

UBA-BE-078

BERICHTE

**VOC-MESSUNGEN IN NORDÖSTERREICH
IM RAHMEN DES PANNONISCHEN
OZONPROJEKTES**



**VOC–Messungen in Nordostösterreich
im Rahmen des Pannonischen Ozonprojektes**

UBA–BE–078

Wien, Dezember 1996

Bundesministerium für Umwelt, Jugend
und Familie



Autor:

Jürgen Schneider

Impressum:

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, 1090 Wien, Spittelauer Lände 5

© Umweltbundesamt, Wien, Dezember 1996

Alle Rechte vorbehalten
ISBN 3-85457-347-2

Zusammenfassung

Im Rahmen des Pannonischen Ozonprojektes (POP) wurden im Sommer des Jahres 1995 umfangreiche Messungen der Konzentration von Nicht-Methan Kohlenwasserstoffen (NMKW), einer bedeutenden Gruppe von Ozonvorläufersubstanzen, durchgeführt.

Dabei kamen zwei stationäre Gaschromatographen (GC) in Illmitz (Bgd.) und am Exelberg (im Wienerwald, NÖ) zum Einsatz. Um die dreidimensionale Verteilung von NMKW zu ermitteln, wurden darüber hinaus Flugzeugmessungen im Bereich des Ozonüberwachungsgebiet 1 (Wien, Niederösterreich sowie das nördliche und mittlere Burgenland) mit zwei parallel eingesetzten Flugzeugen durchgeführt. Eines der Flugzeuge war mit einem GC ausgerüstet (baugleich wie die bei den stationären Messungen verwendeten), während der Flüge des anderen wurden Kanister besaugt und anschließend im Labor auf NMKW analysiert.

Exelberg

Der Verlauf der am Exelberg gemessenen NMKW-Konzentrationen spiegelt einerseits das Emissionsverhalten des nahe gelegenen 'Großemittenten' Wien wider (der mittlere Tagesgang, der dem von NO_2 entspricht, zeigt ein Maximum am Morgen und ein schwächeres am Nachmittag), andererseits den großen Einfluß der Windrichtung. Solange die Meßstelle im Luv von Wien lag, wurden ausgesprochen geringe NMKW-Konzentrationen gemessen, die Summe der C4-C10-NMKW und damit die Vorbelastung für die Bundeshauptstadt lag um 10 ppbC, die Konzentration des kanzerogenen Benzols während dieser Situationen meist unter $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Wurde die Meßstelle direkt aus Richtung Wien angeströmt, wurden wesentlich höhere Belastung bis über 100 ppbC bestimmt. Im Durchschnitt lag die Belastung bei Ostsüdostwind (d.h. bei Wind aus Wien) um vier- bis fünfmal höher als bei Nordwestwind.

Generell lag das NMKW/ NO_2 -Verhältnis sehr niedrige. Die NMKW-Belastung wurde im Mittel mit etwa 15 ppbC bestimmt, die durchschnittliche NO_2 -Belastung lag im Meßzeitraum bei knapp 5 ppb, wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß insbesondere niedermolekulare NMKW (mit 2 - 4 Kohlenstoffatomen) nicht bzw. nur teilweise bestimmt wurden.

Eine grober, qualitativer Vergleich mit den von WINIWARTER und ZÜGER (1996) im Rahmen von POP durchgeführten Emissionsabschätzungen für einzelne NMKW-Komponenten wurde durchgeführt. Einige Inkonsistenzen wie die relativ hohen Immissionskonzentrationen von i-Pentan (im Vergleich zu n-Pentan bei etwa gleichen Emissionsmengen und ähnlicher atmosphärischer Lebensdauer) und von Benzol (im Vergleich zu Toluol) konnten aufgezeigt werden und sollten emissionsseitig näher untersucht werden.

Illmitz

Die NMKW-Belastung in Illmitz wies keinen klaren Tagesgang auf. Hier scheint die aktuelle Belastung hauptsächlich durch Transportphänomene und damit durch die Witterung bestimmt zu sein. Interessanterweise lag die durchschnittliche Belastung

mit etwa 30 ppbC über jener am Exelberg, obwohl Illmitz nicht im unmittelbaren Einflußbereich eines Emittenten liegt und damit als Hintergrundstandort anzusehen ist.

Die relativen Anteile der analysierten Einzelverbindungen lagen im wesentlichen im gleichen Bereich wie am Exelberg und an anderen europäischen (Hintergrund)-Meßstellen.

In Illmitz konnten insbesondere an heißen Tagen hohe Isoprenkonzentrationen bestimmt werden. Zum Teil waren 50% des analysierten Kohlenstoffs dieser Verbindung zuzuschreiben. Welche Pflanzen für diese hohe Belastung verantwortlich waren, konnte nicht ermittelt werden. Auffällig war jedenfalls, daß die durchschnittliche Isoprenkonzentration in Illmitz fast 20mal so hoch wie am Exelberg war. Diesem Umstand sind z.T. auch die höheren durchschnittlichen Gesamt-NMKW-Belastungen in Illmitz zuzuschreiben.

Flugzeugmessungen

Obwohl im gesamten bodennahen Luftraum (bis zu einer Höhe von ca. 2000 m über Grund) des Ozonüberwachungsgebiets 1 durchgeführt, ergaben die Flugzeugmessungen mit Hilfe des GCs ähnliche durchschnittliche Konzentrationen der NMKW-Einzelkomponenten wie etwa die Messungen in Illmitz.

Bei den Auswertungen wurde ein Schwergewicht auf Situationen gelegt, bei denen die Abgasfahne von Wien bzw. von Bratislava durchflogen wurde. Dabei wurde bei Bratislava jeweils ein signifikant höheres NMKW/NO₂-Verhältnis bestimmt. Dies lag im Schnitt bei 28, in der Abgasfahne von Wien hingegen bei 11. Dies ist insbesondere auch deshalb bemerkenswert, da laut einer im Rahmen von POP durchgeführten Emissionsinventur die Pro-Kopf-Emissionen für NMKW in der Slowakei wesentlich niedriger, für NO_x aber höher als in Österreich sind. Auffällig war auch ein wesentlich höherer relativer Anteil von Benzol in der Abgaswolke aus Bratislava.

Sehr grobe quantitative Vergleiche der Immissionsbelastung in der Abgasfahne von Wien mit den im Rahmen von POP durchgeführten gesplitteten Emissionsinventuren zeigten eine relativ schwache Korrelation der Emissionsmengen mit den in der Außenluft gemessenen Konzentrationen. Eine systematische und kritische Überprüfung der Emissionsinventuren mit Hilfe eines photochemischen Transportmodells wäre deshalb wünschenswert.

Die mit Hilfe der Kanister durchgeführten Messungen bestätigten im wesentlichen die Erkenntnisse der Flugzeug-GC-Messungen. Hier konnten allerdings auch NMKW-Komponenten mit 2 - 4 Kohlenstoffatomen bestimmt werden. Diese Verbindungen treten im allgemeinen in relativ hohen Konzentrationen auf und leisten damit einen (mit Hilfe der im Feld eingesetzten GCs nicht bestimmbar) signifikanten Beitrag zur Gesamt-NMKW-Belastung.

Fazit und Ausblick

Mit Hilfe des Meßprogramms, welches zu diesem Thema wohl das umfangreichste war, welches je in Ostösterreich durchgeführte wurde, konnte generell der hohe Beitrag der Großemittenten Wien und Bratislava für die Immissionsbelastung mit NMKW im Untersuchungsgebiet bestätigt werden. Im Lee der beiden Quellen liegen die NMKW-Konzentrationen jeweils um ein Mehrfaches höher als in Luv, und

ansatzweise konnten die verschiedenen 'Fingerprints' dieser beiden Emittenten qualitativ beschrieben werden.

Weiterführende Analysen mit Hilfe des POP-Modells bzw. durch zusätzliche Messungen sollten dazu beitragen, die noch bestehenden Unklarheiten über Quellen und Ausbreitung der NMKW-Belastung zu verringern.

Summary

During the summer of 1995 extensive measurements of non-methane hydrocarbons (NMHC), an important group of ozone precursors, were conducted within the Pannonian Ozone Project (POP).

Two sites (Illmitz in Burgenland and Exelberg near Vienna) were chosen for continuous ambient air determination of NMHCs by gaschromatography. To get information on spatial distribution of air pollutants two manned aeroplanes were used for measurements in Northeast Austria. One aeroplane was equipped with a gaschromatography-devis (identical to the apparatus of the stationary measurements), the other aeroplane was used for taking spot samples with cleaned steel canisters which were subsequently analysed in a laboratory.

Results

Exelberg

The NMHC-concentration shows specific diurnal variations which are influenced by the wind direction and the emissions of the nearby agglomeration of Vienna. On average, a peak is detected in the morning and a second, less pronounced one in the afternoon. Usually, there is a more or less close correlation between NMHC- and NO₂-concentrations. As long as the monitoring site lays downwind of Vienna, high levels of NMHC can be determined with peaks of more than 100 ppbC (as a sum of C₄-C₁₀ NMHC compounds). Otherwise, the measured concentrations are far lower, often around 10 ppbC.

In general comparatively low NMHC/NO₂-ratios (which are an indicator of the ozone forming capacity of the atmosphere) were determined: The average NO₂-level was approximately 5 ppb, the average NMHC-concentration around 15 ppbC, though it has to be kept in mind that the measurements only comprised compounds with 4 and more carbon atoms.

A very crude comparison of measured data with data from an emission inventory compiled by WINIWARTER and ZÜGER (1996) was carried out. Some results need to be further investigated, like the almost constant ambient air ratio of i-pentane to n-pentane of 2:1 (even though emissions and atmospheric lifetime are almost equal) and the ratio of benzene to toluene.

Illmitz

No specific diurnal variations of the NMHC-levels could be detected in Illmitz. The average concentrations of total NMHC (C₄-C₁₀) were higher than the concentrations determined at Exelberg, even though there is no nearby anthropogenic source of emissions. The relative ratio of the single compounds was similar to ratios determined at other European background sites.

During hot summer days, high concentrations of biogenic isoprene could be measured, especially in the afternoon. It could not be determined from which plants the isoprene originated from. Interestingly, the average isoprene concentrations were approximately 20 times higher than at the Exelberg.

Measurements with the manned aeroplanes

Even though the measurements were conducted at several different points at different times, the average concentrations were similar to the levels determined by ground measurements.

Emphasis was laid on the assessment of situations when the aeroplanes crossed the plumes of Vienna and Bratislava, respectively. Surprisingly, much higher average NMHC/NO₂-ratios were determined in the plume of Bratislava (around 28) compared to the plume of Vienna (approximately 11). This result is remarkable, as the average per capita emissions of NMHC are lower and NO₂ emissions are higher in Slovakia compared to Austria. This discrepancy should be further elucidated by using a photochemical transport model, among other techniques.

The measurements carried out in the laboratory after sampling with steel canisters more or less confirmed the results. The main advantage of this technique is that NMHC-compounds with two or more carbon atoms can be analysed. These very light compounds occur at relatively high levels.

Conclusions

Within the Pannonian Ozone Project a very detailed set of data concerning ambient air concentrations of various ozone precursors within Northeast Austria was determined. In general, the highest NMHC-levels were measured within the plumes of Vienna and Bratislava, which indicates the large impact of the emissions from these agglomerations on the ambient air NMHC-concentrations in the whole region. Partly, specific 'fingerprints' of single compounds and their ratio towards one another could be attributed to the two dominant sources of emissions, Bratislava and Vienna.

1. EINLEITUNG	7
1.1 DAS PHOTOOXIDANTIENPROBLEM	7
1.2 FLÜCHTIGE ORGANISCHE VERBINDUNGEN ALS OZONVORLÄUFERSUBSTANZEN.....	7
1.3 DAS PANNONISCHE OZONPROJEKT	11
2. ALLGEMEINE BEMERKUNGEN ZU DEN MESSUNGEN VON VOC IM RAHMEN VON POP	12
2.1 UNTERSUCHUNGSGEBIET, MESSSTANDORTE	12
2.2 ANMERKUNGEN ZUR VOC-ANALYTIK.....	13
2.3 MESSSTRATEGIE	13
2.4 EINGESETZTE GERÄTE, KALIBRATION	16
3. ERGEBNISSE DER MESSUNG AM EXELBERG	18
3.1 GESAMT-NMKW-BELASTUNG	18
3.2 ERGEBNISSE DER EINZELKOMPONENTENANALYSE	19
3.3 VERGLEICH MIT TURMMESSUNGEN IM RAHMEN DES FLUMOB-PROJEKTES.....	25
4. ERGEBNISSE DER MESSUNG IN ILLMITZ	27
4.1 GESAMT-NMKW-BELASTUNG	27
4.2 ERGEBNISSE DER EINZELKOMPONENTENANALYSE	30
5. VERGLEICH DER ERGEBNISSE VOM EXELBERG UND VON ILLMITZ MIT ANDEREN NMKW-MESSUNGEN	33
6. ERGEBNISSE DER MESSUNGEN MIT PROBENAHME IM FLUGZEUG	36
6.1 ERGEBNISSE DER GC-MESSUNGEN	36
6.1.1 <i>Gesamt-NMKW-Belastung</i>	36
6.1.2 <i>Ergebnisse der Einzelkomponentenanalyse</i>	39
6.2 ERGEBNISSE DER KANISTER-PROBEN	43
6.3 VERGLEICH DER FLUGMESSUNGEN	49
7. LITERATUR	51
DANKSAGUNG	53

VOC-Messungen in Nordostösterreich im Rahmen des Pannonischen Ozonprojekts (POP)

1. Einleitung

1.1 Das Photooxidantienproblem

Während der Sommermonate kommt es in weiten Teilen Österreichs zum Auftreten stark erhöhter Konzentrationen von Ozon und anderen Photooxidantien (wie z.B. Peroxyacetylnitrat), die Beeinträchtigungen der menschlichen Gesundheit sowie der Vegetation erwarten lassen (vgl. etwa ÖAW, 1989; BAUMANN et al., 1996.; SCHNEIDER et al., 1996). Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, Maßnahmen zu ergreifen, die zu einer Verminderung der Ozonbelastung führen.

Um zielgerichtete Maßnahmen zur Reduktion der Ozonbelastung durchführen zu können, ist eine genaue Kenntnis der Ursache der erhöhten Ozonbildung notwendig.

1.2 Flüchtige organische Verbindungen als Ozonvorläufersubstanzen

Bei Ozon (und den anderen Photooxidantien) handelt es sich nicht um eine primär emittierte Substanz, sondern um einen Schadstoff, der erst im Zuge komplexer photochemischer Reaktionen in der Atmosphäre aus Vorläufersubstanzen entsteht. Wichtigste Vertreter dieser Gruppe sind die Stickstoffoxide (NO_x), flüchtige organische Verbindungen (VOC, von Volatile Organic Compounds) sowie Kohlenmonoxid (CO). Mit VOC wird eine ganze Gruppe von Substanzen bezeichnet, deren Vertreter z.T. sehr unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. Generell werden organische Verbindungen zusammengefaßt, die unter normalen Bedingungen in der Atmosphäre in der gasförmigen Phase verweilen können; dies ist grob dann der Fall, wenn ihr Siedepunkt unter 250°C liegt. Im Vergleich dazu werden im sogenannten VOC-Protokoll, einer internationalen Vereinbarung im Rahmen der UN/ECE zur Reduktion der Emissionen dieser Verbindungsklasse, VOC als alle organischen Verbindungen anthropogenen Ursprungs außer Methan bezeichnet, die bei Sonneneinstrahlung und dem Vorhandensein von NO_x in der Lage sind, photochemisch Ozon zu bilden (UN/ECE, 1994).

