



UNIVERSITÄT FÜR BODENKULTUR WIEN

Masterarbeit

Analyse der NO_x Konzentrationen im Zeitraum
2010 – 2021 am Hohen Sonnblick mittels In situ-
und Brewer-messungen

verfasst von

Akim Jan HADRANY, BSc

im Rahmen des Masterstudiums

Umwelt- und Bioressourcenmanagement

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Wien, Dezember 2022

Betreut von:
Univ.Prof. Dr. Harald Rieder
Institut für Meteorologie und Klimatologie

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt, dass ich diese Masterarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle Gedanken, die im Wortlaut oder in grundlegenden Inhalten aus unveröffentlichten Texten oder aus veröffentlichter Literatur übernommen wurden, sind ordnungsgemäß gekennzeichnet, zitiert und mit genauer Quellenangabe versehen.

Die vorliegende Arbeit wurde bisher weder ganz noch teilweise in gleicher oder ähnlicher Form an einer Bildungseinrichtung als Voraussetzung für den Erwerb eines akademischen Grades eingereicht. Sie entspricht vollumfänglich den Leitlinien der Wissenschaftlichen Integrität und den Richtlinien der Guten Wissenschaftlichen Praxis.

Wien, Datum

Akim Jan HADRANY (eigenhändig)

Danksagung

Ich bedanke mich bei meinem Betreuer Univ.-Prof. Dr. Harald Rieder für seine Unterstützung bei der Verfassung dieser Arbeit sowie den thematischen Anregungen und Eingrenzungen, ohne die diese Arbeit weniger Fokus hätte.

Ich möchte mich ebenso bei Mag. Dr. Monika Mayer und Mag. Dr. Stana Simic bedanken, die durch ihre unermüdlichen, konstruktiv fachlichen Beratungen wesentlich zum Abschluss dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung.....	i
Danksagung.....	ii
Inhaltsverzeichnis	iii
Kurzfassung.....	v
Abstract.....	vi
1. Einleitung und Motivation	1
2. Atmosphärische Struktur und Luftschadstoffe	3
2.1. Schichtung der terrestrischen Atmosphäre	3
2.2. Chemischer Aufbau der terrestrischen Atmosphäre.....	6
2.3. Transportprozesse und die atmosphärische Grenzschicht.....	7
2.4. Luftverschmutzung und Schadstoffe.....	8
2.5. Stickstoff.....	15
2.6. Ozon.....	17
2.7. Wechselwirkungen zwischen Ozon und Stickstoff	19
2.7.1. Ozon und Stickstoff in der Troposphäre	21
2.7.2. Ozon und Stickstoff in der Stratosphäre.....	23
3. Daten und Methoden	27
3.1. Prinzipien der Spurengasmessung	27
3.1.1. Absorptionsspektroskopie	28
3.1.2. Chemolumineszenzanalyse	31
3.2. Standorte.....	32
3.3. Messgeräte.....	34
3.3.1. Brewer Spektrophotometer Mk IV	35
3.3.2. Schematischer Aufbau der Brewers.....	36
3.3.3. Luminometer zur NO _x Messung.....	37
3.4. Datensätze	38
4. Ergebnisse.....	41
4.1. Auswertung des Brewerdatensatzes.....	41
4.2. Auswertung des UBA-Datensatzes.....	43
4.3. Zusammenführung der Datensätze.....	51

4.4. Einzelbeobachtungen des Brewers.....	55
5. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	57
Literaturverzeichnis.....	59
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	62

Kurzfassung

In dieser Masterarbeit wird das NO_x -Aufkommen am Standort Hoher Sonnblick (SON) in den Jahren 2010-2021 untersucht. Ein besonderer Fokus wird hierbei auf die Funktionsweise des Brewer Spektrophotometers, seiner Datenauswertung und den Unterschieden innerhalb der zugrundeliegenden Messmethoden gelegt. Die Grundlage für die Auswertung stellen die vom Umweltbundesamt (UBA) zur Verfügung gestellten Datensätze am Standort Hoher Sonnblick (SON) und die des von der BOKU betriebenen Brewers dar, sowie als Ergänzung die Daten der Station Vorhegg-Kötschach (VOR). Es liegt eine Zeitreihe von 1996-2021 des Brewers vor, welche 4249 Beobachtungen inkludiert. Die Datenanalyse zeigt, dass die Kombination beider Datensätze (UBA/Brewer) nur im Zeitraum von 2010-2013 schlüssig ist, da eine Verzerrung des Datensatzes ab 2014, sowie eine allgemeine Erhöhung der Messergebnisse der Direktmessungen des Brewers zu beobachten ist. Diese Erhöhung wird in dieser Arbeit auf ungefähr 0,43 Dobson-Einheiten quantifiziert. Aus der Analyse von Einzelmessungen konnte jedoch abgeleitet werden, dass bodennahe Emission wenig, bis keinen Einfluss auf die Ergebnisse des Brewers haben und das gemessene NO_2 Aufkommen am Standort SON klar durch stratosphärische Prozesse getrieben wird. Der Rückgang der troposphärischen NO_x Belastung am Sonnblick lässt sich aus der Analyse ebenso belegen, wie die Zunahme von stratosphärischem NO_2 . Ebenso lässt sich aus dem Rückgang der Messvarianz sowie den niedrigeren NO_x Messungen in den Sommermonaten schließen, dass die planetare Grenzschicht in diesen über der Station SON, und im restlichen Jahr unter der Station VOR liegt.

Abstract

This master's thesis examines the NO_x volume at the site "Hoher Sonnblick" (SON) between 2010 and 2021. The functionality of the Brewer spectrophotometer, its data evaluation and the differences within the underlying measurement methods are subject to deeper investigation. The data sets provided by the Austrian Environment Agency (UBA) for the SON site and those of the brewer operated there by BOKU form the basis for the evaluation, as well as the data from the Vorhegg-Kötschach (VOR) station, which serves as an additional reference point. A time series from 1996-2021 of the Brewer is available, which includes 4249 observations. The analysis shows that the combination of both datasets (UBA/Brewer) is only meaningful in the period of 2010-2013, given a distortion of the brewer data set from 2014 and that a general increase in the measurement results of the brewer's direct measurements can be observed. In this work, this increase is quantified at approximately 0.43 Dobson units. Through the analysis of individual measurements it could be shown that near-ground emissions have little or no influence on the results of the brewer and that the measured NO_2 volume at site SON is clearly driven by stratospheric processes. The decrease in tropospheric NO_x pollution at Sonnblick can also be documented from the analysis, as well as the increase in stratospheric NO_2 . The decrease in the measurement variance and the lower NO_x measurements in the summer months allow to conclude that the planetary boundary layer is located above the SON station in these months and below the VOR station during the rest of the year.

1. Einleitung und Motivation

Stickstoff ist prozentual gesehen der Hauptbestandteil der Atmosphäre und seine Oxide (NO_x) gelten als Luftschadstoffe und sind wichtige Komponenten in vielen Reaktionsketten der atmosphärischen Chemie (Gonzalez 2020). Als Vorläufersubstanz sind sie zum Teil für die Entstehung von Ozon in der Troposphäre verantwortlich, Stickstoffdioxid (NO_2) selbst kann durch seine Lungengängigkeit beim Menschen zu Beeinträchtigungen der Lungenfunktion führen und schädigt unmittelbar das Schleimhautgewebe. Weiters trägt NO_x zur Versauerung und Eutrophierung von Gewässern und Böden bei (Spangl und Nagl 2022). In der Stratosphäre hingegen ist NO_x an Abbauprozessen von Ozon beteiligt. NO_x wird meist in Form von Stickstoffmonoxid (NO) emittiert. Die Quellen sind unterschiedlich, aber Großteils anthropogenen Ursprungs. Der anthropogene Anteil gelangt primär über die Verbrennung fossiler Brennstoffe in die Atmosphäre. Natürliche Quellen sind ebenso vorhanden, in Form von Bodenprozessen oder Blitzentladungen. In der Stratosphäre ist die Hauptquelle von NO_x das Lachgas, N_2O (Hewitt und Jackson 2009). Während in der Troposphäre ein Rückgang der anthropogenen NO_x Emissionen und folgend Konzentration zu beobachten ist (Gonzalez 2020; Anderl, Bartel et al. 2022), erhöht sich die Konzentration von NO_x in der Stratosphäre aufgrund steigender N_2O Emissionen (Lan, K.W. Thoning et al. 2022). Die Station Hoher Sonnblick erfasst Daten zur atmosphärischen Stickstoffkonzentration und erlaubt durch ihre kontinuierliche und langjährige Zeitreihen die Möglichkeit, In situ-Messungen (NO und NO_2), sowie durch bodengestützte Fernerkundung mittels Brewer-Messungen NO_2 in der Vertikalsäule zu analysieren. Eine Besonderheit ergibt sich dadurch, dass einerseits über die In situ-Messungen troposphärische Veränderungen, andererseits durch die Brewer-Messungen stratosphärische Veränderungen beobachtet werden können. Eine der Fragestellungen dieser Arbeit ergibt sich bereits hieraus wie folgt:

- Welche Einflüsse zeigen sich in den gemessenen NO_x -Konzentrationen über der Station Sonnblick? Sind neben stratosphärischen Einflüssen auch Einflüsse bodennaher Emissionen erkennbar?

Das atmosphärische Profil von NO_x wird in der Literatur vielerorts global beschrieben (Seinfeld und Pandis 2016; Wallace und Hobbs 2006; Jacob 1999; Hewitt und Jackson 2009). Durch die Verfügbarkeit der In situ-Messungen sowohl auf dem Hohen Sonnblick, als auch an der Station Vorhegg ergibt sich die Möglichkeit, den vertikalen Transport von NO_x in dieser Region zu beobachten. Insbesondere die Mächtigkeit der atmosphärischen Grenzschicht, in welcher der Großteil der Transportprozesse stattfindet, ist hier von Bedeutung. Hieraus ergibt sich die zweite Forschungsfrage für diese Arbeit:

- In welche Höhe erstreckt sich die planetare Grenzschicht am Standort Sonnblick? Sind saisonale Unterschiede in ihrer Mächtigkeit zu beobachten?

Entscheidend für die Beantwortung dieser Frage sind die Messungen des Brewer wie in dieser Arbeit ausgeführt. Der sich auf 3106 Meter Seehöhe an der Station Sonnblick im Einsatz befindliche Brewer (#093) verfügt über 2 mögliche Aufnahmemodi. Diese sind die Direktmessung, bei der der direkte Lichtweg beobachtet wird, und die Zenit-Messung (Streulichtmessung) (Kerr 2010). Die Verfügbarkeit dieser beiden unterschiedlichen Messprinzipien motiviert die dritte Fragestellung dieser Arbeit:

- Sind über das Messprinzip hinausgehende Unterschiede in den Ergebnissen der Direkt- und Zenitmessungen des Brewer #093 zu beobachten? Wenn ja, aus welchen Gründen?

Um die aufgestellten Forschungsfragen zu beantworten, werden in dieser Arbeit folgende Schritte vorgenommen. Im Kapitel „Atmosphärische Struktur und Luftschadstoffe“ wird ein Überblick über die Schichtung und den Aufbau der Atmosphäre gegeben. Die Begriffe der „capping inversion“ und der planetaren Grenzschicht (PBL) werden definiert und erläutert, sowie atmosphärische Transportprozesse in ihren Grundzügen beschrieben. Weiters wird eine kurze Einführung in den Themenkomplex Luftschadstoffe gegeben, welche sich im speziellen mit Stickstoff, Ozon und Wechselwirkungen zwischen diesen chemischen Komponenten beschäftigt. Im Kapitel „Daten und Methoden“ werden die Prinzipien der Messungen, Chemolumineszenz und differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) erläutert. In diesem Kapitel wird ebenso der Standort Hoher Sonnblick beschrieben wie auch im Detail die verwendeten Messgeräte und Datensätze. Die Beschreibung und Interpretation der durchgeführten Auswertungen und Analysen findet sich im Kapitel „Ergebnisse“, die Synthese und Beantwortung der Fragestellungen findet schlussendlich im Kapitel „Zusammenfassung und Schlussfolgerungen“ statt.

2. Atmosphärische Struktur und Luftschadstoffe

Im folgenden Abschnitt wird die vertikale Schichtung der Erdatmosphäre beschrieben. Für die Analyse der Zeitreihe der NO_x-Messungen die im Zentrum dieser Arbeit stehen, sind vor allem die Troposphäre und die Stratosphäre relevant.

2.1. Schichtung der terrestrischen Atmosphäre

Die terrestrische Atmosphäre kann durch diverse physikalische Faktoren beschrieben und in Schichten unterteilt werden. Die gängigste Beschreibung verwendet die Faktoren Temperatur, Druck und Höhe, wobei Temperatur und Druck vom Faktor Höhe abhängig sind. Zusätzlich findet in der Nomenklatur eine Unterscheidung zwischen der niedrigen Atmosphäre, welche bis zu einer Höhe von ungefähr 50 km reicht, also der Stratopause, und der hohen Atmosphäre, welche den übrigen Bereich umfasst, statt (Seinfeld und Pandis 2016). Genauer wird zwischen der Tropo-, Strato-, Meso-, Thermo- und schlussendlich Exosphäre unterschieden (Abbildung 1).

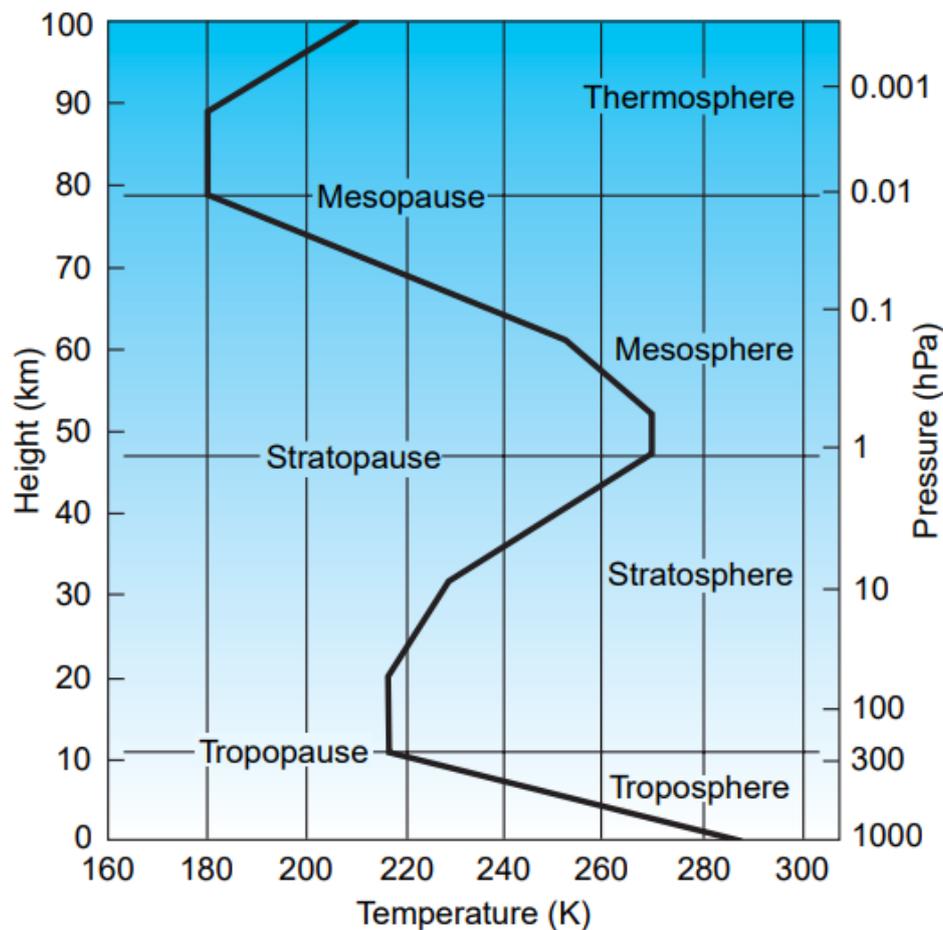


Abbildung 1: Schichten der Atmosphäre, Wallace und Hobbs 2006

Troposphäre

Die Troposphäre umfasst circa 80-90% der Masse der Atmosphäre und beinahe den gesamten atmosphärischen Wasserdampf. Sie zeichnet sich sowohl durch eine relativ gute vertikale Durchmischung als auch durch eine quasi-konstante Temperaturabnahme mit zunehmender Höhe aus, mit einer Rate von ungefähr -6.5 K pro km (feuchtadiabatischer Temperaturgradient). Weiters wird durch Wolken- und Eisbildung die Bindung und allfällige Deposition von Aerosolen in Form von Regen und Schnee ermöglicht. Sie erstreckt sich bis zur Tropopause, welche abhängig von Jahreszeit und Breitengrad in einer Höhe von 10 bis 15 km liegt (Wallace und Hobbs 2006; Hewitt und Jackson 2009).

Stratosphäre

Die Stratosphäre erstreckt sich von der Tropopause bis zur Stratopause, welche ungefähr auf einer Höhe von 50 km liegt. Diese atmosphärische Schicht ist durch eine Inversion des Temperaturgradienten gekennzeichnet, welcher hauptsächlich durch die Absorption der ultravioletten Strahlung durch Ozon(O₃) verursacht wird. Die Stratosphäre selbst beinhaltet mit einem Anteil von 90% den Großteil des Ozons in der Atmosphäre (siehe Kapitel 2.6.). Die vertikale Durchmischung der Stratosphäre ist durch die beschriebene Inversion im Vergleich zur Troposphäre stark verlangsamt. Durch die relative Trockenheit der Atmosphäre oberhalb der Tropopause findet kaum Wolkenbildung statt, was zu einer längeren Aufenthaltsdauer von Partikeln führt (Seinfeld und Pandis 2016; Wallace und Hobbs 2006).

Mesosphäre

Die Mesosphäre reicht von der Stratopause bis zur Mesopause. Der Temperaturgradient ist negativ, und die Temperatur selbst erreicht ihr Minimum an der Mesopause. Diese befindet sich in einer Höhe von circa 80 bis 90 km und ist die kälteste Region der Atmosphäre. In der Mesosphäre nehmen die UV-Ozon Reaktionen ab und vertikale Durchmischung findet wieder rapide statt (Seinfeld und Pandis 2016; Hewitt und Jackson 2009).

Thermosphäre

Über der Mesopause, im Bereich der Thermosphäre, liegen so wenige Moleküle vor, dass es immer seltener zu Molekülzusammenstößen kommt. Ebenso findet die Photodissoziation und Photoionisierung von N₂ und O₂ statt. Der positive Temperaturgradient in der Thermosphäre ist hierdurch getrieben. Die hohen Temperaturen spiegeln kein großes Energievolumen wieder, sondern das

Unvermögen der dünnen Thermosphäre die Energie mittels Ausstrahlung abzugeben (Wallace und Hobbs 2006; Hewitt und Jackson 2009).

Exosphäre

Die Exosphäre ist die äußerste atmosphärische Schicht, über 500 km, in der Moleküle mit genügend Energie die Erdanziehungskraft überwinden und sich zum Weltall verflüchtigen können (Seinfeld und Pandis 2016).

2.2. Chemischer Aufbau der terrestrischen Atmosphäre

Die Erdatmosphäre besteht hauptsächlich aus molekularem Stickstoff (N_2) und Sauerstoff (O_2). Weiters ist in geringeren Mengen Argon (Ar) und Wasserdampf (H_2O) in der Atmosphäre vorhanden. Die Konzentration von Wasserdampf in der Atmosphäre ist um mehrere Größenordnungen variabel, mit geringsten Konzentrationen von rund 10 ppm in kalten Regionen der Erde, bis zu 5% in mit Wasserdampf angereicherten warmen Regionen. Weiters sind in der Erdatmosphäre eine Reihe von sogenannten Spurengasen vorhanden, einen Überblick über diese und ihre Konzentrationen finden sich in Tabelle 1. H_2O scheint hier aufgrund der Annahme trockener Luft nicht auf, als Treibhausgase klassifizierte Gase sind kursiv markiert.

Tabelle 1: Volumskonzentrationen von Gasen in der Atmosphäre. In Anlehnung an (Wallace und Hobbs 2006; Lan, K.W. Thoning et al. 2022).

Gas	Volumenprozent
Stickstoff (N_2)	78,08
Sauerstoff (O_2)	20,95
Argon (Ar)	0,93
<i>Kohlenstoffdioxid (CO_2)</i>	~415 ppm
Neon (Ne)	18 ppm
Helium (He)	5 ppm
<i>Methan (CH_4)</i>	~1,9 ppm
Krypton (Kr)	1 ppm
Wasserstoff (H_2)	0,5 ppm
Distickstoffmonoxid (N_2O)	0,33 ppm
Ozon (O_3)	0-0,01 ppm

2.3. Transportprozesse und die atmosphärische Grenzschicht

Die Erdoberfläche macht die unterste Grenzschicht der Atmosphäre aus. Der Teil der Atmosphäre, der von dieser Grenzschicht am stärksten betroffen ist, wird „atmospheric boundary layer“, „boundary layer“, planetare, oder eben atmosphärische Grenzschicht genannt, die in dieser Arbeit in weiterer Folge als Grenzschicht bezeichnet wird. Diese Grenzschicht ist durchschnittlich ein bis zwei Kilometer mächtig, kann aber durch unterschiedliche Faktoren wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit eine Dicke von mehr als vier Kilometern erreichen. Eine weitere gängige Definition der Grenzschicht ist: der Teil der niederen Troposphäre, welcher von Oberflächeneffekten innerhalb von 30 Minuten betroffen ist (Wallace und Hobbs 2006). Die Grenzschicht ist charakteristischerweise mit einer Inversion „capping Inversion“ begrenzt, wodurch sich zwischen ihr und der freien Atmosphäre eine Barriere für den Transport zwischen der Grenzschicht und dem Rest der Troposphäre bildet (Abb.2).

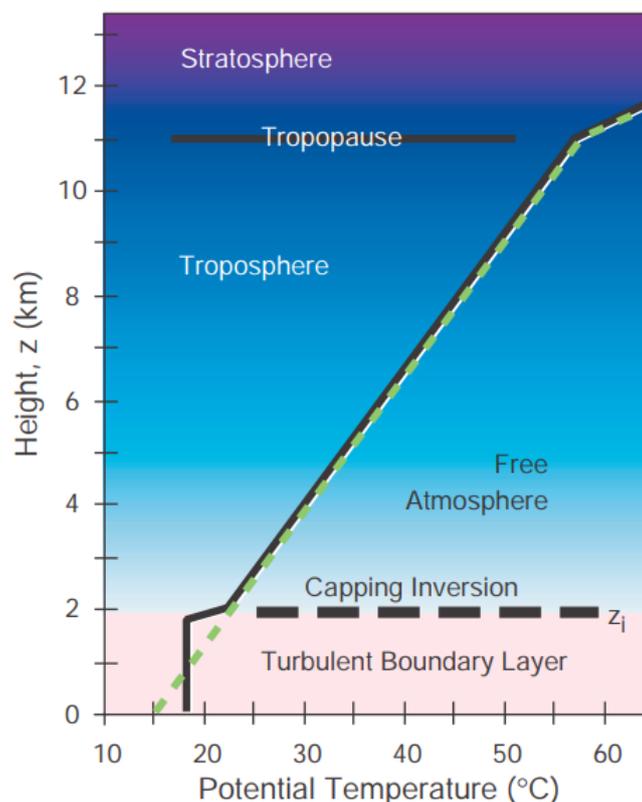


Abbildung 2: Unterschied zwischen Standardtroposphäre (grün) und ihrer Verzerrung durch die Grenzschicht (schwarz) (Wallace und Hobbs 2006).

Diese Inversion hindert Turbulenzen, Schadstoffe und Feuchtigkeit daran, in die freie Atmosphäre überzugehen. Die Grenzschicht wird als stabil bezeichnet, wenn die Erdoberfläche kälter als die darüberliegende Luft ist und instabil, wenn das Gegenteil eintritt. Instabile Grenzschichtverhältnisse liegen im Zustand freier Konvektion vor und haben

beispielsweise nach Ereignissen, wie der Ausbildung einer Oberflächenkaltluftschicht, vertikale und horizontale Turbulenzen zur Folge, welche die von der „capping inversion“ eingeschlossenen Elemente aus der Grenzschicht herausbefördern können. Obwohl Turbulenzen ein wichtiges Phänomen der Troposphäre sind, soll auf diese komplexe Thematik hier nicht im Detail eingegangen werden. Für den Kontext dieser Arbeit sind Turbulenzen als „atmosphärische Mixer“ und für den horizontalen Transport in der Grenzschicht, sowie den vertikalen Transport aus der Grenzschicht heraus relevant. Eine umfassende Beschreibung der Chemie und Physik hinter Turbulenzen und ihrer Bildung findet sich beispielsweise in Wallace und Hobbs (2006). Die Messstation am Sonnblick in 3106 m befindet sich je nach Jahreszeit und Wetterlage in oder außerhalb der Grenzschicht wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit erläutert wird.

