

WISSENSCHAFTLICHER BEIRAT
FÜR UMWELTHYGIENE

IM BUNDESMINISTERIUM FÜR
UMWELT, JUGEND UND FAMILIE

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

LUFTVERUNREINIGUNG-IMMISSIONSMESSUNG
RICHTLINIE 15

PHOTOOXIDANTIEN IN DER ATMOSPHERE
LUFTQUALITÄTSKRITERIEN OZON

HERAUSGEGEBEN VOM BUNDESMINISTERIUM
FÜR UMWELT, JUGEND UND FAMILIE

Wien, November 1989

Zusammenfassung

Die vorliegenden Luftqualitätskriterien für Photooxidantien (Air Quality Criteria) setzen die Reihe der zusammenfassenden Darstellungen von Vorkommen, Eigenschaften, Wirkungen, Erfassung und Auftreten von Luftschadstoffen durch die "Kommission für Reinhaltung der Luft" der Österreichischen Akademie der Wissenschaften fort.

Neben vielen international gleichartigen Problemen wurde auch die gerade für Photooxidantien besondere Situation für den inneralpinen Raum und seine Randbereiche berücksichtigt.

Die angeführten wirkungsbezogenen Immissionsgrenzkonzentrationen (WIK) folgen aus Ergebnissen der internationalen Forschung sowie unter Beachtung der für die Lage Österreichs spezifischen Probleme.

Bei vielen Schadstoffen, so auch bei Ozon, sind neben direkten auch indirekte Wirkungen von Bedeutung; zu diesen zählt z.B. die Beeinflussung des Strahlungshaushaltes der Atmosphäre. Eine Behandlung dieser indirekten Wirkungen sowie des stratosphärischen Ozons bzw. des Ozonlochs ist **nicht** Gegenstand dieser Studie; das vorliegende Kriterium bezieht sich ausschließlich auf die Wirkungen bodennaher Photooxidantien.

Photooxidantien und insbesondere Ozon als Leitsubstanz werden als solche kaum emittiert, sondern entstehen in den bodennahen Schichten der Atmosphäre (Troposphäre) im Zusammenwirken von Vorläufersubstanzen (Präkursoren wie Stickstoffoxiden, flüchtigen organischen Verbindungen, Kohlenmonoxid) mit ultraviolettem Licht. Ozon wird auch durch Austauschvorgänge aus der Stratosphäre eingetragen. Dieser Anteil ist zum Teil für den immer schon vorhandenen Hintergrund verantwortlich, wohingegen die troposphärischen photochemischen Bildungsprozesse weitgehend anthropogen verursacht werden.

Für kurzzeitige Belastungen ist der Mensch verstärkt empfindlich, auf längerdauernde reagiert die Vegetation empfindlicher. Die für den Menschen tolerierbaren Expositionen lassen sich durch einen Halbstundenmittelwert von 60 ppb ($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und einen Achtstundenmittelwert von 50 ppb ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) als WIK eingrenzen. Langzeitwirkungen die zu chronischen Schäden führen können, sind derzeit nicht ausreichend erforscht. Für den Bereich der Vegetation erscheinen Halbstundenmittelwerte bis zu 150 ppb ($300 \mu\text{g}/\text{m}^3$) zulässig. Als Mittelwert über die acht Stunden von 9h-17h sollten 30 ppb ($60 \mu\text{g}/\text{m}^3$) nicht überschritten werden. Damit wäre auch ein Schutz für besonders empfindliche Pflanzenarten und Ökosysteme gegeben.

Im Gegensatz zu anderen Luftschadstoffen liegen jedoch kontinentweit die Konzentrationen von Ozon in einem Bereich, der erste Schädigungen erwarten läßt. Wie ein Vergleich der WIKs mit den Ozonmeßwerten aus Österreich zeigt, werden auch hier diese Konzentrationen im Sommer vielerorts überschritten. Insbesondere in den für Österreich typischen höheren Lagen oder an Meßstellen im Lee von Ballungsräumen oder großen Verkehrsadern treten wesentlich höhere Konzentrationen auf.

