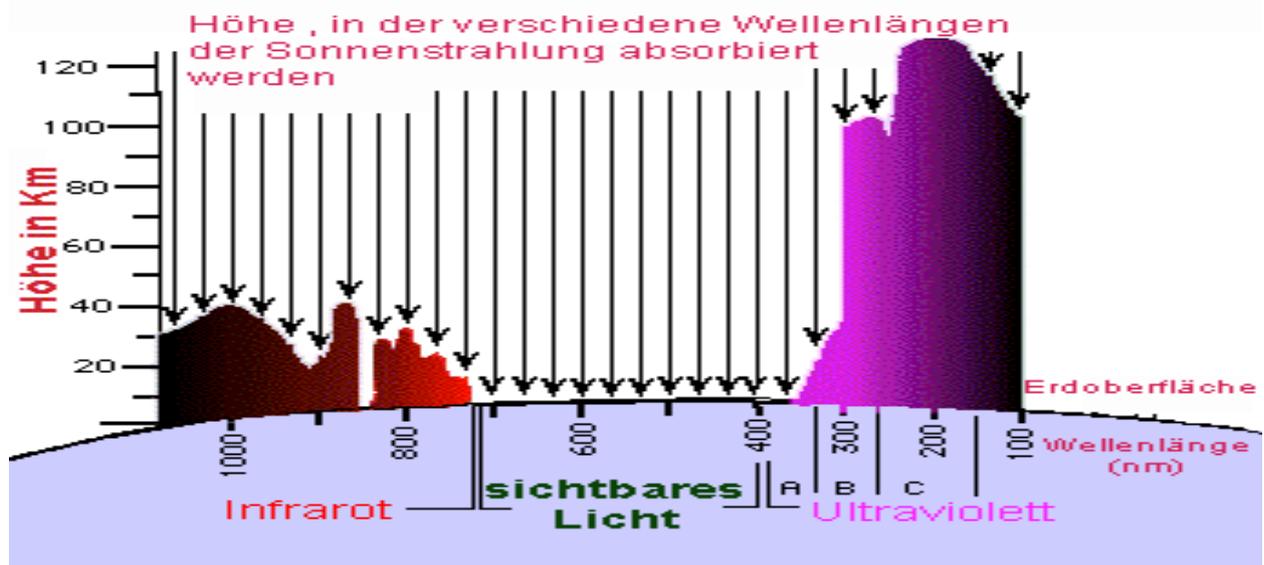
Die Auswaschung erfolgt durch angeregte Sauerstoffatome, die bei der Reaktion mit einem Wassermolekül nach der Reaktion



zwei Hydroxylradikale bilden. Die Hydroxylradikale stellen gewissermaßen das „Waschmittel“ der Atmosphäre dar, da sie mit wasserunlöslichen Substanzen, z.B. Kohlenwasserstoffen, zu wasserlöslichen Stoffen reagieren und diese aus der Atmosphäre entfernen („waschen“).

3.3 Erhöhte UV-Strahlung als Folge der Zerstörung des stratosphärischen Ozons

Stratosphärisches Ozon wirkt „indirekt“, es absorbiert UV-B-Strahlung, die ansonsten bis zur Erde vordringen und Organismen schädigen würde. Bei der UV-Strahlung handelt es sich um einen Teil des Sonnenspektrums zwischen der Röntgenstrahlung und dem sichtbaren Licht. Die Sonne emittiert Licht über einen breiten Bereich an Energien, wovon etwa 2% in Form hochenergetischer ultravioletter Strahlung (UV-) Strahlung abgegeben wird.



<http://www.merian.fr.bw.schule.de/beck/skripten/bs11.htm>

Die Menge an solarer UV-Strahlung, die an einem bestimmten Punkt auf der Erdoberfläche empfangen wird, hängt von der Position der Sonne über dem Horizont, von der Menge des Ozons in der Atmosphäre und von der lokalen Bewölkung und Luftverschmutzung ab.

UV Strahlung wird in 3 Teilbereiche gegliedert : UV-A ($\lambda=320-400\text{nm}$), UV-B ($\lambda=280-320\text{nm}$) und UV-C ($\lambda=100-280\text{nm}$).

UV-C-Strahlung hat den höchsten Energiegehalt und birgt potentiell die größte Gefahr für biologische Systeme, da es zu starken Wechselwirkungen mit Proteinen und Erbgut (DNA) der Zellen kommt. Sie wird aber vollständig von der Atmosphäre in ca.100 km Höhe absorbiert und dringt somit nicht bis zur Erdoberfläche vor.

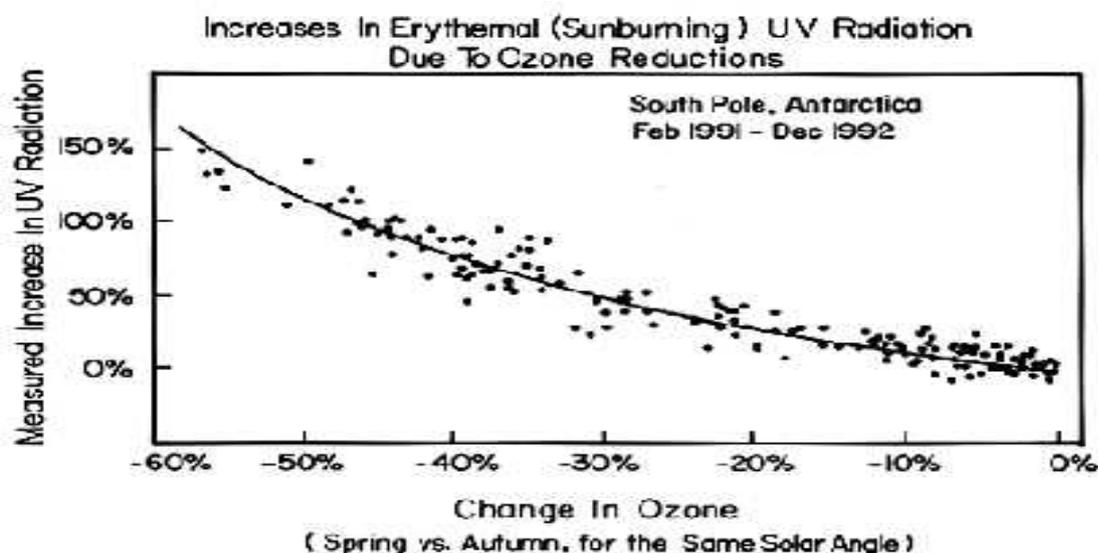
UV-B-Strahlung kann lebenden Systemen ebenfalls gefährlich werden, da sie mit den π -Elektronensystemen der Zellen in Wechselwirkung treten kann. Sie wird aber zum größten Teil von Ozon absorbiert.