Die photochemische Bildung von Ozon und damit die Ozonbelastung unterliegt großen regionalen, höhenabhängigen sowie jahres- und tageszeitlichen Schwankungen und wird von den folgenden Faktoren bestimmt:

- von meteorologischen Größen, vor allem der Sonneneinstrahlung und der Temperatur sowie Windrichtung und Windgeschwindigkeit (bedingen Verteilung und Transport von Ozon und dessen Vorläufersubstanzen)
- von der chemischen Zusammensetzung der Luftschicht, innerhalb derer es zum Aufbau von Ozon kommt.

Die chemische Zusammensetzung der Luft hängt von einer Reihe von Faktoren ab, nämlich den Emissionen von Luftschadstoffen, der Verdünnung, Verteilung, dem Transport und der Umwandlung derselben in der Atmosphäre sowie deren Austrag (z.B. durch Deposition).

Bei der Betrachtung der Zusammensetzung eines Luftpaketes, in dem es zur Ozonbildung kommt, ist nicht nur die Gesamtkonzentration der Vorläufersubstanzen

von entscheidender Bedeutung. Weitere Faktoren, die die Ozonbildung beeinflussen sind:

1. Das Konzentrationsverhältnis der einzelnen Schadstoffkomponenten zueinander. Bei einem Verhältnis von VOC zu NO_x von etwa acht kann von 'idealen' Bedingungen zur Ozonbildung gesprochen werden. Verschiebt sich das Verhältnis zu Ungunsten einer der beiden Komponenten, so determiniert diese, wie viel Ozon maximal gebildet werden kann. Diese Substanz wird dann als limitierende Komponente bezeichnet. Die Kenntnis, welcher Schadstoff limitierend für die Ozonbildung ist, kann von großer Bedeutung für die Durchführung von effizienten Maßnahmen zur Verminderung der Ozonbelastung sein; eine alleinige Reduktion der Emission der nicht-limitierenden Komponente kann in Extremfällen sogar zu Steigerungen der Ozonbildung führen.
2. Die Zusammensetzung des VOC-Mixes. Wie oben angeführt, fallen unter die Bezeichnung VOC eine Reihe von Einzelverbindungen. Seit etwa 40 Jahren ist bekannt, daß jede einzelne VOC-Komponente, abhängig von ihren chemischen Eigenschaften, unterschiedlichen Einfluß auf die photochemische Ozonbildung hat (HAAGEN-SMIT et al., 1953). Die Zusammensetzung des Mixes ist üblicherweise von der Emittentenstruktur und dem 'Alter' der betrachteten Luftschicht abhängig.

Für die Ozonbildung bedeutende Klassen von VOC sind

- die sogenannten NMKW (**N**icht-**M**ethan **K**ohlenwasserstoffe). Dabei handelt es sich um apolare, hydrophobe Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen und sich wiederum in Alkane, Alkene, Alkine und Aromaten unterteilen lassen.
- Daneben spielen kürzerkettige sauerstoffhaltige, oft hydrophile organische Verbindungen wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren und deren Derivate etwa wie Ester und Ether eine große Rolle bei der Oxidantienbildung.

Chlor- und stickstoffsubstituierte organische Verbindungen sind hingegen bei der Ozonbildung von untergeordneter Bedeutung.

Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die Herkunft der wichtigsten NMKW in der Außenluft gegeben. Bei vielen Emittenten ist die genaue Menge und vor allem die Zusammensetzung der Einzelkomponenten bei der VOC-Emission nicht bekannt. Im folgenden wird jedoch aufbauend auf eine Abschätzung von WINIWARTER und ZÜGER (1996) versucht, die wichtigsten Emittenten für einige einzelnen Verbindung anzugeben. Die Abschätzung beziehen sich auf Jahresemissionen, jedoch muß betont werden, daß der Sektor Kleinf Feuerung in den Sommermonaten eine verschwindende Rolle spielt. Laut einer Abschätzung der Umweltbundesamtes (UBA, 1995) liegt der relative Anteil dieser Emittentengruppe von Januar bis April bei 37%, in den für die Ozonbildung relevanten Monaten Mai bis August hingegen nur bei 4%.

Tabelle 1: Emissionsmenge und wichtigste Quellen einiger VOC für das Jahr 1995 in Österreich, nach WINIWARTER und ZÜGER (1996)

Verbindung	Emission in t/Jahr	Wichtigste Quellen
Ethan	14 000	Kläranlagen, Gas-Förderung und Verteilung
Ethen	6 800	Kfz-Verkehr, Kleinf Feuerung Holz u. Kohle
Ethin	2300	KfZ-Verkehr
Propan	1400	Industrie, Kohle- u. Gasförderung u. Verteilung, KfZ-Verkehr
Propen	4 600	Kfz-Verkehr, Kleinf Feuerung Holz u. Kohle
n-Butan	16 300	Kfz-Verkehr, Kleinf Feuerung Holz, Betankungsverluste
i-Butan	7300	KfZ-Verkehr, Kleinf Feuerung Kohle
n-Pentan	7 800	KfZ-Verkehr, Lösungsmittel, Industrie
i-Pentan	5700	KfZ-Verkehr
C6+-Alkane	71 500	Kleinf Feuerung, Lösungsmittel, KfZ-Verkehr
Benzol	3 800	Kfz-Verkehr, Kleinf Feuerung
Toluol	9 200	KfZ-Verkehr, Lösungsmittel, Kleinf Feuerung
C8* Aromate	34 700	Lösungsmittel, KfZ-Verkehr
Formaldehyd	12 800	Kleinf Feuerung, KfZ-Verkehr, sekundäres Reaktionsprodukt
Acetaldehyd	3 100	Kleinf Feuerung, sekundäres Reaktionsprodukt

Deutlich sichtbar ist, daß für einige Verbindungen zumindest in den Sommermonaten der Kfz-Verkehr die dominierende Quelle ist. Bei anderen Verbindungen spielt auch der Lösungsmittelverbrauch (z.B. bei Toluol) eine wesentliche Rolle.

Wie oben angedeutet, ändert sich die chemische Zusammensetzung eines Luftpakets mit der Zeit. Einerseits führen Emissionen zu einer Erhöhung der Konzentration, andererseits werden organische Verbindungen unterschiedlich schnell durch chemische Reaktionen abgebaut, wodurch es zu einer relativen Anreicherung von stabileren VOC kommen kann. Der wichtigste Abbauweg für die meisten VOC ist die Reaktion mit OH-Radikalen, bei bestimmten Verbindungen (hauptsächlich nicht-aromatische, ungesättigte Verbindungen, insbesondere auch Isopren und Terpene) auch mit Ozon. Tabelle 2 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit OH-Radikalen für einige ausgesuchte VOC, entnommen aus HARLEY und CASS (1995). Aus den Geschwindigkeitskonstanten kann unter Annahme einer bestimmten, konstanten OH-Konzentration¹ eine theoretische mittlere Lebensdauer (jene

¹ Dies ist in Wirklichkeit keine realistische Annahme, da die OH-Radikalkonzentration einerseits hohen jahres- und tageszeitlichen Schwankungen unterliegt und andererseits in belasteten Luftmassen höher als in unbelasteten ist - wodurch die Lebensdauer der VOCs in 'verschmutzter' Luft tendenziell niedriger ist.

Zeitspanne, innerhalb der die Konzentration auf 1/e des ursprünglichen Wertes, d.h. etwa 37%, abgesunken ist) einzelner NMKW-Komponenten errechnet werden. Für die Berechnung der Lebensdauer wurde auch die Reaktion mit Ozon berücksichtigt; als OH-Radikalkonzentration wurde der globale Mittelwert von $2,4 \cdot 10^{-2}$ ppt angenommen, für die Ozonkonzentration 50 ppb.

Tabelle 2: Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH-Radikalen mit verschiedenen VOC sowie deren Lebensdauer bei vorgegebener OH- und Ozonkonzentration

Substanz	k_{OH} in $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1} \cdot 10^{-14}$	Lebensdauer in h
Methan	0,87	48948
Ethan	27,4	1560
Ethen	843	34,7
Ethin	78,2	547
Propan	117	365
Propen	2600	8,4
n-Butan	256	167
i-Butan	235	182
n-Pentan	411	104
n-Hexan	563	76
Cyclohexan	756	57
n-Heptan	721	59
n-Oktan	876	49
n-Nonan	1030	42
Benzol	128	329
Toluol	591	72
o-Xylol	1370	31
m-Xylol	2360	18
p-Xylol	1430	30
Isopren	9970	3
alpha-Pinen	5310	1,6
Formaldehyd	980	44
Acetaldehyd	1560	27

Zur Beschreibung der Fähigkeit einzelner VOC, die Ozonbildung zu beeinflussen, kann ein sogenanntes Ozonbildungspotential (POCP, Photochemical Ozone Creation Potential) definiert werden. Dieses beschreibt das Potential einer Verbindung,

relativ zu einer anderen VOC-Komponente, zur Bildung von Ozon durch Reaktion mit Stickstoffoxiden im Beisein von Sonnenlicht (UN/ECE, 1994). Mit dem Konzept des Ozonbildungspotentials wurde ein Instrumentarium entwickelt, welches für regionale und nationale Anwendungen ein Abschätzen des Einflusses einzelner VOC-Komponenten auf die Ozonbildung erlaubt. Mathematisch ausgedrückt, beschreibt das POCP die Änderung der photochemischen Ozonbildung in Abhängigkeit einer Änderung der Emission einer einzelnen VOC Komponente, relativ zu einer Standardsubstanz. Als diese wird meistens Ethen genommen. Berechnet wird das POCP nach folgender Formel:

$$\text{POCP} = \frac{a/b}{c/d}$$

- a: Änderung der photochemischen Ozonbildung, verursacht durch die Änderung der Emission einer VOC-Komponente
- b: Integrierte Emission dieser VOC-Komponente bis zum betrachteten Zeitpunkt
- c: Änderung der photochemischen Ozonbildung, verursacht durch die Änderung der Emission von Ethen
- d: Integrierte Emission von Ethen bis zum betrachteten Zeitpunkt

Zur Bestimmung des POCP ist die Verwendung eines photochemischen Transportmodells bzw. umfangreiche Labormessungen nötig. Zudem sollte betont werden, daß das POCP ort- und zeitspezifisch ist, d.h. diese Größe streng genommen nur für eine Situation (bzw. für eine Trajektorie) berechnet werden kann. Nichtsdestotrotz kann das POCP als ein Indikator für die Wichtigkeit einzelner Substanzen für die Ozonbildung angesehen werden. So haben etwa DERWENT et al. (1996) die Lösungsmittlemissionen des Vereinigten Königreichs untersucht und die relative Bedeutung einzelner Verbindungsklassen für die Ozonbildung abgeleitet. Dabei zeigt sich etwa, daß der Beitrag der Aromaten zur Ozonbildung besonders hoch ist und der von halogenierten Verbindungen vergleichsweise verschwindend.

1.3 Das Pannonische Ozonprojekt

Wie in dem vorhergehenden Kapitel ausgeführt ist die Kenntnis der Vorgänge bei der Ozonbildung eine Voraussetzung, um zielgerichtete Emissionsreduktionen zur Verminderung der Ozonbelastung durchführen zu können. Da insbesondere im ostösterreichische Raum hohe Ozonbelastungen auftreten, wurde ein Forschungsprojekt, das **Pannonische Ozonprojekt (POP)**, initiiert. Ziel von POP war es, ein wissenschaftlich fundiertes Instrumentarium für strategische umweltpolitische Planungen zu kreieren. Kernpunkt war dabei die Entwicklung eines chemisch-meteorologischen Simulationsmodells zur Beschreibung der Ozonbelastung und deren Ursachen im „Pannonischen Raum“, d.h. im Gebiet Nordostösterreich und Teilen der angrenzenden Nachbarstaaten.

Die Anwendungen dieses Modells sind

- die Analyse der Ozonbildung und der Ursachen der Ozonbelastung in Nordost-österreich, wobei eine Differenzierung zwischen Import und regionaler Produktion von sekundären Luftschadstoffen, vor allem von Ozon, ermöglicht werden soll;
- eine Abschätzung der Auswirkungen der Emissionsreduktion von Ozonvorläufer-substanzen sowie eine strategische Planung von Maßnahmen zur Verminderung der Ozonbelastung. Die Wirkung von Reduktionsplänen für Vorläufersubstanzen und prognostizierte Emissionsentwicklungen kann in Form von Szenarien dargestellt und analysiert werden;
- zur Prognose von Ozonepisoden im Untersuchungsgebiet.

Das Pannonische Ozonprojekt gliederte sich in die Teilprojekte „Emission“, „Meteorologie“, „POP-Modell“ (Chemischer Modellteil) und „Daten und Experimente“.

Die im vorliegenden Bericht beschriebene Ergebnisse wurden im Rahmen des Projektteils *Daten und Experimente* erhoben; dessen Ziel war die Untersuchung der horizontalen und vertikalen Verteilung von primären und sekundären Luftschadstoffen sowie von meteorologischen Größen im Untersuchungsgebiet während der Sommer 1994 und 1995 (UBA 1995; UBA 1996). Diese Daten wurden primär

- als Input und zur Validierung des Modells,
- zur Validierung von Emissionsinventuren sowie
- zur Erstellung von Ozon- und Stickstoffdioxid (NO₂)-Bilanzen

erhoben.

2. Allgemeine Bemerkungen zu den Messungen von VOC im Rahmen von POP

Im Rahmen der Messungen sollte ein umfassender Datensatz bezüglich der räumlichen und zeitlichen Verteilung jener Schadstoffe erhalten werden, die bei der photochemischen Oxidantienbildung eine wichtige Rolle spielen. Besonderes Augenmerk wurde auf die Erfassung der dreidimensionalen Verteilung der relevanten Luftschadstoffe über und um den 'Großemittenten' Wien, insbesondere auf den Vergleich von Luv und Lee, gelegt, da die im Großraum Wien emittierten Vorläufersubstanzen entscheidenden Einfluß auf die Ozonbildung im Untersuchungsgebiet haben. Perioden mit lange andauernden, warmen und windschwachen Hochdruckwetterlagen sollten bevorzugt intensiv untersucht werden, da unter diesen Bedingungen erfahrungsgemäß die höchsten Ozonbelastungen auftreten. Eine Beschreibung aller durchgeführten Messungen befindet sich in UBA (1995, 1996).

2.1 Untersuchungsgebiet, Meßstandorte

Das engere Untersuchungsgebiet umfaßt im wesentlichen das Ozonüberwachungsgebiet 1 (OÜG 1), d.h. die Bundesländer Wien, Niederösterreich sowie das nördliche und mittlere Burgenland; in diesem Gebiet wurden die Flugzeugmessungen durchgeführt.

Als fixe Meßstandorte für die VOC-Messungen wurden Illmitz und Exelberg ausgewählt. Illmitz liegt im Seewinkel (Burgenland) und ist im allgemeinen als Hintergrundstandort anzusehen. Bei geeigneter Wetterlage ist aber noch der Einfluß der Ab-

gasfahne des etwa 50 km Luftlinie entfernt liegenden Wiens nachzuweisen. Der Exelberg liegt an der Stadtgrenze von Wien im Wienerwald auf einem etwa 70 m hohen Turm (eine nähere Beschreibung befindet sich in UBA, 1996).

2.2 Anmerkungen zur VOC-Analytik

Für die analytische Bestimmung von verschiedenen ausgesuchten VOCs im sub-ppb-Bereich stehen derzeit keine ausgereiften, automatischen und wartungsfreien Meßmethoden wie z.B. für klassische Luftschadstoffe wie SO₂ und Ozon zur Verfügung. Dies ist unter anderem damit zu erklären, daß eine Reihe von Verbindungen, die noch dazu in der Umgebungsluft in niedrigeren Konzentrationen als viele der klassischen Schadstoffe vorkommen, simultan und selektiv bestimmt werden muß. Problematisch ist weiters, daß sich die einzelnen Komponenten der VOC z.T. in ihren chemischen Eigenschaften grundlegend voneinander unterscheiden (siehe Kapitel 1.2).