Dies ist im Zusammenhang mit einer allgemeinen Zunahme der Vorläufersubstanzen Stickstoffoxide und flüchtige organische Verbindungen zu sehen, die in den letzten fünfzig Jahren zu einer **Verdopplung** der Ozonkonzentration in der Troposphäre geführt hat.

Aus diesen Überlegungen folgt, daß eine effektive Reduktion der Ozonkonzentration nur durch

beträchtliche regionale und globale Reduktionen der Vorläufersubstanzen erreicht werden kann. Es gibt eine Vielzahl möglicher Maßnahmen, die zum Teil sofort umsetzbar sind, zum Teil weitere Forschung und Entwicklung erfordern. Da die atmosphärisch-chemischen Vorgänge sehr komplex sind, können konkrete Angaben über die Auswirkungen einzelner Maßnahmen nur mittels entsprechender Modellrechnungen gemacht werden. Für Österreich stehen derartige Untersuchungen noch aus.

Angesichts dieser Situation erhebt sich die Frage, ob es derzeit sinnvoll ist, Immissionsgrenzwerte für Ozon in Form gesetzlicher Regelungen festzusetzen. Es erscheint eher erfolgversprechend, auf der Basis der angeführten WIKs Zielvorstellungen zu entwickeln, die dann im Rahmen eines Stufenplans durch nationale und internationale Maßnahmen und gesetzliche Regelungen angestrebt werden sollen.

Schon jetzt sollen jedoch Regelungen für Perioden mit erhöhter Ozonbelastung getroffen werden.

Kleinräumige und kurzfristige Reduktionen der Vorläufersubstanzen können eine Reduktion von kritischen Ozonspitzen bewirken, keinesfalls jedoch eine Reduktion des mittleren Immissionsniveaus. Emissionsmindernde Maßnahmen im Sinne klassischer Smogalarmpläne führen somit nicht unmittelbar zu einer entsprechenden Abnahme der Ozonimmission.

Um aber die Bevölkerung vor akuten Gesundheitsschäden in besonders belasteten Situationen (Ozonepisoden) zu schützen, werden Warnwerte als Orientierung für individuelle Schutz- und Vorsichtsmaßnahmen vorgeschlagen. Bei prognostiziertem Erreichen dieser Warnwerte (Stufe 1: 150 ppb bzw. 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Stufe 2: 200 ppb bzw. 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, jeweils als Mittelwert über drei Stunden) sollte z.B. auf vermeidbare anstrengende Tätigkeiten im Freien verzichtet werden, besonders empfindliche Gruppen sollten in Innenräumen verweilen. Derartige Maßnahmen vermindern die individuelle Ozonbelastung.

Executive Summary

The presented "Air Quality Criteria for Photooxidants" continues the series of comprehensive monographs on abundance, properties, effects, assessment and occurrence of air pollutants, published by the "Kommission für Reinhaltung der Luft" der Österreichischen Akademie der Wissenschaften.

Besides of many similar, internationally encountered problems, the Situation of the Alpine regions and their bordering areas are given specific respect.

The air quality criteria, i.e. the "Wirkungsbezogene Immissionsgrenzkonzentrationen (WIK)", are derived from results of international research, and in regard of specific problems of the Austrian situation.

It is acknowledged that the indirect impacts of air pollutants, and of ozone too, are of importance, e.g. the effects on the radiation budget of the atmosphere. However, these indirect impacts, and also the stratospheric ozone and the "ozone hole" are not within the scope of this monograph which concentrates on the direct impact of ground-level photooxidants.

Photooxidants, and especially ozone as their tracer, are not emitted as such, rather they are produced in the troposphere (i.e. the atmosphere up to about 10 km) by photochemically initiated reactions of different precursors such as the oxides of nitrogen, volatile organic compounds, and carbon monoxide. Ozone is also mixed down from the stratosphere, and contributes to the tropospheric background. The tropospheric ozone produced, by photochemical processes must be recognized, at present, as to a large extent of anthropogenic origin.

Man is more adversely affected by short-term exposure, whereas vegetation suffers most from long-term exposures. The highest ozone exposures tolerable for man, the WIK value, are given by a half-hour-mean of 60 ppb ($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$), together with an eight-hour-mean of 50 ppb ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$). The effects of long-term exposures which could cause chronic defects to man are not yet sufficiently investigated. For vegetation, a half-hour-mean up to 150 ppb ($300 \mu\text{g}/\text{m}^3$) seems to be permissible, but for the period from 9 a.m. to 5 p.m. the eight-hour-mean of 30 ppb ($60 \mu\text{g}/\text{m}^3$) should not be exceeded. That would conserve also extremely sensitive species of plants and ecological systems.

