



Ozon - Die Landwirtschaft im Zwiespalt?

Thomas STAFFELBACH und Albrecht NEFTEL, Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene (FAC), CH-3097 Liebefeld-Bern

Ozon ist ein Luftschadstoff, welcher aus Stickoxiden und organischen Verbindungen photochemisch gebildet wird. Diese Vorläufersubstanzen werden durch die menschliche Tätigkeit, aber auch durch die Natur selbst produziert. Die Landwirtschaft trägt dazu bei, indem stickstoffhaltige Gase aus gedüngten Flächen entweichen. Andererseits führt eine hohe Ozonbelastung zu Ertragseinbussen. Feldmessungen und Computersimulationen sind die Hilfsmittel, die den Atmosphärenforschern zur Verfügung stehen.

Ozon (O₃) ist ein chemisch stark reaktives Molekül mit toxischer Wirkung. Wir benutzen es beispielsweise in Schwimmbädern. Ozon tötet Bakterien und andere Kleinstlebewesen ab und desinfiziert das Wasser. Es erstaunt somit nicht weiter, dass erhöhte Konzentrationen in der Luft tränende Augen und Atemwegsreizungen verursachen. Ozon wird durch die Spaltöffnungen der Pflanzen aufgenommen und kann diese schädigen (Grandjean Grimm und Fuhrer 1992). Im Falle von landwirtschaftlichen Kulturen führt dies zu Ertragseinbussen (Fuhrer 1993).

Ozon ist ein herausragender Spurenstoff in der Atmosphäre. In der äusseren Hülle der Atmosphäre, der Stratosphäre, filtert Ozon die harte UV-Strahlung aus, erwärmt dadurch diese Luftschicht und führt zu der Temperaturinversion (Tropopause), welche die Stratosphäre von der unteren Hülle - der Troposphäre - trennt. Der Austausch von Luftmassen zwischen der Stratosphäre und der Troposphäre ist dadurch stark reduziert. Harte UV-Strahlung ist für alle Lebensformen sehr gefährlich. Schon kleinste Dosen führen zu Schäden. Allen bekannt sind die Sonnenbrände. Eine intakte stratosphärische Ozonschicht ist deshalb lebenswichtig. Der weitaus grösste Teil des Ozons, 90 %, befindet sich in der Stratosphäre in einer Höhe von 15 bis 35 km (Staehelin 1992). Obwohl sich die Ozonschicht über mehrere 10 km ausdehnt, ist die totale Ozonmenge sehr gering. Würde man alles Ozon auf die Erdoberfläche bringen, entstünde ein Ozonsee von wenigen Millimetern Dicke. Die stark zunehmenden Emissionen von Schadstoffen führen zu einer verhängnisvollen Entwicklung: die Ozonschicht in der Stratosphäre wird verringert, wäh-

rendem sich in den bodennahen Luftschichten, das heisst in der Atemluft stark erhöhte Ozonkonzentrationen ergeben. Beide Entwicklungen gehen in eine unerwünschte Richtung und haben negative Folgen, unter anderem auch für die Landwirtschaft.

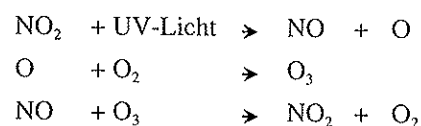
Was sind die Ursachen dieser Veränderungen?

Diese Veränderungen sind die Folge der Belastung der Atmosphäre mit Schadstoffen durch den Menschen (anthropogene Emissionen). Menschliche Tätigkeiten sind heute untrennbar mit der Abgabe von Gasen an die Atmosphäre verbunden. Beispielsweise werden bei jedem Brennvorgang verschiedenste Spurenstoffe freigesetzt. Dazu gehören neben Kohlendioxid (CO₂) und Kohlenmonoxid (CO), vor allem Stickstoffmonoxid (NO) und verschiedene flüchtige organische Verbindungen (VOC).