2.4. Luftverschmutzung und Schadstoffe

Luftverschmutzung wird von der World Health Organisation (WHO) definiert als: „Die Kontaminierung der inneren oder äußeren Umgebung mit jeglichem chemischen, physischen oder biologischen Mittel, welches die natürlichen Eigenschaften der Atmosphäre modifiziert.“ (Übersetzt aus WHO 2022). Luftverschmutzung wird von der Europäischen Union als primäres Umweltgesundheitsrisiko geführt, dass jährlich für rund 400.000 verfrühte Todesfälle in den EEA-39 Staaten verantwortlich ist (Gonzalez 2020). Luftverschmutzung wird durch Luftschadstoffe verursacht, welche anthropogenen oder natürlichen Ursprungs sein können. Typische anthropogene Quellen sind mobile Quellen wie Fahrzeuge, Züge, Schiffe und Flugzeuge und stationäre Quellen wie Industriestandorte, Kraftwerke, Gebäude und Häuser. Typische biogene Quellen sind Fauna und Flora, aber auch Winderosion und Vulkanausbrüche (Hewitt und Jackson 2009; Spangl und Nagl 2022). Luftschadstoffe werden weiters in Primär- und Sekundärschadstoffe unterteilt. Primäre Schadstoffe sind jene, die direkt in ihrer jeweiligen Form in die Atmosphäre ausgestoßen werden. Als sekundäre Schadstoffe werden Schadstoffe bezeichnet, welche durch Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre gebildet werden. Die Konsequenz davon liegt darin, dass es bei sekundären Luftschadstoffen nicht möglich ist, diese direkt an einer Emissionsquelle zu messen. Die bedeutsamsten primären Luftschadstoffe laut EU sind Feinstaub (PM), Ruß (BC), Schwefeloxide (SO_x), Stickstoffoxide (NO_x), Ammoniak (NH_3), Kohlenstoffmonoxid (CO), Methan (CH_4), flüchtige organische Verbindungen (VOC) und weitere. Die Gesamtheit der Luftschadstoffe ist weiters durch ihre mittlere atmosphärische Verweildauer und durch diese bedingt ihr Transportpotenzial zu unterscheiden. Im Regelfall sind langlebige und transportierbare Schadstoffe wirksamer als ihre kurzlebigen und lokalen Pendanten, wenn beide Substanzen vergleichbare Schäden verursachen. Beispielsweise haben

Fluorkohlenwasserstoffe durch ihre Langlebigkeit und ihre hohe räumliche Verteilung einen weitaus größeren Einfluss pro Einheit, wie beispielsweise bei der Ozonloch-Problematik gesehen werden konnte, als das kurzlebige und lokale Nitrat – obwohl Nitrat natürlich ein potentes Oxidationsmittel sein kann (Wallace und Hobbs 2006). Ein Überblick ausgewählter Schadstoffe und ihre räumlichen und zeitlichen Skalen sowie anderer wichtiger Moleküle wird in Abbildung 3 gegeben.

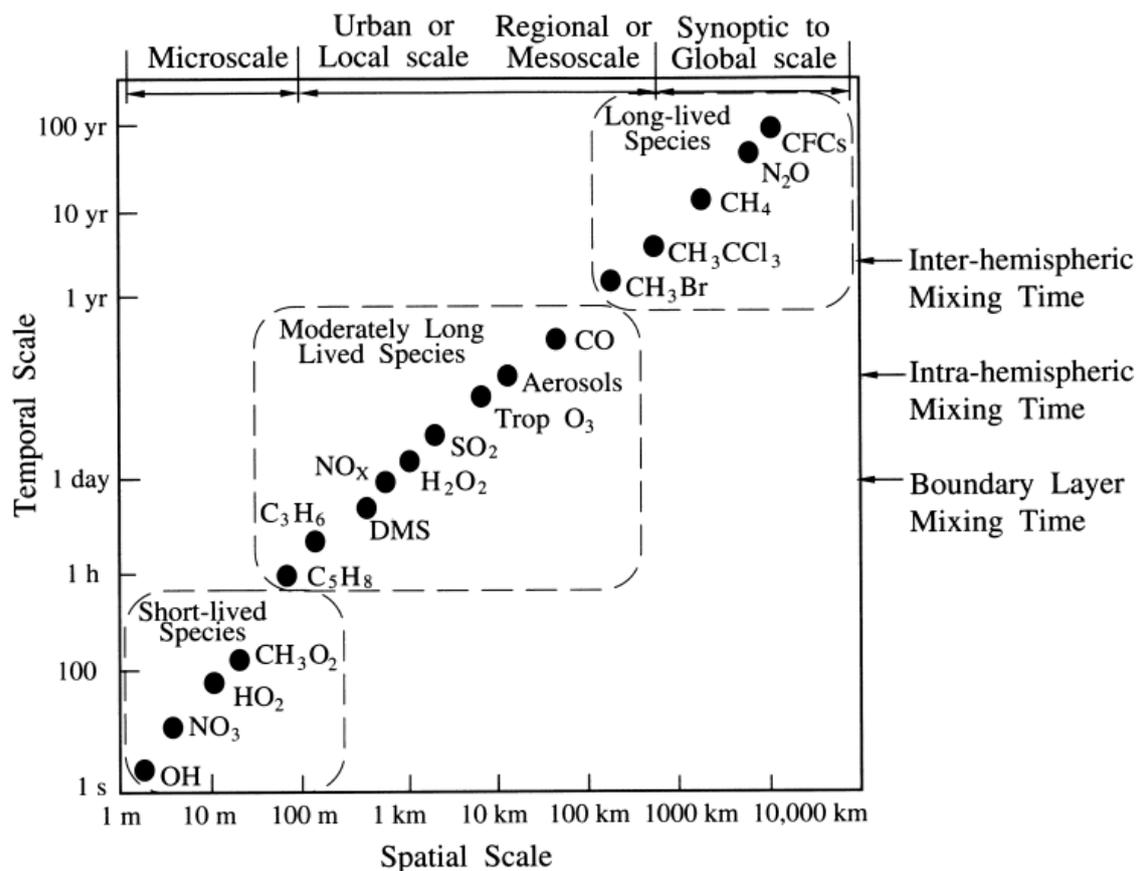
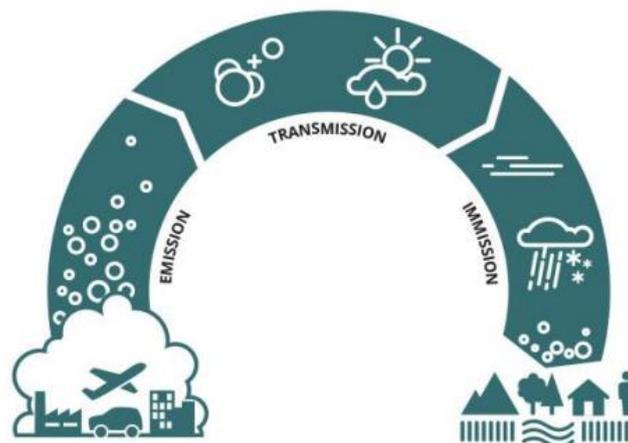


Abbildung 3: Ausgewählte Luftschadstoffe, nach Verweildauer und Geographischer Verteilung gruppiert (Seinfeld und Pandis 2016).

Feinstaub wird nach Partikelgröße kategorisiert, vom PM₁₀ zu PM_{2,5} hin zu Aerosolen mit einer Partikelgröße von unter einem Mikrometer. Die Größe dieser Partikel sind insbesondere für die menschliche Gesundheit relevant, je kleiner die Partikel, desto tiefer können sie zum Beispiel ins pulmonale System eindringen. Feinstaub wird nicht nur direkt emittiert, sondern auch in der Atmosphäre gebildet (sekundärer Luftschadstoff). Zu den bedeutsamsten sekundären Luftschadstoffen zählen in der Atmosphäre gebildetes PM, Ozon und Stickstoffdioxid (Gonzalez 2020). Der Ausstoß von primären Luftschadstoffen oder Vorläufersubstanzen sekundärer Luftschadstoffe wird als Emission bezeichnet. Die Relevanz von Emissionen ergibt sich durch deren Transport und die chemische Veränderung dieser in der Atmosphäre (Transmission), ihrer Konzentration am Messort (Immission) und den Einfluss

auf die Umwelt und den Menschen durch Exposition. Eine Darstellung der Zusammenhänge von Emission, Transmission und Immission findet sich in Abbildung 4. Während der Transmission finden zum einen chemische Reaktionen (z.B. auch Bildung von sekundären Luftschadstoffen oder Reservoir-Substanzen) statt, zum anderen werden die emittierten Substanzen transportiert. Bei der Immission ist auch die Deposition der Substanzen eingeschlossen.



Quelle: Umweltbundesamt.

umweltbundesamt[®]

Abbildung 4: Emission, Transmission und Immission (Spangl und Nagl 2022)

In der jüngeren Vergangenheit (Indexjahr 2020) sind die Emissionen von Luftschadstoffen in den EU-28 Staaten zurückgegangen, und es ist eine Entkopplung von Wirtschaftswachstum und diesen Emissionen feststellbar (Gonzalez 2020). Dennoch lässt sich in Abbildung 5 beobachten, wie zum Beispiel die Ammoniak Emissionen seit 2012 stagnieren, mit einem leichten Abfall ab dem Jahr 2017.

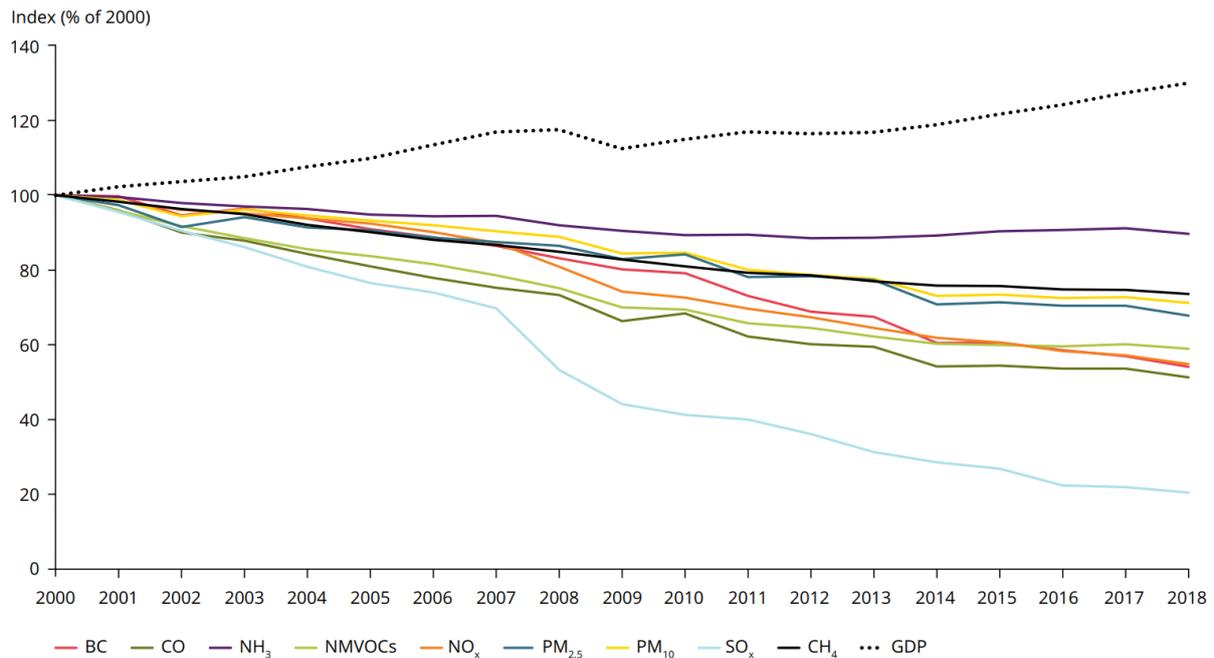
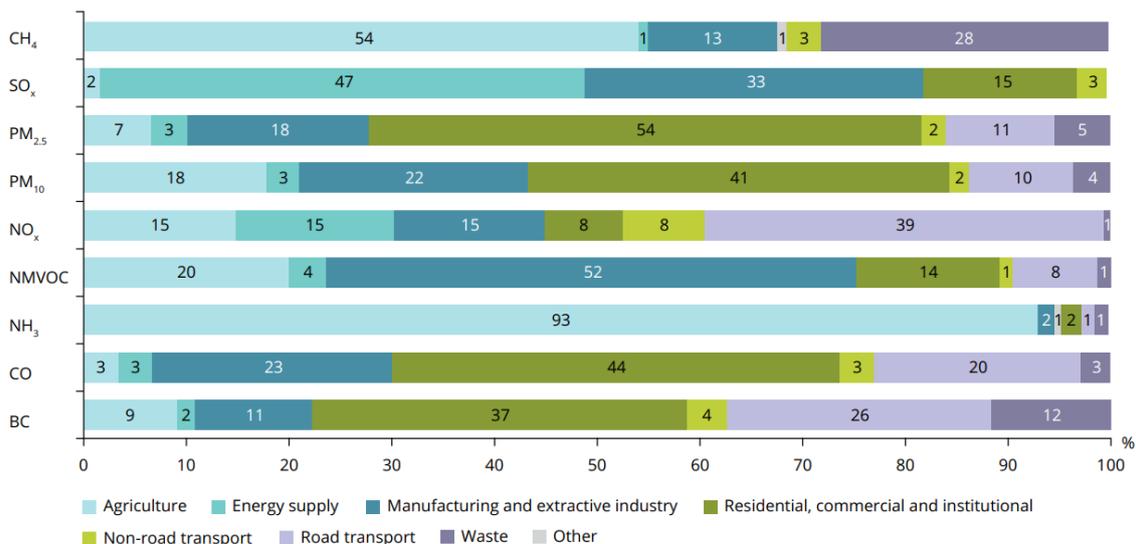


Abbildung 5: Entwicklung der Emission von Luftschadstoffen in den EU-28 von 2000-2018, Indexjahr 2000 (Gonzalez 2020)

Diese Trends sind auf unterschiedlichste Faktoren zurückzuführen, die nicht für alle Emissionen gleichermaßen Gültigkeit aufweisen. So ist zum Beispiel die Einführung der EURO 5 und EURO 6 Abgasnormen maßgeblich für den Rückgang von NO_x und SO_x-Emissionen verantwortlich, während Ammoniakemissionen zum Großteil von landwirtschaftlichen Aktivitäten abhängig sind. Um effektive Maßnahmen zur Beschränkung von Emissionen zu setzen, ist es notwendig sich über die Herkunft dieser im Klaren zu sein. In Abbildung 6 findet sich eine Aufstellung einer Auswahl an Luftschadstoffen sowie derer Quellen.



Note: Only sectors contributing more than 0.5 % of the total emissions of each pollutant were considered.

Source: EEA (2020e; 2020f).

Abbildung 6: Anteil unterschiedlicher Sektoren am Ausstoß ausgewählter Luftschadstoffe im Jahr 2020
(Gonzalez 2020)

Abgasnormen und andere sind hierbei Teil einer Grenzwertstrategie zur Eindämmung der Emissionen. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) sowie die EU haben unterschiedliche Grenzwertdefinitionen für Luftschadstoffe festgelegt. Grenzwertdefinitionen der WHO sind meist strenger, da die EU einen politischen Kompromiss zwischen Machbarkeit und Gesundheitswirkung, ähnlich einer Kosten-Nutzen Rechnung suchen muss (Gonzalez 2020). In der EU sind diese im Rahmen der EU Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa in einen gesetzlichen Rahmen gelegt. Die Zielsetzung der Richtlinie besagt:

„Zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt insgesamt ist es von besonderer Bedeutung, den Ausstoß von Schadstoffen an der Quelle zu bekämpfen und die effizientesten Maßnahmen zur Emissionsminderung zu ermitteln und auf lokaler, nationaler und gemeinschaftlicher Ebene anzuwenden. Deshalb sind Emissionen von Luftschadstoffen zu vermeiden, zu verhindern oder zu verringern und angemessene Luftqualitätsziele festzulegen, wobei die einschlägigen Normen, Leitlinien und Programme der Weltgesundheitsorganisation (WHO) zu berücksichtigen sind.“
(Europäisches Parlament 2008).

Eine Auswahl der aktuell gültigen Grenzwerte in Österreich sowie anderer Institutionen ist in Tabelle 2 gegeben. Die Grenzwerte wurden von der WHO 2021 überarbeitet. Die Europäischen Kommission (EK) hat ihre Vorschläge im Oktober 2022 vorgelegt.

Tabelle 2: Auswahl an Richtwerten unterschiedlicher Institutionen, angepasst nach (Anderl, Bartel et al. 2022)

Schadstoff	Mittelungszeit	WHO-Richtwerte 2021	EK-Vorschlag ab 2030	Schwellenart & Konzentration (aktuell in Ö)
PM ₁₀	Jahr	15	20	GW: 40 µg/m ³
	24 h	45	45 (18)	GW: 50 µg/m ³ (25)
PM _{2,5}	Kalenderjahr	5	10	GW: 25 µg/m ³
	24 h	-	-	
O ₃	8 h	100	120 (18)	ZW: 120 µg/m ³
	1 h	-	-	IGW: 180 µg/m ³
	1 h	-	-	AGW: 240 µg/m ³
NO ₂	0,5 h	-	-	GW: 200 µg/m ³
	Jahr	10	20	GW: 30 µg/m ³
	24 h	25	50 (18)	AGW: 80 µg/m ³
SO ₂	0,5 h	-	-	GW: 200 µg/m ³
	24 h	40	-	GW: 120 µg/m ³
CO	24 h	4	4 (18)	GW: 10 mg/m ³
	8 h	-	-	

Legende: GW, Grenzwert; ZW, Zielwert; IGW, Informationsgrenzwert; AGW, Alarmgrenzwert. Zahlenwerte in Klammer beziehen sich auf die maximal zulässige Anzahl an Überschreitungen im Jahr. (-) beschreiben Unterschiede in Mittelungszeiten.

Einen Überblick über Gesundheitsrisiken findet sich unter anderem im HRAPIE Projektbericht (World Health Organization, Regional Office for Europe 2013).

Luftgüte in Österreich

„Basis für die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität ist in Österreich das Immissionsschutzgesetz-Luft (IG-L), mit dem wesentliche Vorgaben von Rechtsakten der Europäischen Union (EU) umgesetzt werden: Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa (LQ-RL); 4. Tochterrichtlinie 2004/107/EG über Arsen, Kadmium, Quecksilber, Nickel und

polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Luft (4. TRL); Richtlinie 2015/1480/EU betreffend Referenzmethoden, Datenvalidierung und Standorte für Probenahmestellen zur Bestimmung der Luftqualität; Durchführungsbeschluss 2011/850/EU der Kommission im Hinblick auf den Austausch von Informationen und die Berichterstattung über die Luftqualität.“ (Kurzweil, Nagl et al. 2020)

Die Luftgüte in Österreich ist daher maßgeblich von der Umsetzung emissionsmindernder Maßnahmen geprägt. Diese können vielfältig sein und sich auf unterschiedliche Quellen beziehen, wie im vorherigen Kapitel ausgeführt wurde. Auch in Österreich ist eine generelle Abnahme der Emission von Luftschadstoffen zu beobachten, die CO₂ Emissionen insbesondere aus dem Verkehrssektor sowie die Emission fluoriertes Gase bis 2019, bilden hierbei eine Ausnahme (Tendenz steigend) (Anderl, Bartel et al. 2022). Ein wichtiger Beitrag zur Kontrolle der Einhaltung der Maßnahmen wird von den Messnetzen des UBA und der österreichischen Bundesländer geliefert, die Emissions-, Immissions-, und Expositionsmessungen durchführen. In Abbildung 7 sind für NO_x sowohl die Emissionen als auch die gemessenen Konzentrationen (Jahresmittelwerte) unterschiedlicher Sektoren in Österreich gezeigt. Der Trend der Immissionsmessungen folgt der Emissionsinventur. Weiterführende Daten, Abbildungen und detailliertere Aufbereitungen sind im „Jahresbericht Luftgütemessungen in Österreich 2021“ (Spangl und Nagl 2022) und dem „Jahresbericht Hintergrundmessnetz 2020“ (Spangl 2020) zu finden.

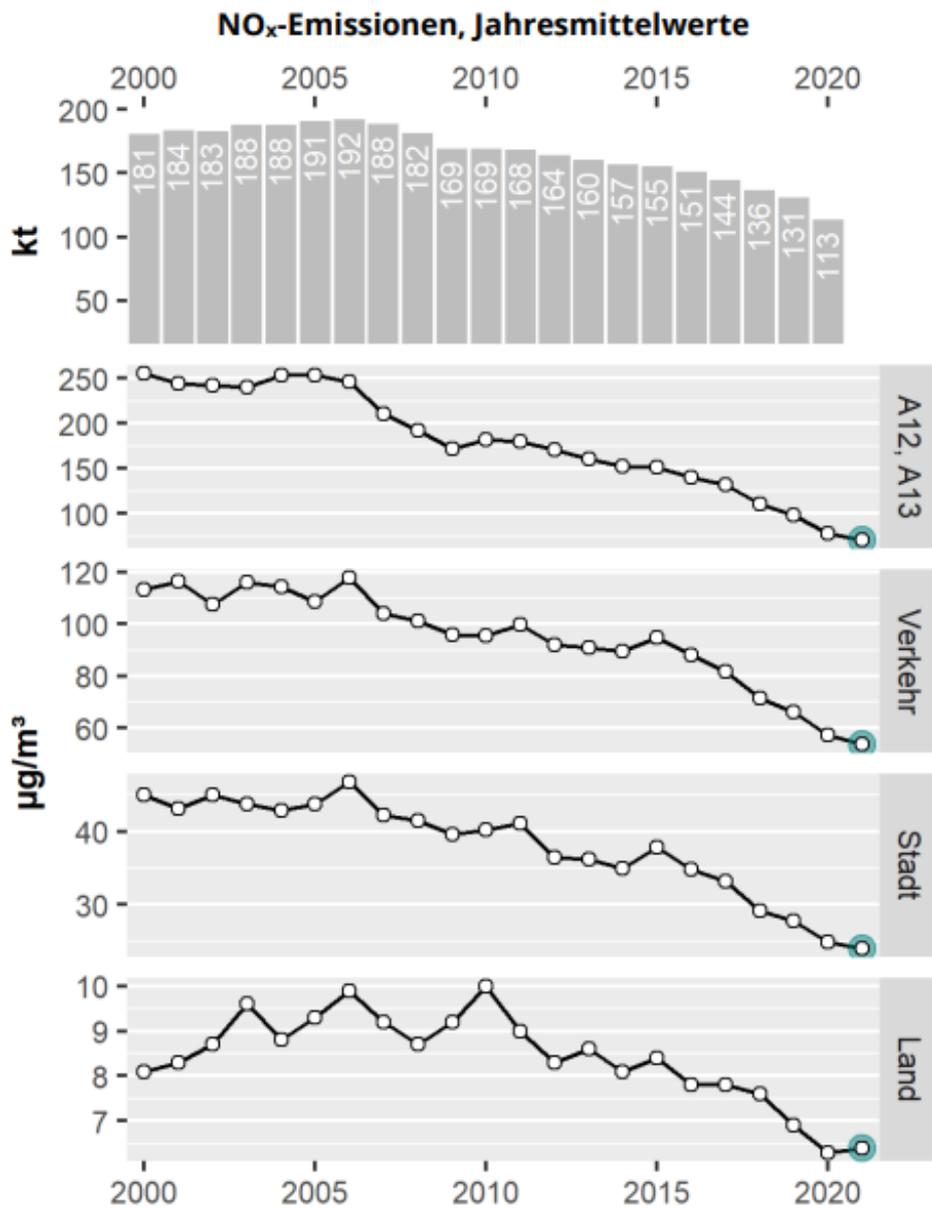


Abbildung 7: Entwicklung der NO_x Emissionen bis 2021, inkl. Jahresmittelwerte nach Regionen (Spangl und Nagl 2022).

2.5. Stickstoff

Stickstoff ist das am häufigsten vorkommende Element in der Atmosphäre. Durch die starke Dreifachbindung des N₂ Moleküls, also des molekularen Stickstoffes, welcher ab hier entweder als Stickstoff oder N₂ bezeichnet wird, ist es in der Atmosphäre praktisch inert. Das hat zur Folge, dass Stickstoff chemisch so stabil ist, dass er in der Chemie der Tropo- und Stratosphäre kaum Auswirkungen hat. Seinfeld und Pandis (2016) definieren die dominierenden stickstoffhaltigen Gase als Distickstoffmonoxid (N₂O), Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO₂), Salpetersäure (HNO₃) und Ammoniak (NH₃). Distickstoffmonoxid, auch als Lachgas bekannt, ist ein farbloses Gas, welches zum Großteil über natürliche Prozesse

emittiert wird. Die atmosphärische Aufenthaltsdauer von Lachgas wird auf 131 Jahre geschätzt. Stickstoffmonoxid ist das wichtigste Stickstoffoxid, und wird in Kombination mit Stickstoffdioxid als NO_x zusammengefasst. Damit sich diese bilden können, muss Stickstoff erst entweder in Form von Ammoniak fixiert werden, oder durch hohe Temperaturen in der Atmosphäre von N_2 zu NO oxidiert werden (Jacob 1999). Stark vereinfacht funktioniert der Großteil des Stickstoffkreislaufs ohne anthropogenen Einfluss wie folgt. In der Biosphäre wird Stickstoff über spezialisierte Bakterien in der Form von Ammoniak fixiert, welches in Folge von weiteren Biota als organischer Stickstoff aufgenommen werden kann. Dieser wird durch bakterielle Aktivitäten in einem aeroben Umfeld wieder zu NO_3^- nitrifiziert, hierbei entstehen N_2O und NO als Nebenprodukte, welche unter anaeroben Bedingungen wieder zu atmosphärischem, molekularem Stickstoff denitrifiziert werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Oxidation von N_2 durch Blitze, welches als NO zu HNO_3 fixiert wird und in weiterer Folge durch seine Wasserlöslichkeit wieder als NO_3^- in der Bodenschicht deponiert wird, wie in Abbildung 8 ersichtlich. Der gleiche Prozess findet bei der anthropogenen Oxidation von Stickstoff in Verbrennungsprozessen statt, wobei es in diesem Fall auch zu einer Reaktion zwischen dem Stickstoff im Treibstoff und in der Atmosphäre sowie dem Sauerstoff in der Atmosphäre kommt (Jacob 1999; Seinfeld und Pandis 2016).