UV-A-Strahlung ist energieärmer, sie wird nur zu einem geringen Teil durch die Atmosphäre herausgefiltert und erreicht nahezu vollständig die Erdoberfläche.

Eine Abnahme der Ozonkonzentration führt zu einer Intensivierung der zur Erdoberfläche durchkommenden UV-B-Strahlung. Man kann eine Faustregel formulieren:

Eine Ozonverminderung um 1% führt zu einer Zunahme von 1,3-1,8% an UV-B-Strahlung.

Als Beispiel für diese Auswirkungen dient nachfolgendes Schaubild, auf dem man die Zunahme der sonnenbrandauslösenden UV-Strahlung durch Abnahme des Ozons am Südpol sieht.



http://region.hagen.de/OZON/ozon_i.htm

Auf der x- Achse ist die Änderung der Ozonmenge von Herbst zu Frühling aufgetragen. Auf der y- Achse ist der gemessene Anstieg der UV-Strahlung angegeben.

Man sieht, welche dramatischen Auswirkungen das Ozonloch heutzutage schon hat. Auf Grund des Ozonloches war die UV-B Intensität über der Palmer Station in der Antarktis Ende Oktober 1993 größer als die über San Diego (Kalifornien) zu irgend einer Zeit im Jahr.

(Eigentlich sollte ja dort die UV-Intensität besonders hoch sein, da die Sonne hoch am Himmel steht und so die Strahlen nur einen kurzen Weg durch die Atmosphäre haben, somit also geringer absorbiert werden als an Orten mit größerer geographischer Breite).

3.4 Wirkung der UV-Strahlung auf Organismen

UV-B-Einfluss auf das maritime Leben

Das maritime Leben nahe der Oberfläche kann sehr leicht durch UV-B-Strahlung geschädigt werden.

Davon betroffen sind zum einen Kleinlebewesen wie z.B. Jungfische, Krebse, Shrimps, die an der Meeresoberfläche und in flachen Küstengebieten leben, zum anderen findet man auch das Plankton (=einzellige Organismen) an der Meeresoberfläche vor.

Diese Meeresbewohner bilden die Basis der ozeanischen Nahrungskette. Durch ihre Zerstörung wäre die Verfügbarkeit von Fisch und anderen Nahrungsmitteln aus Ozeanen vermindert. Außerdem ist Phyto-Plankton, da es photosynthetisch CO₂ bindet, eine der bedeutendsten Quellen des atmosphärischen Sauerstoffs. Bei seiner Zerstörung käme es zu Auswirkungen auf den CO₂-Haushalt der Atmosphäre und zu einem verstärkten Treibhauseffekt.

Einfluss der UV-B-Strahlung auf Pflanzen

UV-B-Bestrahlung ist ein Stressfaktor für Pflanzen, wie auch hohe oder tiefe Temperaturen, Wassermangel, Überdüngung, Verwundung, Schädlinge und Schadgase.

Je nach Spezies können die Reaktionen von Pflanzen auf UV-B-Bestrahlung sehr unterschiedlich sein. Generell gesehen gibt es aber in einer Pflanze verschiedene Orte, die UV-B-empfindlich reagieren:

Die *Nukleinsäuren* (*DNS*, *RNS*) tragen die Erbinformationen. Sie können direkt mit UV-B-Strahlung interagieren. Die Basenpaarstruktur und damit die DNS-Information wird dabei zerstört.

Enzyme sind *Proteine* mit katalytischen Eigenschaften. Sie reagieren mit UV-B-Licht unter Verlust ihrer Funktion bzw. Aktivität.

Membranlipide können durch erhöhte UV-B-Strahlung oxidiert werden, was zu einer Destabilisierung der betroffenen Membranen führt.

Das Gerüst der Pflanzen (*Cytoskelett*) ist sehr empfindlich gegenüber UV-B-Strahlung. Die gesamte Morphologie der Pflanze wird durch verändertes Zellwachstum gefährdet.

In Folge der oben beschriebenen Einwirkungen werden Veränderungen in der Gesamt-Biomasse, Unterschiede in der Verteilung der Biomasse zwischen Spross und Wurzel, geringere Photosynthese und somit geringere CO₂-Fixierung, ein geändertes Blühverhalten (Unterdrückung oder Veränderung des Blühzeitpunktes), eine Verhinderung der Produktion von Blütenstaub, geringere Pflanzenhöhe und kleineres Blattvolumen beobachtet.

Die Pflanzen sind aus zwei Gründen sehr gefährdet, zum einen sind Pflanzen auf Licht angewiesen und zum anderen wuchsgebunden, sie können also nicht ihren Standort ändern, wie Tiere und Menschen.

Besondere Gefährdung besteht in bestimmten Wachstumsstadien z.B. in der Keimungsphase, da noch keine Adaption und Ausbildung von Schutzmechanismen erfolgen konnte.