In contrast to other air pollutants, the ozone concentrations over large areas, e.g. a whole continent, are already at levels that certain damages must be expected. The ozone concentrations measured in Austria are very often, and at many sites, much higher than the WIKs, especially in summer. At mountain sites, or in urban plumes and in the plumes of heavily trafficked highways, very high ozone concentrations are observed.

In this regard it has to be recognized that with the general increase of ozone precursors, i.e. the nitrogen oxides and the volatile organic compounds, the tropospheric ozone concentrations doubled during the past 50 years. Hence, in order to achieve an effective reduction of ozone, a very extensive regional and global reduction of all precursors would be necessary. There are a number of thinkable actions, and some could be initiated immediately, whereas others would require further efforts in research and development. However, the possible outcome of actions can be judged only by using appropriate numerical models, since tropospheric chemistry is of

extreme complexity. For the Austrian situation, such studies have not been performed yet.

For these reasons, air quality standards should not be established by law, at present. It seems more promising to set goals, which can be approached by national and international cooperative actions and legal measures at proper time steps. However, a local and immediate reduction of precursors may, at the most, just reduce the highest peaks of local ozone concentrations, but is not expected to be an appropriate mean for changing the average level of ozone immissions. This fact precludes actions like smog alarms, with their consequence of enforced reductions of local emissions.

Nevertheless, recommendations can be made for ozone episodes. In order to protect people during such episodes, the public should be informed when certain levels of ozone concentrations are to be expected (Warnwerte: 150 ppb or 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Stufe 1); 200 ppb or 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, (Stufe 2); three-hour-mean each). In that case strenuous activities in the outdoors should be avoided, and high risk groups should stay indoors. Such measures would reduce the exposure of the individual to ozone.

PHOTOOXIDANTIEN IN DER ATMOSPHÄRE
LUFTQUALITÄTSKRITERIEN O₃

1.	Vorbemerkungen	1.1
2.	Vorkommen	
2.1.	Einleitung	2.3
2.2.	Natürliche Quellen	2.6
2.3.	Anthropogene Quellen	2.8
2.4.	Literaturverzeichnis	2.12
3.	Chemisch-physikalische Eigenschaften von Ozon und anderen Photooxidantien	
3.1.	Einleitung	3.3
3.2.	Beschreibung und Eigenschaften von Oxidantien und ihrer Vorläufersubstanzen	3.3
3.3.	Glossarium	3.13
3.3.	Literaturverzeichnis	3.14
4.	Reaktionen	
4.1.	Einleitung	4.3
4.2.	Bildungsmechanismen	4.3
4.3.	Entfernungsmechanismen	4.8
4.4.	Einfluß der Photooxidantien auf den Komplex der Säurebildung in der Atmosphäre	4.12
4.5.	Quellen des troposphärischen Ozons	4.13
4.6.	Vertikalverteilung des Ozons	4.20
4.7.	Langfristige Trends	4.23
4.8.	Zusammenhänge mit meteorologischen Parametern	4.29
4.9.	Literaturverzeichnis	4.30
5.	Meßmethoden zur Bestimmung der Immissionskonzentration von Ozon und anderen Photooxidantien	
5.1.	Einleitung	5.3
5.2.	Ozon	5.4
5.3.	Peroxiacetylnitrat	5.14
5.4.	Wasserstoffperoxid	5.17
5.5.	Literaturverzeichnis	5.22
6.	Wirkungen auf den Menschen	
6.1.	Einleitung	6.3
6.2.	Allgemeines zur Toxikologie von Ozon und Photochemischen Oxidantien	6.4
6.3.	Ergebnisse tierexperimenteller Untersuchungen an Ratten und Affen	6.5
6.4.	Beobachtungen am Menschen	6.9
6.5.	Zusammenfassung	6.27