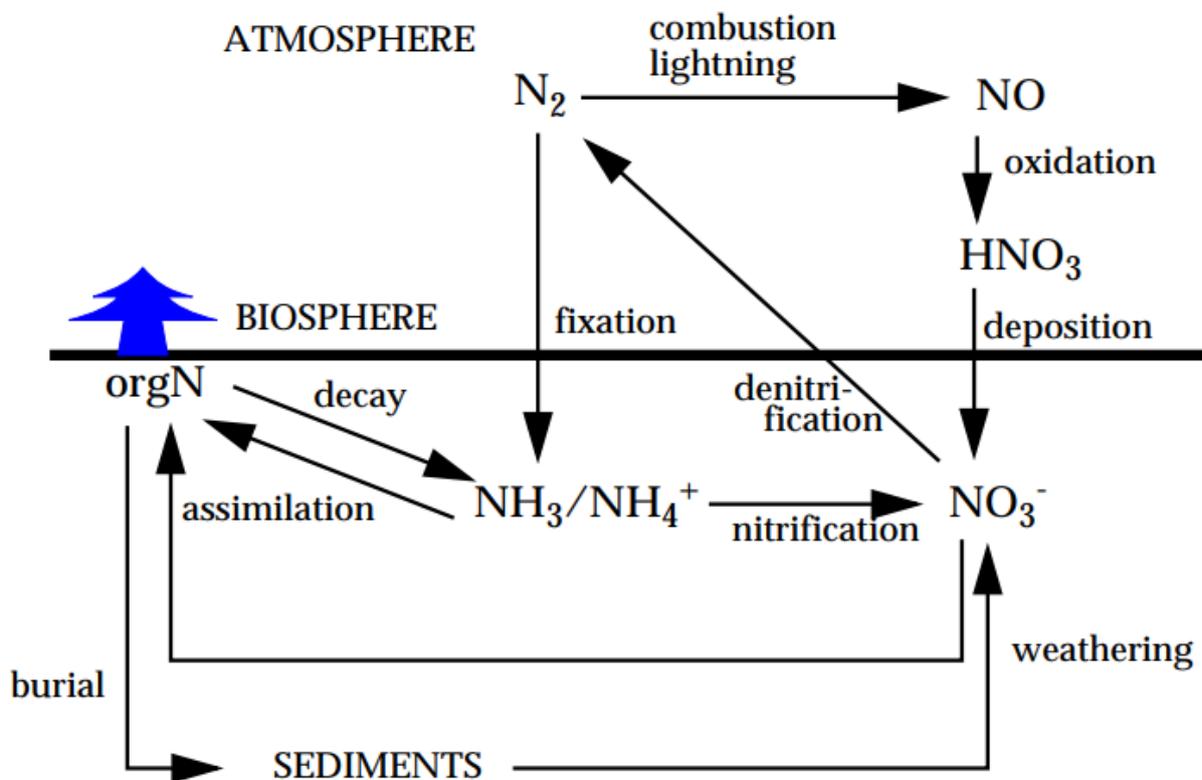


Abbildung 8: Schematischer Stickstoffkreislauf (Jacob 1999).

Die für diese Arbeit bedeutsamste Form von Stickstoff ist aufgrund seiner chemischen Eigenschaften in der Atmosphäre NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$). Für das weitere Verständnis ist aber auch NO_y relevant, welches als Summe von NO_x und aller Produkte, die durch die atmosphärische Oxidation von NO_x entstehen, definiert ist. Zu den Produkten zählen beispielsweise sowohl HNO_3 , als auch das troposphärische NO_x Reservoir Peroxyacetylnitrat (PAN, $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2)$). NO_y ist keine konstante Größe in der Atmosphäre. Zusätzlich ist für vollständige Betrachtung NO_z relevant, welches als die Differenz zwischen NO_y und NO_x definiert ist (Seinfeld und Pandis 2016; Hewitt und Jackson 2009; Spangl 2020). Bevor eine Erläuterung der chemischen Prozesse in der Atmosphäre, die Stickstoff involvieren, stattfinden kann, ist es erforderlich, sich mit Ozon zu beschäftigen.

2.6. Ozon

O_3 ist ein blass bläuliches, stechend riechendes und stark oxidierendes Gas in der Atmosphäre. Von Schönbein durch seinen Geruch entdeckt wurde es Ozon benannt, nach dem griechischen *ozein*, welches „das Riechende“ bedeutet. Es ist toxisch, volatil und ein so starkes Oxidans, dass es Plastik, Pflanzen und Menschen bereits in geringen Konzentrationen schadet. Es tritt natürlich in der Atmosphäre auf, wobei ein Großteil des Ozons sich in der Stratosphäre befindet und dort ungefähr 90% des atmosphärischen Ozons ausmacht (Abbildung 9). Der Unterschied zwischen der Konzentration und dem Mischverhältnis – also dem Verhältnis der Anzahl der Ozonmoleküle und der Anzahl der Luftmoleküle pro Volumseinheit – ist durch die „Verdünnung“ der Atmosphäre, der Abnahme der Teilchendichte pro Volumseinheit, mit steigender Höhe zu erklären.

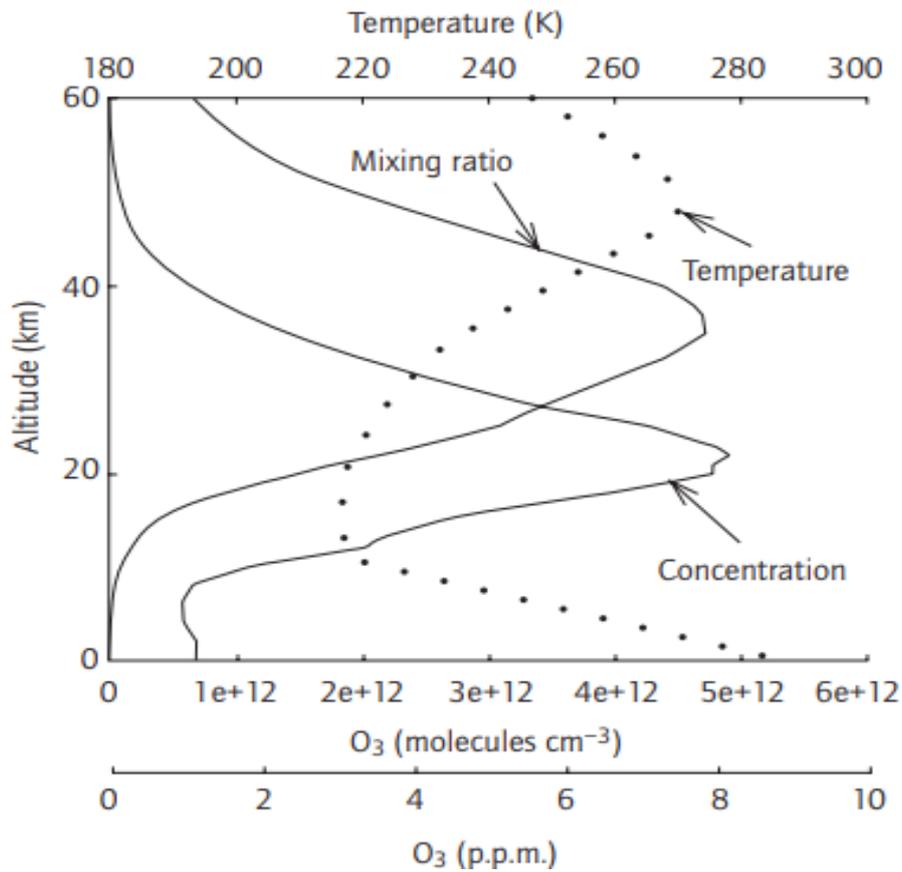


Abbildung 9: Räumliche Verteilung von Ozon in der Atmosphäre (Hewitt und Jackson 2009).

Ozon ist weiters effizient bei der Absorption von Sonnenstrahlung im Bereich von 240 – 290 nm und in geringerem Ausmaß bei 290 – 320 nm (Abb. 10) und ist wie in Kapitel 2.1. erläutert, daher zusammen mit O_2 einer der dominanten Treiber für das stratosphärische Temperaturprofil. Durch die hohe Absorption von ultravioletter Strahlung in der Stratosphäre agiert es aber ebenso als Schutzschild, indem es lebende Organismen auf der Erde vor Photodissoziationsprozessen durch UV-Strahlung schützt. Eine Reduktion des stratosphärischen Ozons um beispielsweise 1% hätte eine Zunahme von 2% UV-B-Strahlung auf der Erdoberfläche zur Folge (Hewitt und Jackson 2009; Wallace und Hobbs 2006). Ein Überblick über die Absorptionseffizienz unterschiedlicher Gase findet sich in Abb. 10.

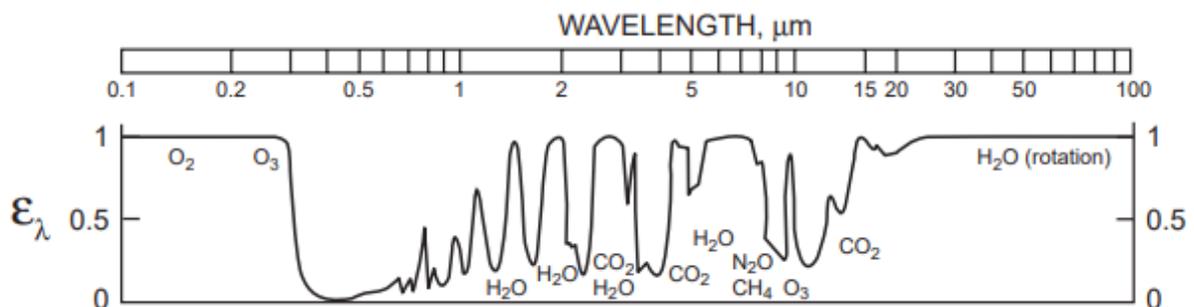


Abbildung 10: Absorptionseffizienz unterschiedlicher Gase nach Wellenlänge (Jacob 1999).

Die Dobson Einheit

Unter bestimmten Umständen ist es von Vorteil, nicht die Konzentrationen und das Mischverhältnis an einem bestimmten Punkt, sondern die Gesamtsäule von beispielsweise Ozon oder NO_2 zu betrachten. Dies kann entweder von der Erde Richtung All oder von außerhalb der Erdatmosphäre in Richtung Oberfläche gemessen werden. Die Messung dieser Gesamtsäule wird üblicherweise in Dobson Einheiten (eng. Dobson-units, DU) angegeben (Abb. 11). DU sind nach G. M. B. Dobson benannt, welcher 1923 das erste Ozon Spektrometer entwickelte, das zum Standardinstrument für oberflächengebundene Ozonmessungen wurde. Die Funktionsweise des Spektrometers wird in Kapitel 3.1.1. näher erörtert. Eine Dobson-Unit beschreibt die Dicke der beobachteten Molekülschicht, wenn diese nur aus dem jeweiligen Molekül bestehen würde, und eine Temperatur von 273 K mit Standardatmosphärendruck hätte. In SI-Einheiten ausgedrückt beschreibt 1 DU, also eine in diesem Fall Ozonschicht in der Höhe von 0,01 mm, das Äquivalent von $2,69 \times 10^{16}$ Moleküle pro cm^2 (Seinfeld und Pandis 2016; Hewitt und Jackson 2009). Typische Ozonwerte in unserer Atmosphäre reichen von 200–500 DU, abhängig von Jahreszeit, Breitengrad, Temperatur und natürlich der Konzentration von ozonabbauenden Substanzen.

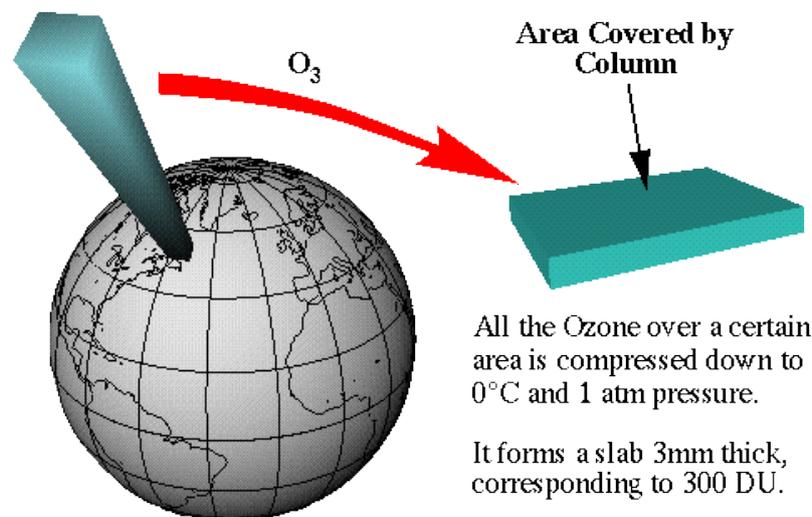


Abbildung 11: Visualisierung der Dobson-Einheit. (Centre for Atmospheric Sciences, Cambridge University 2003)

2.7. Wechselwirkungen zwischen Ozon und Stickstoff

Die troposphärische Atmosphärenchemie ist ein komplexes und dicht verwobenes Netz von Einflüssen, Abhängigkeiten und Auswirkungen unterschiedlichster Atmosphärenbestandteile aufeinander. Um den Rahmen dieser Masterarbeit nicht zu sprengen, werden soweit möglich alle Reaktanden, die nicht direkt an Reaktionen mit Ozon oder den diversen Stickoxiden beteiligt sind in der Beschreibung der chemischen Zyklen ausgeblendet. Um sie jedoch nicht

komplett aus dem System herausgelöst zu betrachten, wird in Abbildung 12 ein grober Überblick über die jeweiligen Wechselwirkungen gegeben.

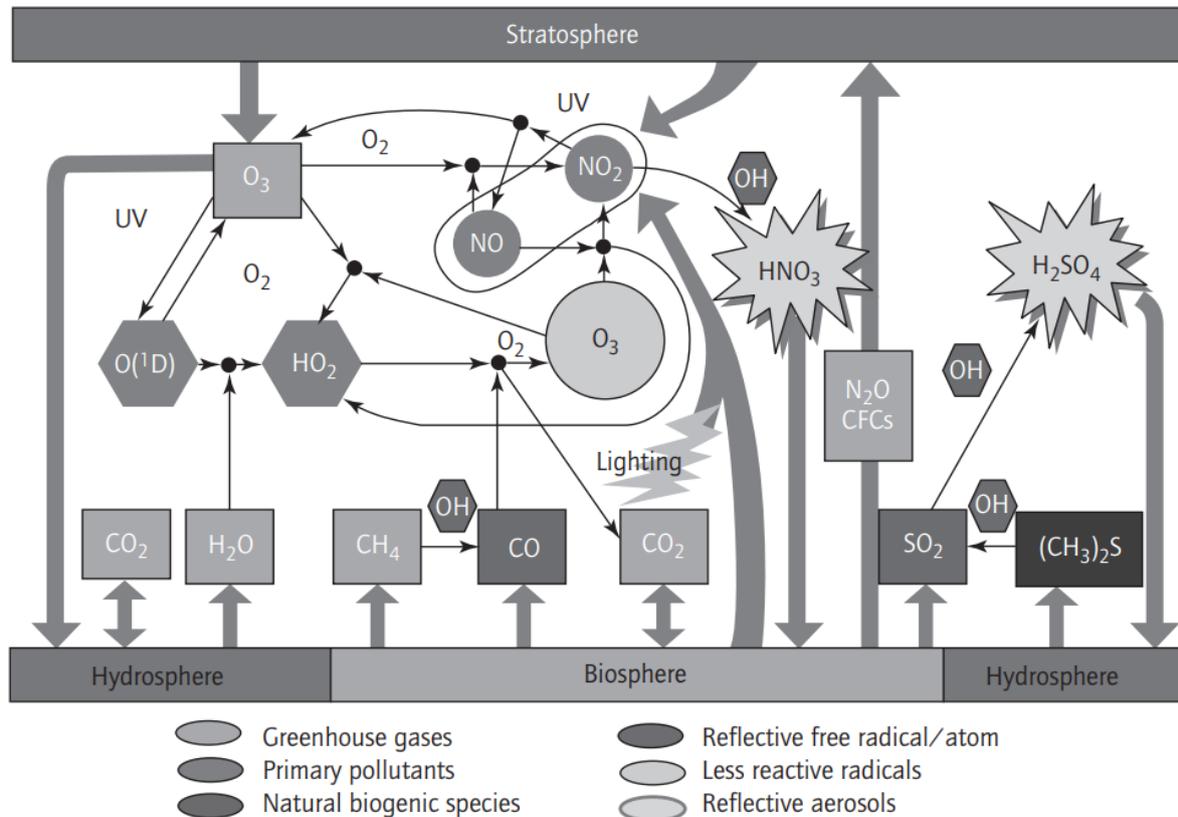
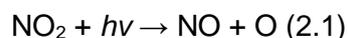


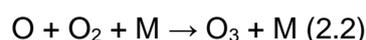
Abbildung 12: Vereinfachtes Schema der troposphärischen Chemie (Hewitt und Jackson 2009).

Ozonbildung in der Troposphäre

Ozon selbst bildet sich durch photochemische Reaktionen mit Spurengasen wie zum Beispiel NO, CO, und organischen Verbindungen. In Kombination mit NO_x nimmt es an folgendem Nullzyklus teil. Wenn NO₂ Strahlungen mit Wellenlängen von 420 nm oder weniger ausgesetzt ist, findet Photodissoziation (auch Photolyse genannt) statt.



Über einen Stoßpartner M (N₂, O₂) wird Ozon gebildet



und in Reaktion mit NO (2.3) wird ein Großteil des in (2.2) gebildeten Ozons wieder abgebaut, was in Kombination zu einem Nullzyklus in (2.1) – (2.3) führt.



Durch die rapide Abfolge dieser Reaktionen kann diese in eine Steady-State-Konzentration (2.4) übergeführt werden, und in Form einer „Leighton relationship“ oder dem photostationärem Status folgendermaßen abgebildet werden (Wallace und Hobbs 2006).

$$O_3 = \frac{j[NO_2]}{k_2[NO]} \quad (2.4)$$

Der primäre Prozess der Photolyse von NO_2 (2.1) findet solange statt, wie ausreichend Energie in Form von Solarstrahlung auf NO_2 trifft. Da aufgrund der Absorptionseigenschaften von O_2 und O_3 keine Wellenlänge von < 290 nm in der Troposphäre vorhanden ist, ist für die Photolyse insbesondere der Wellenlängenbereich von $290\text{--}370$ nm relevant, bis hin zu 420 nm (Abb. 13). Während zwischen 300 und 370 nm 90% der absorbierenden NO_2 Moleküle dissoziieren, fällt dieser Prozentsatz zwischen 370 und 420 nm stark ab und ist ab 420 nm nicht mehr vorhanden (Seinfeld und Pandis 2016).

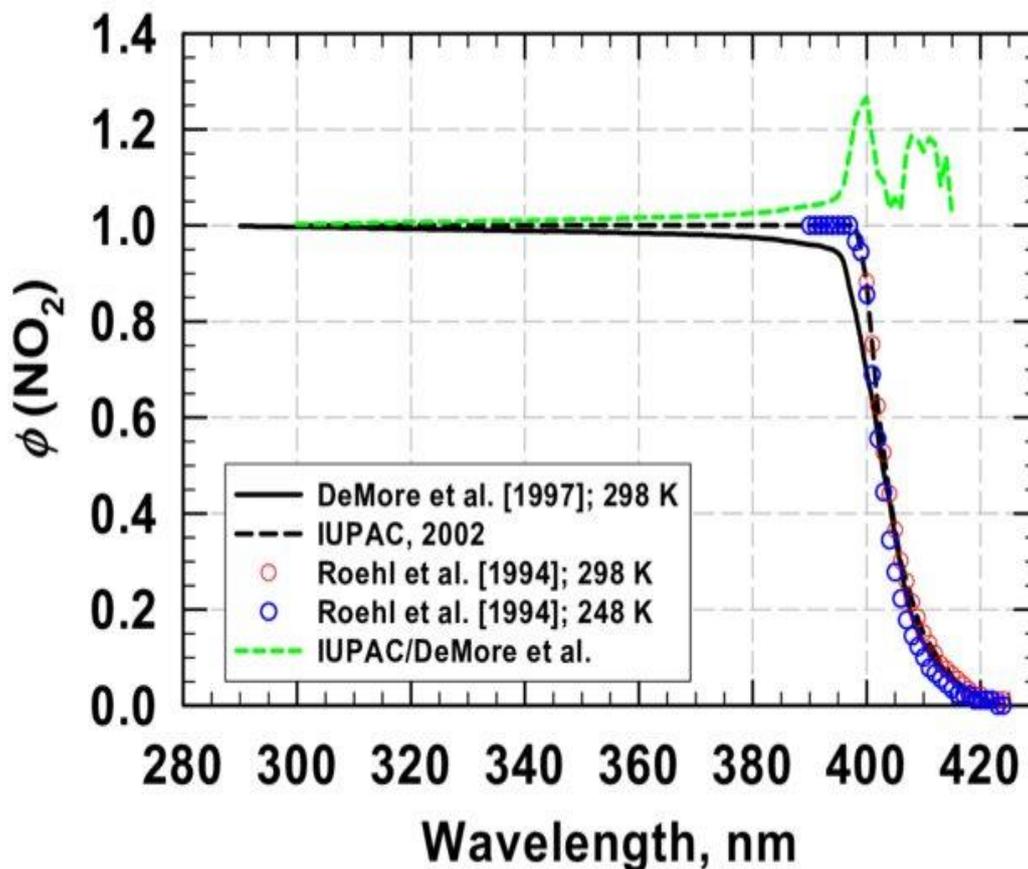
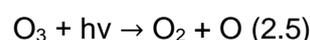


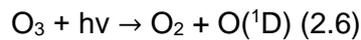
Abbildung 13: Wellenlängenabhängige Photolyserate von NO_2 (Cantrell 2003).

2.7.1. Ozon und Stickstoff in der Troposphäre

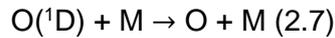
Wie bereits erläutert, ist Stickstoff in der Tropo- und Stratosphäre inert. Ozon ist allerdings durch die Anwesenheit von Wasserdampf Vorläufersubstanz für eines der wichtigsten Radikale in der Troposphäre, nämlich des Hydroxyl-Radikals (OH). Während die Photolyse von O_3 im Chappuisband (400 bis 600 nm) vorrangig Sauerstoff im Grundzustand produziert,



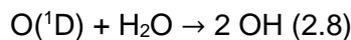
entsteht durch Photolyse im Hartleyband ($< 320 \text{ nm}$) Sauerstoff im angeregten Zustand.



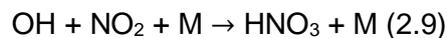
Dieser hat nun die Möglichkeit, mit einem Stoßpartner N_2 oder O_2 wechselzuwirken, um wieder in den Grundzustand zu gelangen. Nach der Rückführung in den Grundzustand bildet sich durch (2.2) und (2.7) ein Nullzyklus.



Eine andere Möglichkeit ergibt sich aber über die relative Häufigkeit von Wasserdampf in der Troposphäre. Wenn das angeregte O nun auf Wasserdampf trifft, findet folgende Reaktion statt.



Diese Reaktion ist insofern bemerkenswert ist, da sie die einzige bekannte Gasreaktion in der Troposphäre ist, welche die H–O Bindung in Wasserdampf brechen kann. Die Bedeutung des Hydroxyl-Radikals in der Troposphäre rührt daher, dass es ein sehr starkes Oxidationsmittel ist, maßgeblich die Oxidationskapazität der Atmosphäre bestimmt und dadurch die Lebensdauer vieler Gase (z.B. CO oder Methan). Die Reaktion mit NO_2 zur Bildung von Salpetersäure (HNO_3) (2.9) ist unter Tags die Hauptsenke für NO_x (Seinfeld und Pandis 2016).



Zusätzlich führt das OH Radikal unter einem NO_x limitiertem Regime (Seinfeld und Pandis 2016; Hewitt und Jackson 2009) zu einer NO_x -abhängigen Produktion von O_3 in der Troposphäre.

Wenn die Möglichkeiten zur Photolyse in der Troposphäre nicht gegeben sind, wie beispielsweise bei Nacht, ändert sich das Oxidationspotenzial der Atmosphäre. Es wird angenommen, dass das dominante Oxidationsmittel nachts das Nitratradikal NO_3 ist. Es entsteht durch die langsame Oxidation von NO_2 über O_3 .