Nicht nur die Biomasse, sondern auch die Qualität der Pflanzen kann sich drastisch verändern. Unter dem Einfluss von UV-B-Bestrahlung reduziert sich beispielsweise der Proteingehalt bei Sojabohnen. Basilikum produziert mehr ätherische Öle, wohingegen Bohnen sogar giftige Inhaltsstoffe bilden. Die bisherigen Experimente sind schwer zu bewerten, da bei Freilandexperimenten Temperatur, Luft, Bodenfeuchte, Gaszusammensetzung, Düngung und die Mineralstoffversorgung mit zu berücksichtigen sind.

Außerdem sind die Folgen stark abhängig von bereits schon vorkommenden natürlichen Strahlungsbedingungen. Spezies, die ihre Heimat in großen Höhen haben, sind resistenter als ihre Artgenossen aus niedriger gelegenen Gebieten.

Man rechnet mit einem Ausfall besonders empfindlicher Arten und einer Bevorzugung UV-resistenter Pflanzen, was zu einer Störung des ökologischen Gleichgewichtes führen wird.

Allerdings können sich Pflanzen auch gegen UV-Strahlung schützen.

Im folgenden werden Schutzmechanismen benannt und in ihrer Wirkung beschrieben, mit welchen die Pflanze auf UV-B-Stress antwortet.

Die *Schirmpigmente* werden in der Epidermis durch UV-Bestrahlung biosynthetisch hergestellt. Sie haben ihr Hauptabsorptionsmaximum genau im UV-Bereich und dienen daher als Schutzstoffe vor der UV-B-Belastung.

Bei der *Photolyase* handelt es sich um ein Reparaturenzym, das bis zu einem gewissen Grad geschädigte Erbsubstanz reparieren kann.

Die UV-B-Bestrahlung fördert die Bildung von *epikutikulären Wachsen*, welche die Pflanze durch Reflexion schützen.

UV-B-Strahlung fördert außerdem die Bildung von oxidativ wirkenden Stoffen, welche die Pflanzenzelle gefährden. Die Zelle schützt sich durch *antioxidative Stoffe*, z.B. Vitamin E, das diese Oxidantien in Membranen abfangen kann.

Viele Pflanzen reagieren auf erhöhte UV-B-Belastung mit *Strukturveränderungen*, z.B. der Ausbildung von dicken und kleinen Blättern. Damit wird ein günstigeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen erreicht, weniger Gewebe wird den erhöhten Strahlungsdosen ausgesetzt.

Wirkung auf den Menschen

Ein positiver Effekt der UV-Strahlung ist eine Anregung der Vitamin D-Bildung in der Haut, so dass die Vitamin D-Defizite der Bevölkerung in den hohen Breiten durch erhöhte UV-Strahlung kompensiert werden. Außerdem wirkt die UV-Strahlung blutdrucksenkend und die körpereigene Abwehrkräfte gegen Schadstoffeinflüsse werden gefördert.

Die negativen Effekte äußern sich in einer Zunahme von Augenkrankheiten (Katarakte). Man hat einen direkten, dosisabhängigen Zusammenhang zwischen UV-Exposition und Augenkrankheiten wie Star-Erkrankungen nachgewiesen.

Zudem werden mögliche Veränderungen im Immunsystem befürchtet. Man vermutet, dass auch geringe UV-Dosen eine unterdrückende Wirkung auf bestimmte Immunreaktionen haben können. Hierfür stehen aber noch Untersuchungsergebnisse aus.

Weiterhin werden gutartige Hautkrebsgeschwülste (Non-Melanoma-Skin-Cancer) zunehmen. In den USA hat die NMSC-Rate von 1960-1986 um durchschnittlich über 300 % zugenommen. Auf einen direkten Zusammenhang zur Abnahme des Ozons zu schließen wäre aber voreilig, da die UV-Einwirkung auf die Haut eine sehr lange Latenzzeit von 20-30 Jahren hat und sich das Freizeitverhalten der Bevölkerung (Solarien, längere Urlaube am Strand, usw.) geändert hat.

Die Zunahme von malignem (bösartigem) Hautkrebs aufgrund erhöhter UV-Strahlung ist nicht gesichert.

Dem gegenüber steht die mögliche Anpassung des Menschen an UV-Strahlung, beispielsweise kann die Haut Hornhautschichten verdicken.

4. Troposphärisches Ozon

4.1 Herkunft des Ozons

20 % des gesamten troposphärischen Ozons wird aus der Stratosphäre antransportiert, das meiste Ozon entsteht jedoch durch photochemische Prozesse in der Troposphäre. Hierbei geht die Ozonbildung auf Emission von Vorläufern NO_x (= NO und NO_2)

und VOC (=leichtflüchtige organische Verbindungen, kohlenstoffhaltige Substanzen wie z.B. Alkane, Alkene, Aldehyde, Terpene, usw.) zurück, es wird also nicht direkt emittiert.

VOC wird zu etwa 55% bei der Verwendung von Lösemitteln freigesetzt. Diese Lösemittel werden als Farben, Lacke und Reinigungsmittel in großen Druck- und Lackieranlagen angewendet.

Etwa 30% stammen aus dem Verkehr, überwiegend Pkw mit Ottomotoren (unverbrannter Kraftstoff) und Verdampfung von Kraftstoffen aus dem Tank und an Tankstellen.

Außerdem emittieren auch Wälder große Mengen an Kohlenwasserstoffen (Isopren, Terpen).

Rund 60 % der *Stickoxide* stammen aus dem Kraftfahrzeugverkehr, der Rest wird überwiegend aus den großen Feuerungsanlagen (Kohle- und Erdölkraftwerke) emittiert.