Der große Unterschied in den chemischen Eigenschaften hat zur Folge, daß die meisten Analyseverfahren nur für die Bestimmung einer speziellen Subgruppe geeignet sind. Im Rahmen von POP wurde das Schwergewicht auf die Bestimmung von NMKW gelegt, da diese bei der Ozonbildung eine entscheidende Rolle spielen und brauchbare Probenahme- Analyseverfahren zur Verfügung stehen.

Bei der Analyse von NMKW kann entweder auf diskontinuierliche Verfahren zurückgegriffen werden, bei denen die Probenahme im Feld, die Analyse jedoch im Labor stattfindet, oder auf Prozeßgaschromatographen im Feld, die jedoch einen nicht zu unterschätzenden Wartungsaufwand verursachen. Die verschiedenen Verfahren haben unterschiedliche Vor- und Nachteile, so daß eine sorgfältige Auswahl der einzusetzenden Meßmethode im Rahmen der Meßplanung unerlässlich ist.

2.3 Meßstrategie

Während der Meßkampagne 1995 wurden sowohl diskontinuierliche als auch quasikontinuierliche Methoden und Geräte zur NMKW-Analytik verwendet. Diese Kombination war deshalb notwendig, da die verschiedenen Probenahme- und Analytikverfahren spezifische Stärken (und Schwächen) aufweisen, die nutzbar gemacht werden sollten.

Einerseits wurden zwei Gaschromatographen (GC) stationär und einer im Flugzeug eingesetzt, wodurch eine quasikontinuierliche Erfassung von NMKW ermöglicht werden sollte (und damit eine lückenlose Erfassung, welche u.a. bei Bodenmessungen zur Beobachtung von Tagesgängen geeignet ist). Allerdings variierte die Probenahmezeit bei den drei eingesetzten Geräten, im Flugzeug betrug sie 10 Minuten, in Illmitz 29 min und am Exelberg 58 min. Bei Flugzeugmessungen macht aufgrund der schnellen räumlichen Veränderung ein längeres Probenahmen-Intervall als 10 Minuten keinen Sinn. Am Exelberg hingegen wurden sehr geringe Konzentrationen erwartet, weshalb ein relativ langes Intervall gewählt wurde.

Bei den bemannten Meßflügen wurden zudem in unregelmäßigen Abständen (etwa alle 15 bis 60 Minuten) Kanister befüllt. Dabei ist die kurze Probenahmezeit (2 Minuten) hervorzuheben, was insbesondere bei Flugmessungen ein entscheidender Vorteil ist.

Da die Analysen aller Proben bzw. die Betreuung aller GCs durch *ein* Labor mit den bestehenden Ressourcen nicht möglich war, wurden diese Aufgaben durch unterschiedliche Institutionen durchgeführt. Die Kanisterproben wurden vom IFU

(Fraunhofer-Institut für atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen, BRD) auf NMKW analysiert; der Gaschromatograph in Illmitz wurde von M. Bäumle betreut, der auch die Auswertungen der Chromatogramme des im Flugzeug eingesetzten GCs übernahm. Der GC-Messungen am Exelberg hingegen wurde vom UBA durchgeführt. Diese Aufteilung und die Verwendung verschiedener Methoden hat zur Folge, daß die einzelnen Ergebnisse nicht notwendigerweise vergleichbar sind.

Aufgrund der verschiedenen Probenahmeverfahren und der unterschiedlichen Flüchtigkeit der analysierten Komponenten ließ sich mit jeder Methode nur ein spezifischer Ausschnitt des NMKW-Spektrums analysieren. So wurden in den vom IFU analysierten Kanisterproben Substanzen mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen analysiert (mit hoher Auflösung im Bereich C2 - C5), mit den Gaschromatographen konnten C4-Komponenten gerade noch quantifiziert werden.

Generell wurde versucht, alle auf den Chromatogrammen erhaltenen (größeren) Peaks den zugrundeliegenden Substanzen zuzuordnen, was in einem unterschiedlichen Ausmaß gelang.

Die Tabelle 3 gibt die jeweils analysierten Einzelkomponenten an; die letzte Spalte enthält eine Zusammenstellung von Verbindungen, denen im Rahmen der photochemischen Ozonbildung von einer CEC-Arbeitsgruppe eine hohe Priorität ('Priority VOCs') eingeräumt wurde (KOTZIAS und HJORTH, 1991).

Tabelle 3: Auflistung der mit den verschiedenen Methoden analysierten NMKW

		Exelberg GC	Illmitz+Flug GC	Kanister- Flug	Priority- VOCs
C1	Methan				✓
C2	Ethan			✓	✓
	Ethen			✓	✓
	Ethin			✓	✓
C3	Propan			✓	✓
	Propen			✓	✓
	Propadien			✓	
	Propin			✓	
C4	n-Butan	S	✓	✓	✓
	iso-Butan	S		✓	✓
	iso-Buten	S		✓	
	1-Buten	S		✓	✓
	trans-2-Buten	S		✓	✓
	cis-2-Buten	S		✓	✓
	1,3-Butadien	S		✓	✓
	1-Butin				
<i>unbekannt</i>	*	*			

Fortsetzung Tabelle 3

		Exelberg GC	Illmitz+Flug GC	Kanister- Flug	Priority- VOCs
C5	n-Pentan	✓	✓	✓	✓
	i-Pentan	✓	✓	✓	✓
	Cyclopentan		✓	✓	
	1-Penten	✓		✓	✓
	cis-2-Penten			✓	✓
	trans-2-Penten			✓	✓
	Isopren	✓	✓	✓	✓
	3-Methyl-1-Buten			✓	
	2-Methyl-1-Buten			✓	
C6	n-Hexan	✓	✓	✓	✓
	i-Hexan	✓			
	2,2,-Dimethylbutan	✓			
	2,3 Dimethyl-Butan			✓	
	2-Methyl-Pentan		✓	✓	
	Methylcyclopentan	✓	✓	✓	
	Cyclohexan	✓		✓	
	1-Hexen	✓			✓
	Benzol	✓	✓	✓	✓
C7	n-Heptan	✓	✓	✓	✓
	i-Heptan	✓			
	3-Methylhexan	✓	✓		
	Dimethylpentan		✓		
	Methylcyclohexan	✓			
	Toluol	✓	✓	✓	✓
C8	n-Oktan	✓	✓	✓	✓
	i-Oktan		k	✓	
	3-Methylheptan	✓			
	Ethylbenzol	✓	✓		✓
	m&p-Xylol	✓	✓		✓
	o-Xylol	✓	k		k
C9	n-Nonan	✓	✓		
	Cumol		k		
	135- Trimethylbenzole		✓		✓
	124- Trimethylbenzole		k		✓
	Propylbenzol	✓	✓		
C10	n-Dekan	✓	✓		
	a-Pinen		✓		
	Ethyltoluole		✓		

✓ Komponente wurde analysiert

k aufgrund von Kontamination nicht auswertbar

S Komponenten wurden nicht einzeln ausgewertet, es wurde jedoch die Summe dieser Komponenten bestimmt

* Sowohl am Exelberg als auch in Illmitz trat auf dem Gaschromatogramm zwischen i-Pentan und n-Pentan ein auffälliger Peak auf - am Exelberg mit der gleichen Retentionszeit wie 2-Butin. Der Peak zeigte im Gegensatz zu den anderen analysierten Komponenten einen deutlich anderen Tagesgang (weder mit anthropogen noch mit biogen emittierten Verbindungen) - und war in Summe über alle Messungen am Exelberg sogar die dominierende Verbindung. Bäumle spekuliert in seinem Meßbericht, daß es sich dabei um keine primär emittierte NMKW-Komponente handelt.

In den folgenden Kapiteln werden auch *Gesamt-NMKW-Summen* in ppbC² angegeben. Die mit den einzelnen Methoden ermittelten Ergebnisse sind jedoch untereinander nicht exakt vergleichbar, da jeweils

- unterschiedliche Bereiche des NMKW-Spektrums analysiert und aufsummiert wurden
- z.T. andere Komponenten bestimmt wurden (siehe Tabelle 2) und
- die Auswertung durch die verschiedenen Institutionen unterschiedlich war. So wurden bei den vom UBA durchgeführten Summenbildungen nur die einzelnen, identifizierbaren Spezies aufsummiert, bei den von Dr. Bäumle durchgeführten Auswertungen (GC in Illmitz und im Flugzeug) Abschätzungen über die gesamten, mit Hilfe des FID detektierten und im Analysebereich gelegenen NMKW-Komponenten durchgeführt.

Gesamt-NMKW-Messungen (ohne vorherige chromatographische Trennung) wurden nicht durchgeführt. Ebenso war es aufgrund von instrumentellen Limitationen nicht möglich, die Summenkonzentration oxidierte organischer Verbindungen zu bestimmen.

2.4 Eingesetzte Geräte, Kalibration

In Illmitz, am Exelberg und im Flugzeug kamen zwei baugleiche Gaschromatographen zum Einsatz. Im Flugzeug wurde ein für Flugmessungen modifizierter GC der gleichen Type eingesetzt. In Illmitz betrug das Meßintervall 30, am Exelberg 60 und im Flugzeug 10 Minuten.

- **Gerätetyp:** Vollautomatischer Gaschromatograph mit FID (airmoVOC 1010)
- **Probenahme:** Bei den Flugzeugmessungen wurde die Probeluft außerhalb des Flügelpods angesaugt und der Volumenstrom mittels kritischer Düse dosiert. In Illmitz erfolgte die Ansaugung in 4 m Höhe, am Exelberg in ca. 70 m (hier über eine ca. 5 m lange Edelstahlleitung). Das Probegas wird zur VOC-Anreicherung durch ein Adsorbentengemisch geführt, zur Analyse thermisch desorbiert und anschließend durch Cryofokussierung (CO₂) in einer gepackten Kapillare aufkonzentriert.
- **Injektion:** Aufheizen der Kapillare der Cryofokussierung auf über 350°C in > 1 sec
- **Chromatographisches System:** 10 m Kapillarsäule (BGB-2.5, 200 µm Innendurchmesser, 1 µm Filmdicke)
- **Detektion:** Flammenionisationsdetektor; das Signal ist proportional zur Menge der analysierten Kohlenstoffatome
- **Meßzyklus:** 10, 30 (entspricht 29 Minuten Samplingzeit) 60 Minuten (d.h. 58 Minuten Probenahmezeit)
- **Kalibrierung:** Headspace-Kapillarinjektion von Toluol (Mehrpunkteichung) zur Bestimmung der Geräteempfindlichkeit bezüglich Toluol bei allen drei eingesetz-

² ppb (parts per billion) ist eine in der Umweltanalytik gebräuchliche Einheit, welche das Mischungsverhältnis einer Substanz im Vergleich zur gesamten Luftmenge angibt. Bei VOC kann die Größe ppbC durch Multiplikation des Mischungsverhältnis in ppb mit der Anzahl der Kohlenstoffatome der betrachteten Substanz erhalten werden.

ten Geräten. BÄUMLE (persönliche Mitteilung) gibt die Genauigkeit der Kalibration mit +/- 10% an.

Die Genauigkeit der Meßwerte wird in Tabelle 3 wiedergegeben (BÄUMLE, persönliche Mitteilung)

Tabelle 4: Genauigkeit der VOC-Einzelkomponentenanalyse

Meßbereich	Genauigkeit
> 0,1 ppb	+/- 25%
20 - 100 ppt	+/- 50%
5 - 20 ppt	+/- 100%

3. Ergebnisse der Messung am Exelberg

Am Exelberg wurden mit Hilfe eines GCs Messungen von NMKW vom 8.7.1995 bis zum 31.8.1995 durchgeführt. Vom 6.8. sowie in der Periode vom 10.8.1995 bis zum 12.8.1995 liegen wegen gerätebedingter Ausfälle keine Ergebnisse vor.

3.1 Gesamt-NMKW-Belastung

Generell ist zu sagen, daß die NMKW-Konzentrationen in einer durchaus ähnlichen Größenordnung wie an anderen europäischen, nicht-städtischen Standorten, an denen NMKW gemessen wurden, liegen. Allerdings unterliegt die NMKW-Belastung großen, spezifischen tageszeitlichen bzw. witterungsbedingten Schwankungen. Die Abbildung 1 zeigt den mittleren Tagesgang der NMKW-Belastung am Exelberg.

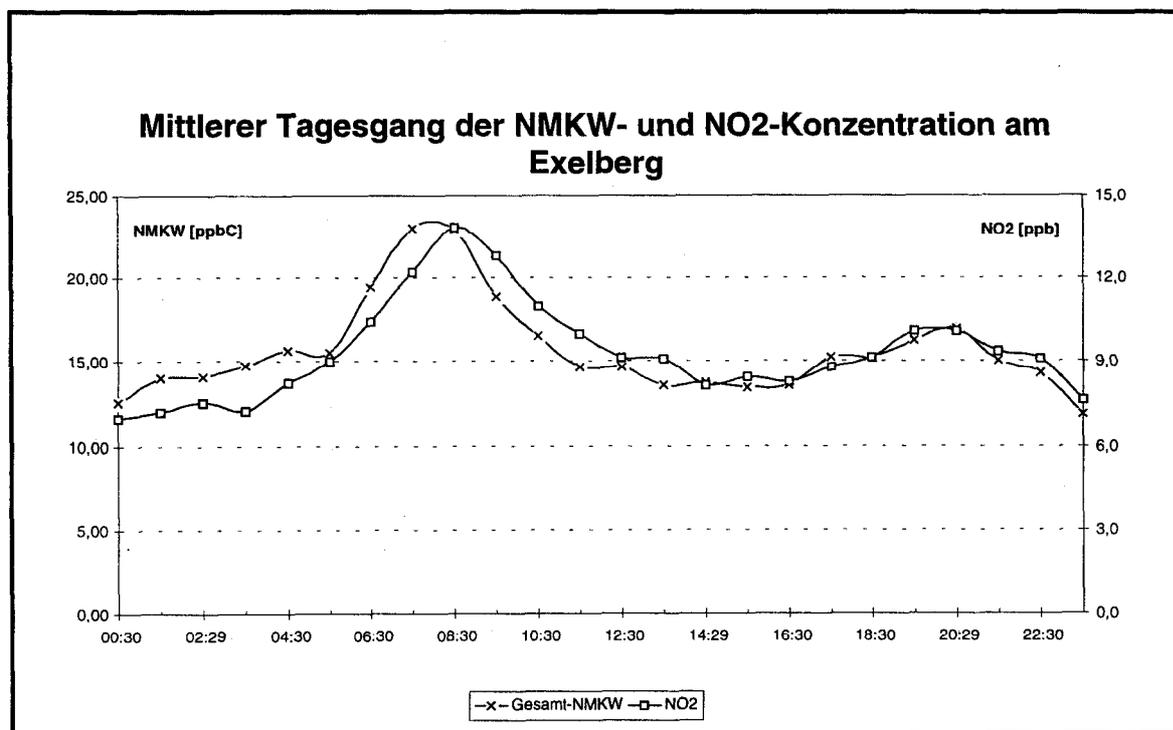


Abbildung 1: Mittlerer Tagesgang der NMKW- und NO₂-Belastung am Exelberg

Das Maximum am frühen Vormittag ist ausgeprägt und tritt parallel mit einem NO₂-Maximum auf. Auch am Abend sind Spitzen auszumachen, die jedoch im Schnitt u.a. wegen der besseren Durchmischung wesentlich niedriger als die am Morgen ausfallen.