Unter Sonneneinfluss wird NO_3 rasch zurück zu NO_x und O oder O_2 photolysiert, oder reagiert mit NO_2 . Allgemein lässt sich sagen, dass ohne Verfügbarkeit von Kohlenwasserstoffen auf eine reine Steigerung oder Senkung der NO_x Emissionen keine direkte Änderung der Ozonproduktion folgt. Um eine Aussage zur Netto-Ozonproduktion in der Troposphäre treffen zu können, ist es daher notwendig das Verhältnis zwischen VOC und NO_x hinzuzuziehen. In Abb. 14 wird dieses Gleichgewicht in Form eines Isoplethendiagramms, welches die maximal erreichbare Ozonkonzentration bei spezifischen NO_x und VOC-Konzentrationen beschreibt, dargestellt.

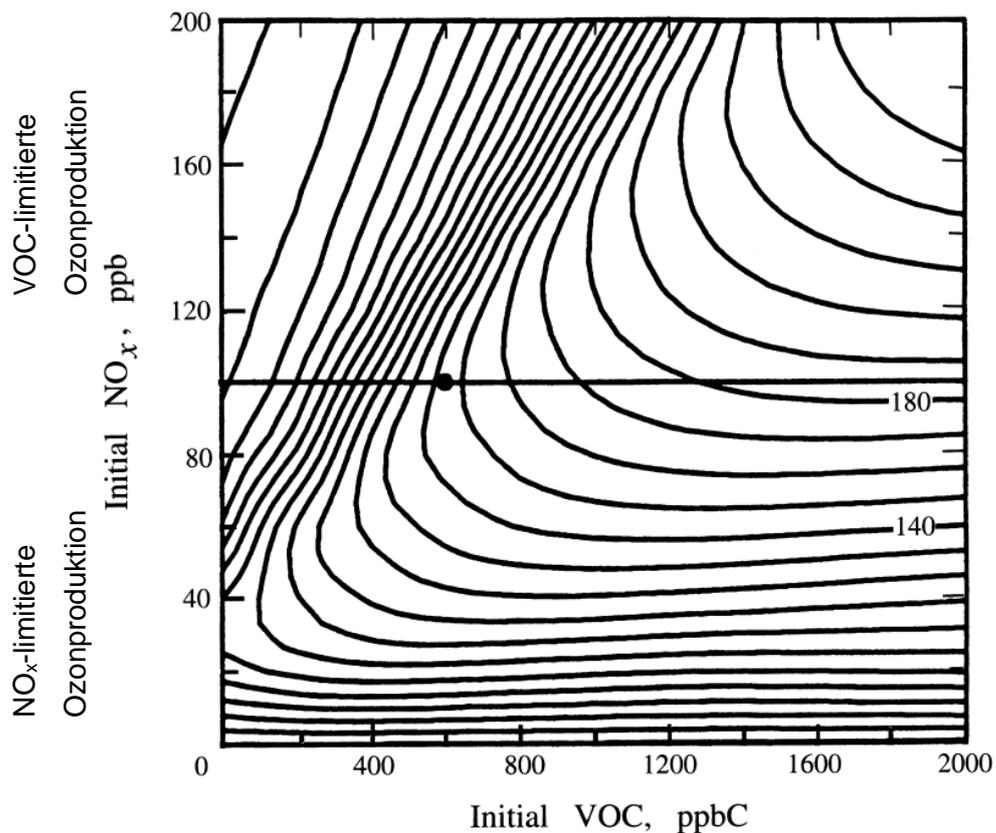


Abbildung 14: Ozon Isoplethendiagramm auf Basis von Lufttrajektorienimulationen in Atlanta. Angepasst nach (Seinfeld und Pandis 2016).

Seinfeld und Pandis (2016) erklären diese Relation wie folgt:

“At a given level of VOC, there exists a NO_x concentration at which a maximum amount of ozone is produced, an optimum VOC : NO_x ratio. For ratios less than this optimum ratio, NO_x increases lead to ozone decreases; conversely, for ratios larger than this optimum ratio, NO_x increases lead to ozone increases.”

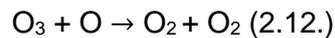
VOCs sind deswegen so bedeutend, da NO zu NO₂ oxidiert werden kann, ohne dabei Ozon zu abbauen (2.3). Die Oxidation von NO erfolgt mit HO₂ oder anderen Peroxyradikalen (RO₂).

2.7.2. Ozon und Stickstoff in der Stratosphäre

In der Stratosphäre herrschen, wie in Kapitel 2.1. beschrieben, andere Voraussetzungen für Reaktionen von O₃ und NO_x. Durch die hohe Verfügbarkeit von kurzwelliger (<242 nm), energieintensiver Strahlung wird O₂ in der Stratosphäre photodissoziiert.



In Kombination mit einem Stoßpartner N_2 oder O_2 wird wie bekannt Ozon gebildet, siehe (2.2). Ohne einen stratosphärischen Abbauprozess würde sich, wenn nur die Reaktionen (2.11) und (2.2) stattfinden, Ozon in der Atmosphäre akkumulieren. Da dies laut dem Stand des Wissens nicht der Fall ist, müssen weitere Prozesse vorhanden sein. Sidney Chapman schloss diesen Zyklus, indem er zwei weitere Reaktionen postulierte. Eine dieser Reaktionen, (2.5.) wurde bereits im vorherigen Kapitel behandelt. Die vierte lautet wie folgt:



Die Reaktionen (2.11), (2.2), (2.5) und (2.12) sind als der Chapmanzyklus bekannt (Abb. 15).

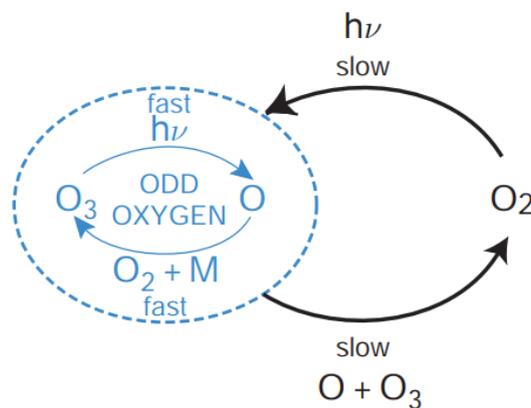


Abbildung 15: Schema des Chapmanzyklus (Hewitt und Jackson 2009).

Damit kann die Bildung einer atmosphärischen Ozonschicht erklärt werden (Hewitt und Jackson 2009). Bis zum Jahr 1964 existierte ein Konsens, dass der Chapmanzyklus den Ozonabbau und Aufbau in der Stratosphäre dominiert. Messungen stellten jedoch die Effektivität der Reaktion (2.12) in Frage, da diese erheblich langsamer war als ursprünglich angenommen, was zu höheren O_3 Vorkommen in der Atmosphäre führen sollte. Weitere Messungen stellten fest, dass die atmosphärischen Vorkommen von O_3 um die Hälfte niedriger sind, als sie ohne weitere Abbauprozesse sein sollten. In weiterer Folge wurden die Einflüsse von Stickstoffoxiden, Wasserstoffradikalen, Chlor und Brom auf Ozonabbauprozesse in der Stratosphäre entdeckt (Seinfeld und Pandis 2016). Für eine genaue Untersuchung der jeweiligen Einflüsse wird an dieser Stelle die Lektüre von Seinfeld und Pandis (2016) empfohlen. Im Folgenden wird auf die Einflüsse von NO_x auf stratosphärisches Ozon eingegangen.

In der Stratosphäre bilden sich Stickoxide hauptsächlich durch die Photolyse von N_2O . Ein Überblick über die Entwicklung von gemessenem N_2O findet sich in Abb.16, wobei ein stetes Wachstum seit Messbeginn 1977 zu verzeichnen ist. In der Troposphäre hingegen nehmen die NO_x Emissionen in Europa und in Österreich seit den frühen 2000er Jahren ab (siehe Abb. 5, Abb. 7).

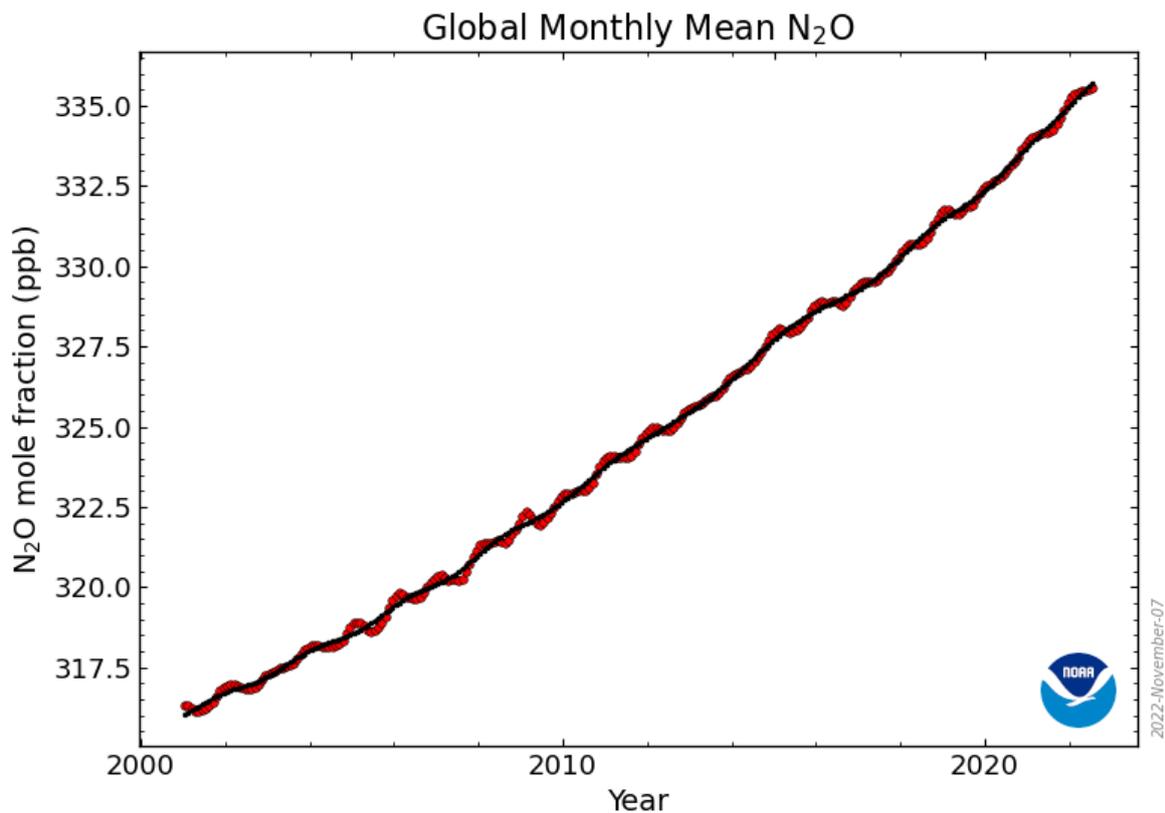


Abbildung 16: Globales N₂O, Durchschnitt seit 2001 (Lan, K.W. Thoning et al. 2022).

90% des N₂O wird in der Atmosphäre dissoziiert, während die restlichen mit O(¹D) zu 2NO, oder N₂ und O₂ reagieren. N₂O erreicht via Tropopausenübergang die Stratosphäre. Je höher es wandert, desto energiereicher wird die eintreffende Strahlung bis N₂O seine maximale Reaktionsrate zwischen 25 und 35 km erreicht (Seinfeld und Pandis 2016). In der Stratosphäre finden je nach Verfügbarkeit von O Atomen, welche in der höheren Stratosphäre in größeren Konzentrationen vorliegen, zwei ozonabbauende NO_x Zyklen statt. In früheren Kapiteln wurde bereits auf den NO_x basierten Nullzyklus eingegangen, bei dem die „odd oxygen“ Familie, also O und O₃, in einem steady-state sind. Um effektiv Ozon abzubauen, müssen diese in O₂ umgewandelt werden. Nehmen wir als Ausgangslage Reaktion (2.3) an, konkurrieren sowohl die Photolyse von NO₂ (2.1), als auch die Reaktion (2.13). Die Auswirkungen der Photolyse wurden bereits in Kapitel 2.6. erläutert, und münden in einem Nullzyklus. Die konkurrierende Reaktion



führt in weiterer Folge zu einem Abbau von O und O₃, der ungefähr um den Faktor fünf effizienter ist als der Chapman-Zyklus. Das Endresultat des Zyklus ist hierbei die Umwandlung von je einem O und O₃ Molekül zu zwei O₂ Molekülen (Seinfeld und Pandis 2016). Der zweite

Zyklus benötigt kein freies O und findet daher Großteils in der unteren Stratosphäre statt. Die Verkettung der Reaktionen (2.2), (2.10) und der Photolyse von NO_3 führt hier effektiv zu einer Umwandlung von zwei Ozonmolekülen in drei Sauerstoffmoleküle. Es existieren weitere Prozesse wie die N_2O_5 Photolyse, chemische Prozesse an polaren stratosphärischen Wolken, oder Wechselwirkungen von Ozon und NO_x mit Halogenen. Diese Erörterungen befinden sich jedoch außerhalb des Fokus dieser Arbeit. Interessierte Leser*innen finden in Wallace und Hobbs (2006), Seinfeld und Pandis (2016), Jacob (1999) und Hewitt und Jackson (2009) weiterführende Lektüre.

3. Daten und Methoden

Im Rahmen der vorliegenden Masterarbeit wurden NO₂-Messungen des Brewer Spektrophotometers Mk IV am Standort Sonnblick in den Jahren 1996-2021 ausgewertet. In weiterer Folge wurden weitere Daten (NO und NO₂) der Instrumente des Hintergrundmessnetzes des Umweltbundesamtes (UBA) herangezogen. Eine tiefergehende Beschreibung der Instrumente findet im nachfolgenden Teil statt. Für den Standort Sonnblick wurden die In situ Messungen der vom UBA betriebenen Geräte TEI 42 i blue light und TEI 42CTL hinzugezogen, für den Standort Vorhegg (VOR) das Gerät TEI 42iTL. Für den Kontext der vorliegenden Arbeit ist die geographische Lage der jeweiligen Standorte von Bedeutung, da beide unterschiedliche Implikationen für die jeweiligen Messungen vorweisen. Daher wird der Standortbeschreibung im Folgenden ebenso ein Kapitel gewidmet. Die Auswertung der jeweiligen Datensätze erfolgte in R Studio.

3.1. Prinzipien der Spurengasmessung

Spurengase sind, wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, nur in sehr geringen Konzentrationen in der Atmosphäre vorhanden. Dementsprechend können zusätzliche Hürden bei der Messung dieser Substanzen zu meistern sein. Dennoch ist es aus vielfältigen Gründen (meteorologische Forschung, Klimastudien, Bestimmung der Luftgüte bzw. Luftverschmutzung, Beobachtung und Monitoring des Zustandes der Atmosphäre und die chemische Erforschung der Atmosphäre, Wettervorhersagen) erforderlich die Konzentration dieser Spurenstoffe zu bestimmen. Weiters kann zwischen der zeitlichen und räumlichen Skala unterschieden werden, gängige Kategorien sind Langzeitbeobachtungen, oder regionale und episodische Studien (Platt und Stutz 2008). Für eine präzise und detaillierte Erfassung der Konzentration von atmosphärischen Spurengasen, sollten die angewandte(n) Messtechnik(en) zumindest zwei Voraussetzungen erfüllen. Zum einen muss die jeweilige Methode sensitiv genug sein, um niedrige Mischungsverhältnisse detektieren zu können, da Spurengase in Konzentrationen von wenigen ppt bis ppb vorliegen. Zusätzlich sollte die Methode so selektiv sein, dass das Ergebnis einer Messung nicht durch andere vorkommende Spurengase beeinflusst wird. Für praktische Überlegungen sind weitere Faktoren wie z.B. der Automatisierungsgrad, Wartungshäufigkeit, Transportmöglichkeiten und andere relevant. Daher gibt es keine einzelne Messtechnik, die all diese Bedürfnisse äquivalent erfüllen kann. Weiters kann zwischen In situ Messungen, also Messungen, welche an einem spezifischen Punkt stattfinden, und Fernerkundung unterschieden werden. Eine Übersicht ausgewählter Spurengase und ihrer Messarten finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Ausgewählte Spurengase und Kompatibilität mit Messmethoden, Angepasst nach (Platt und Stutz 2008).

Gas	UV/Spec	FT-IR	TDLS	GC	MS	Chemolumineszenz/ Fluoreszenz
NO	O	O				+
NO ₂	+	O	+			+
NO ₃	+					
OH	+				O	
O ₃	+	O	O			O
CO				+		+
SO ₂	+					+
N ₂ O			+	+		

Legende: (+) = gut messbar, (O) = messbar, Leer = nicht messbar. UV/Spec, UV/ Sichtbare Absorptionsspektroskopie; FT-IR, Fourier-Transform-Infrarot; TDLS, Absorptionsspektroskopie mittels durchstimmbarer Laserdioden (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy); GC, Gas Chromatographie; MS, Massenspektrometrie.

Da sich diese Arbeit mit dem NO_x-Aufkommen am Sonnblick beschäftigt, sind insbesondere jene Messtechniken von Bedeutung, die für die NO_x-Messung geeignet sind. Anhand der vorhergehenden Tabelle kann festgestellt werden, dass sowohl spektroskopische wie auch Chemolumineszenz Methoden hierfür geeignet sind. Im Folgenden wird daher darauf eingegangen, wie diese beiden Methoden funktionieren.

3.1.1. Absorptionsspektroskopie

Atmosphärische Absorptionsspektroskopie beschäftigte sich historisch mit der Identifikation und Quantifikation von Spurengasen in der Atmosphäre. Eine Reihe von wesentlichen Entdeckungen im Bereich der Atmosphärenwissenschaften gehen auf diese Methode zurück. Erwähnenswerte Entdeckungen sind beispielsweise die Identifikation der Hartley-Bande für Ozon unter 300 nm und der Chappuis-Absorption in 1880, die erste Verwendung eines Ozon-Spektrometers von Gordon Miller Bourne Dobson, 1925, sowie die erste Messung von OH in der Atmosphäre von Dieter Perner, 1975 (Platt und Stutz 2008). Die Basis der Absorptionsspektroskopie ist das Lambert-Beer Gesetz, auch unter Bouguer-Lambert Gesetz

bekannt. Sie wurde von allen dreien in unterschiedlichster Form im Zeitraum 1729-1852 postuliert. Bouguer formulierte als erstes: *“In a medium of uniform transparency the light remaining in a collimated beam is an exponential function of the length of the path in the medium”* (Platt und Stutz 2008).

Das Lambert-Beersche Gesetz – bei flüssigen oder gasförmigen Absorbern – kann wie folgt ausgedrückt werden.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-\sigma(\lambda) \cdot c \cdot L)$$

Wie in Abb. 17 ersichtlich, beschreibt $I_0(\lambda)$ die Intensität der Lichtquelle, und $I(\lambda)$ die Intensität am Messpunkt, nachdem der Lichtweg einen Absorber, mit einem Absorptionsquerschnitt von $\sigma(\lambda)$ der Wellenlänge (λ), mit der Konzentration c und der Länge L quert. Wenn diese Faktoren bekannt sind, kann die Konzentration eines Stoffes durch

$$c = \frac{D}{\sigma(\lambda) \cdot L}$$

ausgedrückt werden, wobei $D = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)$ ist (Platt und Stutz 2008).

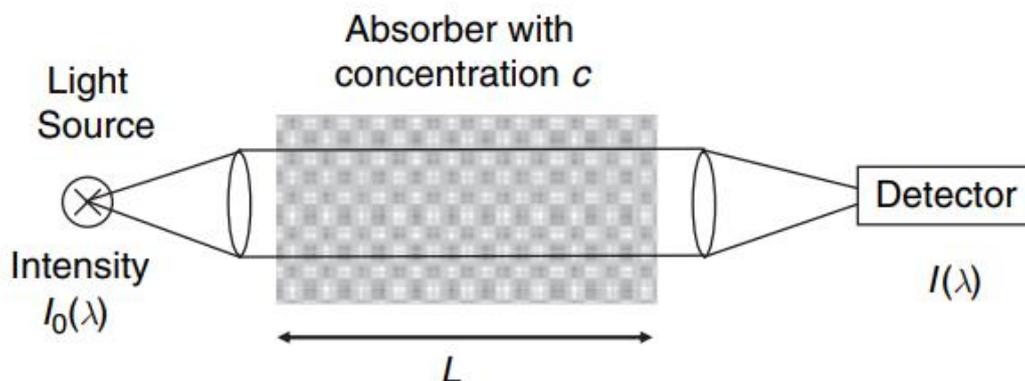


Abbildung 17: Prinzip der Absorptionsspektroskopie (Platt und Stutz 2008).

Dieses Prinzip funktioniert, solange die eingangs aufgelisteten Parameter bekannt sind. Wenn, wie beispielsweise im Fall der „offenen“ Atmosphäre, die störungsfreie Lichtintensität der Quelle nicht bekannt ist, müssen zusätzliche Hürden überwunden werden. Über den Unterschied in der Absorption unterschiedlicher Wellenlängen, konnte Dobson 1930 diese Hürde überwinden und die atmosphärische Ozonsäule zu messen (Platt und Stutz 2008).

Differentielle optische Absorptions-Spektroskopie (DOAS)

DOAS, also differentielle optische Absorptions-Spektroskopie macht sich die punktuellen Absorptionsspektren der jeweiligen Spurengase, also ihre „Fingerabdrücke“ in unterschiedlichen Wellenlängen, zu Nutze. Eine Übersicht der Absorptionsquerschnitte ($\sigma(\lambda)$)

ausgewählter Spurengase, in dem diese Fingerabdrücke ersichtlich werden, findet sich in Abb. 18.

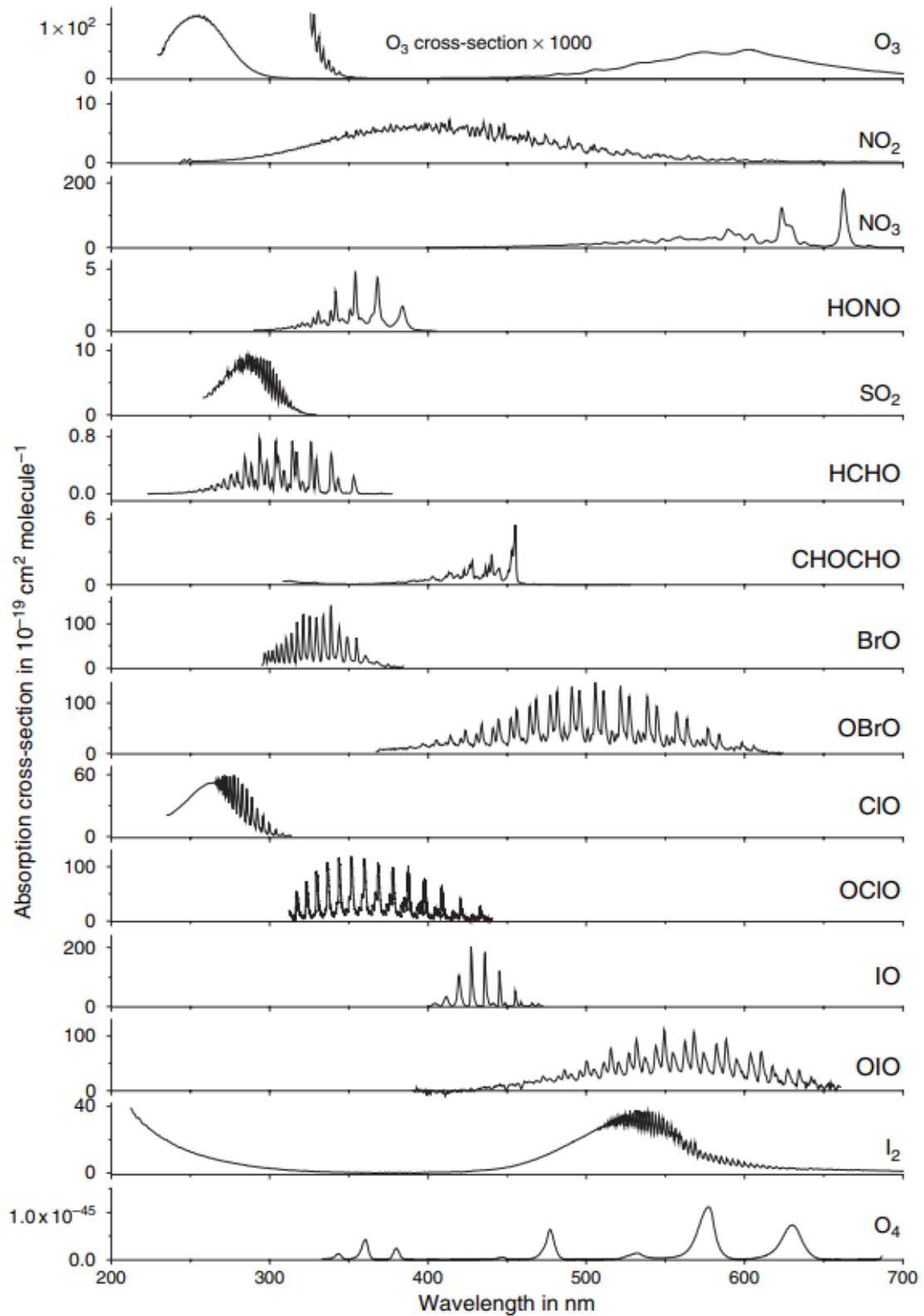


Abbildung 18: Absorptionsspektren ausgewählter Spurengase (Platt und Stutz 2008).