Reinigungsmechanismen in der Atmosphäre verhindern, dass die Konzentrationen von Spurenstoffen zu stark ansteigen. Neben dem Auswaschen mittels Niederschlag und der direkten Ablagerung am Boden (Trockendeposition) gibt es eine «chemische Reinigung» direkt in der Luft durch oxidierende Stoffe, sogenannte Oxidantien. Ein wichtiges «Waschmittel» ist das Hydroxylradikal (OH), welches aus Ozon entsteht. Die Tropopause lässt genug Ozon durch, damit sich in der Troposphäre ein effizienter chemischer Reinigungsmechanismus etablieren kann. Bei diesem «Waschvorgang» wird Ozon produziert (Siehe Kasten: die atmosphäre Ozonmaschine).

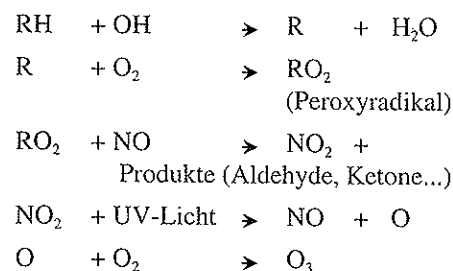
Die atmosphärische Ozonmaschine

In der Troposphäre entsteht Ozon fast ausschliesslich im Anschluss an die photolytische Spaltung von Stickstoffdioxid (NO₂). Bei der Photolyse entsteht ein Stickstoffmonoxid (NO) und ein Sauerstoffatom (O) im Grundzustand. Das Sauerstoffatom kombiniert mit einem Sauerstoffmolekül (O₂) zu Ozon (O₃). Da das gebildete NO wieder mit O₃ zu NO₂ und O₂ reagiert entsteht kein Ozon. Dies ist ein Nullzyklus, das heisst es wird netto kein Ozon verbraucht oder erzeugt.



Netto: Nichts

Die VOC (flüchtige organische Verbindungen) erlauben nun eine Nettoproduktion von O₃, indem Abbauprodukte, Peroxyradikale, mit NO reagieren und dabei NO₂ bilden, ohne dass dabei ein O₃-Molekül verbraucht wird.



Netto: $\text{RH} + \text{OH} + \text{O}_2 + \text{UV-Licht} \rightarrow \text{O}_3 + \text{Aldehyde, Ketone...}$

Luftthygieneforschung in der Schweiz

In der schweizerischen Luftreinhalteverordnung (LRV) ist ein Immissionsgrenzwert für Ozon festgelegt. Wird dieser überschritten, sollten Massnahmen zur

Reduktion der Emissionen von Vorläufer-substanzen ergriffen werden. Der Weg dorthin ist jedoch nicht eindeutig. Eine direkte Ursachen-Wirkungs-Beziehung gibt es nicht. Die atmosphären-chemische Forschung muss die Grundlagen für das Verständnis der Ozonproduktion liefern, die wichtigsten Einflussgrößen charakterisieren, und die Auswirkung verschiedener Massnahmen auf der primären Emissionsseite beschreiben.

Die Forschung geht auf zwei Ebenen vor:
 ■ Messkampagnen liefern die Daten, welche für das Verständnis der Ozonproduktion und für die Beurteilung der wichtigsten Einflussfaktoren benötigt werden.

■ Modellrechnungen erlauben es, die chemischen Vorgänge in der Atmosphäre auf dem Computer nachzustellen, und die Wirkung von Massnahmen zur Emissionsreduktion zu überprüfen.

Das schweizerische Forschungsprogramm «POLLUMET» untersuchte von 1990 bis 1994 die Entstehung der hohen Ozonwerte im Sommer. In Zusammenarbeit vieler schweizerischer Gruppen mit ausländischen Forschungsinstitutionen wurden beidseitig der Alpen regelmässig Feldexperimente durchgeführt (Dommen *et al.* im Druck; Nefel 1993; Sigg und Nefel 1993; Prévôt 1994). Der Name des Projekts - POLLUMET - reflektiert die beiden wichtigen Einflussfaktoren, die Luftverschmutzung (POLLution) und die METeorologie.