Biogene NO_x -Emissionen werden überwiegend aus überdüngten Böden freigesetzt.

Aus den Vorläufersubstanzen bilden sich unter Einfluss des Sonnenlichtes eine Gruppe äußerst reaktionsfähiger photochemischer Substanzen, die sogenannten *Photooxidantien*.

Zu den Photooxidantien zählen Ozon, freie Radikale, Stickstoffdioxide, Aldehyde, organische Säuren, organische Nitrate und Wasserstoffperoxid. Die Leitsubstanz der Photooxidantien ist das Ozon, sein Anteil liegt bei ca. 90%.

Der zeitliche Verlauf der photochemischen Smog-Bildung wird in einem Laborexperiment für ein Gemisch aus Luft, Propen (als Vertreter der VOC's) und NO in untenstehender Abbildung dargestellt und soll in etwa die Chemie der verschmutzten Außenluft darstellen.

Man sieht, wie rasch sich die Konzentrationen der Vorläufer vermindern, und wie im Gegenzug Ozon und die anderen Photooxidantien gebildet werden. Hier wird auch deutlich, dass die Ozonbildung kein einzelnes Phänomen ist, sondern immer im Zusammenhang mit der Photooxidantienbildung auftritt.

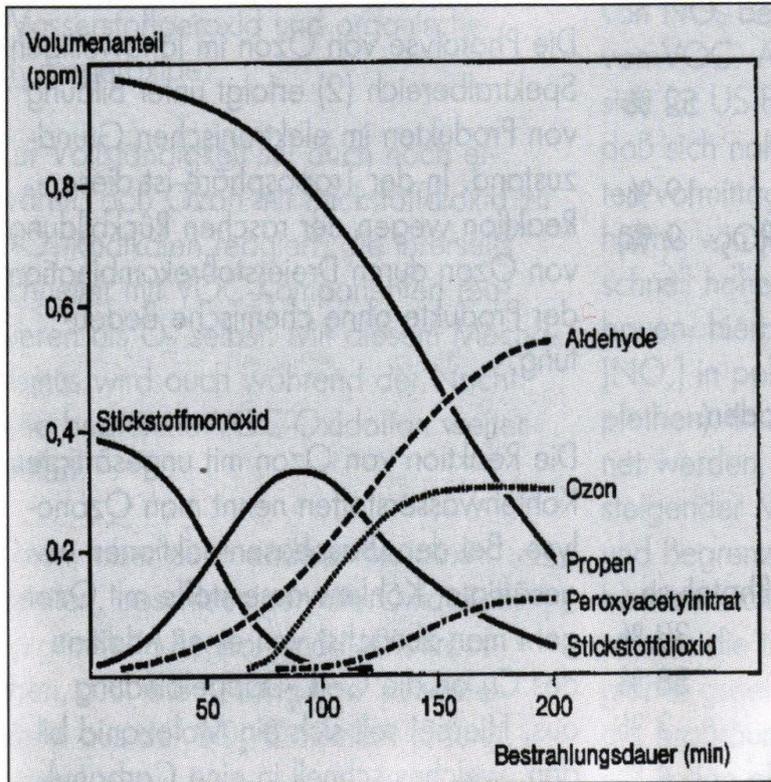


Abbildung 1:
Photooxidantienbildung
bei der Bestrahlung eines
NO/Propen-Gemisches
in Luft

Smola, T. und Blome, H. (1996): BIA-Report Ozon S.19

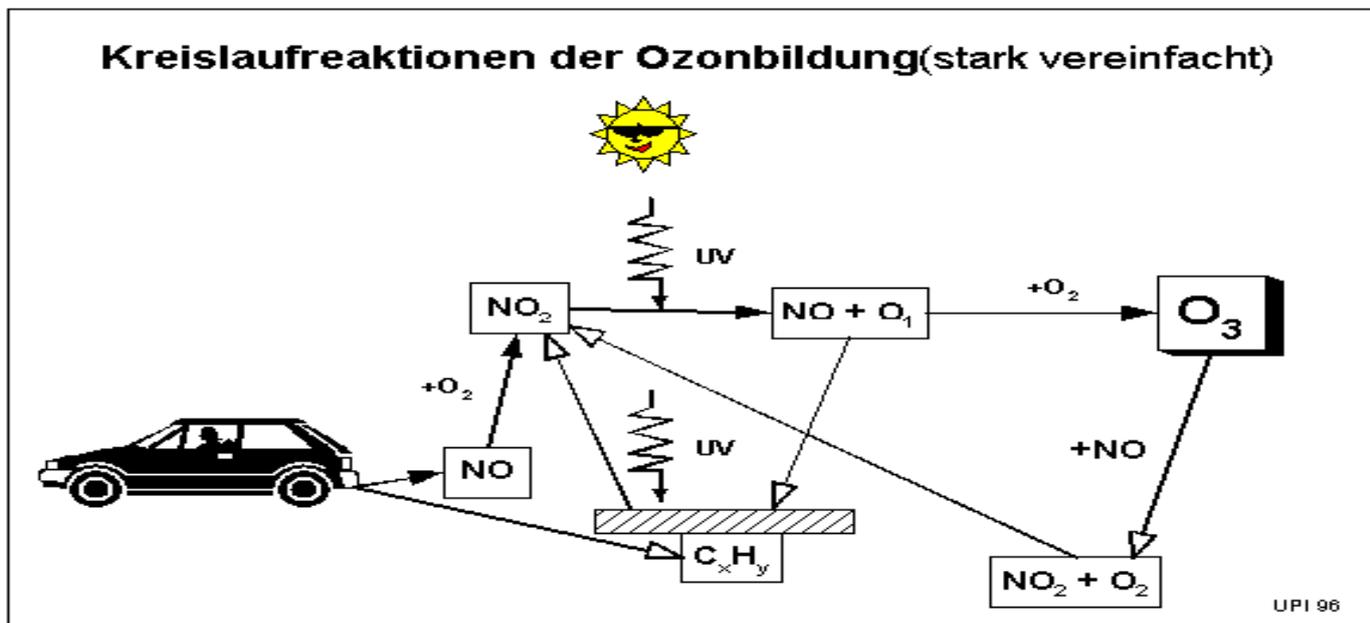
Man bezeichnet das vermehrte Auftreten von Photooxidantien auch als Photosmog oder Los Angeles Smog.