Nicht nur die Tageszeit hat einen großen Einfluß auf die NMKW-Belastung am Exelberg, sondern auch die jeweils herrschenden Strömungsverhältnisse. Besonders hohe NMKW-Konzentrationen werden bei Wetterlagen beobachtet, die zu einer direkten Luftzufuhr aus dem Großraum Wien führen. Bei Situationen, während derer der Exelberg im Luv von Wien zu liegen kommt, liegen die NMKW-Belastungen in für mitteleuropäische Hintergrundstandorte typischen Bereichen; hier erreicht die Summe der C₄ - C₁₀-Komponenten nur etwa 10 ppbC, und ist damit z.B. wesentlich unter der durchschnittlichen Belastung in Illmitz.

Die folgende Graphik zeigt exemplarisch eine zweitägige Periode, während der der starke Einfluß der Windrichtung auf das Immissionsgeschehen am Exelberg demonstriert werden soll, wobei der Verlauf der NMKW-, der Ozon- und der NO_2 -Konzentration (als Halbstundenmittelwerte) sowie das Verhältnis NMKW/NO_2 dargestellt werden.

Tagesgang von NMKW, Ozon und NO_2 sowie des NMKW/NO_2 -Verhältnisses am Exelberg am 20.7. und 21.7.1995

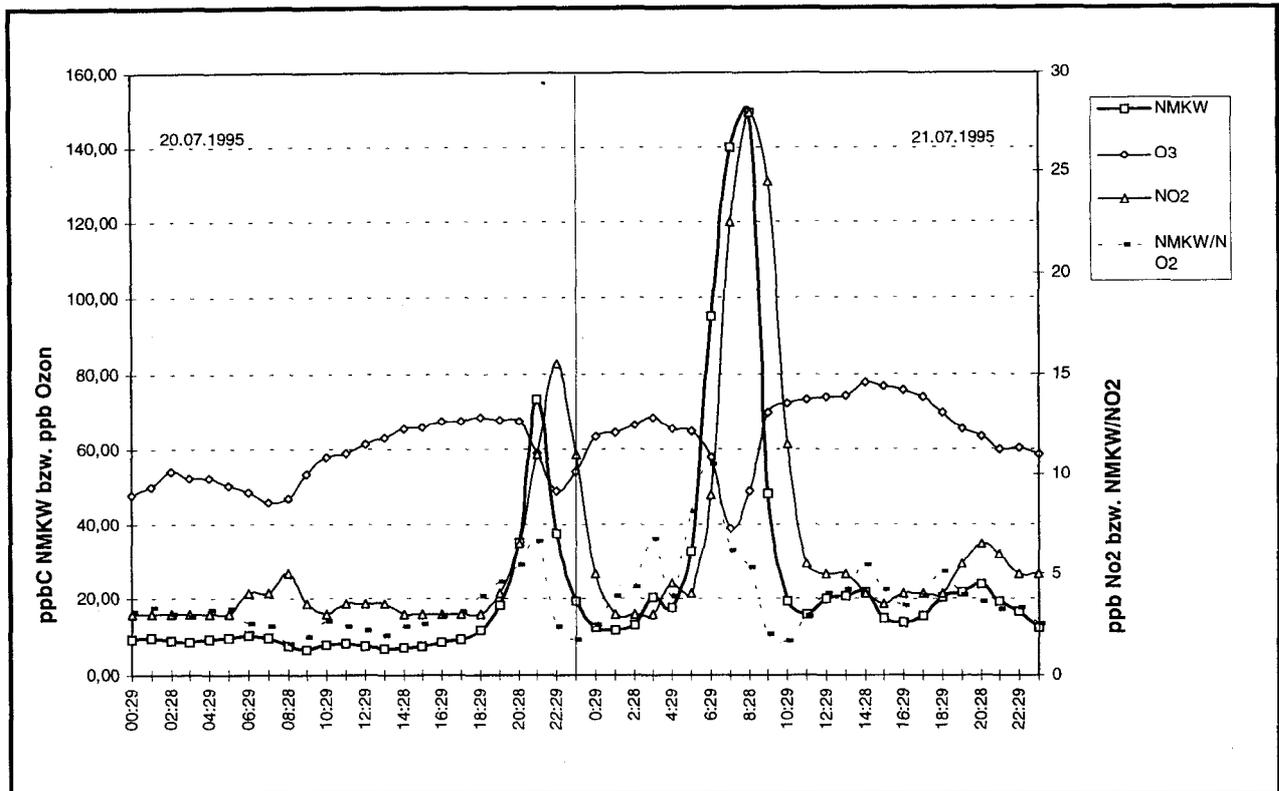


Abbildung 2: Tagesgang der NMKW, Ozon- und der NO_2 -Konzentration sowie des NMKW/NO_2 -Verhältnisses am 20 und 21.7.1995

Am 20.7 herrschte nordwestlicher Wind, d.h. die Meßstelle lag im Luv von Wien. Eine kleine, nicht sehr ausgeprägte Spitze der NO_2 -Belastung war am Vormittag festzustellen, die NMKW-Konzentration blieb praktisch konstant. Am Abend bewirkte eine Winddrehung, daß die Meßstelle nun im Lee von Wien lag, wobei hohe NO_2 und NMKW-Konzentrationen auftraten, die mit niedrigen Ozonwerten einhergingen. Am nächsten Morgen wurde der Standort wieder direkt von Wien angeströmt, wodurch sehr hohe Belastungen von NO_2 und NMKW auftraten. Die Ozonbelastung sank kurzfristig auf etwa 40 ppb, um dann aber stärker als am Vortag wieder bis knapp 80 ppb zu steigen.

3.2 Ergebnisse der Einzelkomponentenanalyse

Der Abbildung 3 sind die analysierten Komponenten sowie ihre über den ganzen Meßzeitraum gemittelte Konzentrationen zu entnehmen. Generell ist anzumerken,

daß versucht wurde, die Identität aller größeren Peaks zu identifizieren und die Menge zu quantifizieren.

Durchschnittliche Konzentration einzelner NMKW-Komponenten am Exelberg

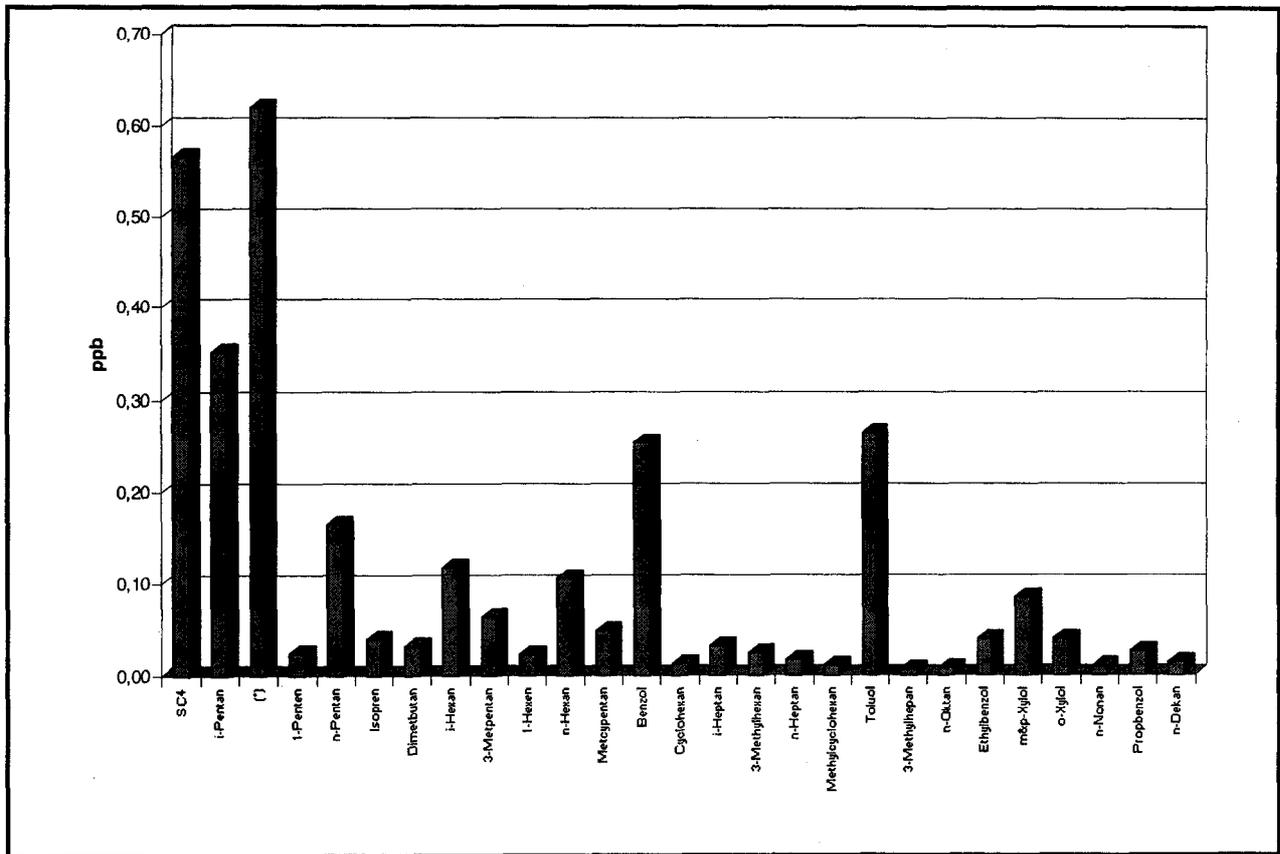


Abbildung 3: Über den ganzen Untersuchungszeitraum gemittelte Konzentration der analysierten NMKW-Komponenten, angegeben in ppb

Zu sehen ist, daß die meisten Komponenten in sehr niedrigen Konzentrationen auftraten. Lediglich die Summe der C4-Komponenten (S C4), i-Pentan, Benzol und Toluol erreichten Durchschnittskonzentrationen über 0,2 ppb. Die mit (*) gekennzeichnete Komponente wies die gleiche Retentionszeit wie 2-Butin auf, jedoch zeigte die Substanz im Gegensatz zu den anderen analysierten Komponenten einen deutlich unterschiedlichen Tagesgang (weder dem der anthropogenen noch der biogenen Verbindungen entsprechend) und war in Summe über alle Messungen am Exelberg sogar die dominierende Verbindung. Wahrscheinlich handelt es sich bei der zugrundeliegenden Substanz um keine primär emittierte NMKW-Komponente.

Die folgende Tabelle gibt einige statistischen Parameter der gemessenen NMKW-Komponenten an.

Tabelle 4: Minimum, 5-Perzentil, Median, Mittelwert, 95-Perzentil und Maximalwerte der am Exelberg bestimmten NMKW-Konzentrationen. Alle Angaben in ppb, die Summe in ppbC.

	Min	5%il	Median	Mittel	95%il	Max
SumC4	0,054	0,145	0,392	0,547	1,421	8,050
i-Pentan	0,000	0,108	0,225	0,341	0,988	5,053
?	0,000	0,282	0,617	0,621	1,006	1,464
1-Penten	0,000	0,000	0,000	0,024	0,107	0,260
n-Pentan	0,000	0,024	0,126	0,161	0,416	1,663
Isopren	0,000	0,000	0,024	0,038	0,135	0,258
Dimethylbutan	0,000	0,000	0,022	0,030	0,086	0,317
i-Hexan	0,000	0,014	0,070	0,115	0,398	1,988
3-Methylpentan	0,000	0,000	0,038	0,060	0,212	0,913
1-Hexen	0,000	0,000	0,020	0,022	0,055	0,125
n-Hexan	0,000	0,018	0,081	0,104	0,307	1,259
Methylcyclopentan	0,000	0,000	0,033	0,047	0,131	0,548
Benzol	0,000	0,077	0,197	0,246	0,614	1,942
Cyclohexan	0,000	0,000	0,000	0,010	0,046	0,228
i-Heptan	0,000	0,000	0,022	0,030	0,105	0,366
3-Methylhexan	0,000	0,000	0,015	0,023	0,084	0,314
n-Heptan	0,000	0,000	0,000	0,015	0,067	0,359
Methylcyclohexan	0,000	0,000	0,000	0,010	0,054	0,249
Toluol	0,031	0,065	0,175	0,259	0,839	2,237
3Methylheptan	0,000	0,000	0,000	0,005	0,029	0,116
n-Oktan	0,000	0,000	0,000	0,007	0,038	0,162
Ethylbenzol	0,000	0,000	0,027	0,038	0,124	0,450
m,p-Xylol	0,000	0,000	0,054	0,083	0,310	1,069
o-Xylol	0,000	0,000	0,027	0,038	0,127	0,378
n-Nonan	0,000	0,000	0,000	0,008	0,034	0,094
Propbenzol	0,000	0,000	0,022	0,025	0,059	0,160
n-Dekan	0,000	0,000	0,001	0,011	0,039	0,115
Summe	2,706	5,237	11,559	15,460	41,287	149,344

Deutlich sichtbar ist, daß etliche Komponenten oft in Konzentrationen um die Nachweisgrenze zu finden sind. Bei etlichen liegt der Median um 0,001 ppb. Auch die im Schnitt geringe Gesamt-NMKW-Belastung ist klar erkennbar.

Die folgende Abbildung gibt den relativen Anteil einzelner Verbindungsklassen (in ppbC) an den insgesamt gemessenen NMKW an. Bei der Interpretation beachtet werden muß dabei wieder, daß nur der Ausschnitt von C4 - C10 analysiert wurde und nur die größten Peaks ausgewertet wurden.

Über den gesamten Meßzeitraum gemittelter Anteil verschiedener NMKW-Substanzklassen am Exelberg

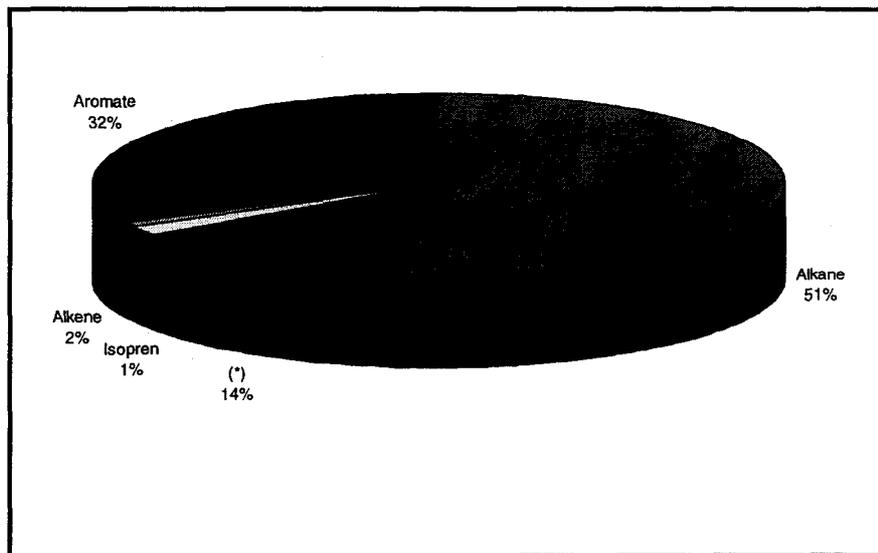


Abbildung 5: Mittlerer relativer Anteil einzelner NMKW-Komponenten am Exelberg 1995

Auffällig ist der relativ geringe Anteil an Isopren; die Meßstelle Exelberg liegt direkt über einem Waldgebiet mit Laubmischwald, was eigentlich hohe Isopren-Emissionen und damit eine hohe Belastung durch diese Verbindung erwarten lassen würde. Ein Grund für die niedrige Isoprenbelastung könnte sein, daß die Meßstelle in 70 m Höhe gelegen ist und Isopren eine relativ instabile Verbindung ist, deren Konzentration rasch durch Reaktion mit Ozon und OH-Radikalen abnimmt. Allerdings wurden selbst bei in den im Durchschnitt in größerer Höhe über Grund durchgeführten Flugzeugmessungen höhere relative Anteile und Konzentrationen von Isopren bestimmt. Ob es bei der Probennahme (hiefür wurde eine etwa 5 m lange Edelstahlleitung verwendet) zu einem Abbau von Isopren kam, kann nachträglich nicht beurteilt werden.