Ozonbelastung ist am Nachmittag am grössten

Die Ozonkonzentration am Boden ist das Resultat aus dem Wechselspiel zwischen photochemischer Produktion, Abbaumechanismen und turbulenten Mischungsvorgängen.

Tagsüber erwärmt die Sonne die Erdoberfläche stärker als die darüberliegenden Luftmassen. Luft im direkten Kontakt mit dem Boden erwärmt sich und kann aufsteigen. Dies führt zur turbulenten Durchmischung der untersten Atmosphärenschicht, der Mischungsschicht. Durch die Durchmischung sind die Konzentrationen mit der Höhe konstant.

In der Nacht kühlt sich die Oberfläche durch Abstrahlung stärker als die Luft ab, es kommt zum Erliegen der turbulenten Mischung, da die kälteren Luftmassen unten liegen. Die Mächtigkeit der Mischungsschicht wächst generell vom kältesten Zeitpunkt am Tage bis gegen den

Abend. Danach löst sie sich auf. Die Ausdehnung der Mischungsschicht beträgt im Sommer 1000 bis 2000 m. Am folgenden Tag wird von unten her eine neue Mischungsschicht aufgebaut.

Zur Illustration sollen zwei vertikale Profile von Ozon und NO₂ über dem Neuenburgersee diskutiert werden (Abb. 1). Die Resultate stammen aus dem Sommer 1993. In der Nacht wird kein Ozon produziert. Obwohl die Spaltöffnungen der Pflanzen geschlossen sind, wird Ozon am Boden weiterhin abgelagert, wenn auch in reduziertem Mass. Zudem wird Ozon durch Reaktion mit den frischen NO-Emissionen der morgendlichen Verkehrs-

spitze verbraucht. Daraus ergibt sich das typische Morgenprofil mit den tiefen Konzentrationen in der sich neu bildenden Mischungsschicht. Das Ozonprofil am Nachmittag zeigt innerhalb der Mischungsschicht eine Zunahme gegenüber dem Morgenprofil, entsprechend der in dieser Schicht herrschenden lokalen Produktionsverhältnisse. Diese Zunahme ist stärker als die Änderungen in der darüber liegenden freien Troposphäre. Der Einfluss der Ozonaufnahme durch Pflanzen am Boden ist tagsüber aus den Profilen nicht ersichtlich, da die vertikale Durchmischung der Atmosphäre für ein Ausglätten der Konzentrationen sorgt.