In den 40er Jahren wurden auf Photooxidantien beruhende Wirkungen wie Augenreizungen, Kopfschmerzen, Ernteschäden und vorzeitiges Brüchigwerden von Produkten aus Naturgummi zum ersten Mal in Los Angeles beobachtet.

Inzwischen wird Phänomen des Photosmogs in allen Ballungsräumen beobachtet.

6.2 Darstellung der chemischen Vorgänge bei der Ozonbildung

Kreislaufreaktionen der Ozonbildung



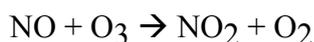
<http://www.upi-institut.de>

Die Reaktionsabläufe in den Photosmoggemischen, die zur Ozonbildung führen, sind sehr komplex.

Eine direkte Ozonbildung erfolgt durch NO₂-Photolyse:



Die Rückreaktion mit NO führt zur Zerstörung des gebildeten Ozons.

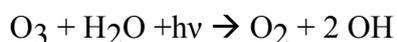


Ohne weitere Reaktionen würde sich ein photostationäres Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion einstellen, d.h. Ozon kann sich in den bodennahen Luftschichten nicht nennenswert anreichern.

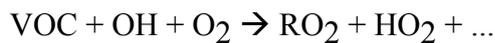
Bildung von „Überschussozon“

Dieses photostationäre Gleichgewicht wird durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen (VOC) gestört. Die Einwirkung der Kohlenwasserstoffe auf die Ozonbildung besteht im Wesentlichen darin, dass sie mit OH-Radikalen sogenannte Peroxidradikale (RO₂) bilden können, die ihrerseits mit NO zur Bildung von NO₂ und OH-Radikalen beitragen, so dass eine Kettenreaktion gestartet wird.

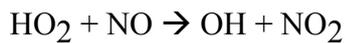
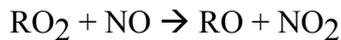
Die OH-Radikale entstehen unter dem Einfluss von Sonnenlicht in Anwesenheit von Ozon und Wasser (Initialreaktion).



Dann werden die VOC's durch die OH-Radikale oxidiert. Eine Radikalkette pflanzt sich fort:



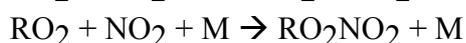
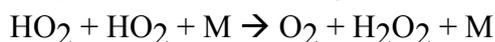
Das NO wird durch die entstehenden RO₂-bzw. HO₂- Radikale zu NO₂ oxidiert. Es entsteht auch das OH-Radikal, welches wiederum mit VOC's reagieren kann, und somit wieder die Kette startet.



Diese Schritte führen im Sonnenlicht über NO₂- Photolyse (siehe Anfang des Kapitels) zur Überschussozonbildung, wenn die Raten der obigen Reaktionen die Rate der Rückreaktion $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ übertreffen.

Wenn NO weitgehend in NO₂ umgewandelt ist, erreicht die Ozonkonzentration ihr Maximum. Danach überwiegen Kettenabbruchreaktionen.

Kettenabbruch:



Die wichtigste Kettenabbruch-Reaktion ist dabei die Reaktion der OH-Radikale mit NO₂, die zur Bildung von Salpetersäure führt. Wenn die Konzentration an NO₂ und NO durch Umwandlung in Nitrat und HNO₃ abgenommen hat, treten andere Radikalreaktionen als Kettenabbruchreaktionen in den Vordergrund. Gleichzeitig nimmt die Bildung von Photooxidantien ab. Die Radikalreaktionen, die zu Peroxyverbindungen und organischen Säuren führen, gewinnen an Bedeutung. Mit deutlich abfallenden NO_x-Konzentrationen in Reinluftgebieten gewinnen auch RO₂ + HO₂- sowie RO₂ + RO₂'- Reaktionen als Kettenabbruchsschritte an Bedeutung.

Betrachtung der Ozonkonzentration in verschiedenen Gebieten und im Tagesverlauf

Auch in Reinluftgebieten treten hohe Ozonkonzentrationen auf. Dort sind an den VOC-Vorläufersubstanzen auch natürliche Emissionen von Pflanzen beteiligt, die Stickoxide werden aus Ballungsgebieten über Transport herangeführt. NO ist selbst instabil, weshalb es nach einiger Zeit zu NO₂ oxidiert wird, so dass es in ländlichen Gebieten (wo der NO bzw. NO₂-Ausstoß gering ist) zu einer erhöhten Ozonbelastung kommt, weil hauptsächlich ozonbildendes NO₂, aber fast kein ozonabbauendes NO vorhanden ist. Im Ballungsgebiet selber führt der hohe NO-Ausstoß zu einem sofortigen Abbau von Ozon, so dass Spitzenkonzentrationen am Rande von Ballungsgebieten gemessen werden, wo eine hohe Konzentration an transportierten Vorläufern zu finden ist, wobei das NO schon zu NO₂ oxidiert wurde.