Um diese Spurengasspezifischen Absorptionsstrukturen vom Hintergrund der freien Atmosphäre zu trennen, ist es notwendig die Strahlungsintensität bei unterschiedlichen Wellenlängen zu messen. Im Hinblick auf die Messmethode kann zwischen aktiven und passiven DOAS-Systemen unterschieden werden. Aktive Systeme verwenden künstliches Licht um einen Lichtweg zu produzieren, während passive Systeme natürliche Lichtquellen wie Sonne, Mond und Sterne nutzen (Platt und Stutz 2008). Da sich diese Arbeit mit dem Brewer-Spektrophotometer beschäftigt, welches zu den passiven DOAS-Systemen zählt, wird im Folgenden auf die Funktionsweise passiver DOAS-Systeme näher eingegangen.

Passive Systeme können weiter kategorisiert werden, nämlich in Direkt- und Streulichtmessungen. Direktmessungen nutzen, wie der Name verdeutlicht, den direkten Lichtweg in der Atmosphäre zwischen Lichtquelle und Messpunkt. Das Ergebnis einer solchen Messung ist die mittlere Konzentration des Stoffes entlang der Sichtlinie, die in die vertikale Säulendichte umgewandelt werden kann. Streulichtmessungen auf der anderen Seite nutzen nicht den direkten Lichtweg, sondern das in der Atmosphäre gestreute (Sonnen)Licht. In der Kategorie der Streulichtmessungen kann weiter unterschieden werden, relevant für diese Arbeit ist aber insbesondere das „Zenit Streulicht DOAS“. Bei ZSL-DOAS Systemen wird der Streuprozess des Sonnenlichts in unterschiedlichen atmosphärischen Schichten beobachtet. Vorteile sind unter anderem das keine Einstellung der Teleskoprichtung benötigt wird, die Messung stratosphärischer Elemente über Bodeninstrumente möglich ist und troposphärische Spezies auch dann gemessen werden können, wenn sie über die gesamte Troposphäre hinweg verteilt sind. Ein Nachteil bleibt aber durch die komplexe Berechnung des effektiven Lichtweges (Platt und Stutz 2008).

3.1.2. Chemolumineszenzanalyse

Die Chemolumineszenzanalyse basiert auf der Messung von ausgestrahltem Licht als Produkt einer chemischen oder biochemischen Reaktion. Definiert ist die Chemolumineszenz (CL) selbst als „*the emission of electromagnetic radiation (usually in the visible or near-infrared region) produced by a chemical reaction*“ (García-Campaña 2001). Der Strahlungsoutput ist hierbei direkt von der Konzentration der spezifischen Stoffe abhängig. Ein großer Vorteil der CL-Analyse ist ihr einfacher Aufbau. Das Luminometer (Abb. 19) besteht als Grundschema aus einer Reaktionskammer, einem lichtdichten Gehäuse, einem Gerät zur Zuführung und Durchmischung der Reaktanden, einem Lichtsensor sowie einem Verstärkungs- und Ausgabesystem (ebd.). Eine Auswahl gängiger CL-Anwendungen zur Gaskonzentrationsmessung findet sich in Tab. 4., Flüssigkeits- und Feststoffmessungen sind ebenso möglich.

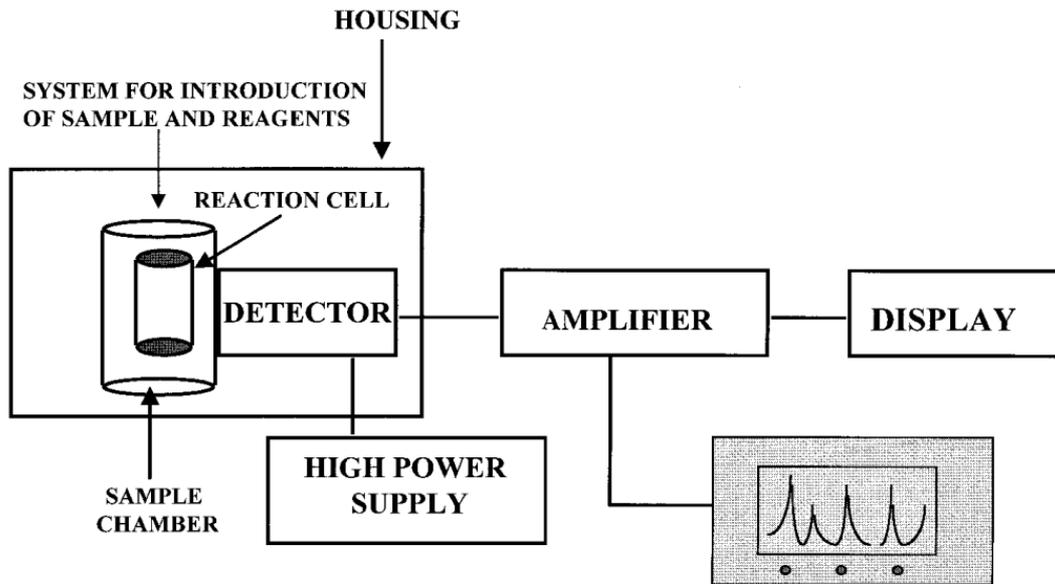


Abbildung 19: Schema eines grundlegenden Luminometers (García-Campaña 2001).

Tabelle 4: Auswahl gängiger CL-Anwendungen zur Gaskonzentrationsmessung (García-Campaña 2001).

Reagent	Analyt(en)
Ethen	Ozon
Ozon	Kohlenwasserstoffe NO
Ozon nach Analyt(en)umwandlung zu NO	Nitrosamine Stickstoff
H ₂ Flamme	Schwefelverbindungen

3.2. Standorte

Die Messstation Sonnblick Observatorium am Hohen Sonnblick befindet sich mit 3.106 Metern Seehöhe im hochalpinen Raum. Im Rahmen des Immissionsschutzgesetz-Luft (IG-L) und Ozongesetzes betreibt das Umweltbundesamt hier eine ihrer sieben Luftgütemessstellen in Österreich. Außerdem ist der Standort Sonnblick mit seinen CO₂, CH₄, NO_y, Ozon und CO

Messungen Teil des Global Atmosphere Watch Programms (Abb. 20) der World Meteorological Organization (Spangl 2020).



Abbildung 20: Globale Stationen des GAW (World Meteorological Association 2022).

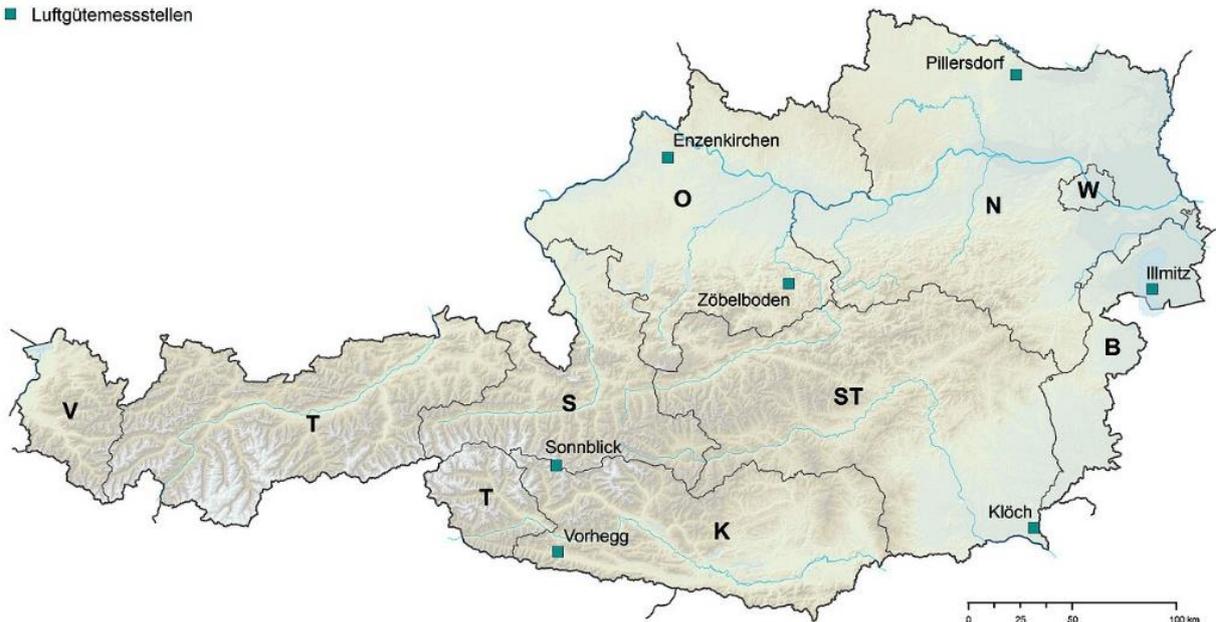
Der Standort Sonnblick zeichnet sich durch einige spezielle meteorologische und topographische Eigenschaften aus. Die Forschungsstation wird seit 1886 betrieben, wodurch außerordentlich lange Messreihen vorhanden sind.

Die Station zeichnet sich durch ihr besonderes Strahlungsklima aus. Während des Winterhalbjahres ragt sie meist über die Inversion zur freien Atmosphäre (capping inversion) hinaus. Dadurch werden hier öfter wolkenlose Tage verzeichnet, während die Talstation unter der Inversionsnebeldecke liegt. Da die Messung mittels Brewer Spektrophotometer nur bei ungestörtem Sonnenschein genaue Aufzeichnungen gestattet, liegen im Sommerhalbjahr auf der Gipfelstation durch häufigere und dichtere Bewölkung weniger Messungen als im Winterhalbjahr vor (Breycha 1996). Weiters ist regulär Bewölkung vorhanden, jahreszeitabhängig ist eine komplette Bedeckung an 37 – 50% der Tage gegeben, im Jahresmittel liegt der Anteil völlig bedeckter Tage (10/10) bei 43%. Ein Einfluss auf die Brewermessungen ist dadurch gegeben, dass die direkte Strahlung an diesen Tagen limitiert (bzw. fehlend) ist, und sich der Anteil der diffusen Strahlung erhöht (Auer, Böhm et al. 2002). Weiters ist vor Ort komplexe Topografie, ein reduzierter Einfluss von Aerosolen sowie hohe maximale Windgeschwindigkeiten (201 km/h) und niedrige Minimaltemperaturen (-37 °C) präsent. Zusätzlich wird der Standort nahezu emissionsfrei betrieben. Der Sonnblick beherbergt sowohl den Brewer Spektrophotometer Mark IV als auch die TEI-Geräte (siehe 3.3). Die Messstation Vorhegg bei Kötschach-Mauthen (VOR) befindet sich in 1020 Metern

Seehöhe und besteht seit 1990. Sie ist ebenso Teil des nationalen Hintergrundnetzes und zusätzlich Teil des EMEP-Netzwerkes der United Nations Economic Commission for Europe (UNECE). Neben Schadstoffen werden weiters meteorologische Parameter wie unter anderem Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Globalstrahlung, Luftdruck, Bewölkung, und Niederschlag gemessen. Die Station VOR beherbergt den TEI 42iTL als In situ Messgerät. Durch die relative Nähe zum Standort am hohen Sonnblick werden die dortigen Messungen als Ergänzung um Informationen über die Konzentration in der unteren Troposphäre zu erhalten hinzugezogen (Abb. 21).

Luftgütemessstellen des Umweltbundesamtes

■ Luftgütemessstellen



Quelle: Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen (BEV), Luftmessnetz; Stand der Daten: 2012
 Bearbeitung: Christine Brendle, 04.11.2019

umweltbundesamt[®]

Abbildung 21: Luftgütemessstellen des Umweltbundesamtes Österreich, Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen, 2019

3.3. Messgeräte

Die im Rahmen dieser Masterarbeit ausgewerteten Messungen wurden von den Geräten TEI 42 i blue light, TEI 42CTL, TEI 42iTL und dem Brewer Spektrophotometer Mark IV vorgenommen. Im Folgenden wird auf den Brewer im Detail, und die TEI-Geräte im Allgemeinen eingegangen. Eingangs soll noch erwähnt werden, dass sich die Messmethode des Brewers und die der TEI-Geräte substantziell unterscheiden. Während das Brewergerät die Anzahl der NO₂ Moleküle in der Atmosphäre entlang des Lichtweges misst, führen die TEI

Geräte In situ Messungen durch. Diese Unterschiede in der Messmethodik sowie der Aufbau der Geräte werden in diesem Kapitel näher erörtert.

3.3.1. Brewer Spektrophotometer Mk IV

Das Brewer Spektrophotometer MKIV #093 (Abb. 22) ist ein modifiziertes Ebert-f6/Gitter Spektrophotometer welches entwickelt wurde um die abgeschwächte Strahlungsintensität am Boden in fünf Wellenlängen der Hugginsbande von O_3 , SO_2 und NO_2 zwischen 430 und 460 nm zu messen. Die Mächtigkeit der Ozon-, Schwefeldioxid, und Stickstoffdioxidsäulen können mittels DOAS-Methoden festgestellt werden (Kerr 2010).



Abbildung 22: Brewer Spektrophotometer 093 und 017 am Standort Sonnblick, Kalibrierung 2021 (Sonnblick Observatorium 2022).

Der Monochromator besitzt ein Beugungsgitter mit 1200 Linien pro mm und sechs Spalten, welche die sechs gewählten Wellenlängen ausblenden. Eine dieser Ausgangsspalten wird zur Wellenlängenkalibrierung gegen eine Quecksilberreferenzlinie benötigt. Die anderen fünf Spalten, die in einem Spektralbereich zwischen 306 und 320 nm liegen, werden für die Messungen herangezogen. Das Messgerät ist auf einem „Suntracker“ (Abbildung 22) montiert welcher durch einen Kontrollrechner gesteuert die Sonne azimuthal verfolgt. Über ein steuerbares Umlenkprisma kann einerseits die Strahlung im Zenit oder auch bei direkter Sonne gemessen werden. Im Kontext dieser Arbeit sind insbesondere die Messungen der Wellenlängen im Spektrum von 430-450 nm von Bedeutung, da diese die Grundlage für die Ableitung der Gesamtstickstoffdioxidsäule, in DU, bilden. Das eingebaute Spektrometer verfügt

über Spalten für die Wellenlängen (Ozon/NO₂) 303.2, 306.3/431.4, 310.1/437.3, 313.5/442.8, 316.8/448.1 und 320.1/453.2 nm. Messungen finden im Zenitmodus und im direkten Modus statt (siehe Kap.3.1.1.). Das Spektrophotometer 093 am Standort Sonnblick wurde 1993 aufgestellt und in Betrieb genommen und ist Teil eines weltweiten Netzwerkes von 228 Geräten an 40 Standorten und liefert seit 2012 Daten an die World Meteorological Organization (WMO), das World Ozone and UV Data Centre (WOUDC), die International Ozone Commission (IO3C), das Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), das Global Monitoring for Environment and Security (GMES) Programm und das Ozone Trends Assessment Panel.

3.3.2. Schematischer Aufbau der Brewers

Das Brewer-Spektrophotometer besteht aus einer Voroptik, dem Spektrometer und dem „Photomultiplier“ Gehäuse (Abb. 23). Die Voroptik leitet eintreffende Strahlung in Richtung der Gitter des Spektrometers, welches diese streut, und in die Ausgangsspalten (siehe vorheriges Kapitel) fokussiert. Die Wellenlängeneinstellung des Gitters ist zu Schritten von bis zu 0,1 Mikrometern fähig, die Position ist aber auf 1 Mikrometer Schritte beschränkt. Das Instrument selbst ist auf einer Azimutmotorbox installiert, welche das Instrument im Normalfall so steuert, dass das quergestellte Quarzfenster in Richtung Sonne zeigt (Kerr 2010).

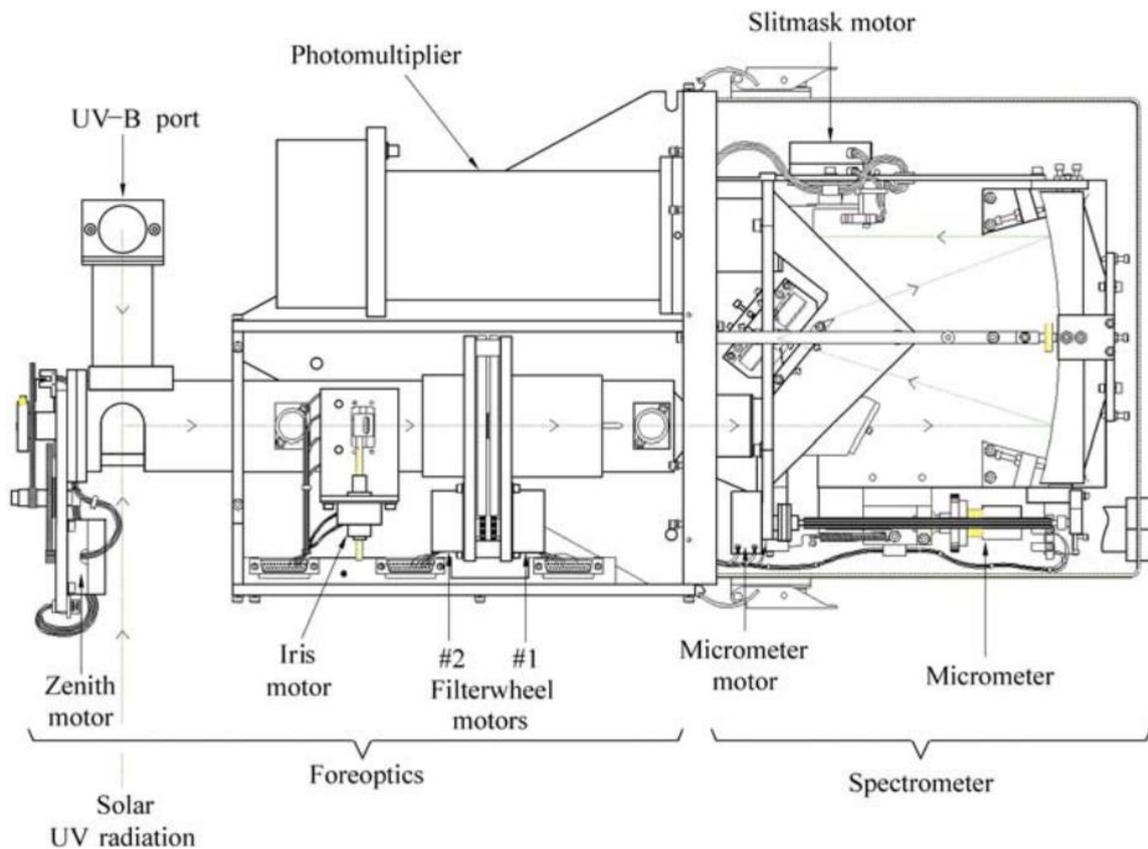


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Brewer-Spektrophotometer MkII und MkIV (Kerr 2010).

3.3.3. Luminometer zur NO_x Messung

Die Modelle der TEI-Serie basieren auf dem Prinzip der Chemolumineszenzanalyse. NO und O₃ reagieren und emittieren eine charakteristische Lumineszenz, die in einem linearen Bezug zur NO-Konzentration steht. Hierzu ist sowohl eine eventuelle Umwandlung von NO₂ zu NO, sowie die Verfügbarkeit von Ozon notwendig. Umgebungsluft wird über den „sample“ Eingang zur „Mode Solenoid“ geleitet, welche die Probe entweder durch den NO₂ → NO Umwandler führt, bei dem NO₂ durch Wärmezufuhr in NO aufgespalten wird, oder direkt in die Reaktionskammer leitet (Abb.24). Währenddessen wird trockene Luft eingeführt, welche im „Ozonator“ ozoniert wird (Thermo Fisher Scientific Air Quality Instruments 2007). Unabhängig der Modi, ist die stattfindende Reaktion in der Reaktionskammer $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{h}\nu$. Die Exothermie dieser Reaktion in Form von Strahlung wird gemessen, um Schlüsse über die vorliegende NO Konzentration ziehen zu können (García-Campaña 2001). Die verwendeten TEI-Modelle werden zum Vergleich der Brewermessungen beigezogen.

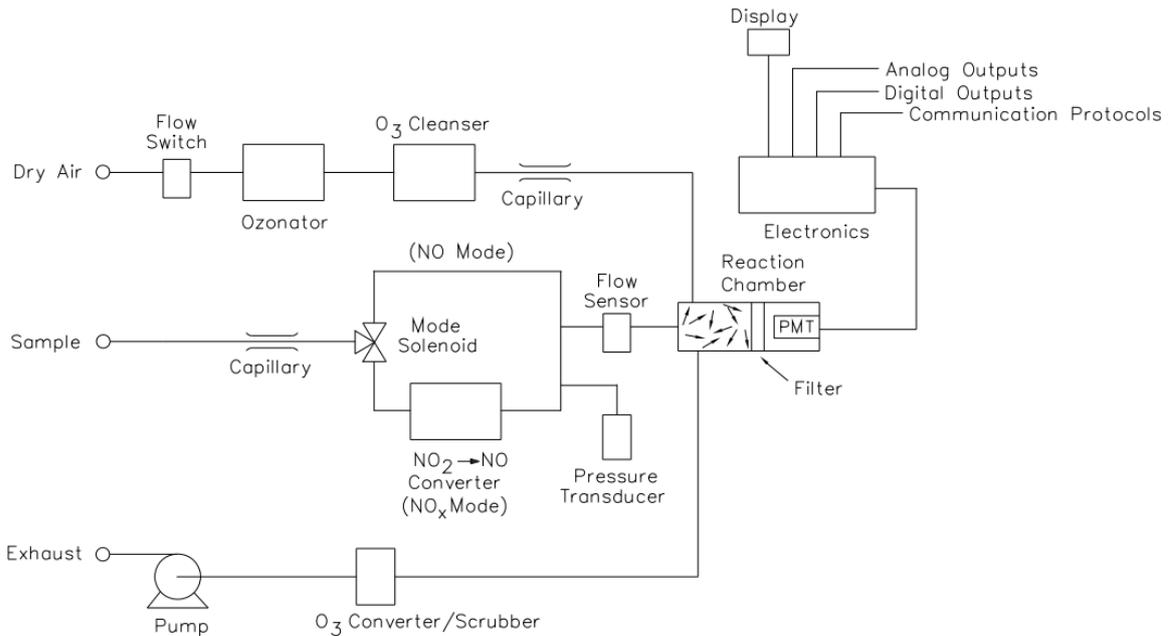


Abbildung 24: Schematische Abbildung eines TEI-42 (Thermo Fisher Scientific Air Quality Instruments 2007).

3.4. Datensätze

Für die Beantwortung der eingangs gestellten Forschungsfragen wurden im Verlauf dieser Arbeit verschiedene Datensätze verwendet. Die vorher bereits erwähnten In situ Messungen am Standort Sonnblick und VOR, aber auch Information über die vorherrschende Witterung und Wetterlage, insbesondere des Bewölkungsgrades, sind für die weitere Auswertung notwendig. Die Bewölkungsdaten stammen bis 2008 von der Station Sonnblick 15410, seit 2008 Sonnblick TAWES 15411, welches die Nachfolgestation am Sonnblick ist. Gemessen werden sowohl Bewölkungsgrad und Dichte um 07:00, 14:00 und 19:00 MEZ als auch die 24h-Summen der Sonnenscheindauer und der Globalstrahlung.

Der zur Verfügung gestellte Datensatz des Brewer Spektrophotometers Mk IV am Standort Sonnblick umfasst Beobachtungen seit dem 20.08.1996. Die Messungen werden zwischen 50° und 95° Zenitwinkel durchgeführt. Der Zustand der Atmosphäre während der Messungen spielt eine wichtige Rolle für die Genauigkeit des Messvorganges, hier ist vor allem Bewölkung ein gewichtiger Einflussfaktor. Wenn während des Messvorgang Wolken vorbeiziehen, kann die Messung bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Werte liefern, was zu einer höheren Standardabweichung zwischen einzelnen Messungen führt. Die normalerweise genauere Direkt-Messung ist aufgrund der oft bewölkten Zustände am Sonnblick seltener möglich. Ebenso wie es Unterschiede in der Qualität und Menge der Beobachtungen gibt, sind diese auch ungleichmäßig über das Kalenderjahr verteilt. Im Frühjahr (MAM) und im Sommer (JJA) liegen im Beobachtungszeitraum 1996-2021 das Gros der Messungen vor, während im

Herbst (SON) nur spärliche Beobachtungsmengen vorliegen und im Winter (DJF) keine Daten vorliegen (Abb. 25).