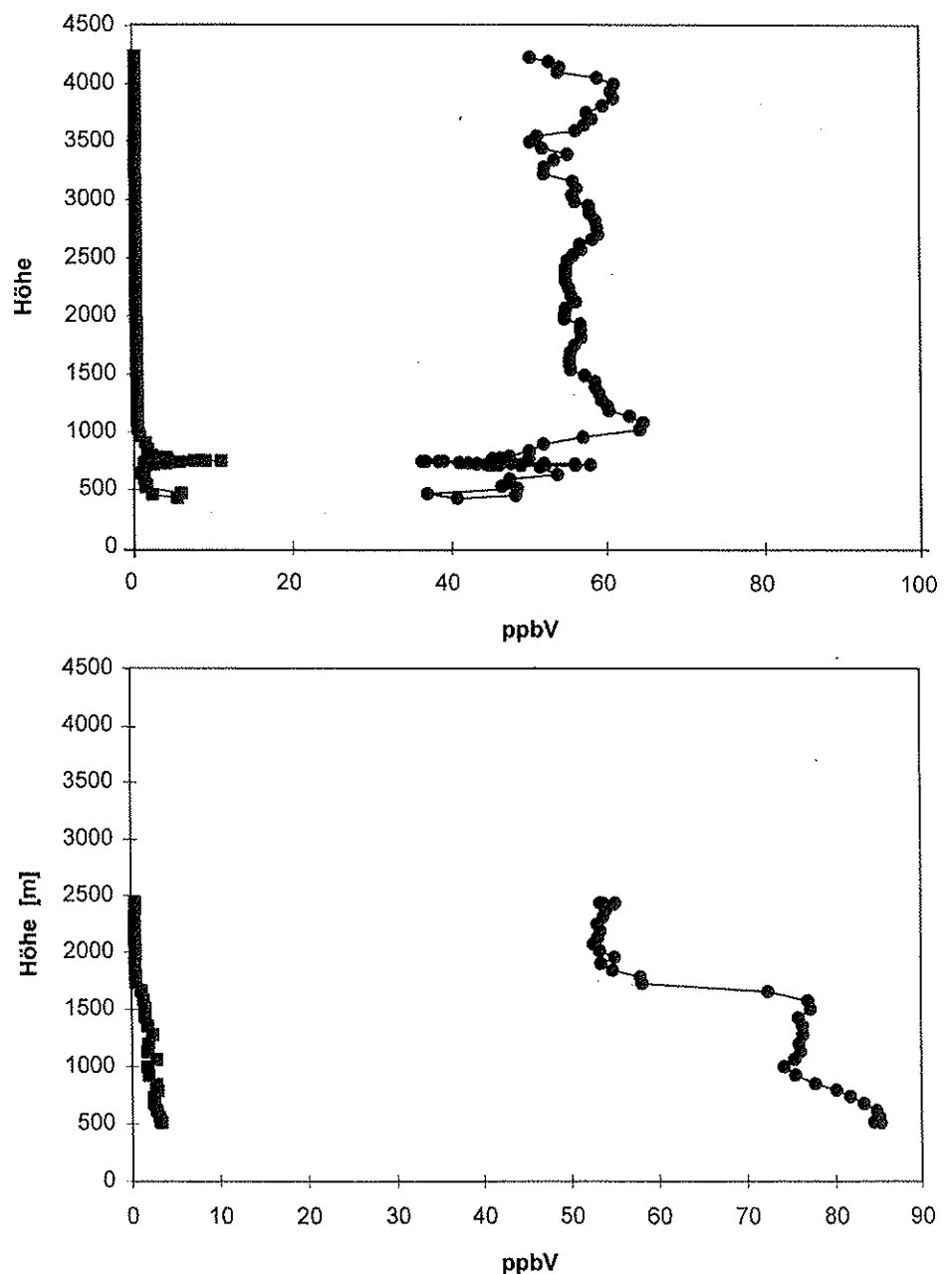


Abb. 1. Profile von Ozon (Kreise) und NO₂ (Rechtecke) vom 30. Juli 1993 über dem Neuenburgersee. Das erste Profil stammt vom Morgen (10.26 bis 10.43 Uhr), das zweite vom Nachmittag (15.03 bis 15.09 Uhr). Die Mischungsschicht erstreckt sich am Morgen bis ca. 750 m, am Nachmittag befindet sie sich auf ca. 1700 m. Deutlich sichtbar ist die Ozonzunahme in der Mischungsschicht, entsprechend den lokalen Produktionsverhältnissen.

Modellrechnungen können die Entwicklung in der bodennahen Luftschicht in Abhängigkeit der NO_x und der anthropogenen VOC-Emissionen gut nachvollziehen. Beispielsweise kann die Ozonzunahme in einer Luftmasse, die sich vom Bodensee her mit einer Biseströmung innerhalb von 24 Stunden in den Raum Bern bewegt, simuliert werden. Die Konzentrationen wurden für 16 Uhr berechnet. Ausgehend von einer Anfangskonzentration von 78 ppbV¹ bewirkten unveränderte Emissionen (Stand 1990) eine Konzentration von 90 ppbV (ca. 180 µg/m³) (Punkt A). Als Vergleich wurden drei verschiedene Emissions-Reduktionsszenarien (B, C und D) berechnet (Tab. 1). Deren Auswirkungen können aus Abbildung 2 herausgelesen werden. Eine Reduktion der NO_x-Emissionen senkte die Ozonproduktion stärker als eine entsprechende Reduktion der VOC-Emissionen.

Trägt die Natur zum Ozon bei?