Die Tabelle 6 zeigt Korrelationen der Summe der analysierten Kohlenwasserstoffe mit einzelnen Substanzen. Maß für die Güte der Korrelation wird das Bestimmtheitsmaß r^2 angegeben ($r^2 = 1$ bedeutet 'perfekte' Korrelation, $r^2 = 0$ keine).

Tabelle 6: Korrelation ausgesuchter NMKW-Komponenten mit der Gesamt-NMKW-Belastung am Exelberg

Substanz	Korrelation mit NMKW, als r^2
i-Pentan	0,91
n-Hexan	0,75
Benzol	0,80
Toluol	0,84
Isopren	0,14

Die meisten Komponenten korrelieren gut mit der Gesamt-NMKW-Belastung; lediglich das hauptsächlich biogen emittierte Isopren zeigt praktisch keinen Zusammenhang mit der Belastung durch die anderen analysierten NMKW.

Die NMKW-Belastung am Exelberg ist nicht zuletzt deshalb von besonderem Interesse, da sich die Vorbelastung Wiens bei geeigneter Wetterlage bestimmen läßt. Die folgende Tabelle gibt die NMKW-Meßwerte in Abhängigkeit zur gemessenen Windrichtung an

Tabelle 7: Windrichtungsabhängigkeit der NMKW-Belastung am Exelberg. Die Windrichtung wird in Klassen von jeweils 45° angegeben (Nord entspricht 0°, Ost 90°, ..). Grau Unterlegt sind Windrichtungen, bei denen die Meßstelle im Lee von Wien zu liegen kommt.

Windrichtung in ° Komponente	1 - 45	46 - 90	91 - 135	136 - 180	181 - 225	226 - 270	271 - 315	316 - 360
S C4	0,304	0,684	1,599	0,692	0,510	0,359	0,342	0,314
i-Pentan	0,204	0,436	1,086	0,407	0,334	0,225	0,202	0,163
?	0,523	0,623	1,035	0,757	0,847	0,621	0,532	0,511
1-Penten	0,002	0,018	0,056	0,044	0,027	0,018	0,019	0,009
n-Pentan	0,101	0,205	0,462	0,189	0,168	0,107	0,107	0,100
Isopren	0,028	0,021	0,169	0,053	0,018	0,028	0,020	0,019
Dimethyl-butan	0,013	0,033	0,085	0,033	0,025	0,025	0,021	0,016
i-Hexan	0,070	0,162	0,406	0,119	0,086	0,055	0,060	0,057
3-Metpen	0,033	0,084	0,212	0,064	0,044	0,030	0,032	0,028
1-Hexen	0,009	0,021	0,047	0,030	0,031	0,026	0,018	0,011
n-Hexan	0,094	0,148	0,295	0,087	0,099	0,062	0,062	0,060
Methylcypentan	0,024	0,059	0,134	0,052	0,046	0,030	0,028	0,037
Benzol	0,210	0,343	0,639	0,268	0,215	0,167	0,162	0,176
Cyclohexan	0,002	0,019	0,041	0,016	0,011	0,004	0,003	0,000
i-Heptan	0,018	0,043	0,096	0,039	0,024	0,017	0,017	0,014
3-Methylhexan	0,010	0,034	0,078	0,032	0,016	0,009	0,012	0,008
n-Heptan	0,010	0,022	0,067	0,016	0,010	0,004	0,005	0,003
Methylcyclohexan	0,004	0,023	0,049	0,011	0,006	0,002	0,002	0,001
Toluol	0,179	0,322	0,746	0,387	0,221	0,144	0,155	0,139
3-Methyl-hepan	0,002	0,009	0,027	0,007	0,004	0,000	0,000	0,001
n-Oktan	0,006	0,016	0,033	0,007	0,005	0,001	0,001	0,002
Ethyl-benzol	0,026	0,047	0,120	0,048	0,035	0,021	0,022	0,021
m&p-Xylol	0,051	0,103	0,282	0,111	0,081	0,045	0,046	0,035
o-Xylol	0,025	0,044	0,117	0,049	0,039	0,021	0,020	0,019
n-Nonan	0,003	0,015	0,029	0,010	0,011	0,006	0,005	0,003
Propylbenzol	0,017	0,026	0,057	0,032	0,028	0,020	0,019	0,017
n-Dekan	0,002	0,014	0,039	0,015	0,017	0,010	0,008	0,003
Summe	10,336	19,198	43,300	18,964	15,264	10,476	9,892	9,055

Deutlich zu sehen ist, daß bei Leelagen (Windrichtung zwischen 90° und 135°, d.h. etwa aus Ostsüdosten) die NMKW-Belastung im Schnitt etwas mehr als 4mal so hoch wie etwa bei Westwind ist. Bei den einzelnen Komponenten liegen die Verhält-

nisse generell zwischen 4 und 7³; tendenziell sind langlebigere Komponenten in der Abgasfahne nicht so stark wie kurzlebige angereichert, wobei dieser Effekt jedoch nicht besonders ausgeprägt ist. Dies scheint dafür zu sprechen, daß die Zusammensetzung der Vorbelastung der Emissionsbelastung in Wien entspricht.

Die folgende Abbildung zeigt die Korrelation zwischen einigen gemessenen Komponenten und den Jahresemissionsmengen (ausgenommen Kleinf Feuerungen, siehe Kapitel 1.2). Es konnten nur Verbindungen einbezogen werden, die in der Emissionsinventur explizit aufscheinen.

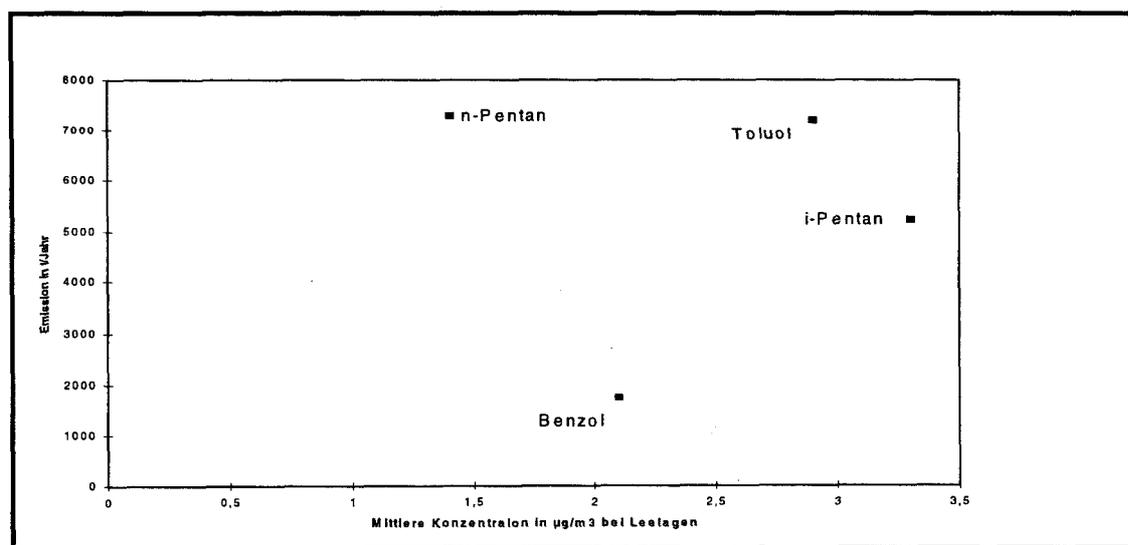


Abbildung 6: Korrelation der Emissionsmengen einiger VOC und ihrer im Lee von Wien gemessenen Konzentration

Wie bei praktisch allen anderen Messungen auch, ist die Konzentration von n-Pentan um ca. 50 % niedriger als die von i-Pentan, obwohl die Lebensdauer und die Emissionsmengen der beiden Verbindungen nach WINIWARTER und ZÜGER (1996) praktisch gleich ist. Allerdings ist bei fahrenden PKWs (mit und ohne Katalysator) der Emissionsfaktor von i-Pentan etwa zwei- bis dreimal höher als der von n-Pentan, sodaß der Anteil dieser Quelle an der Gesamt-Emission höher sein könnte als angenommen. Benzol ist im Vergleich zu seiner Emissionsmenge in relativ hoher Konzentration vorhanden, was sich zum Teil mit der hohen Lebensdauer erklären läßt.

Das Verhältnis von Benzol zu Toluol wurde näher analysiert. Diese Größe ist ein grober Indikator für das 'Alter' einer Luftmasse; im unmittelbaren Nahbereich von Emittenten liegt dieses Verhältnis etwa bei 1:2 (HANUS-ILLNAR, 1995), um sich dann aufgrund der längeren Lebensdauer von Benzol in dessen Richtung zu verschieben. Am Exelberg wurde ein durchschnittliches Verhältnis von etwa 1:1 bestimmt. Diese Korrelation zeigt aufgrund der oben beschriebenen Variabilität des Verhältnisses eine kleine Bestimmtheit ($r^2 = 0,66$). Exemplarisch wird wieder die Situation vom 20.7. und 21.7.1995 graphisch dargestellt, welche die Unterschiede zwischen einer typischen Luv- und Lee-Situation charakterisieren soll (Abbildung 7).

³ Mit Ausnahme von Komponenten, die nahe der Nachweisgrenze liegen; diese sind aber nicht sinnvoll auszuwerten.

NMKW-, Benzol-, Toluol- und Benzol/Toluol-Verlauf vom 20.7. - 21.7. 1995 am Exelberg

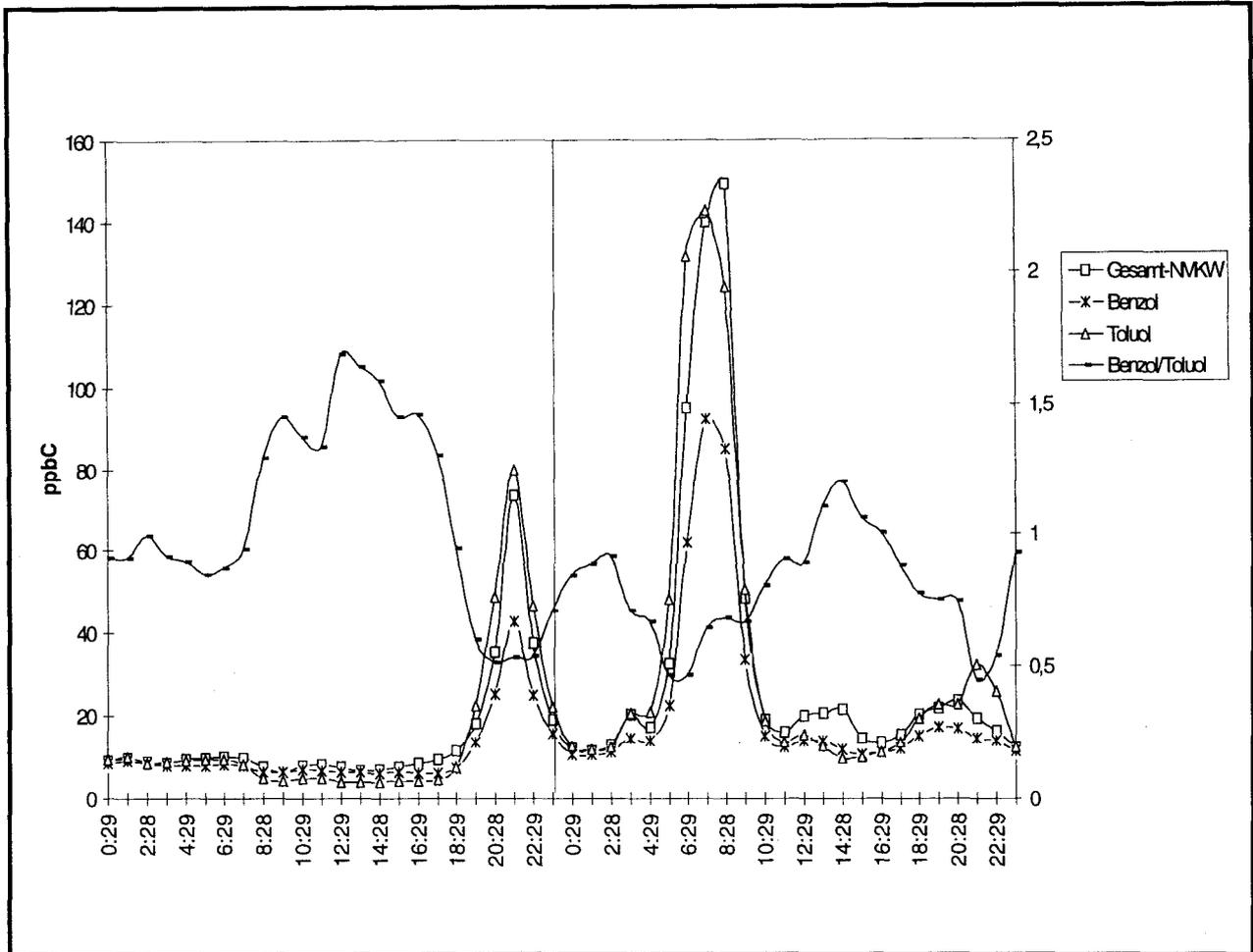


Abbildung 7: Verlauf der NMKW-, Benzol- und Toluolkonzentration sowie des Benzol/Toluol-Verhältnisses am 20. und 21.7.1995 am Exelberg. Die links Ordinatennachse gibt die Einheit der Gesamt-NMKW-Konzentration an, die rechte die Konzentrationen der Einzelstoffe in ppb bzw. das Benzol/Toluol-Verhältnis

Am Nachmittag des 20.7. war die Gesamt-NMKW-Belastung sehr niedrig (zwischen 5 und 10 ppbC), das Benzol/Toluol-Verhältnis lag oft über 1,5. Der nächtliche Windumschwung führte zu einem Steigen der NMKW- und NO_2 -Belastung (hier nicht explizit dargestellt, siehe Abbildung 2), parallel dazu sank das Benzol/Toluol-Verhältnis auf fast 0,5, einem Verhältnis, welches für eine verkehrsnahen Meßstelle typisch ist. Ein analoges Phänomen wiederholt sich während der morgendlichen Belastungsspitze am 21.7.

3.3 Vergleich mit Turmmessungen im Rahmen des FluMOB-Projektes

Im Rahmen eines zu POP analogen Projektes (FluMOB, ABRAHAM et al., 1995) wurde im Großraum Berlin im Jahre 1994 ein umfangreiches Meßprogramm durchgeführt, wobei unter anderem auch NMKW-Messungen an einem 320 m hohen Turm

am Stadtrand von Berlin durchgeführt wurden. Dabei kam ein baugleiches Gerät wie am Exelberg zum Einsatz. Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich der mittleren Konzentration von Komponenten, die bei beiden Kampagnen bestimmt wurden.