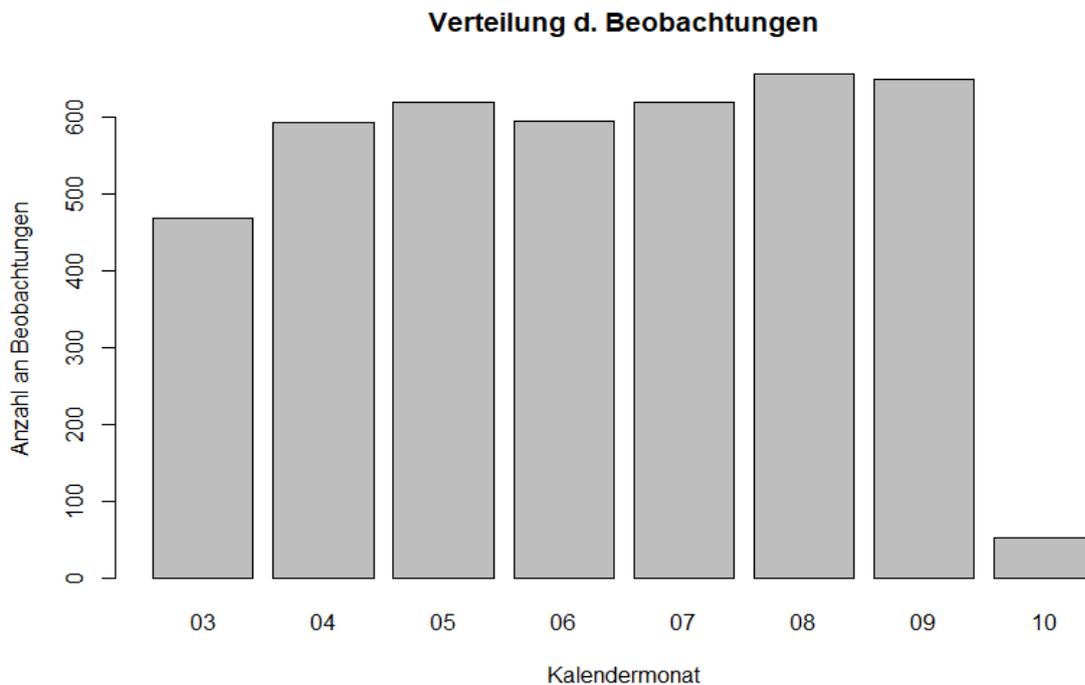


Abbildung 25: Verteilung der NO_x Messungen des Brewer MK IV im Beobachtungszeitraum 1996 – 2021 am Standort Sonnblick. Eigene Darstellung.

Der Brewer am Sonnblick wird primär für Ozon und UV-Messungen verwendet. Dadurch sind die Anzahl der NO₂ Messungen sowohl für Direkt- als auch Zenitmessungen beschränkt, da die verfügbaren Messfenster bei geringerer Sonnenscheindauer primär anderweitig verwendet werden (Ozon, UV). Insgesamt konnten im Beobachtungszeitraum 4249 Zenitmessungen und 862 Direktmessungen vorgenommen werden. Im Datensatz vorhandene Parameter sind das julianische Datum, die Anzahl an Messversuchen, die Anzahl gelungener Messversuche, die etwaigen Messergebnisse sowie die zugehörigen Standardabweichungen. Zeitlich liegen die Messungen zwischen 06:00 und 12:00 Uhr, sowie zwischen 15:00 und 18:00 Uhr GMT. Der dahinterliegende Auswertalgorithmus ist BNALG0, wurde Herstellerseitig nicht überarbeitet und kann daher zu Schwankungen in der Messgenauigkeit führen (Francesconi, Casale et al. 2005; Diémoz, Siani et al. 2021).

Der Datensatz der vom UBA betriebenen Geräte am hohen Sonnblick beinhaltet 105.613 Beobachtungen (Stundenmittelwerte). Im Unterschied zu den Brewermessungen, bei denen maximal 2 valide Messungen pro Tag vorhanden sind, verfügt der UBA-Datensatz über stündliche Messungen seit dem 17.04.2010. Gemessen werden, in ppb, NO₂, NO, sowie seit 2017 zusätzlich NO_y (TEI 42c-TL für NO_y, TEI 42i-BL für NO₂). Der Datensatz der Station Vorhegg bei Kötschach-Mauthen verfügt über ebenso viele Beobachtungen und beinhaltet bis

auf den Output der Messungen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) dieselben Parameter. Die Messungen der TEI-Modelle sind im Gegensatz zu den Brewermessungen über den gesamten Jahresverlauf konstant, es sind 95% der möglichen NO_y Halbstundenmittelwerte am Sonnblick, sowie 97% der NO_x HMW in Vorhegg vorhanden (Spangl 2020).

4. Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der NO_x-Auswertungen für die Station Sonnblick sowohl für den Brewerdatensatz als auch dem TEI 42 i blue light und TEI 42CTL präsentiert und interpretiert. Bei der Bodenstation Vorhegg (VOR) werden für die Auswertung die Daten des TEI 42iTL herangezogen. Der Brewerdatensatz wird durch von der ZAMG erhobene Bewölkungsdaten ergänzt, welcher Aussagen zur Validität der einzelnen Messungen ermöglicht. Die Auswertung selbst erfolgt unter Zuhilfenahme des openair Pakets von David Carslaw in RStudio 2021.09.2 Build 382 Ghost Orchid (04.01.2022) für Windows.

4.1. Auswertung des Brewerdatensatzes

Im ersten Schritt wurden für eine Analyse der möglichen Beobachtungen alle Zenit- und Direktmessungen, welche negative Ergebnisse in DU aufweisen, da physikalisch unmöglich und daher fehlerhaft, aus dem Datensatz ausgeschlossen. Die restlichen Beobachtungspunkte werden in ein Smoothtrend Modell verarbeitet. Zur Interpretation ist es notwendig, die Limitierungen des Datensatzes noch einmal hervorzuheben; wie in Kapitel 3.4. beschrieben sind Daten von März bis Oktober verfügbar, darüber hinaus jedoch keine. Die Ergebnisse dieser ersten Selektion sind in Abb. 26 visualisiert.

NO₂ Smoothtrend, 1996-2021

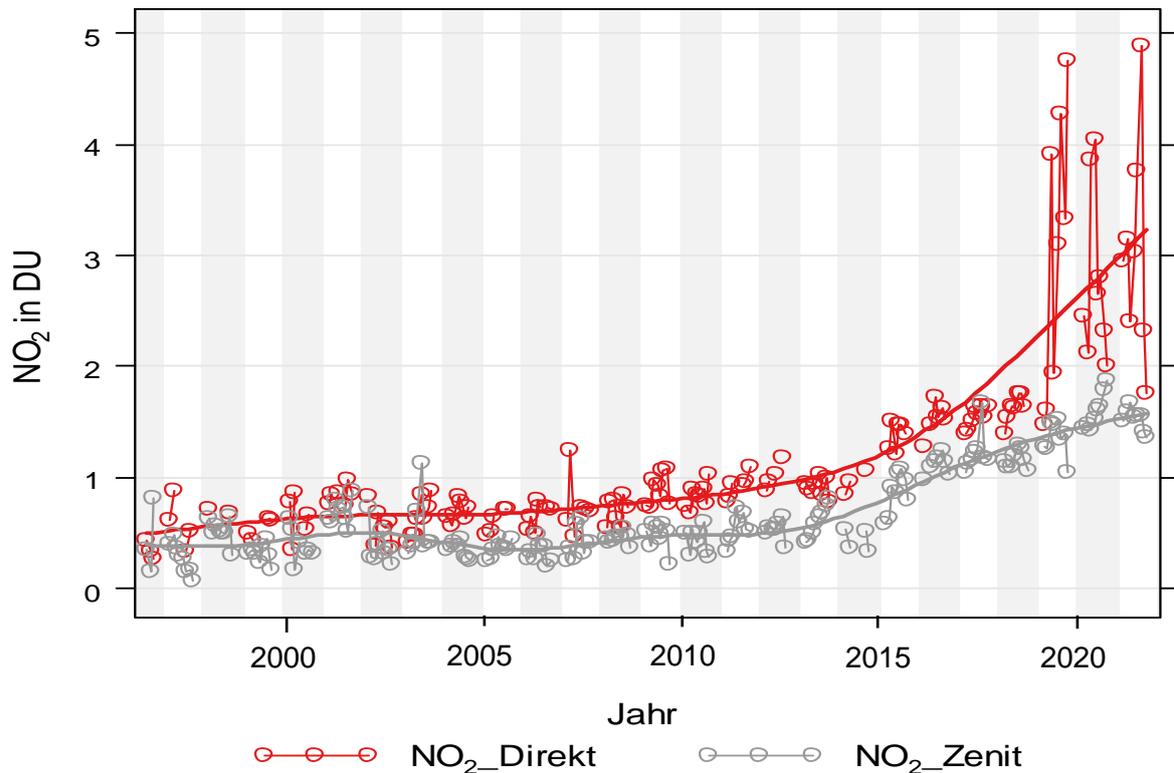


Abbildung 26: Smoothtrendmodell der NO₂ Messungen am Sonnblick, 08-1996 bis 12-2021. Eigene Darstellung.

Auffällig ist, dass mit dem Beginn des Jahres 2014 ein starker Anstieg in der gemessenen Stickstoffsäule zu verzeichnen ist, der sich in keiner anderen Publikation wiederfinden lässt und auf eine noch nicht erklärte Variable in der geupdateden Software schließen lässt. Dieses Update erfolgte ungefähr zum Zeitpunkt der Steigungsänderung.

Da die Beantwortung der Fragestellung, inwiefern der gemessene Anstieg auf Software, Umgebung oder andere Faktoren zurückzuführen ist den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen würde, wird der Datensatz zur Vereinfachung ab 2014 ausgeklammert. Obwohl weiterhin, wie in Abbildung 27 ersichtlich, eine Steigerung der Stickstoffsäule gemessen wird, bewegt sich diese nunmehr in einem Rahmen ähnlicher Messstationen, wie beispielsweise dem Jungfraufjoch (Hendrick, Mahieu et al. 2012). Um weiters Maximal- und Minimalmessungen in einen Kontext zu stellen, werden weitere Datensätze hinzugezogen.

NO₂ Smoothtrend, 1996 - 2013

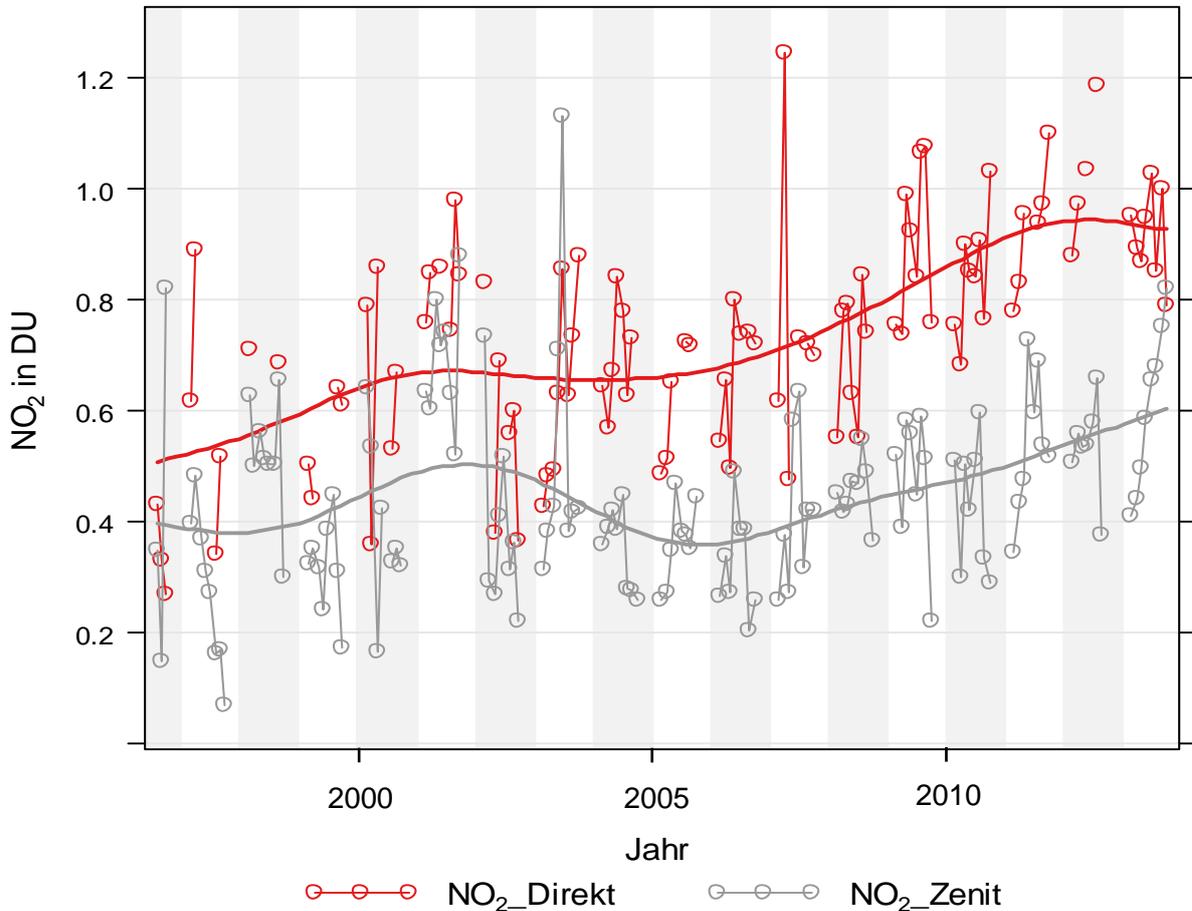


Abbildung 27: NO₂ Smoothtrend des Brewer, 1996 – 2013. Eigene Darstellung.

Die Filterung dieses Datensatzes durch die Daten der UBA-Station und der Bewölkungsdaten der ZAMG wird in Kapitel 4.4. behandelt.

4.2. Auswertung des UBA-Datensatzes

In diesem Kapitel wird die Auswertung der UBA-Datensätze der Station am Hohen Sonnblick sowie der Bodenstation Vorhegg (VOR) behandelt. Für die Zwecke dieser Masterarbeit ist es dienlich, sich zuerst mit den Datensätzen vom Hohen Sonnblick auseinanderzusetzen. Eine Übersicht der einzelnen Messungen ist in Abb. 28 gegeben. Die Bezeichnungen NO und NO1 beziehen sich hierbei auf die unterschiedlichen Messgeräte, wie in Kapitel 3.3. beschreiben. Es sind in den Messreihen einige Spitzen erkennbar, die durch den Transport aus tieferen Lagen verursacht werden. Die Tage an denen solche Spitzen auftreten zeichnen sich durch Kaltwetterfronten aus, welche wahrscheinlich zu einer erhöhten Einbringung von in der PBL gefangenem NO₂ ins Messgebiet geführt hat.

NO_x In situ Messungen, 2010 - 2022

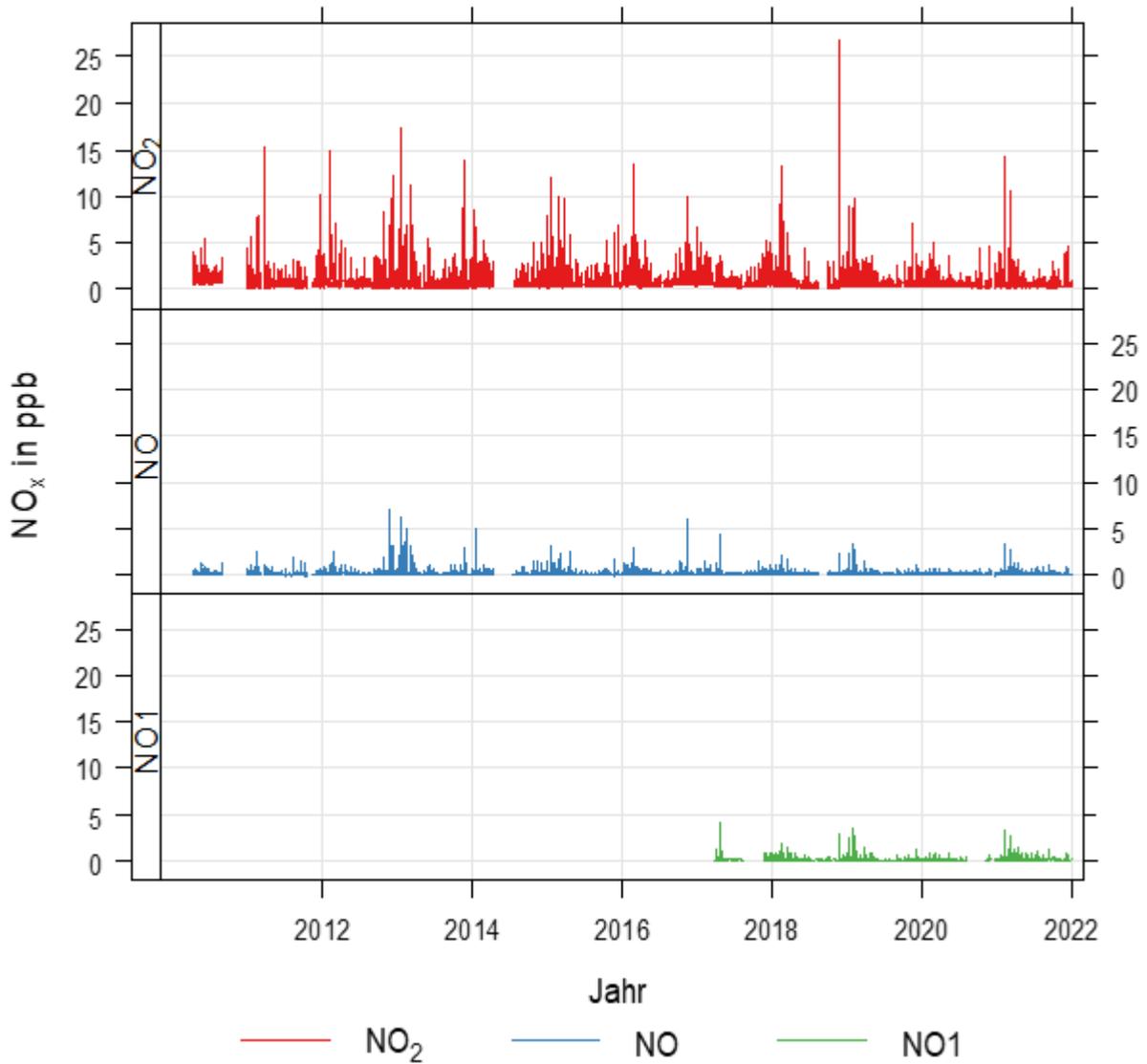


Abbildung 28: In situ Messungen am Sonnblick, Zeitreihe 2010 – 2022. Eigene Darstellung.

Im Smoothtrendmodell von openair wird, wie in Abb. 29 ersichtlich, abgesehen von den ersten Messungen im Jahr 2010 ein kontinuierlicher Abfall der gemessenen NO_x Belastungen dargestellt. Dieser Abfall befindet sich im Einklang mit den Analysen des Umweltbundesamtes (Spangl und Nagl 2022) und ist durch den generellen Rückgang der NO_x Emissionen in Österreich bedingt.

NO_x In situ Trend, 2010 - 2022

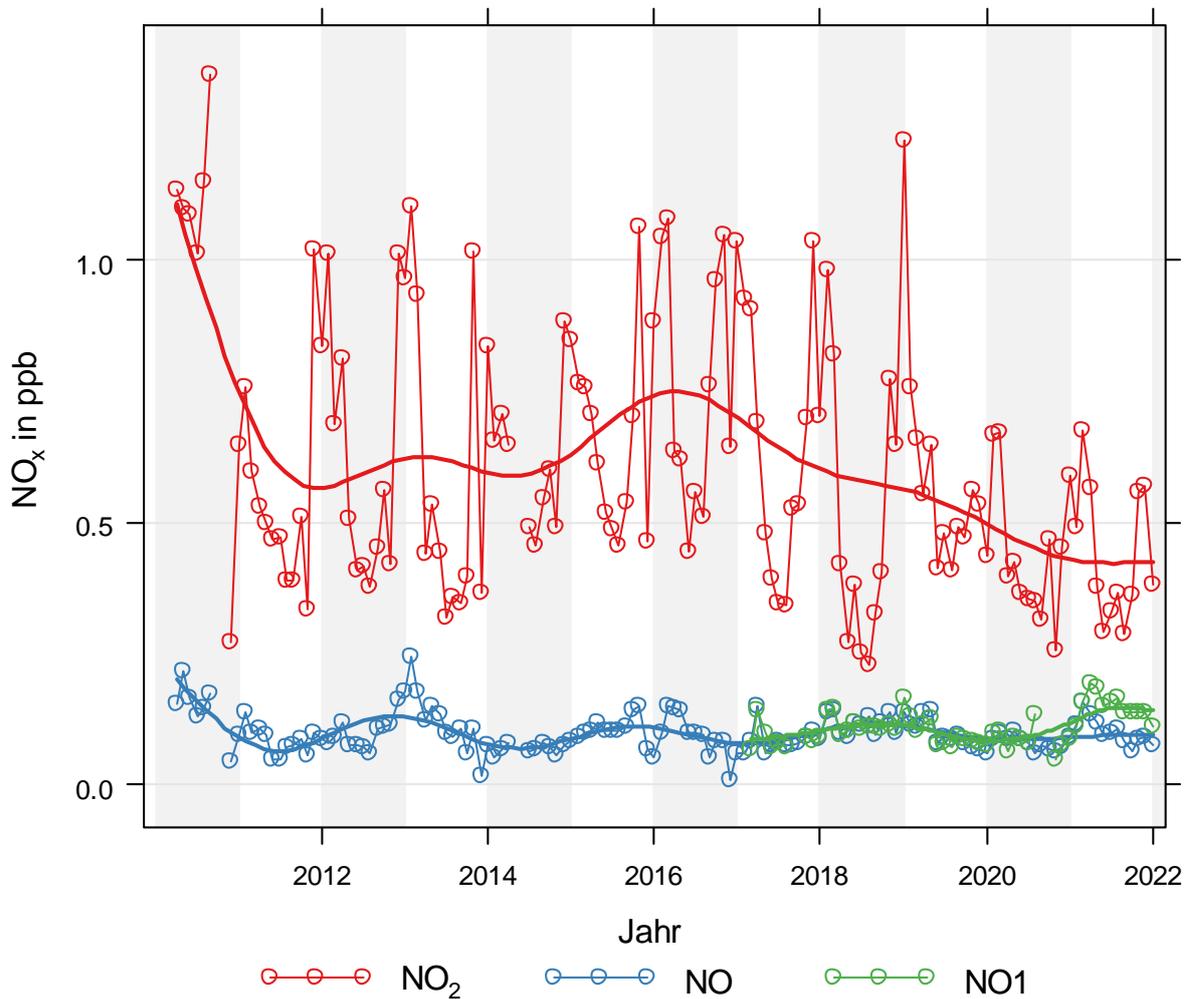


Abbildung 29: In situ Trend der TEI-Messungen am Sonnblick. Eigene Darstellung.

Tagesgänge von NO₂ und NO an den unterschiedlichen Wochentagen sowie Monatsmittelwerte sind in nachstehender Abbildung (Abb. 30) dargestellt. Die Spitzen an Werktagen spiegeln das erhöhte Verkehrsaufkommen unter der Woche wider, während samstags und sonntags geringere Mischungsverhältnisse gemessen werden. Die Tagesgänge von NO und NO₂ werden durch Photodissoziations- und Oxidationsprozesse (siehe Kapitel 2.7) bestimmt da sich die Monitoringstation fern von NO_x-Quellen befindet. Der Abbau von NO₂ führt zu einem erhöhten Aufkommen von NO zur Mittagszeit (Dissoziationsquelle).

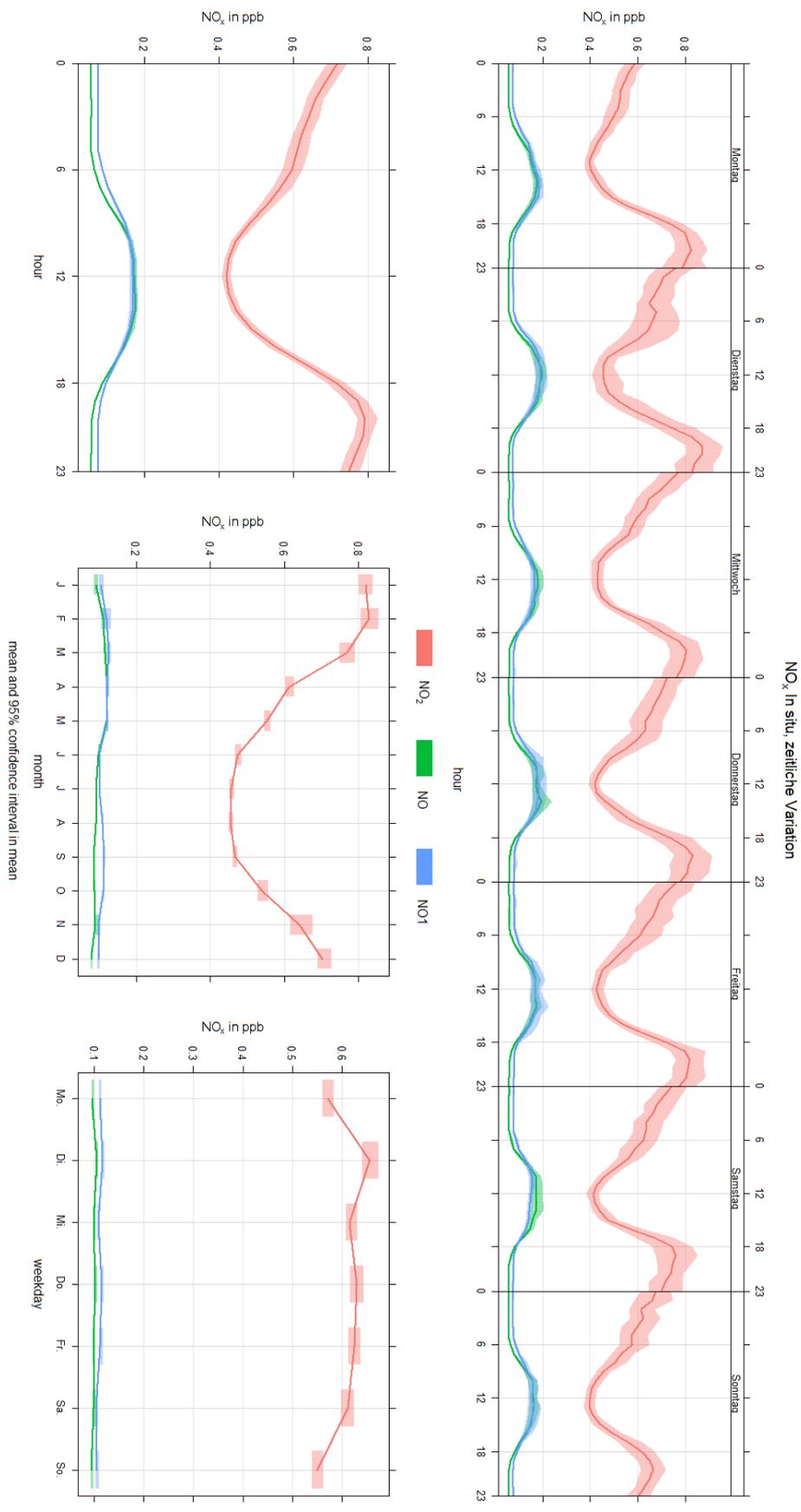


Abbildung 30: Zeitvariation der TEI-Messung am Sonnblick, 2010 – 2021. Eigene Darstellung.