Die VOC-Emissionen sind ein Gemisch vieler Komponenten. Entscheidend für die Ozonproduktion ist die Reaktivität, das heisst das Produkt aus Konzentration und Reaktionskonstante. Von Pflanzen abgegebene Kohlenwasserstoffe dominieren die Reaktivität. Der grösste Teil der natürlichen (biogenen) VOC-Emissionen stammt von Waldbäumen, der Beitrag von landwirtschaftlichen Nutzflächen ist unbedeutend. Damit reduzieren sich die Eingriffsmöglichkeiten: es macht wenig Sinn Wälder abzuholzen, um die Ozonproduktion zu verringern. Dazu kommt, dass in der Schweiz die Ozonproduktion hauptsächlich durch das Angebot von NO_x limitiert ist und eine Senkung der VOC-Emissionen deshalb ein geringeres Reduktionspotential aufweist. Nicht nur VOC stammen teilweise aus natürlichen biogenen Quellen, sondern auch NO_x. Bei bakteriellen Prozessen im Boden (Nitrifikation und Denitrifikation) kann NO entstehen und in die Atmosphäre entweichen. Der grösste Anteil der biogenen NO_x-Emissionen stammt aus gedüngten landwirtschaftlichen Flächen. Die Emissionen steigen mit zunehmender Temperatur,

¹ppbV= parts per billion by volume, eine Konzentration von einem ppbV bedeutet, dass auf 1 Milliarde Luftmoleküle ein Molekül des betreffenden Gases vorliegt.

Tab. 1. Simulierte Reduktionsszenarien. 100 % entsprechen den Emissionen aus dem Jahr 1990

Szenario	NO _x -Emissionen	VOC-Emissionen
A	100	100
B	50	100
C	100	50
D	50	50

sind also im Sommer am grössten. Im Jahresmittel betragen die NO-Emissionen aus der Landwirtschaft höchstens 5 % der totalen gesamtschweizerischen Emissionen. An heissen Sommertagen kann der Anteil aus der Landwirtschaft im schweizerischen Mittelland bis 25 % betragen. Die Menge der landwirtschaftlichen NO-Emissionen ist zwar gering, aber dafür werden sie über grosse Flächen und in eine NO_x-arme Luft abgegeben. Ein grosser Teil der Emissionen aus den Ballungsgebieten ist schon verbraucht, so dass die durch landwirtschaftliche Nutzflächen nachgelieferte NO-Moleküle effektiver zur Ozonproduktion beitragen als ein NO_x-Molekül, welches im Ballungsraum abgegeben wurde. Die Abklärung, wie gross der «hausgemachte» Beitrag der Landwirtschaft an der Ozonproduktion in

den bodennahen Luftschichten ist, wird zurzeit untersucht.

Stark belastete Alpensüdseite

Besonders hohe Ozonbelastungen treten auf der Alpensüdseite auf. Deshalb wurden die Felduntersuchungen im Rahmen von POLLUMET auf diesen Raum ausgedehnt. Die Daten zeigen, dass die Ozonspitzenwerte durch herantransportierte Luftmassen aus der Poebene (aus dem stark industrialisierten Raum Mailand) spät am Abend auftreten. Aus schweizerischer Sicht interessiert natürlich die Frage, wie gross der Anteil an importiertem Ozon ist und wieviel «hausgemacht» ist. Diese Frage lässt sich prinzipiell nicht scharf beantworten. Ozonmoleküle haben keine Nationalität, keinen Pass und halten sich nicht an Grenzkontrollen. Die Problematik wird zusätzlich in einem europäischen Forschungsprogramm angegangen werden müssen.