6.6.	Abkürzungen	6.37
6.7.	Literaturverzeichnis	6.38
7.	Wirkungen auf Tiere	
7.1.	Einleitung	7.3
7.2.	Aufnahme und Verteilung im Organismus	7.3
7.3.	Wirkungen	7.3
7.4.	Kombinationswirkungen	7.12
7.5.	Wirkungen auf Nutztiere und freilebende Wildtiere	7.13
7.6.	Peroxiacetylnitrat (PAN)	7.13
7.7.	Zusammenfassung	7.14
7.8.	Literaturverzeichnis	7.15
8.	Wirkungen auf Pflanzen	
8.1.	Einleitung	8.3
8.2.	Direkte Wirkungen von Ozon	8.3
8.3.	Indirekte Wirkungen	8.14
8.4.	Wirkungsbeeinflussende Faktoren	8.23
8.5.	Schadstoffkombinationen	8.33
8.6.	Expositions-Wirkungsbeziehungen	8.35
8.7.	Wirkungsbezogene Immissionsgrenzkonzentrationen	8.46
8.8.	Zusammenfassung	8.52
8.9.	Glossarium	8.54
8.10.	Literaturverzeichnis	8.57
9.	Wirkungen auf Materialien	
9.1.	Einleitung	9.3
9.2.	Mechanismen der Materialveränderung durch Ozon und Schutzmaßnahmen	9.4
9.3.	Dosis-Wirkungs Daten	9.10
9.4.	Schadenskosten	9.35
9.5.	Zusammenfassung	9.43
9.6.	Glossarium	9.48
9.7.	Literaturverzeichnis	9.49
10.	Immissionssituation	
10.1.	Situation in Österreich	10.3
10.2.	Internationale Situation	10.26
10.3.	Episoden	10.44
10.4.	Ozon in Innenräumen	10.46
10.5.	Literaturverzeichnis	10.49
11.	Modelle zur Simulation der Immissionsverhältnisse	
11.1.	Einleitung	11.3
11.2.	Meteorologische Modelle und Ausbreitungsmodelle	11.4
11.3.	Chemische Modelle	11.5
11.4.	Spezielle Modelle und ihre Anwendung	11.9
11.5.	Literaturverzeichnis	11.13

12.	Internationale Luftqualitätskriterien und Immissionsgrenzwerte	
12.1.	Einleitung	12.3
12.2.	Luftqualitätskriterien und wirkungsbezogene Immissionsgrenzkonzentrationen	12.7
12.3.	Bemerkungen zum Schutz von Materialien	12.24
12.4.	Immissionsgrenzwerte	12.24
12.5.	Anforderungen an die Luftqualität in Innenräumen	12.34
12.6.	Maximale Arbeitsplatzkonzentration	12.35
12.7.	Alarmwerte	12.36
12.8.	Glossarium	12.39
12.9.	Literaturverzeichnis	12.40
13.	Wirkungsbezogene Immissionsgrenzkonzentrationen	
13.1.	Zusammenfassende Begründung zur Ableitung von wirkungsbezogenen Immissionsgrenzkonzentrationen und Warnwerten für den Menschen	13.3
13.2.	Zusammenfassende Begründung zur Ableitung von wirkungsbezogenen Immissionsgrenzkonzentrationen zum Schutz der Vegetation	13.4
13.3.	Zusammenstellung der wichtigsten wirkungsbezogenen Immissionsgrenzkonzentrationen für Ozon	13.6
13.4.	Empfehlungen für wirkungsbezogene Warnwerte	13.6
14.	Sinn und Anwendung eines Immissionsgrenzwertes für Ozon	
14.1.	Umsetzung von wirkungsbezogenen Immissionsgrenzkonzentrationen in Immissionsgrenzwerte	14.3
14.2.	Anwendung von Immissionsgrenzwerten	14.4
14.3.	Ozonimmission	14.5
14.4.	"Hintergrundkonzentration" für Ozon	14.6
14.5.	Anforderungen an einen Immissionsgrenzwert für Ozon	14.7
14.6.	Literaturverzeichnis	14.9
15.	Maßnahmen	
15.1.	Beispiele für Maßnahmen in anderen Ländern	15.3
15.2.	Konsequenzen für Österreich	15.15
15.3.	Literaturverzeichnis	15.19