Tabelle 8: Vergleich der durchschnittlichen NMKW-Komponenten am Exelberg und am Funkturm Frohnau

Analysierte Komponente	Exelberg	Funkturm Frohnau
3-Methylpentan	0,06	0,18
n-Hexan	0,11	0,04
Benzol	0,25	0,18
Methylcyclopentan	0,05	0,01
3-Methylhexan	0,02	0,01
n-Heptan	0,02	0,03
Toluol	0,26	0,16
Ethylbenzol	0,04	0,02
m,p-Xylol	0,09	0,06
o-Xylol	0,04	0,03
n-Nonan	0,01	0,03
Propylbenzol	0,03	0,04
n-Dekan	0,01	0,05

Der Vergleich zeigt, daß die meisten Substanzen in ähnlichen mittleren Konzentrationen vorkommen, jedoch auch spezifische Unterschiede (wie bei 3-Methylpentan) feststellbar sind. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Meßergebnisse aus zwei unterschiedlichen Sommern stammen.

Neben diesen Messungen mit Hilfe eines GCs wurden am Funkturm Frohnau auch NMKW-Analysen mit Hilfe von Kanistern durchgeführt. Bei diesen Analysen zeigte sich, daß das hier auch analysierte Isopren im Schnitt insbesondere ab Mittag in weit höheren Konzentrationen als am Exelberg auftritt.

4. Ergebnisse der Messung in Illmitz

In Illmitz wurden vom 25.7. bis zum 15.8.1995 NMKW-Komponenten mit Hilfe eines GCs gemessen. Vom 30.7. bis zum 4.8.1995 liegen wegen gerätebedingter Ausfälle keine Meßwerte vor, am 5.8. und 6.8.1995 konnten wegen ungenügender Kühlung nur Meßwerte von Komponenten > C5 ermittelt werden.

4.1 Gesamt-NMKW-Belastung

Generell ist zu sagen, daß die Immissionskonzentrationen im Schnitt etwas über jenen am Exelberg lagen. Illmitz befindet sich nicht im unmittelbarem Nahbereich eines Emittenten, jedoch sind die zwei Ballungsgebiete Wien und Bratislava nur jeweils etwa 50 km Luftlinie entfernt. Bei geeigneten Witterungsbedingungen ist der Einfluß dieser 'Großemittenten' nachweisbar. Dies hat zur Folge, daß die Konzentrationen von (anthropogenen) NMKW und NO₂ keinen ausgeprägten Tagesgang aufweisen - nicht der zeitliche Verlauf der Emissionen, sondern der witterungsbedingte Schadstofftransport bedingen die jeweilige Belastung. Dies gilt allerdings nicht für das biogen emittierte Isopren. Hier befinden sich die Emittenten (die Vegetation) in unmittelbarer Nähe zur Meßstelle. Die Isoprenimmissionen zeigen einen ausgeprägten Tagesgang, wobei hier das in der Literatur beschriebene Emissionsverhalten von Pflanzen wiedergespiegelt wird (aufgrund der kurzen atmosphärischen Lebensdauer von Isopren nimmt die Konzentration relativ rasch wieder ab): Die Konzentrationen erreichen am Nachmittag ein Maximum, um dann wieder abzufallen. Zudem konnte ein signifikanter Zusammenhang zwischen der Tageshöchsttemperatur und dem Tagesmittelwert der Isoprenbelastung gefunden werden. Die folgende Abbildung zeigt die mittleren Tagesgänge der NMKW-, Isopren-, NO₂- und Ozonkonzentration.

Im Gegensatz zum Exelberg ließ sich kein statistisch signifikanter Zusammenhang der NMKW-Belastung mit der lokal in Illmitz gemessenen Windrichtung nachweisen. Dies deutet darauf hin, daß diese Messungen möglicherweise nur bedingt die großflächige Strömungslage widerspiegeln.

Mittlerer Tagesgang von NMKW (ppbC), NO₂ und Isopren in Illmitz

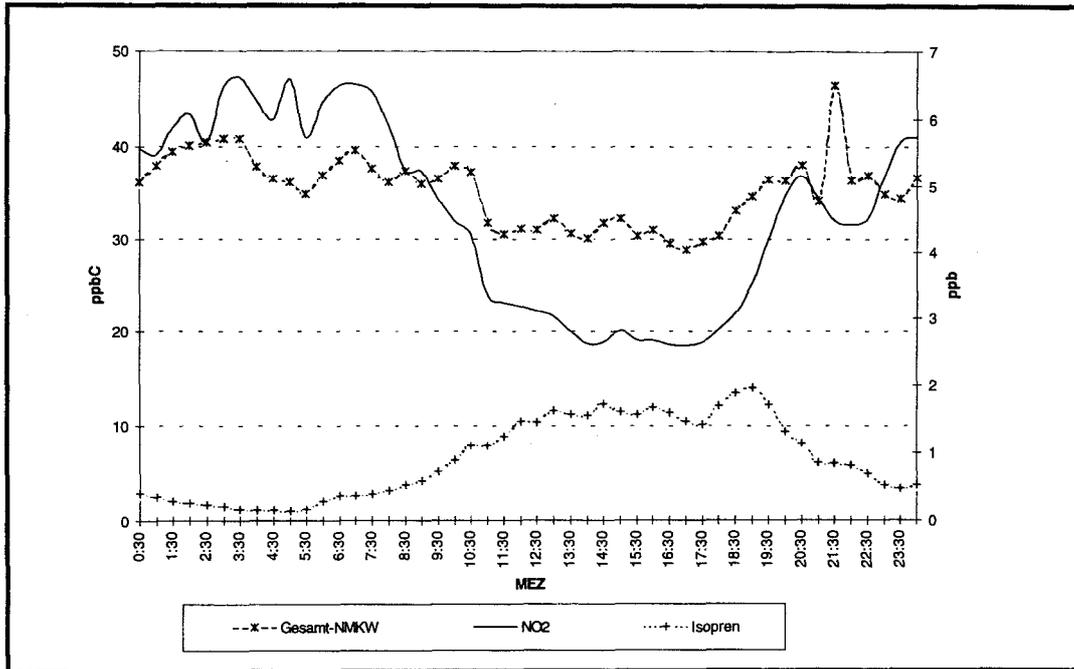


Abbildung 8: Mittlerer Tagesgang verschiedener Komponenten in Illmitz

Um die zeitliche Variabilität der Schadstoffbelastung in Illmitz zu veranschaulichen, wird im folgenden eine zweitägige Meßperiode genauer analysiert, und zwar vom 6.8. bis zum 7.8.1995. An diesen Tagen herrschte in Nordostösterreich sommerliches Schönwetter.

Ozon-, NMKW- und NO₂-Verlauf am 6. Und 7.8.1995 in Illmitz

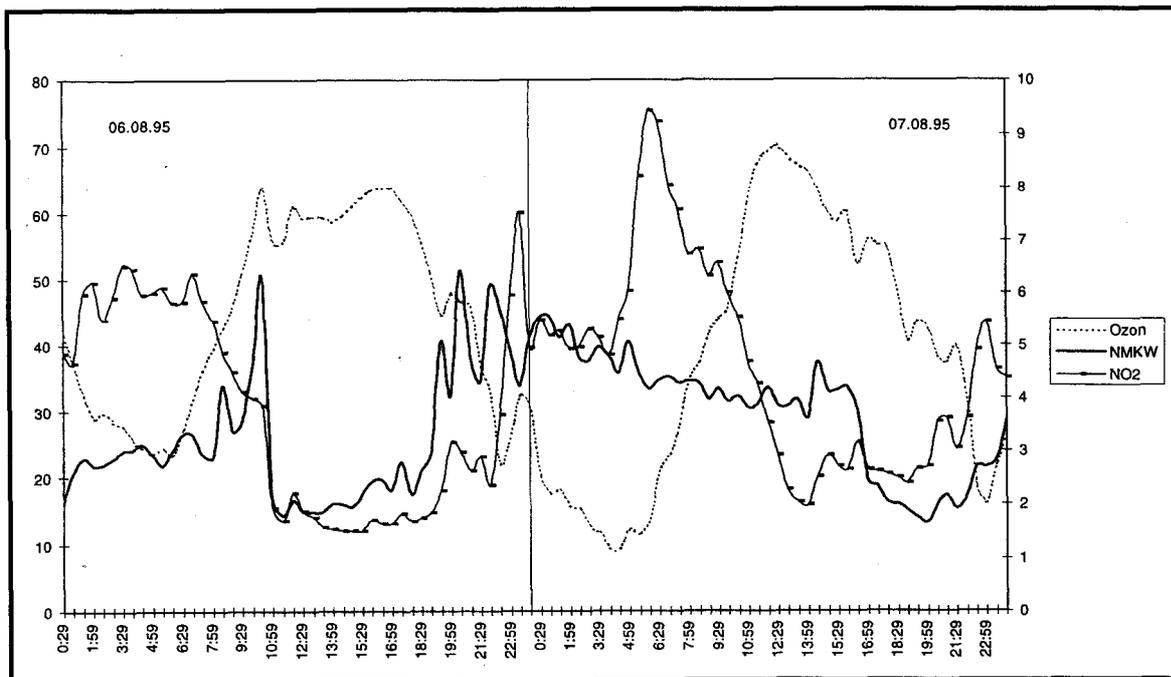


Abbildung 9: Verlauf der Ozon-, NMKW- und NO₂-Konzentration in Illmitz am 6.8 und 7.8.1995 in Illmitz

Deutlich sichtbar ist, daß NO_2 und NMKW eine weit geringere Korrelation als etwa am Exelberg zeigen (siehe etwa Abbildung 2). Am Vormittag des 6.8. dürfte es bei Wind aus nordwestlicher Richtung zu einer Anströmung von Luft aus dem Wiener Raum gekommen sein. Unter Tag herrscht Nordwind, die Schadstoffbelastung war während dieser Zeit gering. Am Abend kam es zu einer weiteren Winddrehung in Richtung Nordost, so daß die Schadstoffbelastung auf Beeinflussung durch Bratislava zurückzuführen sein dürfte. In der folgenden Nacht kam es zu hohen NO_2 - und NMKW-Belastungen bei südöstlichem Wind, deren Ursachen nicht klar sind. Die folgende Abbildung verdeutlicht, daß der Anteil des Isopren im Vergleich zu den anderen, hauptsächlich anthropogen emittierten NMKW⁴ an der Meßstelle Illmitz durchaus beachtlich sein kann und z.T. für den unterschiedlichen Verlauf der NMKW und der NO_2 -Konzentration verantwortlich gemacht werden kann.

NMKW/ NO_2 -Verhältnis, NMKW_{anth.} sowie Isopren am 6.8 und 7.8.1995 in Illmitz

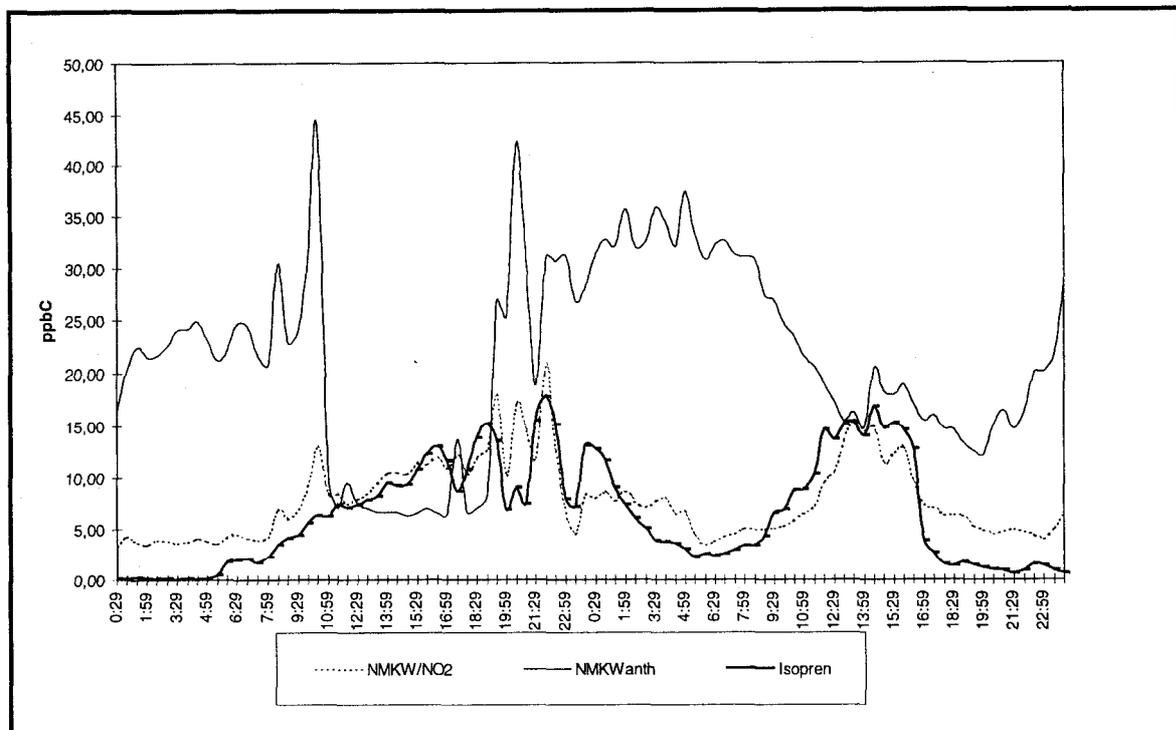


Abbildung 10: Verlauf des NMKW/ NO_2 -Verhältnisses, der NMKW_{anth.}- sowie der Isoprenkonzentration am 6.8. und 7.8.1995 in Illmitz

Am Nachmittag des 7.8. erreicht die Isoprenbelastung Werte wie die NMKW_{anth.}-Konzentration (beides in ppbC). Das NMKW/ NO_2 -Verhältnis wird auch durch die Isoprenbelastung maßgeblich beeinflusst.

⁴ Hier: Alle analysierten NMKW-Komponenten mit Ausnahme von Isopren, im folgenden auch als Nicht-Isopren NMKW bzw. NMKW_{anthr.} bezeichnet.

4.2 Ergebnisse der Einzelkomponentenanalyse

Der Abbildung 9 sind die analysierten Komponenten sowie ihre mittlere Konzentration über den ganzen Meßzeitraum zu entnehmen. Auch hier gilt wieder, daß versucht wurde, die Identität aller größeren Peaks zu identifizieren und die Menge zu quantifizieren.