Saisonale Unterschiede sind im von der Literatur beschriebenen Rahmen ebenso auszumachen. Das Umweltbundesamt (2020) beschreibt typische Faktoren zur Variation im Jahresverlauf unter anderem wie folgt: *„Im Frühling und Sommer führt stärkerer Vertikalaustausch zu einer Verfrachtung belasteter Luft in große Höhen und damit zu erhöhter NO_y-Konzentration. Die Umwandlung von NO₂ in andere Stickstoffverbindungen (NO_z) erfolgt im Frühling und im Sommer wesentlich schneller als im Winter, daher ist die Konzentration von NO_z im Sommer höher als im Winter. Die NO-Konzentration wird wesentlich von – jahreszeitunabhängigen – photochemischen Reaktionen mit NO₂ und Ozon bestimmt“*. Für den vorliegenden Fall müssen diese Faktoren, aufgrund eines Mangels an NO_y Messungen, das TEI 42i blue light Gerät weist nur eine geringe Empfindlichkeit für NO_z auf (UBA, 2020), aus einer anderen Perspektive interpretiert werden. Es ist ein klarer Jahresgang von NO₂ mit erhöhten Konzentrationen im Winter zu beobachten. Wie zu erwarten, verhalten sich die NO-Konzentration im Jahresverlauf konstant. Dies deckt sich mit den Ergebnissen des UBA, unter Ausklammerung der im vorliegenden Datensatz nicht vorhandenen NO_y-Messungen. Es ist erwähnenswert, dass die Konzentrationen in den Sommermonaten deutlich weniger Varianz aufweisen als im restlichen Kalenderjahr (Abb. 31). Dieser Umstand ist sehr wahrscheinlich auf eine stabile „capping inversion“ über der Messstation zurückzuführen, welche über den Sommer hinweg ein stabiles Mischungsverhältnis ermöglicht. Die Station befindet sich also während des Sommers durchgehend in der PBL.

NO_x In situ Trends saisonal

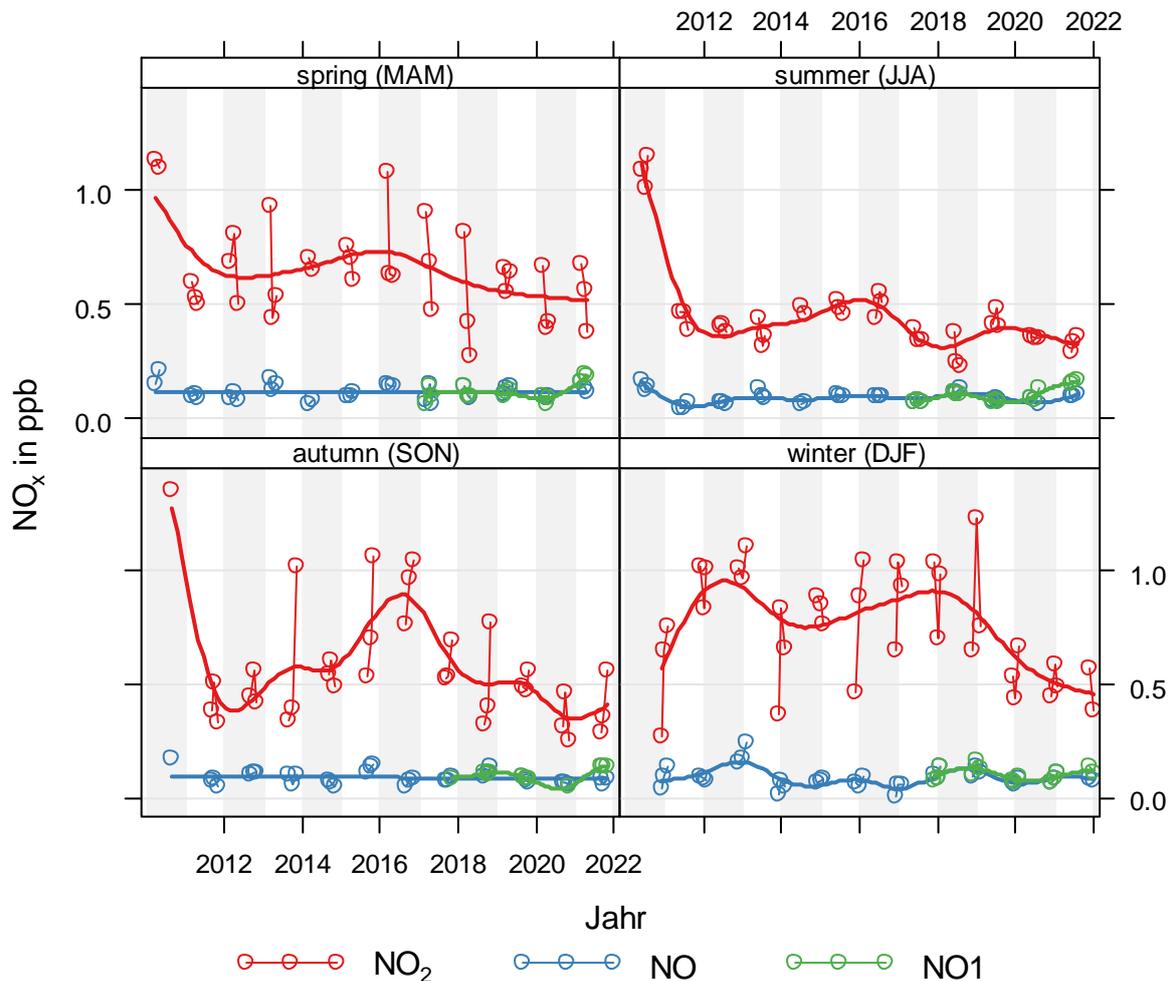


Abbildung 31: Saisonale In situ Trends der Sonnblick Station von 2010 – 2021. Eigene Darstellung

Die Daten der Bodenstation Vorhegg (VOR) sind in folgender Abbildung mit jenen der Sonnblick Station zusammengefasst (Abb. 32). Im Gegensatz zur höher gelegenen Station Hoher Sonnblick sind die Konzentrationen erwartungsgemäß höher. Weiters sind die verkehrsbedingten Emissionen in der wöchentlichen Darstellung klar zu erkennen. Während im Tagesverlauf am Sonnblick der NO_x-Zyklus zu beobachten ist, sind im „Tal“ bei VOR eindeutige emissionsbedingte Zuwächse zu erkennen. In folgenden Grafiken werden die UBA-Daten in µg/m³ angegeben, um Vergleiche zwischen den Stationen zu ermöglichen.

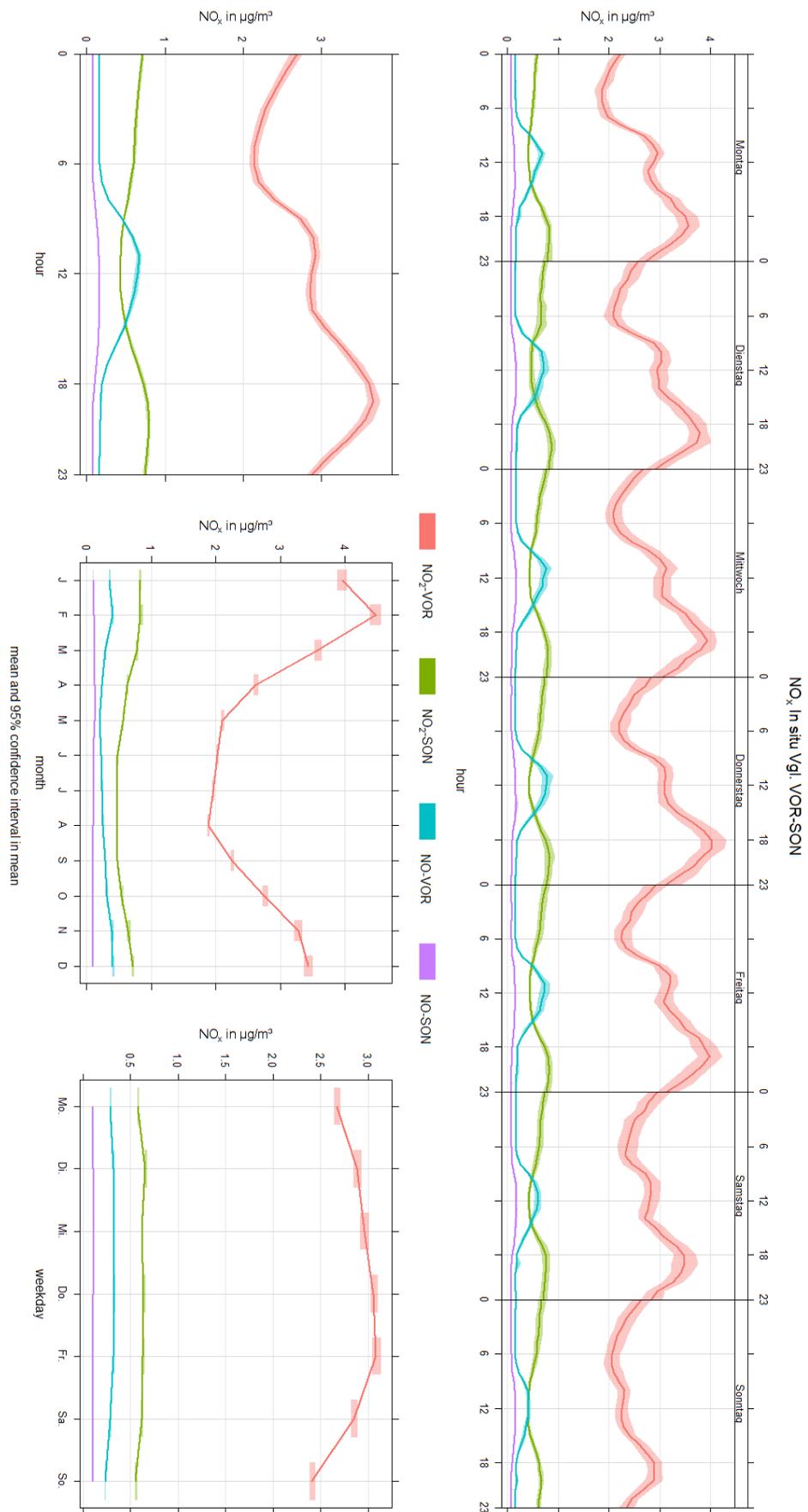


Abbildung 32: Vgl. VOR – SON NO_x-Messungen. Eigene Darstellung.

Die Zusammenfassung der saisonalen Messungen der VOR-Station sind in nachfolgender Abbildung (Abb. 33) dargestellt.

NO_x saisonal, VOR-Station

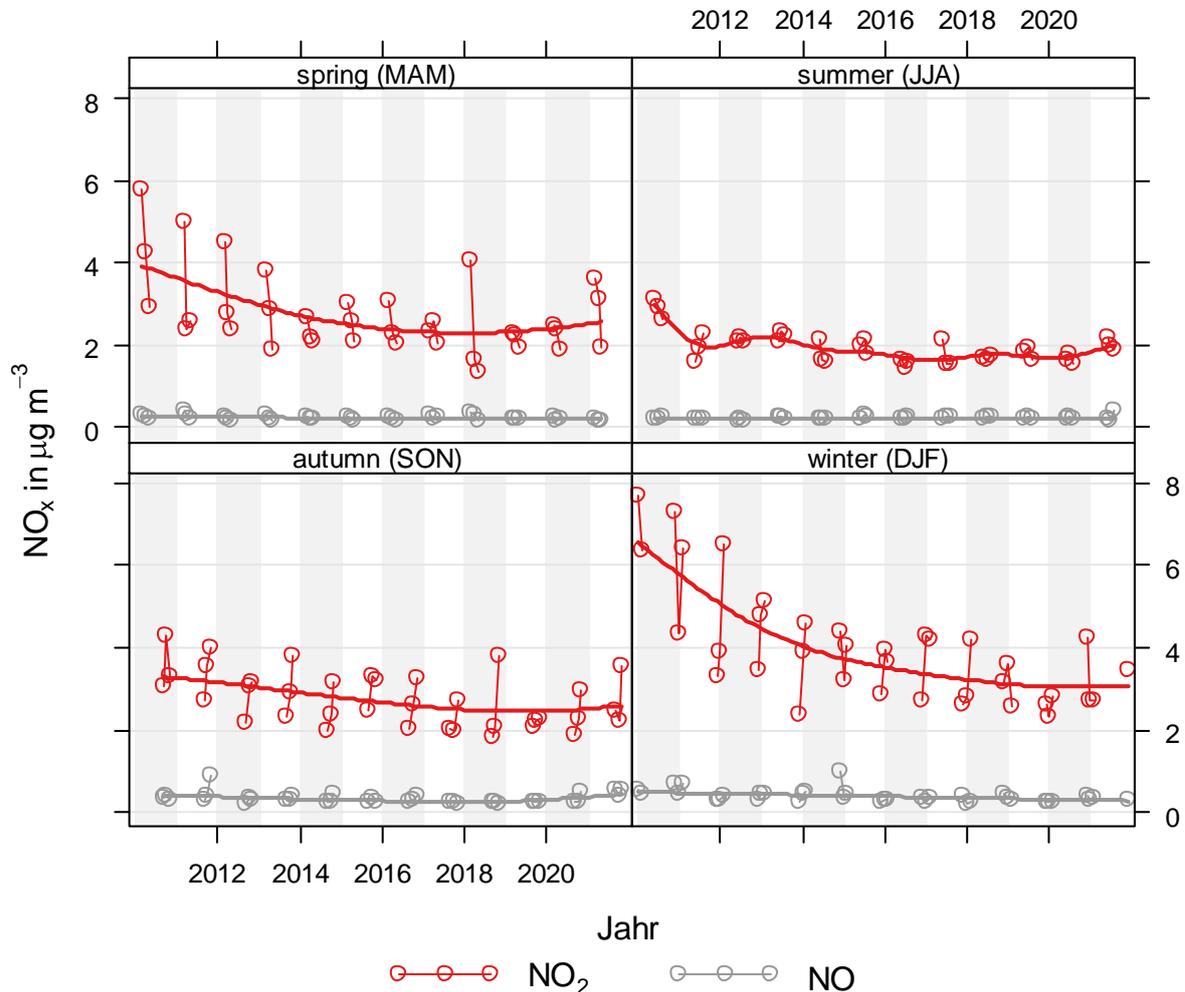


Abbildung 33: Saisonale Darstellung der VOR-Messungen. Eigene Darstellung.

Grundsätzlich ist weiterhin ein Abfall in der absolut gemessenen NO_x Konzentration erkenntlich. Außerdem sind, wie bei der SON-Messung, stabile Witterungsbedingungen während des Sommers vorhanden, welche die These der „dicken“ Grenzschicht unterstützt. Wie in allen In situ Messungen ersichtlich, liegt die Belastungsspitze der troposphärischen Beobachtungsreihe im Jahr 2010. Rückblickend im Vergleich mit Abb. 7 ist hier höchstwahrscheinlich der Emissionsabfall beginnend mit dem Jahr 2010 zu beobachten.

4.3. Zusammenführung der Datensätze

Im ersten Schritt werden aussagekräftige Überschneidungen zwischen den jeweiligen Datensätzen gesucht. Die Brewerdaten sind von 1996 bis 2021 verfügbar, Daten ab 2014 können allerdings, wie in Kapitel 3.1. ausgeführt, bis zum Vorliegen einer Neuauswertung nicht zielführend im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden. Die UBA-Daten (VOR, Sonnblick) liegen von 2010-2021 qualitativ hochwertig vor. Eine schlüssige Möglichkeit zur Synthese der Datensätze ergibt sich daher nur für die Jahre 2010-2013. In diesem Zeitraum liegen 740 Tage, in denen es Brewerbeobachtungen gibt. An diesen 740 Tagen liegen 644 Zenitmessungen und 122 Direktmessungen vor, welche in Abb.34 farblich kodiert dargestellt sind.

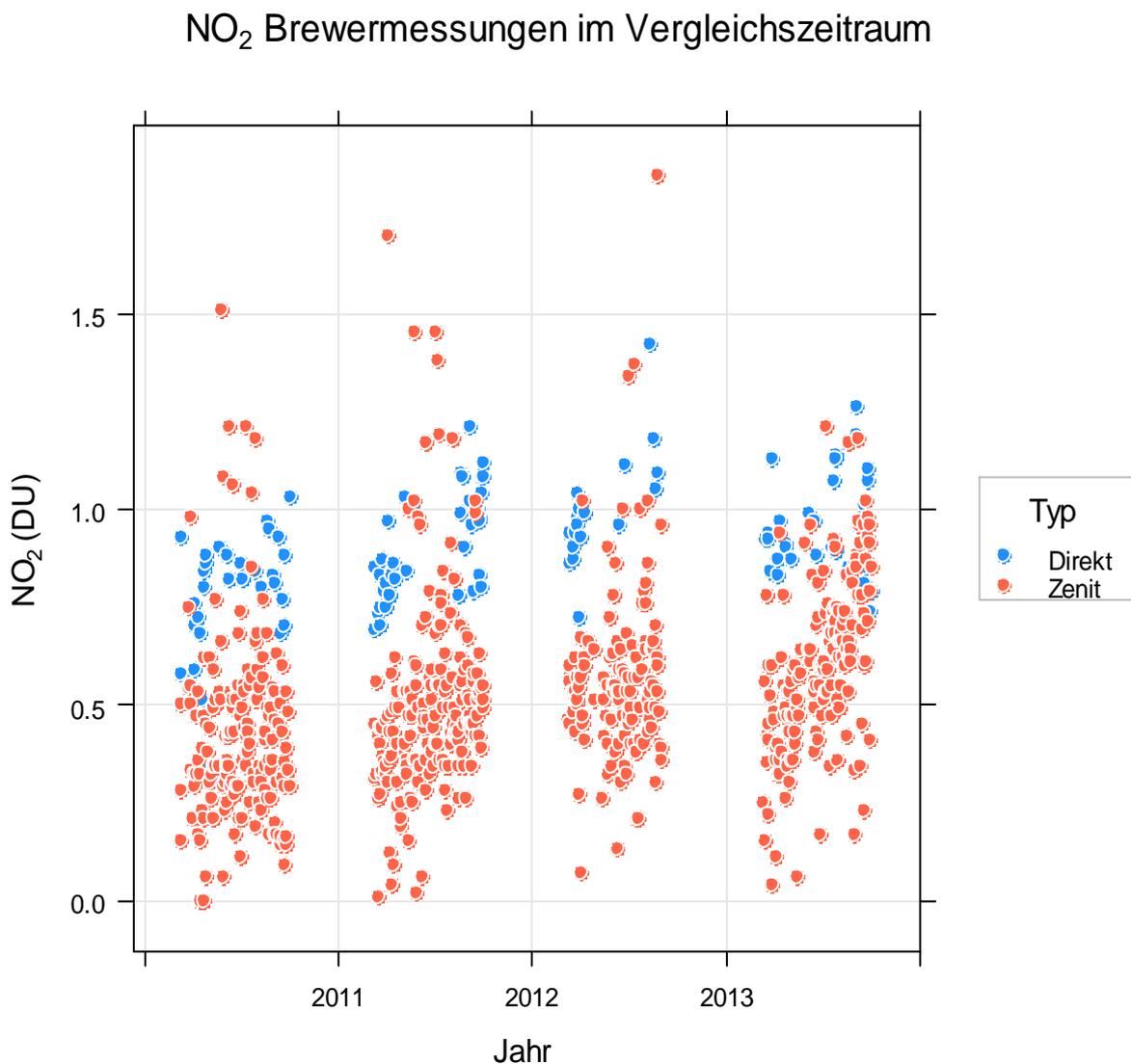


Abbildung 34: Brewermessungen 2010 – 2013, zur besseren Lesbarkeit wurden 4 Messungen über 2 DU ausgeblendet. Eigene Darstellung.

Um bewölkte Bedingungen, welche sich aufgrund einer erhöhten Lichtbrechung und -Streuung insbesondere durch Aerosole und Wassertröpfchen oder Eispartikel im Wolkengebiet auf die Genauigkeit der Messungen auswirken können, auszuschließen werden die Bewölkungsdaten der ZAMG hinzugezogen. Als Ausschlusskriterium wird hier ein Bewölkungstagesmittel von 30% hergezogen. Mit niedrigerem Bewölkungsgrad erhöht sich die Intensität der Sonnenstrahlung, weiters führt es zu einer Minimierung des Lichtweges und der in Kapitel 3.1.1. beschriebenen Hürden. Um Tage mit diesen Bewölkungsmitteln auszumachen, wird das in Kapitel 3.3. beschriebene Datenmaterial der ZAMG zu Bedeckungsgraden hier ausgewertet. Die Auswertung der relevanten Jahre 2010-2013 finden sich in Abb. 35. 35 Kalendertage mit einem Tagesbewölkungsmittel von $\leq 30\%$ sind, mit den jeweiligen Werten unter „Klare Bedingungen“ ausgeführt.

Nach Anwendung des in Abb. 35 visualisierten Filters bleiben 84 Kalendertage des Brewerdatensatzes übrig. Während in Abb. 34 zwar eine deutliche Präferenz der Direktmessungen auszumachen war, über dem Median der Messungen zu liegen, wird in Abb. 36 deutlich, dass die Direktmessungen bei optimalen Bewölkungsbedingungen mit einem Faktor von $\sim 0,433$ DU über den jeweiligen Zenitmessungen liegen. Die verbleibende Anzahl an Beobachtungen reicht nicht aus, um eine saubere Trendanalyse durchzuführen. Stattdessen wird im nachfolgenden Kapitel genauer auf die einzelnen Beobachtungspunkte des Brewer-Spektrophotometers eingegangen.