Stickstoffüberdüngung vermeiden

Die Industrialisierung führt seit rund 200 Jahren zu einer zunehmenden Luft-

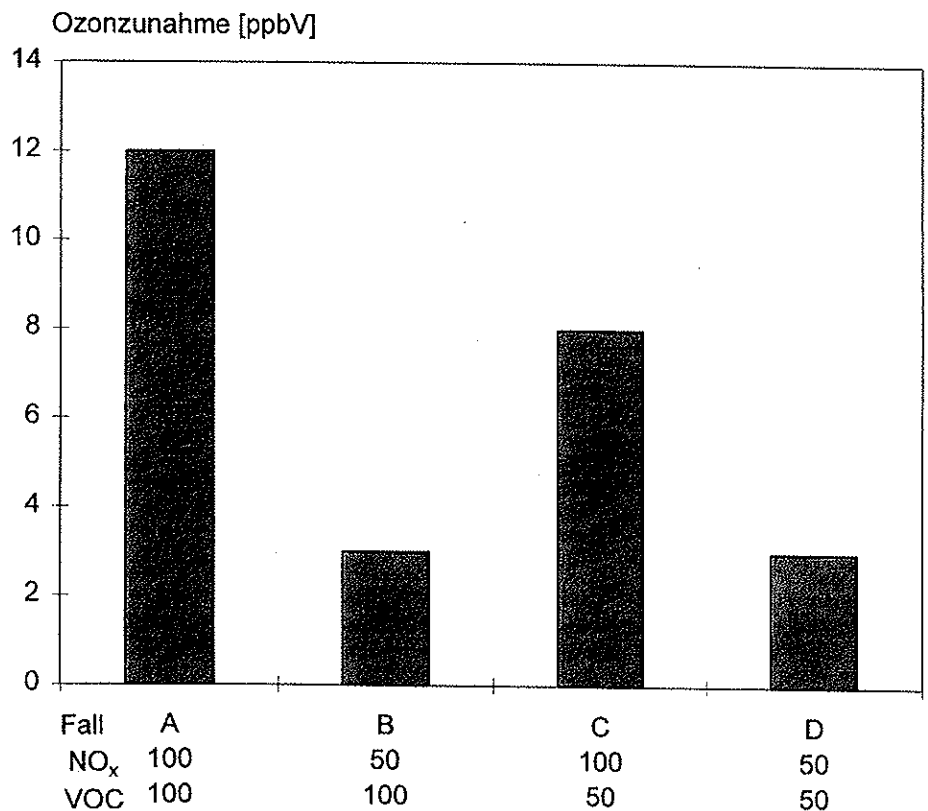


Abb. 2. Berechnete Ozonzunahme zur Stichzeit als Funktion der Emissionen von NO_x und VOC gegenüber dem Standardfall. Die Ausgangskonzentration betrug 78 ppbV. Der Punkt A bezeichnet den Standardfall. Punkte B, C und D sind gerechnete Szenarien mit reduzierten NO_x- und/oder VOC-Emissionen (vgl. Tab. 1).

verschmutzung. Heutzutage übersteigen bei vielen Stoffen die durch Menschen verursachten Emissionen, die sogenannt natürlichen Emissionen, welche die Biosphäre ohne Zutun des Menschen an die Atmosphäre abgibt. Eine wichtige Folge davon sind die vorgestellten Veränderungen der Ozonkonzentration. Diese Veränderungen wirken von der kurzzeitig lokalen Ebene bis hin zur langfristig globalen Ebene beispielsweise der Reduktion der stratosphärischen Ozonschicht. Auf diese Umweltgefahr trifft der viel zitierte Satz «Denke global und handle lokal» genau zu. Kann die landwirtschaftliche Praxis etwas zum Entschärfen der Ozonproblematik tun? Jede landwirtschaftliche Produktion ist zwangsläufig mit Emissionen von verschiedenen Spurenstoffen verbunden. Die Möglichkeiten zur Reduktion des für die Ozonbildung wichtigen NO sind im Vergleich zu den andern wichtigen Emittentengruppen, dem Verkehr, der Industrie und Gewerbe und den Haushalten gering. Eine vernünftige landwirtschaftliche Praxis vermeidet jedoch Stickstoffüberdüngung. Damit werden auch unnötige Abgaben von NO an die Atmosphäre vermieden.