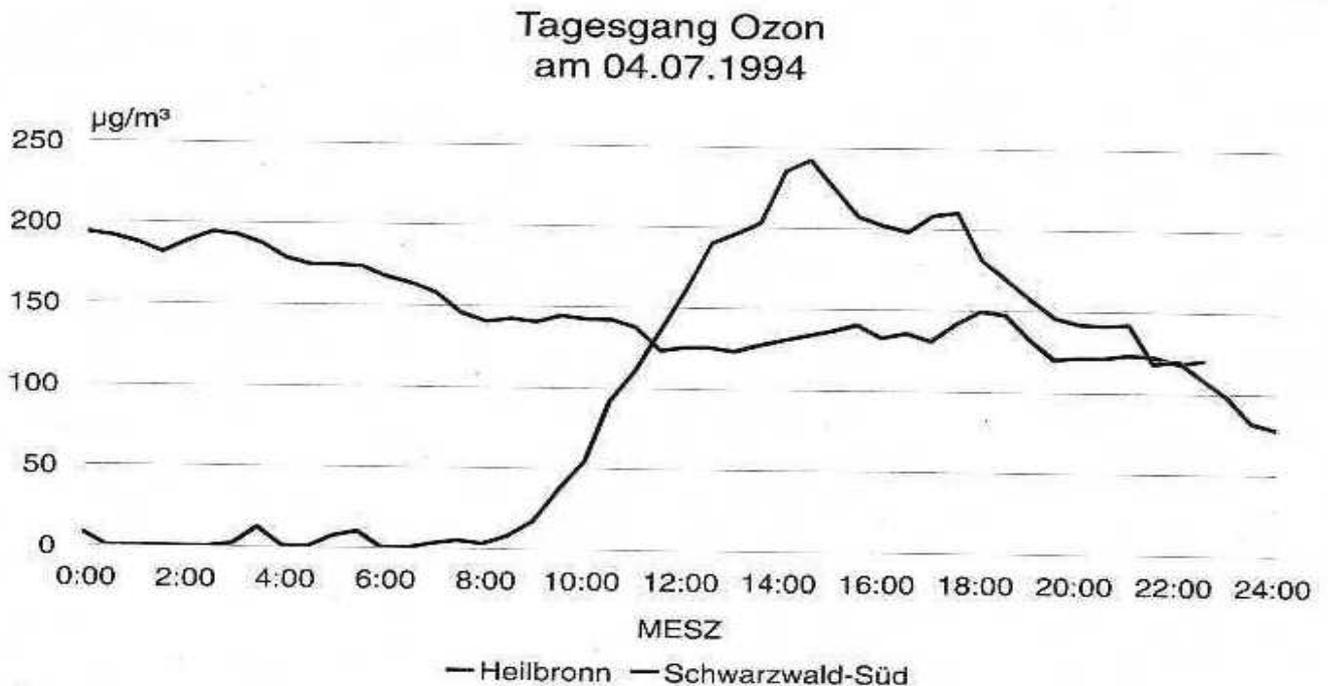


Abb. 1.1.2: Ozon-Tagesgang am 04.07.1994 in einem Ballungsgebiet (Heilbronn) und in einem Reinluftgebiet (Schwarzwald-Süd)

der Reaktion mit NO auf sehr niedrige Werte zurück, die bis zum nächsten Tag anhalten. Im Südschwarzwald jedoch, wo kein NO emittiert wird, bleiben die hohen Tageswerte auch während der Nacht erhalten, so dass insgesamt der Südschwarzwald wesentlich höheren Ozonbelastungen ausgesetzt ist als das verkehrsreiche Heilbronn.

Der Tagesverlauf der Ozonkonzentrationen ist sehr charakteristisch. Er folgt der Intensität der Sonnenlichts mit der Einschränkung, dass die Ozonbildung mit einer zeitlichen Verzögerung einsetzt, die für die photochemische Reaktion benötigt wird. Ein steiler Anstieg erfolgt in den Morgenstunden, in den frühen Nachmittagsstunden wird ein Konzentrationsplateau erreicht, das mehrere Stunden anhält. Das heißt, dass hohe Ozonbelastungen mehrere Stunden andauern können.

Der Grund für den erhöhten Abbau im Winter und während der Nachtstunden liegt in der fehlenden photochemischen Ozonproduktion, die bei ausreichender Sonneneinstrahlung den Ozonabbau weit übertrifft.

Vor 100 Jahren lag die mittlere Ozonjahreskonzentration in Bodennähe unter $30\mu\text{g}/\text{m}^3$. Heute sind die Werte in Bodennähe und in der freien Troposphäre auf $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ gestiegen. Die Ozonhintergrundkonzentrationen haben sich also in den letzten 100 Jahren mehr als verdoppelt.

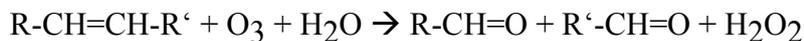
Die Zeit der höchsten Emissionen an Vorläufersubstanzen war Mitte der 80er Jahre, trotzdem waren die Ozonwerte relativ niedrig. Der Grund dafür lag in den verregneten Sommern. Im Zeitraum von 1990 bis 1994 herrschte meist während des Sommers sonniges Wetter, dementsprechend höhere Werte (Spitzenwerte um $360 \mu\text{g}/\text{m}^3$) wurden gemessen.

4.3 Wirkung von Ozon auf Organismen

Wirkung auf Pflanzen

Zur Wirkung von Ozon auf Pflanzen liegen hauptsächlich Untersuchungen an landwirtschaftlichen Nutzpflanzen (Sommerweizen, Klee, Bohnen, Mais) und an Waldbäumen (Buche, Eiche, Fichte, Kiefer) vor. Einige wenige Untersuchungen wurden an Wildpflanzen durchgeführt. Bei einer gezielten Begasung mit Ozon beobachtet man sowohl Zuwachsminderungen als auch sichtbare Schädigungen wie abgestorbene Blätter (Blattnekrosen) oder Verfärbungen.