Mittlere Konzentration der in Illmitz analysierten NMKW-Komponenten

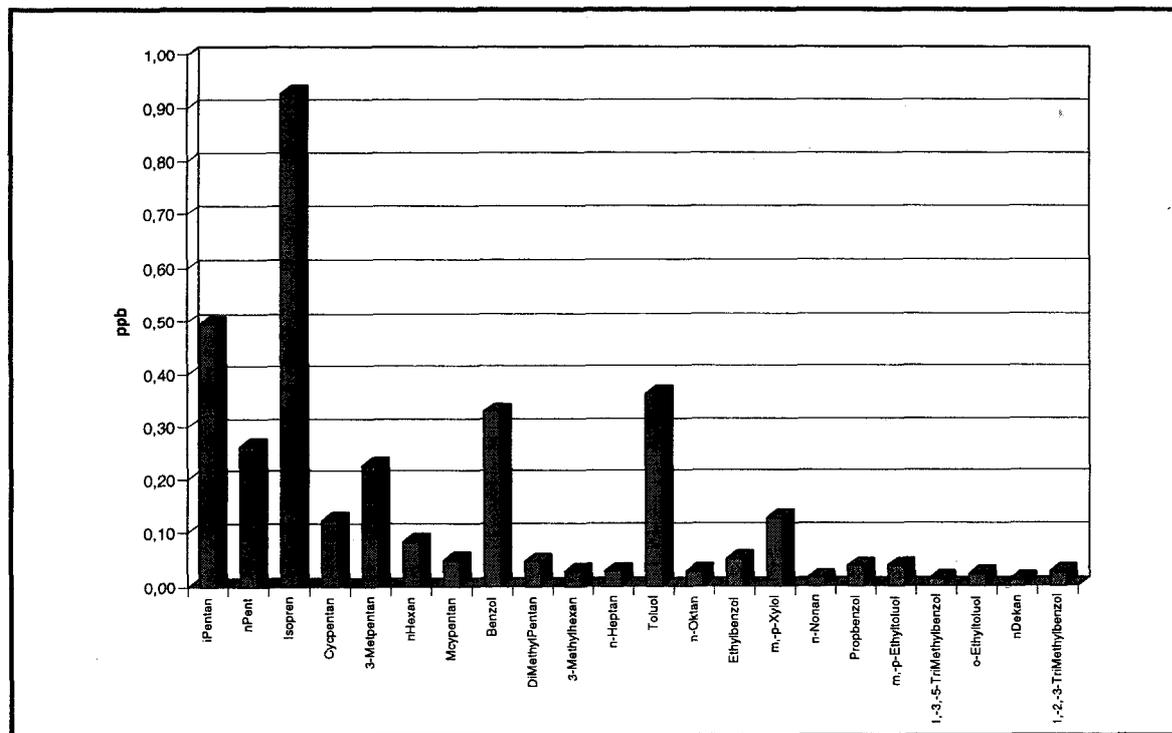


Abbildung 11: Durchschnittliche Konzentration einzelner NMKW in Illmitz

Deutlich erkennbar ist, daß die meisten Komponenten in relativ niedriger Konzentration auftraten. Lediglich n-Butan, i-Pentan, n-Pentan, Isopren, 3-Methylpentan, Benzol und Toluol erreichten Durchschnittskonzentrationen über 0,2 ppb. Häufigste Verbindung über den ganzen Meßzeitraum gemittelt war Isopren, die durchschnittlich mit fast 1 ppb bestimmt wurde. Wie oben dargestellt, war der relative Anteil dieser Verbindung an der Summe aller NMKW sehr variabel: In der Nacht lag der relative Anteil bei nahe Null, unter Tag bei bis zu 50% (bezogen auf ppbC). Wie schon am Exelberg, war die relative Anteil von i-Pentan etwa doppelt so hoch wie der von n-Pentan.

Die folgende Tabelle zeigt einige statistische Auswertungen der in Illmitz ermittelten NMKW-Daten.

Tabelle 9: Minimum, 5-Perzentil, Median, Mittelwert, 95-Perzentil und Maximalwerte der am Exelberg bestimmten NMKW-Konzentrationen. Alle Angaben in ppb, die Summe in ppbC.

	Min	5%il	Median	MW	95%il	Max
i-Pentan	0,132	0,188	0,423	0,497	1,025	3,563
n-Pentan	0,053	0,102	0,240	0,263	0,486	2,882
Isopren	0,000	0,023	0,613	0,926	2,721	4,512
Cycpentan	0,000	0,037	0,101	0,122	0,253	0,431
3-Methylpentanp	0,039	0,066	0,206	0,226	0,419	1,449
n-Hexan	0,011	0,024	0,068	0,082	0,173	1,053
Methylcyclopentan	0,000	0,015	0,043	0,048	0,096	0,596
Benzol	0,101	0,152	0,310	0,329	0,534	1,528
DiMethyl-Pentan	0,000	0,013	0,043	0,046	0,090	0,389
3Methylhexan	0,000	0,000	0,023	0,026	0,060	0,296
n-Heptan	0,000	0,000	0,026	0,027	0,055	0,198
Toluol	0,032	0,065	0,251	0,371	0,780	4,576
n-Oktan	0,000	0,000	0,024	0,027	0,057	0,116
Ethylbenzol	0,000	0,013	0,046	0,051	0,096	0,325
m,p-Xyylol	0,008	0,022	0,104	0,126	0,284	0,937
n-Nonan	0,000	0,000	0,013	0,015	0,041	0,121
Propylbenzol	0,000	0,013	0,034	0,037	0,069	0,098
m,p-Ethyltoluol	0,000	0,000	0,027	0,037	0,096	0,290
1,3,5-Trimethylbenzol	0,000	0,000	0,010	0,013	0,035	0,092
o-Ethyltoluol	0,000	0,000	0,016	0,022	0,063	0,122
n-Dekan	0,000	0,000	0,008	0,010	0,031	0,044
1,2,3-Trimethylbenzol	0,000	0,000	0,024	0,025	0,050	0,312
SumC4	0,247	0,747	2,723	3,224	7,104	23,715
Summe*	6,746	10,07	21,07	22,85	40,32	129,4
Summe**	14,535	18,422	34,368	35,881	58,026	182,358

*: Die Summe gibt die Summe aller gemessener Einzelkomponenten in ppbC an.

** : Bei dieser Summe wurden nicht nur die zugeordneten Peaks aufsummiert, sondern als Vergleich auch die Summe aller auf dem Chromatogramm enthaltenen Signale.

Interessant ist, daß etwa im Gegensatz zum Exelberg die Benzolkonzentration in Illmitz nie unter 0,1 ppb sinkt, was mit der relativ hohen Lebensdauer dieser Verbindung zusammenhängt. Ein Vergleich mit dem in höheren Mengen emittierten Toluol zeigt, daß dieses zwar erwartungsgemäß höhere Spitzenwerte zeigt, jedoch aufgrund der kürzeren Lebensdauer deutlich kleinere Minimal- und 5-Perzentilwerte aufweist.

Die Tabelle 10 zeigt Korrelationen der Summe der analysierten Kohlenwasserstoffe mit einzelnen Substanzen.

Tabelle 10: Statistischer Zusammenhang zwischen der Konzentration ausgesuchter NMKW und der Belastung durch NMKW

Substanz	Korrelation mit NMKW, angegeben als r^2	Korrelation mit Nicht-Isopren-NMKW, angegeben als r^2
i-Pentan	0,70	0,81
n-Hexan	0,62	0,75
Benzol	0,60	0,74
Toluol	0,28	0,56
Isopren	0,08	0,00

Insgesamt ist die Korrelation der einzelnen Schadstoff mit der Gesamt-NMKW-Konzentration wesentlich niedriger als z.B. am Exelberg. Dies ist auf folgende Gründe zurückzuführen:

1. Ein signifikanter Teil der NMKW-Belastung geht auf Isopren zurück, welches i.A. einen völlig anderen Verlauf als die anthropogen emittierten NMKW aufweist. Zu Vergleichszwecken wurde deshalb in der obigen Tabelle eine Spalte eingeführt, welche über das Verhältnis der einzelnen Komponenten zu der Summe der Nicht-Isopren-NMKW informiert. Deutlich zu sehen ist, daß hier die Korrelation der einzelnen Verbindungen z.T. deutlich ansteigt (natürlich mit Ausnahme von Isopren selbst).
2. Durch die 'Hintergrundlage' kann es witterungsbedingt zur Beeinflussung durch unterschiedliche NMKW-Quellen kommen, die sich sicherlich durch die spezifische Zusammensetzung des 'Emissionsmixes' unterscheiden (etwa Wien versus Bratislava).
3. Transportphänomene führen dazu, daß das Alter⁵ der jeweiligen Luftmasse, deren Zusammensetzung in Illmitz bestimmt wurde, unterschiedlich ist. Bei älteren Luftmassen kommt es zu einer Anreicherung von luftchemisch stabilen Verbindungen im Vergleich zu kürzerlebigen. Um diesen Sachverhalt zu illustrieren, gibt die folgende Graphik einen Zusammenhang zwischen der gesamten NMKW-Konzentration und dem Benzol/Toluol-Verhältnis exemplarisch während der Zeit vom 6.8. bis zum 7.8. an.

⁵ Mit dem Alter eine Luftmasse ist der Zeitraum zwischen der Emission von Schadstoffen und dem Eintreffen des jeweiligen belasteten Luftpaketes an der Meßstelle gemeint.

Korrelation des Benzol/Toluol-Verhältnisses mit der Nicht-Isopren-NMKW-Konzentration am 6.8 und 7.8. in Illmitz

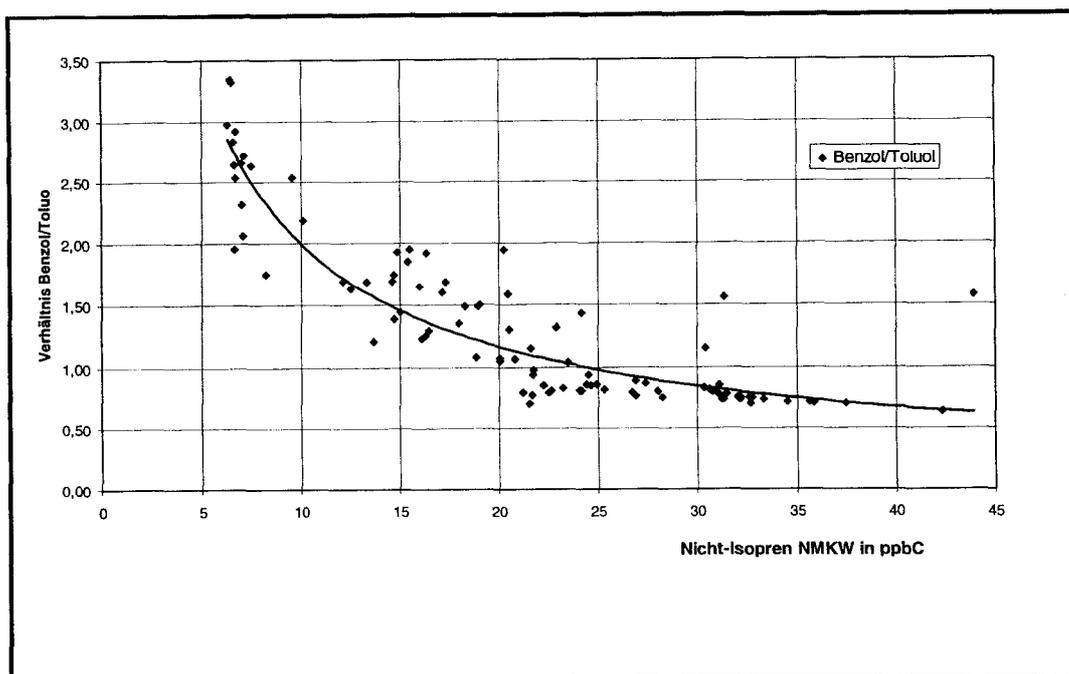


Abbildung 12: Zusammenhang der Nicht-Isopren-NMKW-Belastung mit dem Benzol/Toluol-Verhältnis in Illmitz am 6.8. und 7.8.1995

Deutlich zu sehen ist, daß dieses Verhältnis eine negative Korrelation zur NMKW-Belastung zeigt. Dies kann dahingehend interpretiert werden, daß hohe gemessenen NMKW-Konzentrationen meist auf den Antransport von erst kürzlich davor durch Emissionen belastete Luftmassen zurückzuführen sind.

5. Vergleich der Ergebnisse vom Exelberg und von Illmitz mit anderen NMKW-Messungen

Systematische, stationäre Messungen verschiedener NMKW-Komponenten werden in Europa vor allem im Rahmen des EMEP-Programms durchgeführt. Dabei wird die Kanisterprobenahme mit anschließender gaschromatographischer Trennung und Analyse mittels FID empfohlen (EMEP, 1995). Die Probenahmen finden zwei mal wöchentlich statt, aus den ermittelten Werten werden dann Monatsmittelwerte abgeschätzt. Bestimmt werden die Konzentrationen von Verbindungen von C2 - C7. Im der folgenden Tabelle werden einige Meßergebnisse von Hintergrundmeßstellen aus dem Juli und August 1995 (Mittelwert der beiden Monate) angeführt und den entsprechenden Werten vom Exelberg und aus Illmitz⁶ gegenübergestellt.

⁶ Streng genommen lassen sich aus den Messungen am Exelberg und in Illmitz keine Monatsmittelwerte bilden, da insbesondere im Illmitz die Meßkampagne nicht die vollen Monate umfaßte; grobe Vergleiche lassen sich dennoch durchführen.

Tabelle 11: Vergleich der Konzentration einzelner NMKW-Komponenten an europäischen Hintergrundstandorten sowie am Exelberg für die Monate Juli und August 1995

Standort	i-Pentan	n-Pentan	n-Hexan	n-Heptan	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	m,p-Xylole
Exelberg	0,35	0,17	0,11	0,02	0,25	0,26	0,04	0,09
Illmitz	0,49	0,27	0,09	0,03	0,34	0,38	0,05	0,13
Birkenes	0,08	0,06	0,02	0,01	0,09	0,13	0,01	0,03
Waldhof	0,18	0,12	0,01	0,01	0,16	0,15	0,02	0,04
Kosetice	0,20	0,12	0,07	0,05	0,19	0,16	0,02*	0,04*
Starina	0,22	0,14		0,03	0,19	0,21	0,10**	0,36**
Tänikon	0,55	0,24	0,01	0,04	0,25	0,42	0,05	0,11
Tänikon#	0,89	0,33	0,08		0,31	0,66	0,05	0,13
Ispra	1,13	0,39			0,77			

*: Werte nur vom Juli 1995

** : Werte nur vom August 1995

#: In Tänikon wurden parallel auch quasikontinuierliche Messungen mit einem GC vorgenommen, deren Auswertung naturgemäß andere Ergebnisse liefern als die nach den EMEP-Vorschriften ermittelten (Mittelwert aus einigen wenigen Kurzzeitproben).

Generell ist zu sagen, daß

- die Belastung am Exelberg und in Illmitz höher als in Birkenes (Norwegen), Waldhof (Deutschland), Kosetice (Tschechien) und Starina (Slowakei), knapp niedriger als in Tänikon (Schweiz) und deutlich niedriger als in Ispra (Italien) ist
- das Verhältnis der analysierten Komponenten zueinander an den verschiedenen Meßorten relativ konstant ist (mit Ausnahme der Messungen in Starina), wie in der folgenden Abbildung illustriert.

Relativer Anteil einzelner NMKW-Komponenten an europäischen Hintergrundstandorten im Sommer 1995

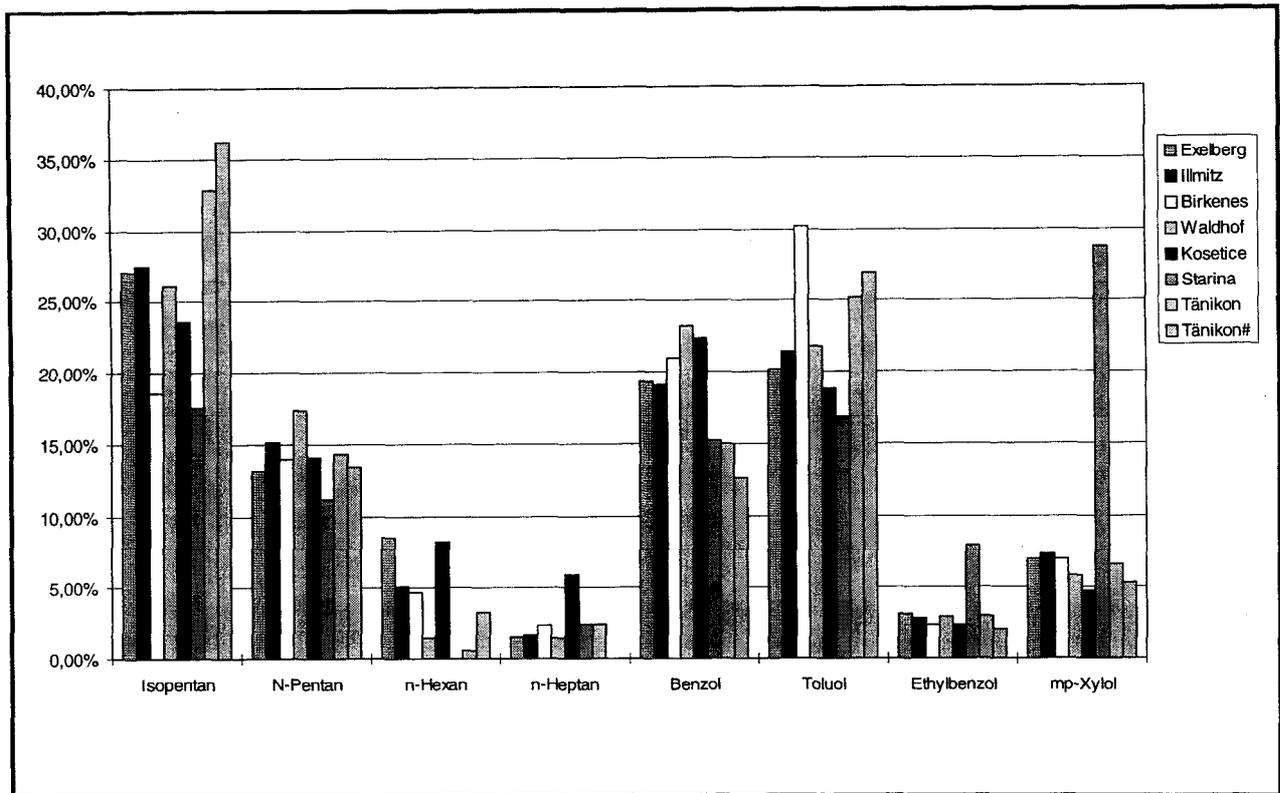


Abbildung 13: Relativer Anteil ausgesuchter NMKW-Komponenten im Sommer 1995 an einigen EMEP-Standorten sowie am Exelberg und in Illmitz

6. Ergebnisse der Messungen mit Probenahme im Flugzeug

Im Rahmen von POP wurden 1995 umfangreiche Flugzeugmessungen durchgeführt (UBA, 1996).