Abb. 3. Die Ozonbelastung ist am Nachmittag im Sommer am grössten. Im Rahmen des Forschungsprogrammes POLLUMET wurde von 1990 bis 1994 untersucht, wie die hohen Ozonkonzentrationen im Sommer entstehen. (Foto: Schweizerische Verkehrszentrale)

LITERATUR

Dommen J., Neftel A., Sigg A. and Jacob D.J., im Druck. Ozone and Hydrogen Peroxide during summer smog episodes over the Swiss Plateau: Measurements and model simulations. *Journal of Geophysical Research*.

Fuhrer J., 1993. Die Wirkung von Ozon auf Weizen - Vom Experiment zur Risikobewertung mit Hilfe von Modellen. *Schweiz. Landw. Fo.* 32 (1/2), 79-91.

Grandjean Grimm A. and Fuhrer, J., 1992. The response of spring wheat (*Triticum aestivum* L.) to ozone at higher elevations. I Measurement of ozone and carbon dioxide fluxes in open-top field chambers. *New Phytol.* 121, 201-210.

Neftel A., 1993. Sommersmog über der Schweiz - Eine Herausforderung für die landwirtschaftliche Forschung. *Schweiz. Landw. Fo.* 32 (1/2), 69-77.

Prévôt A., 1994. Photooxidantien und Primärluftschadstoffe in der planetaren Grenzschicht in der Schweiz nördlich und südlich der Alpen. *Dissertation ETH Zürich Nr. 10956*.

Sigg A. und Neftel A., 1993. Vorkommen und vertikale Verteilung von Peroxiden in der Schweiz. *FAC-Schriftenreihe* 14.

Stachelin J., 1992. Die beiden Ozonprobleme: zuviel in der Troposphäre, zuwenig in der Stratosphäre. *Schweiz. Rundschau Med.* 11, 315-321.

RÉSUMÉ

L'Ozone agricole en dissension?

L'Ozone est un gaz toxique produit par l'oxydation photochimique des oxydes d'azote et des hydrocarbures (composés organiques volatils). Les sources des précurseurs sont d'origine anthropique et issues de procédés biologiques. Les surfaces agricoles fertilisées émettent des monoxydes d'azote peuvent potentiellement contribuer à la production d'ozone. Le but de la recherche consiste à comprendre la formation d'ozone et à évaluer l'importance des diverses sources des précurseurs. Cela est atteint en combinant des mesures en champ et des modèles. Le projet suisse POLLUMET montre que pour la plupart des régions, la disponibilité des oxydes d'azote représente le facteur limitant de la production d'ozone. De ce fait, la réduction des émissions d'oxydes d'azote est un outil efficace pour diminuer les concentrations d'ozone. Les émissions agricoles représentent environ 5 % des émissions annuelles totales et peuvent atteindre 25 % sur le Plateau suisse durant la période estivale. La réduction des émissions liées à l'activité agricole est possible uniquement en évitant la sur-fertilisation. Le potentiel pour une diminution effective des émissions d'oxydes d'azote est bien moins important que pour d'autres sources.

SUMMARY

Ozone - agriculture in dissension?

Ozone is a toxic gas which is produced via the photochemical oxidation of nitrogen oxides and volatile organic carbons. The sources of the precursors are man made activities and biological processes. Fertilised agricultural areas emit nitrogen monoxide and have a potential to contribute to ozone production. The goal for research is to understand ozone formation and to assess the importance of the various sources of the precursors. This is achieved by combining field measurements and modelling. The Swiss project POLLUMET shows that for most parts of Switzerland availability of nitrogen oxides is the limiting factor for ozone production. Therefore, reduction of the emissions of nitrogen oxides is an effective tool to reduce ozone concentrations. Agricultural emissions are about 5 % of the total annual emissions and can reach up to 25 % on the Swiss Plateau during the summer. Reduction of emissions from agricultural activities is only possible by avoiding over-fertilisation. However, the potential for an effective reduction of nitrogen oxide emissions is much lower than for other sources.

KEY WORDS: Ozone, Ozone production, NO_x-emissions, VOC-emissions, reduction strategy