NO₂ Brewermessungen bei Bedeckung von unter 30%

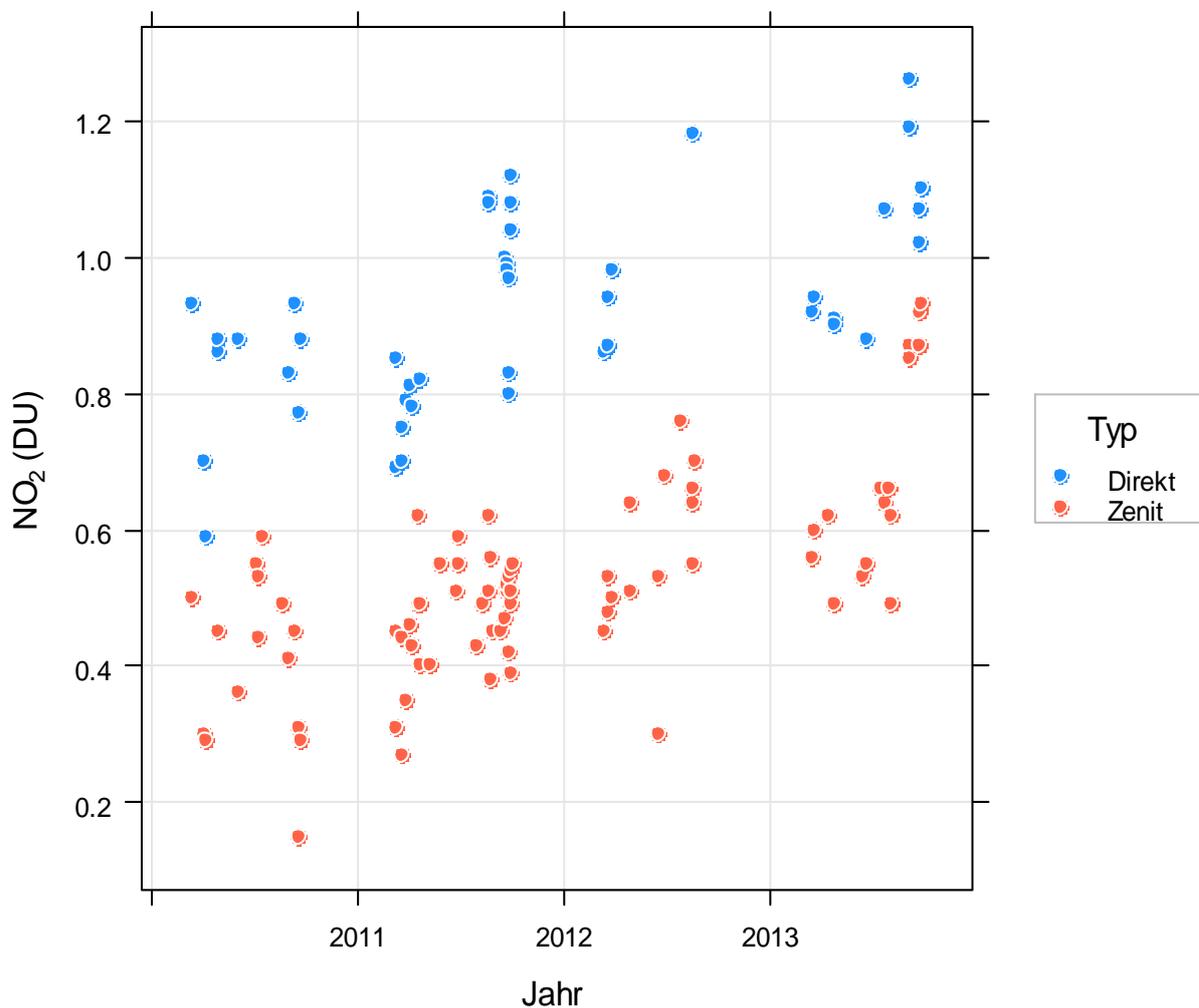


Abbildung 36: Brewermessungen zwischen 2010 und 2013, Bewölkungsgrad unter 30%. Eigene Darstellung

4.4. Einzelbeobachtungen des Brewers

Für die Auswertung der Einzelbeobachtungen war es notwendig, sich mit den einzelnen Datenpunkten zur Messung auseinanderzusetzen. Für diese Arbeit relevante Faktoren im Datensatz zur jeweiligen Einzelmessung sind; type, Typ der Messung; time, Zeitpunkt der jeweiligen Messung; Z-Angle, Zenitwinkel der jeweiligen Messung; DsNO₂, direkt gemessene NO₂ Moleküle in DU; sowie ZsNO₂, Zenit Messung der NO₂ Moleküle in DU. Nachdem die in Kap. 4.3. ausgeführten Filter angewendet wurden, folgt nun eine genauere Analyse der 84 Tage, an denen die Beobachtungen getätigt wurden. Es wurden aus den Rohdaten 217 Beobachtungen mit einer Fehlerquote von unter $\pm 0,40$ DU ausgewählt, von denen 212 eine Fehlerquote von unter $\pm 0,20$ DU aufweisen. Die Verteilung der Daten nach Art der Messung ist in Tab. 5 dargestellt. Erwähnenswert ist, dass die zeitliche Verteilung der Messungen unterschiedlich ist – während die Direktmessungen immer zwischen 11:30 und 13 bis 14:00 stattfinden, sind die Zenitmessungen über einen größeren Zeitraum verteilt, und zur Mittagszeit an die Direktmessung gekoppelt.

Tabelle 5: Darstellung der Verteilung der Brewermessungen unter klaren Bedingungen. Eigene Darstellung.

	Gesamt (DU)	Direkt (DU)	Zenit (DU)
Minimum	0,19	0,22	0,19
Erstes Quantil	0,40	0,82	0,37
Median (Zweites Quantil)	0,53	0,90	0,47
Drittes Quantil	0,71	1,05	0,56
Maximum	1,50	1,57	0,93
Mittelwert	0,59	0,91	0,48

Dies hat eine größere Schwankungsbreite der Zenitmessungen außerhalb der Mittagszeit zur Folge. Es lässt sich, auch unabhängig von den ungewöhnlich hohen Maxima der Direktmessungen eine Entkoppelung der Brewermessungen von den In situ Messungen beobachten. Wie in Abb. 37 zu beobachten ist, scheint es, als würde der stratosphärische Einfluss der N₂O Photolyse den Tagesverlauf bestimmen, mit erhöhten Werten zur Mittagszeit, und einem Rückgang mit der Abnahme der stratosphärischen Energiezufuhr.

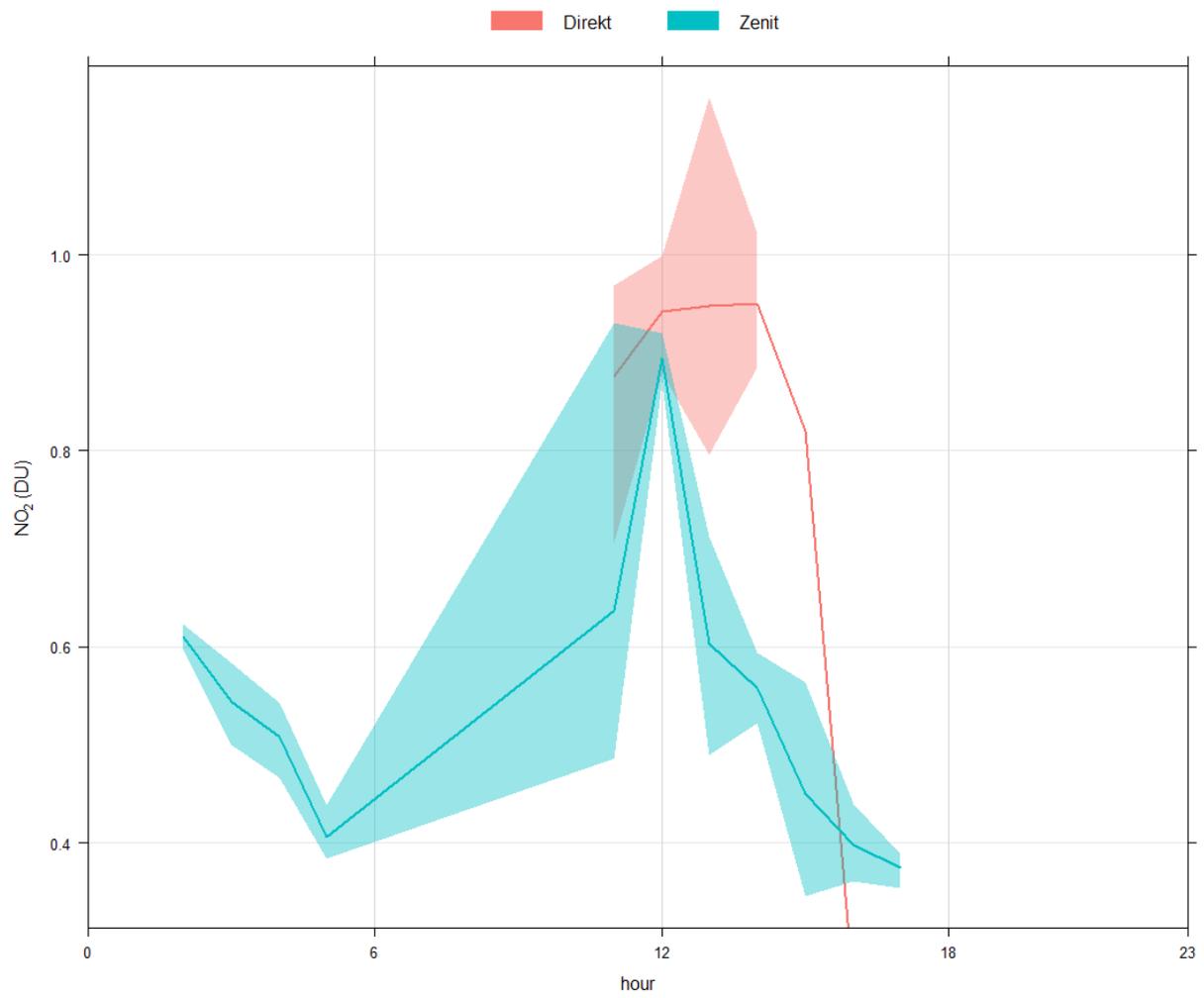


Abbildung 37: Aggregierte stündliche Mittelwerte der ausgewählten Brewermessungen, 95% Konfidenzintervall schattiert. Eigene Darstellung.

5. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Diese Arbeit beleuchtet sowohl das Potenzial des Brewers #093 zur Messung der stratosphärischen Stickstoffsäule als auch die durch In situ Messungen gewonnene Information zur Stickstoffkonzentration in der Troposphäre bzw. PBL. Nach Vergleich mit Messungen einer ähnlich gelegenen Station, dem Jungfraujoch (Hendrick, Mahieu et al. 2012), und den vorliegenden In situ Messungen konnten zwei Sachverhalte festgestellt werden. Erstens weisen die Direktmessungen des Brewers erhöhte Werte, insbesondere Maxima, im Vergleich zu den Jungfraujoch-Messungen, als auch den mit dem Brewer vorgenommenen Zenitmessungen auf. Die Zenitmessungen selbst bewegen sich jedoch innerhalb des für troposphärisch relativ unbelasteten Monitoringstationen erwarteten Rahmens. Dies widerspricht beispielsweise den Ergebnissen von Diémoz, Siani et al. (2014), welche höhere Messunsicherheiten bei Zenit-, als bei Direktmessungen bei „pristine sites“, zu denen der Sonnblick zählt, dokumentieren. Obwohl die Direktmessungen des Brewers Ähnlichkeiten mit Messungen des in Rom betriebenen Brewers aufweisen, so sind die troposphärischen Bedingungen so unterschiedlich, dass es sehr unwahrscheinlich scheint, ähnliche NO₂ Säulendicken vorzufinden. Beides lässt auf eine Unsicherheit der Direktmessungen schließen, die in dieser Arbeit mit einem Faktor von circa +0,43 DU beziffert wurde.

Die Herkunft dieses Faktors kann unterschiedliche Ursprünge haben. Diémoz, Siani et al. (2021) beschreiben beispielsweise die Fehleranfälligkeit des seit 1989 eingesetzten NO₂ Algorithmus (BNALG0). Eine Verarbeitung der Datenbasis in Richtung des BNALG1- oder BNALG2-Algorithmus (ebd.) würde mit dem bestehenden Datensatz eventuell weiterführende Ergebnisse liefern. Weiters lässt der steile Anstieg im NO₂ mit dem Jahr 2014 auf eine Kalibrations- oder Softwareproblematik schließen. Ebenso konnten beobachtet werden, dass das gemessene Stickstoffprofil großteils stratosphärischen Ursprungs ist, und nur in geringem Ausmaß von troposphärischen Transportprozessen in die Stratosphäre beeinflusst wird. Dies ist durch den leichten Anstieg, der den gemessenen N₂O Mittelwerttrends folgt, sowie aus dem Tagesverlauf der NO₂-Messungen, die den typisch stratosphärischen Prozessen folgen ersichtlich. Zweitens lassen sich durch die analysierten In situ Messungen Rückschlüsse zur Höhe der atmosphärischen Grenzschicht am Standort Sonnblick ziehen. Es wurde weiters festgestellt, dass die Messvarianz in den Sommermonaten stark zurückgeht. Diese Reduktion lässt sich nicht emissionsseitig erklären. Der Rückgang in der Messvarianz lässt sich nicht nur am Hohen Sonnblick, sondern auch in VOR beobachten. Dies führt zur Schlussfolgerung, dass die stabile capping inversion zu diesen Zeiten über den jeweiligen Stationshöhen (Seehöhe: 3106m SON, 1020m VOR) liegt, außerhalb der Sommermonate aber unter der

Höhe der Station VOR liegt. Dies deckt sich mit den im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Eigenschaften der atmosphärischen Grenzschicht. Die Beobachtungen bestätigen die erhöhte Dicke der atmosphärischen Grenzschicht in den Sommermonaten, die augenscheinlich jedenfalls über 3 km ausmacht.

Zusammenfassend konnten die eingangs aufgestellten Forschungsfragen daher wie folgt beantwortet werden. In den gemessenen NO_x -Konzentrationen sind In situ klar troposphärische, in den Brewer-messungen stratosphärische, Einflüsse erkennbar. Obwohl der Beobachtungszeitraum eingeschränkt ist, erscheint es als wahrscheinlich, dass die NO_x -Messungen ohne den Rückgang im troposphärischen NO_2 durch die Erhöhung des stratosphärischen N_2O höher wären.

Die planetare Grenzschicht am Standort Sonnblick erstreckt sich, saisonal bedingt, in den Sommermonaten auf zumindest über 3106m, im restlichen Kalenderjahr auf maximal 1019m Seehöhe. Dieser Rückschluss ist u.a. aus dem Rückgang der Messvarianz in den Sommermonaten zu ziehen.

Weiters sind über das Messprinzip hinausgehende Unterschiede in den Ergebnissen der Direkt- und Zenitmessungen des Brewers auszumachen, welche sich in einem Bereich von um +0,43 DU höheren Direktmessungen beobachten lässt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierfür mehrere Gründe aufgezeigt (Software, Algorithmen, Bewölkungsgrade), wobei die unterschiedlichen Effekte nicht isoliert betrachtet werden konnten.

Die Limitationen der Arbeit sind Großteils durch die Limitierung des vorhandenen Datensatzes gegeben. Eine komplette Neuauswertung der Rohdaten des Brewers im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, auch aufgrund der durch die Brewer-Software nicht ausgegebene Rohmessungen der einzelnen Wellenlängen im Beugungsgitter. Weiters sind die in dieser Arbeit getätigten Aussagen exklusiv für die beschriebenen Standorte gültig.

Für weiterführende Arbeiten würde es sich empfehlen, den bestehenden Brewerdatensatz mit dem BNALG2-Algorithmus neu aufzubereiten, insbesondere im Hinblick auf den Datensatz nach 2014. Ein Beispiel hierfür findet sich in der Aufarbeitung historischer Daten mit eben diesem Algorithmus für den Brewer #067 in Rom (Diémoz, Siani et al. 2021). In Kombination mit den bereits vorhandenen In situ-Messungen könnte dadurch eine Annäherung zu einem atmosphärischen NO_x -Profil für den Standort Sonnblick erstellt werden. Zusätzlich bestünde die Möglichkeit, durch genauere stratosphärische Messungen den Einfluss von stratosphärischen N_2O sowie dem vertikalen Transport zwischen tropo- und stratosphärischem NO_x zu beziffern.

Literaturverzeichnis

- Anderl, M.; Bartel, A. et al. (2022): Klimaschutzbericht 2022. Hg. v. Umweltbundesamt GmbH. Umweltbundesamt. Wien (REP-0816).
- Auer, I.; Böhm, R. et al. (2002): Das Klima des Sonnblicks. Klimaatlas und Klimatographie der GAW Station Sonnblick einschließlich der umgebenden Gebirgsregion. In: *Österreichische Beiträge zu Meteorologie und Geophysik* (28).
- Cantrell, C. A. (2003): Overview and conclusions of the International Photolysis Frequency Measurement and Modeling Intercomparison (IPMMI) study. In: *J. Geophys. Res.* 108 (D16). DOI: 10.1029/2002JD002962.
- Centre for Atmospheric Sciences, Cambridge University (2003): A tour of the ozone hole. Unter Mitarbeit von Clair Cogrove und Peter Webster. Hg. v. University of Cambridge. University of Cambridge. Online verfügbar unter <https://slideplayer.com/slide/6108347/>, zuletzt geprüft am 27.11.2022.
- Diémoz, H.; Siani, A. M. et al. (2014): Improved retrieval of nitrogen dioxide (NO₂) column densities by means of MKIV Brewer spectrophotometers. In: *Atmos. Meas. Tech.* 7 (11), S. 4009–4022. DOI: 10.5194/amt-7-4009-2014.
- Diémoz, H.; Siani, A. M. et al. (2021): Advanced NO₂ retrieval technique for the Brewer spectrophotometer applied to the 20-year record in Rome, Italy. In: *Earth Syst. Sci. Data* 13 (10), S. 4929–4950. DOI: 10.5194/essd-13-4929-2021.
- Europäisches Parlament (2008): RICHTLINIE 2008/50/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES.
- Francesconi, M.; Casale, G. R. et al. (2005): Ground-based NO₂ measurements at the Italian Brewer stations: A pilot study with Global Ozone Monitoring Experiment (GOME). In: *Il Nuovo Cimento C* 27 (4), S. 383–392. DOI: 10.1393/ncc/i2004-10036-8.
- García-Campaña, Ana M. (Hg.) (2001): Chemiluminescence in analytical chemistry. New York, NY: Marcel Dekker.
- Gonzalez, E. (2020): Air quality in Europe. Luxembourg: Publications Office of the European Union (EEA report, no 2020, 09).
- Hendrick, F.; Mahieu, E. et al. (2012): Analysis of stratospheric NO₂ trends above Jungfraujoch using ground-based UV-visible, FTIR, and satellite nadir observations. In: *Atmos. Chem. Phys.* 12 (18), S. 8851–8864. DOI: 10.5194/acp-12-8851-2012.

- Hewitt, C. N. und Jackson, A. V. (2009): Atmospheric science for environmental scientists. Chichester UK, Hoboken NJ: Wiley-Blackwell.
- Jacob, D. J. (1999): Introduction to atmospheric chemistry. Princeton, NJ: Princeton Univ. Press.
- Kerr, J. B. (2010): The Brewer Spectrophotometer. In: Wei Gao, James R. Slusser und Daniel L. Schmoldt (Hg.): UV Radiation in Global Climate Change. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 160–191.
- Kurzweil; Nagl et al. (2020): Leitfaden UVP-IG-L Aktualisierung 2020. Hg. v. Umweltbundesamt GmbH. Umweltbundesamt.
- Lan, X.; K.W. Thoning et al. (2022): Trends in globally-averaged CH₄, N₂O, and SF₆ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. National Oceanic and Atmospheric Administration. United States of America. Online verfügbar unter <https://doi.org/10.15138/P8XG-AA10>.
- Platt, U. und Stutz, J. (2008): Differential Optical Absorption Spectroscopy. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Seinfeld, J. H. und Pandis, S. N. (2016): Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change. Third edition. Hoboken, New Jersey: Wiley.
- Sonnblick Observatorium (2022): Messkampagne am SBO - BOKU kalibriert Brewer. Hg. v. Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik. Online verfügbar unter sonnblick.net/de/news/messkampagne-am-sbo-boku-kalibriert-brewer-149/, zuletzt geprüft am 12.12.2022.
- Spangl, W. (2020): Luftgütemessungen Umweltbundesamt: Jahresbericht 2020. Hg. v. Umweltbundesamt GmbH. Wien.
- Spangl, W.; Nagl, C. (2022): Jahresbericht Luftgütemessungen in Ö 2021. Hg. v. Umweltbundesamt GmbH. Umweltbundesamt GmbH.
- Thermo Fisher Scientific Air Quality Instruments (Hg.) (2007): Model 42i Trace Level Instruction Manual.
- Wallace, J. M. und Hobbs, P. V. (2006): Atmospheric science. An introductory survey. 2nd ed. Amsterdam, Boston: Elsevier Academic Press (International geophysics series, 92).
- World Health Organization, Regional Office for Europe (2013): Health risks of air pollution in Europe – HRAPIE project, Recommendations for concentration–response functions

for cost–benefit analysis of particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. Hg. v. WHO Regional Office for Europe.

World Meteorological Association (2022): GAW Global stations. Online verfügbar unter <https://community.wmo.int/activity-areas/gaw/research-infrastructure/gaw-stations>, zuletzt geprüft am 12.12.2022.

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1: Schichten der Atmosphäre, Wallace und Hobbs 2006.....	3
Abbildung 2: Unterschied zwischen Standardtroposphäre (grün) und ihrer Verzerrung durch die Grenzschicht (schwarz) (Wallace und Hobbs 2006).....	7
Abbildung 3: Ausgewählte Luftschadstoffe, nach Verweildauer und Geographischer Verteilung gruppiert (Seinfeld und Pandis 2016).	9
Abbildung 4: Emission, Transmission und Immission (Spangl und Nagl 2022).....	10
Abbildung 5: Entwicklung der Emission von Luftschadstoffen in den EU-28 von 2000-2018, Indexjahr 2000 (Gonzalez 2020).....	11
Abbildung 6: Anteil unterschiedlicher Sektoren am Ausstoß ausgewählter Luftschadstoffe im Jahr 2020 (Gonzalez 2020)	12
Abbildung 7: Entwicklung der NO _x Emissionen bis 2021, inkl. Jahresmittelwerte nach Regionen (Spangl und Nagl 2022).....	15
Abbildung 8: Schematischer Stickstoffkreislauf (Jacob 1999).....	16
Abbildung 9: Räumliche Verteilung von Ozon in der Atmosphäre (Hewitt und Jackson 2009).	18
Abbildung 10: Absorptionseffizienz unterschiedlicher Gase nach Wellenlänge (Jacob 1999).	18
Abbildung 11: Visualisierung der Dobson-Einheit. (Centre for Atmospheric Sciences, Cambridge University 2003)	19
Abbildung 12: Vereinfachtes Schema der troposphärischen Chemie (Hewitt und Jackson 2009).....	20
Abbildung 13: Wellenlängenabhängige Photolyserate von NO ₂ (Cantrell 2003).	21
Abbildung 14: Ozon Isoplethendiagramm auf Basis von Lufttrajektorienimulationen in Atlanta. Angepasst nach (Seinfeld und Pandis 2016).	23
Abbildung 15: Schema des Chapmanzyklus (Hewitt und Jackson 2009).....	24
Abbildung 16: Globales N ₂ O, Durchschnitt seit 2001 (Lan, K.W. Thoning et al. 2022).....	25
Abbildung 17: Prinzip der Absorptionsspektroskopie (Platt und Stutz 2008).....	29
Abbildung 18: Absorptionsspektren ausgewählter Spurengase (Platt und Stutz 2008).....	30
Abbildung 19: Schema eines grundlegenden Luminometers (García-Campaña 2001).....	32
Abbildung 20: Globale Stationen des GAW (World Meteorological Association 2022).....	33
Abbildung 21: Luftgütemessstellen des Umweltbundesamtes Österreich, Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen, 2019	34
Abbildung 22: Brewer Spektrophotometer 093 und 017 am Standort Sonnblick, Kalibrierung 2021 (Sonnblick Observatorium 2022).....	35

Abbildung 23: Schematische Darstellung der Brewer-Spektrophotometer MkII und MkIV (Kerr 2010).....	37
Abbildung 24: Schematische Abbildung eines TEI-42 (Thermo Fisher Scientific Air Quality Instruments 2007).....	38
Abbildung 25: Verteilung der NO _x Messungen des Brewer MK IV im Beobachtungszeitraum 1996 – 2021 am Standort Sonnblick. Eigene Darstellung.	39
Abbildung 26: Smoothtrendmodell der NO ₂ Messungen am Sonnblick, 08-1996 bis 12-2021. Eigene Darstellung.	42
Abbildung 27: NO ₂ Smoothtrend des Brewer, 1996 – 2013. Eigene Darstellung.	43
Abbildung 28: In situ Messungen am Sonnblick, Zeitreihe 2010 – 2022. Eigene Darstellung.	44
Abbildung 29: In situ Trend der TEI-Messungen am Sonnblick. Eigene Darstellung.	45
Abbildung 30: Zeitvariation der TEI-Messung am Sonnblick, 2010 – 2021. Eigene Darstellung.	46
Abbildung 31: Saisonale In situ Trends der Sonnblick Station von 2010 – 2021. Eigene Darstellung	48
Abbildung 32: Vgl. VOR – SON NO _x -Messungen. Eigene Darstellung.	49
Abbildung 33: Saisonale Darstellung der VOR-Messungen. Eigene Darstellung.....	50
Abbildung 34: Brewermessungen 2010 – 2013, zur besseren Lesbarkeit wurden 4 Messungen über 2 DU ausgeblendet. Eigene Darstellung.	51
Abbildung 35: Kalenderplot der Bedeckungsdaten Station 15411, 2010 – 2013. Eigene Darstellung	53
Abbildung 36: Brewermessungen zwischen 2010 und 2013, Bewölkungsgrad unter 30%. Eigene Darstellung	54
Abbildung 37: Aggregierte stündliche Mittelwerte der ausgewählten Brewermessungen, 95% Konfidenzintervall schattiert. Eigene Darstellung.	56
Tabelle 1: Volumskonzentrationen von Gasen in der Atmosphäre. In Anlehnung an (Wallace und Hobbs 2006; Lan, K.W. Thoning et al. 2022).	6
Tabelle 2: Auswahl an Richtwerten unterschiedlicher Institutionen, angepasst nach (Anderl, Bartel et al. 2022)	13
Tabelle 3: Ausgewählte Spurengase und Kompatibilität mit Messmethoden, Angepasst nach (Platt und Stutz 2008).	28
Tabelle 4: Auswahl gängiger CL-Anwendungen zur Gaskonzentrationsmessung (García-Campaña 2001).....	32

Tabelle 5: Darstellung der Verteilung der Brewermessungen unter klaren Bedingungen.
Eigene Darstellung 55