Sobald Ozon von der Pflanze über die Spaltöffnungen aufgenommen wird, greift es wegen seiner oxidativen Wirkung die Zelloberfläche des Pflanzengewebes an. Es erfolgt ein Angriff auf die Doppelbindungen der Biomoleküle:



Wasserstoffperoxid und Aldehydverbindungen entstehen, die in die Zelle eindringen und die Thylakoidmembran der Chloroplasten und die Palisadenzellen schädigt, so dass es zu Chlorosen (Fehlen von Chlorophyll) oder sogar zu Nekrosen (Absterben des Protoplasmas) kommt.

Das Ausmaß der Schädigung hängt nicht allein von der einwirkenden Ozon-Konzentration, sondern auch von der Dauer der Belastung (=Dosis) ab.

Generell sind Buche und Eiche empfindlicher als Tanne, Kiefer und Fichte.

Die Pflanze hat aber auch wieder Möglichkeiten, Gegenmaßnahmen zu ergreifen. Sie bildet Antioxidantien (z.B. Vitamin E), die Ozon zu Sauerstoff reduzieren können.

Außerdem kann die Pflanze ihre Spaltöffnungen schließen, so dass kein weiteres Ozon eindringen kann.

Wirkung auf den Menschen

Schon in niedrigen Konzentrationen wirkt das Reizgas auf Augen, Nase, Rachenraum und Lunge ein. Auch kann es das Immunsystem beeinträchtigen und allergische Reaktionen begünstigen.

Ozon ist recht gering wasserlöslich und wird deshalb kaum in den oberen Atemwegen zurückgehalten, so dass es tief in die Lunge eindringt und dort auf Gewebe trifft, das nicht von einer Schleimschicht geschützt ist. Hier kann es zu Schädigungen der Zellmembran mit den damit verbundenen entzündlichen Prozessen kommen.

Akute Wirkungen von Ozon auf den Menschen:

Ab $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tritt Tränenreiz (hauptsächlich durch andere Photooxidantien als Ozon ausgelöst) auf, es kommt zu Reizungen der Atemwege und Atembeschwerden.

Zwischen 140 und $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ kommt es zu einer Abnahme des Ausatemvolumens und zu einer Zunahme des Widerstandes in den Atemwegen.

Ab $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wird die körperlichen Leistungsfähigkeit reduziert.

Zwischen 240 - $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ kommt es zu einer Häufung von Asthmaanfällen.

Die Giftwirkung von Ozon hängt aber in erster Linie nicht von der Expositionsdauer ab, sondern von der Konzentration und dem Atemminutenvolumen (Luftvolumen, das während einer Minute ein- oder ausgeatmet wird). Bei wiederholter täglicher Exposition gegenüber niedrigen Ozonkonzentrationen ist die Wirkung am 2. Tag am stärksten, nimmt dann ab bis zum 5. Tag, wo praktisch keine Effekte mehr messbar sind.

Durch die Ozonexposition werden zahlreiche Enzyme induziert, die den Menschen vor dem starken Oxidationsmittel schützen. Der menschliche Körper kann sich also an geringe Konzentrationen anpassen (adaptieren) und sich somit vor der schädlichen Wirkung des Ozons schützen. Dies ist auch ein Grund, warum die auftretenden Lungenfunktionsänderungen als reversibel angesehen werden.

Neben den bereits genannten Wirkungen kann Ozon die menschliche Gesundheit noch durch andere Wirkungen beeinträchtigen, denen man aber keine konkreten Konzentrationen zuordnen kann:

Dazu gehören *allergiefördernde* Wirkungen:

Ozon kann entzündliche Prozesse in der Lunge auslösen, so dass gleichzeitig anwesende Allergene tiefer in das geschädigte Gewebe eindringen.

In Zellkulturen wirkt Ozon sowohl bei Bakterien und Pflanzen als auch bei Säugetierzellen eindeutig *gentoxisch*, also erbgutschädigend. Ozon reagiert mit isolierter DNA. Es kommt zu oxidativen DNA-Schäden. Angriffspunkte sind vor allem die Basen Thymin und Guanin. Einzel- wie auch Doppelstrangbrüche treten auf (vergleichbar der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Gewebe).

Im lebenden Organismus aber existieren Reparaturmechanismen, die bei geringen Konzentrationen wirksam werden, bei höheren Konzentrationen traten im Tierversuch Erbgutveränderungen auf.

Bei der *kanzerogenen* Wirkung von Ozon liegen nur Tierversuche vor. Nach einer sechsmonatigen Exposition von Mäusen bei Konzentration von $620 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurden vermehrt krankhafte Veränderungen des Lungengewebes beobachtet.

Ozon hat ebenfalls eine *co-kanzerogene* Wirkung, das heißt, bei Anwesenheit von Kanzerogenen kann es die Krebsentstehung fördern.

Bei einer Rattenstudie, die 6 Monate bei hohen Konzentrationen von $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lief, wurde ein Anstieg des Auftretens von Tumoren in der Lunge der Ratten von 0,9% auf 6% beobachtet, der zurückzuführen ist auf eine Überlastung der Schutzmechanismen.

Die Wissenschaftler vermuten, dass der Mensch die gleichen Schutzmechanismen wie die Ratten besitzt, so dass auch beim Menschen eine eventuelle Kanzerogenität auftreten könnte.

Chronische Wirkungen

Es liegen Studien aus Los Angeles vor, dort herrschen extreme Konzentrationsverhältnisse (an 70 Tagen im Jahr liegt die Ozonkonzentrationen über $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

Nach mehrjährigem Aufenthalt in der Region hat sich bei einem Teil der Bevölkerung eine dauernde und vermutlich irreversible Verschlechterung der Lungenfunktion entwickelt.

Das Ozon wird dabei als Teilfaktor angesehen, dazu kommt die Schwebstaubbelastung in diesem Gebiet.

