

Photooxidantien und Primärluftschadstoffe
in der planetaren Grenzschicht in der Schweiz
nördlich und südlich der Alpen

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
ANDRE STEPHAN HENRY PREVOT
Dipl. Phys. ETH
geboren am 10. November 1965
von Zürich (ZH), Küsnacht (ZH) und Stockholm (Schweden)

angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Waldvogel, Referent
Dr. J. Staehelin, Korreferent
Dr. A. Volz-Thomas, Korreferent

Zürich, 1994

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die regionale Verteilung der Luftschadstoffe Ozon (O_3), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und der Stickoxide ($NO_x=NO+NO_2$) in ausgewählten Gegenden der Schweiz untersucht (Mittelland, Zentralschweiz und Südschweiz).

Für die Untersuchung standen 20 Messflüge des Forschungsflugzeuges der Firma MetAir von sommerlichen Nachmittagen mit intensiver Sonnenstrahlung (Sommersmogtage) der Jahre 1991 bis 1993 zur Verfügung. 16 Flüge wurden auf der Alpennordseite während der intensiven Messkampagnen des schweizerischen Forschungsprogrammes POLLUMET (POLLution and METeorology) durchgeführt. Für die Südschweiz und das angrenzende Gebiet in Norditalien wurden 4 vom BUWAL (Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft) finanzierte Messflüge analysiert. Zudem wurden zeitlich ausgedehntere Bodenmessungen von 1-2 Monaten in der Zentralschweiz (Tannen im oberen Reusstal, 1991), in der Südschweiz (Monte San Salvatore nahe Lugano, 1992) und im schweizerischen Mittelland (Mont Vully in der Westschweiz, 1993) durchgeführt und interpretiert.

Mit Hilfe der Konzentrationsverhältnisse von O_3 , NO_2 und H_2O_2 wurden unterschiedliche für die Photooxidantienproduktion wichtige photochemische Zustände ('Low- NO_x ' und 'High- NO_x -Bedingungen') erfasst. Diese sind für das Verständnis der regionalen Verteilung der Luftschadstoffe wesentlich.

Die Flugzeugmessungen dokumentieren, dass die O_3 - und NO_2 -Konzentrationen auf der Alpensüdseite erheblich grösser und deren Gradienten stärker ausgeprägt sind als auf der Alpennordseite. Auch die Bodenmessungen zeigen, dass die mittleren O_3 - und NO_2 -Konzentrationen nördlich der Alpen deutlich kleiner sind.

Auf der Alpensüdseite ist die Ozonproduktion nördlich der grossen Emissionen der Provinz Mailand am grössten. Dies führt zu einer 'Photooxidantien-plume', die an Nachmittagen einzelner Tage in der Südspitze der Schweiz (bei Chiasso/Mendrisio) und im angrenzenden italienischen Gebiet zu sehr grossen Ozonkonzentrationen (bis zu 185 ppb etwa 1000 Meter über Grund) führt. Die deutlich geringeren O_3 -Konzentrationen südlich, westlich und nördlich dieses Gebietes können aufgrund der regionalen Emissionsverteilung und der meteorologischen Bedingungen erklärt werden.

Die Einflüsse der vielfältigen meteorologischen Prozesse auf die lokalen Tagesgänge und die regionale Verteilung von Luftschadstoffen wurden anhand zahlreicher Beispiele, insbesondere in den Voralpentälern studiert.

Auf der Alpennordseite (Mont Vully, 1993) konnten ausgeprägte Tag zu Tag-Variationen der Schadstoffkonzentrationen auf die unterschiedliche Herkunft von Luftmassen zurückgeführt werden, welche mit Rückwärtstrajektorien beschrieben wurden. Im Sommer 1993 traten bei Westwinden eher kleine O_3 -, NO_2 - und grosse H_2O_2 -Konzentrationen auf, währenddem Südwestwindlagen

aufgrund der grösseren Emissionen im Rhonetal und der Agglomeration Lyon mit grösseren O_3 -, NO_2 - und kleineren H_2O_2 -Konzentrationen verbunden waren.

Für die Messkampagne auf dem Mont Vully wurden die lokalen O_3 -Produktionsgeschwindigkeiten und Peroxyradikalkonzentrationen anhand lokal gemessener Grössen berechnet. Die relativen Fehler der Messungen von einzelnen Komponenten, welche in die Rechnung eingehen, summieren sich zu grossen Unsicherheiten in den berechneten Absolutwerten. Die Peroxyradikalkonzentrationen sind jedoch ähnlich gross wie an ländlichen Standorten in anderen Studien, bei welchen die Konzentrationen mit der gleichen Methode bestimmt wurden. Die mittleren, nachmittäglichen Ozonproduktionsgeschwindigkeiten verschiedener Tage wiesen eine signifikante, positive Korrelation mit den täglichen O_3 -Konzentrationsmaxima auf.

Abstract

In this work, the regional distributions of ozone (O_3), hydrogen peroxide (H_2O_2) and nitrogen oxides ($NO_x=NO+NO_2$) in selected areas of Switzerland have been investigated.

Twenty afternoon flights of a research aircraft (company MetAir) of the years 1991 through 1993 were analyzed. Sixteen of these flights were performed north of the Alps during the measuring campaigns of the Swiss photo-oxidant study POLLUMET (POLLUtion and METeorology). For the southern part of Switzerland, 4 afternoon flights were funded by the BUWAL (Swiss Environmental Protection Agency). Additionally, ground based measurements ran for 1-2 months in Central Switzerland (Tannen, 1991), in the southern part of Switzerland (Monte San Salvatore near Lugano, 1992) and in the Swiss Plateau (Mont Vully in the western part of Switzerland, 1993).

By means of the concentration patterns of O_3 , NO_2 and H_2O_2 , it was possible to distinguish different photo-oxidant production regimes ('low- NO_x ' and 'high- NO_x -regime'), which can help to understand the regional distribution of the photo-oxidants.

The airplane measurements indicated that the O_3 and NO_2 concentrations were considerably higher and the concentration gradients were more pronounced south than north of the Alps. The ground based measurements similarly indicated lower O_3 and NO_2 concentrations and lower ozone production north of the Alps.

South of the Alps, the ozone production was highest north of the large emission area of the Milano Region. In the most southern part of Switzerland near Chiasso/Mendrisio and the adjacent Italian region, very high ozone concentrations up to 185 ppb (at around 1000 m above ground) were measured. Considerably lower O_3 concentrations and production occurred

south, west and north of this region, which could be explained by the regional emission distribution and meteorological factors.

The impact of the meteorological processes on the daily patterns of locally measured species were manifold and were studied in several examples.

The day to day variations in the surface concentrations measured at Mt. Vully in the Swiss Plateau (summer 1993) could be explained by different origins of the airmasses. These were described by backward trajectories. Low O_3 , NO_2 and high H_2O_2 concentrations were found when strong westerly winds prevailed. However, in the case of south-westerly winds, higher O_3 , NO_2 and lower H_2O_2 concentrations were measured. The higher emissions in the Rhone valley, especially in the Region of Lyon, explain the observed differences in the concentration patterns.

The local production rate and peroxy radical concentrations were calculated by means of measured parameters at Mt. Vully. The relative errors of the measurements of the individual components in the calculation result in a rather high uncertainty in the calculated values. Nevertheless, the peroxy radical concentrations were in the concentration range of other rural stations in studies where the concentrations were calculated with the same method. The afternoon O_3 production rate of different days showed a positive correlation with the measured daily O_3 maximum concentration.