Risikogruppen

Zu den betroffenen Personen zählen Menschen, die sich an heißen Sommertagen längeren körperlichen Tätigkeiten aussetzen. Im wesentlichen handelt es sich um Kinder und Erwachsene, die sich sportlich betätigen, oder Personen, die einer anstrengenden körperlichen Tätigkeit im Freien nachgehen, welche zu gesteigertem Atemminutenvolumen führt. Entgegen

früherer Vermutungen besteht dabei bei älteren Menschen, Rauchern, Asthmapatienten und Patienten mit Lungenerkrankungen keine erhöhte Anfälligkeit.

Die individuelle Empfindlichkeit gegenüber Ozon ist sehr unterschiedlich ausgeprägt. Etwa 10-15 % der Bevölkerung (quer durch alle Bevölkerungsgruppen) reagieren besonders empfindlich auf Ozon. Es gibt aber auch Menschen, die nicht unter diese Gruppe fallen und sich bei Ozonwarnungen als „Betroffene“ fühlen. Sie empfinden Symptome, die sie aus den Medien als „ozontypisch“ erfahren haben, wie Atembeschwerden oder Schläffheit, obwohl die Ozondosis oftmals gar nicht ausreicht, um diese Symptome hervorzurufen. Dieses „Giftbedrohungsempfinden“ ist in der Medizin unter dem Begriff „Toxikopie“ bekannt.

5. Gegenmaßnahmen und Ausblick in die Zukunft

Was die Belastung durch troposphärisches Ozon betrifft, so kann in Zukunft mit einer Verbesserung gerechnet werden. Die Methanemissionen werden zwar weiterhin ansteigen, andererseits werden die Stickoxid-Emissionen in hochentwickelten Industrieländern durch den Gebrauch von Katalysatoren weiter begrenzt. Die Ozonbildungsgeschwindigkeit wird also hauptsächlich durch die Verfügbarkeit von Stickoxiden bestimmt werden, so dass die troposphärische Ozonbildungsgeschwindigkeit global gesehen eher langsamer wird, also auch die großräumige Ozonhintergrundkonzentration weiter abnehmen wird.

Hinsichtlich der Ozonzerstörung in der Stratosphäre wurden in den letzten Jahren Gegenmaßnahmen ergriffen, um die Emissionen ozonabbauender Stoffe zu verringern.

Im Montrealer Protokoll (1987) wurde die Vereinbarung getroffen, den FCKW-Verbrauch auf den Stand von 1986 einzufrieren und bis 1999 um 50% zu reduzieren. Das Protokoll wurde bis 1994 von 136 Staaten ratifiziert.

1990 folgte die Londoner Vereinbarung, die bis 2000 die vollständige Einstellung der FCKW-Produktion forderte.

Die Kopenhagener Konferenz (1992) verbot schließlich die FCKWs bis zum 1.1.1996, die Methylbromid-Produktion wurde auf den Stand von 1991 eingefroren und die H-FCKWs sollen von den Industrieländern bis 2030 auf Null reduziert werden.

Deutschland ist 1994 aus der FCKW-Verwendung ausgestiegen. Auf der Wiener Konferenz (1995) beschlossen die Industrieländer, die Methylbromidproduktion bis 2010 einzustellen. Die Entwicklungsländer sind verpflichtet, bis zum Jahr 2040 aus der H-FCKW-Verwendung auszusteigen.

Durch die Langlebigkeit der FCKWs wird es wohl in den nächsten 100 Jahren kaum eine Verbesserung der Ozonproblematik geben.

6. Literaturverzeichnis

Fabian, P. (1992): Atmosphäre und Umwelt; Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag

Fent, K. (1998): Ökotoxikologie. Stuttgart; New York: Thieme

GSF- Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit (Hrsg.) (1991): Glashaus Atmosphäre – Klimafaktor Mensch?

GSF- Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit (Hrsg.) (1990): Frische Luft - Gesunde Luft?

Heinrich, D. und Hergt, M. (1994): dtv-Atlas zur Ökologie. München: Deutscher Taschenbuch Verlag

Kofler (1988): Toxikopie und andere Mechanismen zur Bedrohungsabwägung. Sozialmedizinische Werkstattberichte Nr.6,3 - 13

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.) (1997): Umweltdaten 95/96.

Marquardt, H. und Schäfer, S.G. (1997): Lehrbuch der Toxikologie. Heidelberg; Berlin: Spektrum, Akademischer Verlag

Smola, T. und Blome, H. (1996): BIA-Report Ozon. Sankt Augustin: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG)

Sonnemann, G. (1992): Ozon. Berlin: Akademie Verlag GmbH

Tevini, M und Häder, D.-P. (1985): Allgemeine Photobiologie. Stuttgart, New York : Thieme
Internet:

Umweltbundesamt (1998): Umweltdaten Deutschland 1998. Berlin

Umweltministerium Baden-Württemberg (1995): Ozonversuch Neckarsulm/Heilbronn, Band I. – Dokumentation über die Vorbereitung und Durchführung des Versuchs. Stuttgart

Umweltministerium Baden-Württemberg (1995): Ozonversuch Neckarsulm/Heilbronn, Band II. - Schlußbericht zu den wissenschaftlichen Auswertungen des Ozonversuchs. Stuttgart

Wagner, H. M. (1990): „Anthropogenes Ozon („Sommersmog“) - Entstehung, Vorkommen und gesundheitliches Risiko“, Berlin, Journalistenseminar der Information Umwelt

Internet:

<http://www.upi-institut.de>

http://region.hagen.de/OZON/ozon_i.htm

<http://jwocky.gsfc.nasa.gov/index.html>

<http://www.merian.fr.bw.schule.de/beck/skripten/bs11.htm>