An insgesamt 13 Tagen wurde mit jeweils zwei Flugzeugen geflogen. Eines der beiden Flugzeuge (im folgenden als Flugzeug 1 bezeichnet) war mit einem GC (baugleich zu denen am Exelberg und in Illmitz) ausgerüstet, das zweite Flugzeug mit einer Probenahmeverrichtung zum Besaugen von Kanistern.

Bei dem 1. Flugzeug wurde als Probenahmezeit 10 Minuten verwendet. Für eine kürzere Zeitspanne wären die zu analysierenden Komponenten in zu geringer Menge vorhanden gewesen, eine längeres Intervall wurde bedingt durch die rasche Bewegung (und die damit verbundene niedrige örtliche Auflösung) als nicht sinnvoll angesehen. Der GC konnte an 12 der 13 Flugtage eingesetzt werden, insgesamt liegen etwa 500 Einzelmeßergebnisse (d.h. Chromatogramme) vor.

Mit dem 2. Flugzeugen wurden zusätzlich auch Vertikalsondierungen durchgeführt. Kanister konnten an allen 13 Flugtagen befüllt werden. Die Analyse der NMKW-Komponenten fand anschließend am Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung (IFU) statt. Insgesamt konnten knapp über 120 Kanister besaugt und analysiert werden.

6.1 Ergebnisse der GC-Messungen

Eine genaue Übersicht über die Flugrouten befindet sich in UBA (1996) bzw. NEININGER et al. (1996).

6.1.1 Gesamt-NMKW-Belastung

Die gemessenen Konzentrationen unterliegen erwartungsgemäß großen Schwankungen. Im Nahbereich bzw. im Lee bedeutender NMKW-Emittenten ließen sich hohe NMKW-Konzentrationen nachweisen, im Luv lagen die Konzentrationen bis zu einer Größenordnung darunter. Im Schnitt lag die Summe der C4 - C10 NMKW bei etwa 30 ppbC mit einer Schwankungsbreite zwischen 7 ppbC und knapp 300 ppbC. Auffällig dabei ist, daß die höchsten NMKW-Konzentrationen jeweils im Lee von Bratislava gemessen wurden. Tabelle 11 gibt einige NMKW- und NO₂-Konzentrationswerte an, die im Lee von Wien beziehungsweise Bratislava gemessen wurden. Zu beachten ist dabei, daß es sich

- bei beiden Angaben jeweils um Zehnminutenmittelwerte (also eine Zeitspanne, in der ein Flugzeug mit einer Geschwindigkeit von 150 km/h 25 km zurücklegt) handelt, wodurch die Meßwerte mit einiger Unschärfe behaftet sind
- in diese Tabelle nur Ergebnisse von Vormittagsflügen einbezogen wurden, da hier die gemessenen Konzentrationen u.a. aufgrund der morgendlichen Emissionsspitzen und der oft noch geringen Ausbreitung derselben höher liegen und dadurch die Unterschiede zwischen Wien und Bratislava besser illustriert werden.

Tabelle 11: NMKW- und NO₂-Konzentration sowie NMKW/NO₂-Verhältnis im Lee von Wien und Bratislava

Emittent	Datum	Uhrzeit	NMKW	NO ₂	NMKW/NO ₂
Wien	21.7.95	8:47	114,6	9,2	12,4
Wien	22.7.95	9:20	117,7	6,8	17,4
Bratislava	26.7.	7:55	134,5	4,4	30,6
Wien	26.7.	9:00	42,9	10,0	4,3
Wien	1.8.	10:14	57,6	7,2	8,0
Bratislava	6.8.	10:00	80,3	3,2	25
Bratislava	7.8	9:05	78,7	5,5	14,2
Wien	7.8.	10:40	102	10,2	10
Bratislava	12.8.	9:00	96,1	4,8	19,9
Bratislava	13.8.	8:39	284,1	6,7	42,2
Wien	13.8	9:09	120	8,7	13,8
Bratislava	14.8	9:34	297,6	10,1	29,6
Durchschnitt Bratislava			161,9	5,8	28,0
Durchschnitt Wien			92,5	8,7	10,6
Durchschnitt über alle Flüge			34,4	3,1	11,2

Deutlich sichtbar ist, daß in der Abgasfahne von Bratislava der relative Anteil von NMKW wesentlich höher als in Wien ist. Am besten läßt sich dieser Sachverhalt am unterschiedlichen NMKW/NO₂-Verhältnis ablesen: In Wien beträgt dieser Wert etwa 11, in Bratislava rund 28. Die Ergebnisse stehen auch im Einklang mit den am Exelberg durchgeführten Messungen. Bei Lee-Situationen (direktes Anströmen von Luftmassen aus dem Wiener Raum) wurden selten NMKW/NO₂-Verhältnisse über 10 bestimmt, meist lag dieses Verhältnis noch niedriger.

Dieses Ergebnis ist insbesondere deshalb bemerkenswert, da die innerhalb von POP durchgeführten Emissionsinventuren für die Slowakei in WINIWARTER und ZÜGER (1996) eine relativ hohe pro Kopf Emission für NO_x (31 kg/Jahr gegenüber 20 in Österreich) ausweisen, geringe Emissionen hingegen für VOC (21kg/Jahr gegenüber 37 in Österreich). Ob dies auch nach Disaggregation für den Raum Bratislava gültig ist, konnte im Rahmen dieser Studie nicht ermittelt werden.

An den Nachmittagen war im Schnitt über alle Flüge ein Ansteigen des NMKW/NO₂-Verhältnisses zu bemerken, welches auf ein starkes Absinken der mittleren NO₂-Konzentration zurückzuführen war (von 3,1 ppb auf 1,3 ppb), wohingegen die NMKW-Konzentration von durchschnittlich 34,4 auf etwa 20 ppbC sank.

Exemplarisch werden zwei Meßflüge behandelt, einer am Nachmittag des 27.7.1995, einer am Vormittag des 6.8.1995.

Abbildung 12 gibt den Verlauf der Ozon, NO₂- und NMKW-Konzentration während des Flugs am 27.7.1995 an.

Konzentration von NMKW, Ozon und NO₂ während eines Meßflugs am Nachmittag des 27.7.1995

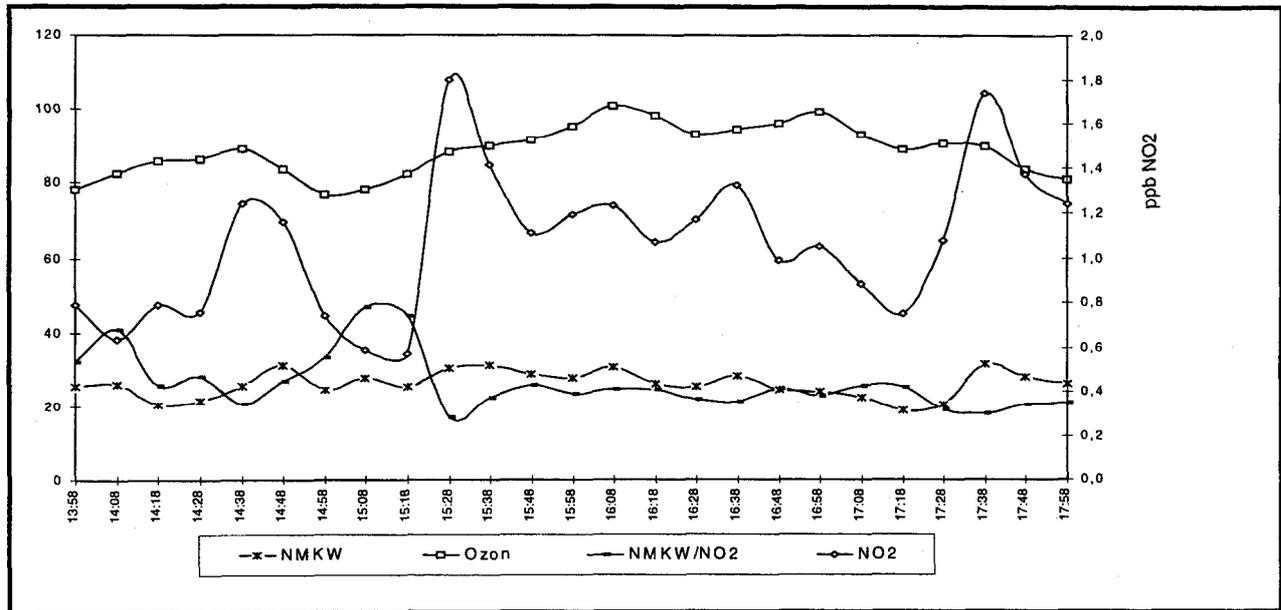


Abbildung 14: Konzentration verschiedener Schadstoffkomponenten während des Meßflugs am 27.7.1995; die linke Ordinate gibt die Werte von NMKW in ppbC bzw. von Ozon in ppb, die rechte die NO₂-Konzentration in ppb bzw. das NMKW/NO₂-Verhältnis

An Nachmittag des 27.7.1995 umrundete das Flugzeug zuerst Wien; anschließend wurde die Wiener 'Abgasfahne' bis in das Wald- und Mostviertel verfolgt. Die NMKW-Konzentration war während des ganzen Fluges nur relativ geringen Schwankungen unterworfen. Die NO₂-Konzentration war im Lee von Wien (von 14:30 - 14:40 sowie ab 15:30) höher als im Luv. Dort wurden auch erhöhte Ozonkonzentrationen bestimmt. Das NMKW/NO₂-Verhältnis lag während des gesamten Fluges relativ hoch, meist über 20. Dies deutet auch auf eine NO₂-Limitierung der Ozonproduktion hin, was auch darin ersichtlich wird, daß Ozon mit NO₂ eine zwar schwache, mit NMKW jedoch keine Korrelation zeigt. Abbildung 13 zeigt die während des Vormittagsfluges am 6.8.1995 gemessenen Schadstoffbelastungen.

Konzentration von NMKW, Ozon, das NMKWNO₂-Verhältnis sowie NO₂ während des Flugs am 6.8.1995

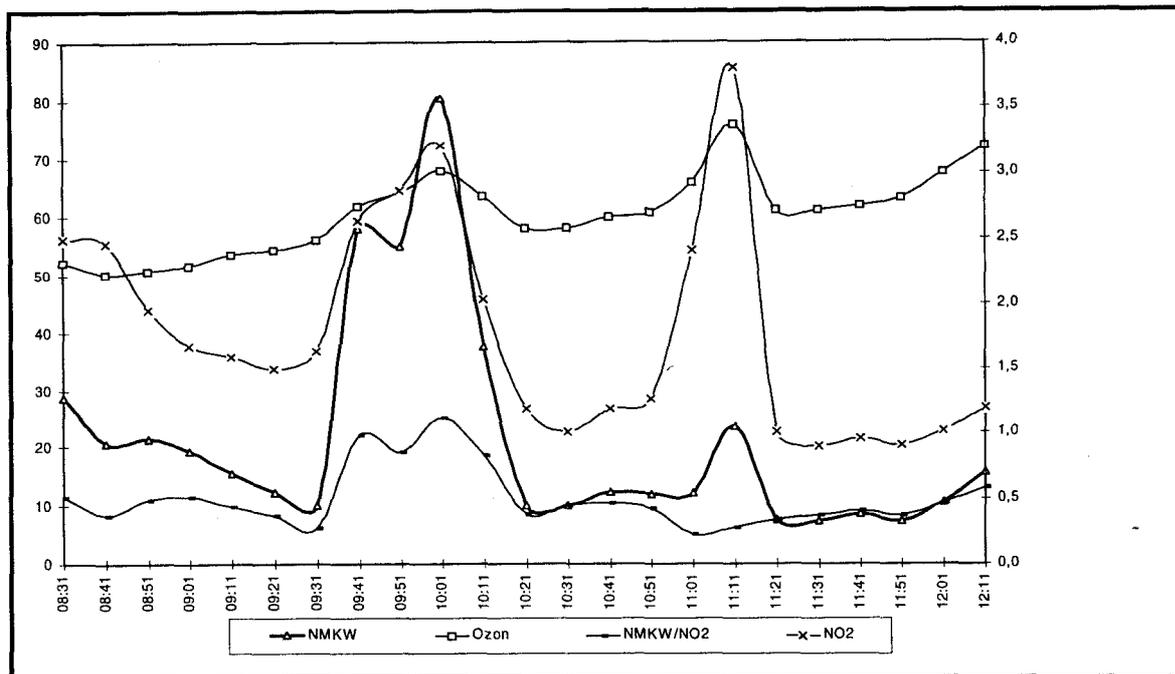


Abbildung 15: Verlauf von NMKW, Ozon, des NMKW/NO₂-Verhältnisses und NO₂ am Vormittag des 6.8.1995; die linke Ordinate gibt die Werte von NMKW in ppbC bzw. von Ozon in ppb, die rechte die NO₂-Konzentration in ppb bzw. das NMKW/NO₂-Verhältnis

Zwischen 9:40 und 10:10 durchquerte das Flugzeug einigemale die Abgasfahne von Bratislava. Deutlich sind die hohen NMKW-Konzentrationen zu sehen, die bis ca. 80 ppbC ansteigen. Das NMKW/NO₂-Verhältnis stieg parallel dazu auf über 20. Gegen 11:10 durchflog das Flugzeug die Wiener Abgasfahne. Hier wurden auch erhöhte NO₂-Spitzenwerte gemessen, die sogar etwas höher als die zuvor im Lee von Bratislava gemessenen lagen; die NMKW-Belastung (und damit das NMKW/NO₂-Verhältnis) lag jedoch weit niedriger.

6.1.2 Ergebnisse der Einzelkomponentenanalyse

Bei den GC-Messungen wurden im wesentlichen die gleichen Komponenten wie in Illmitz analysiert.

Abbildung 16 zeigt die über alle Messungen gemittelte Konzentration der einzelnen Komponenten.

Über alle Messungen gemittelte Konzentration der mit Hilfe des GCs analysierten NMKW-Komponenten

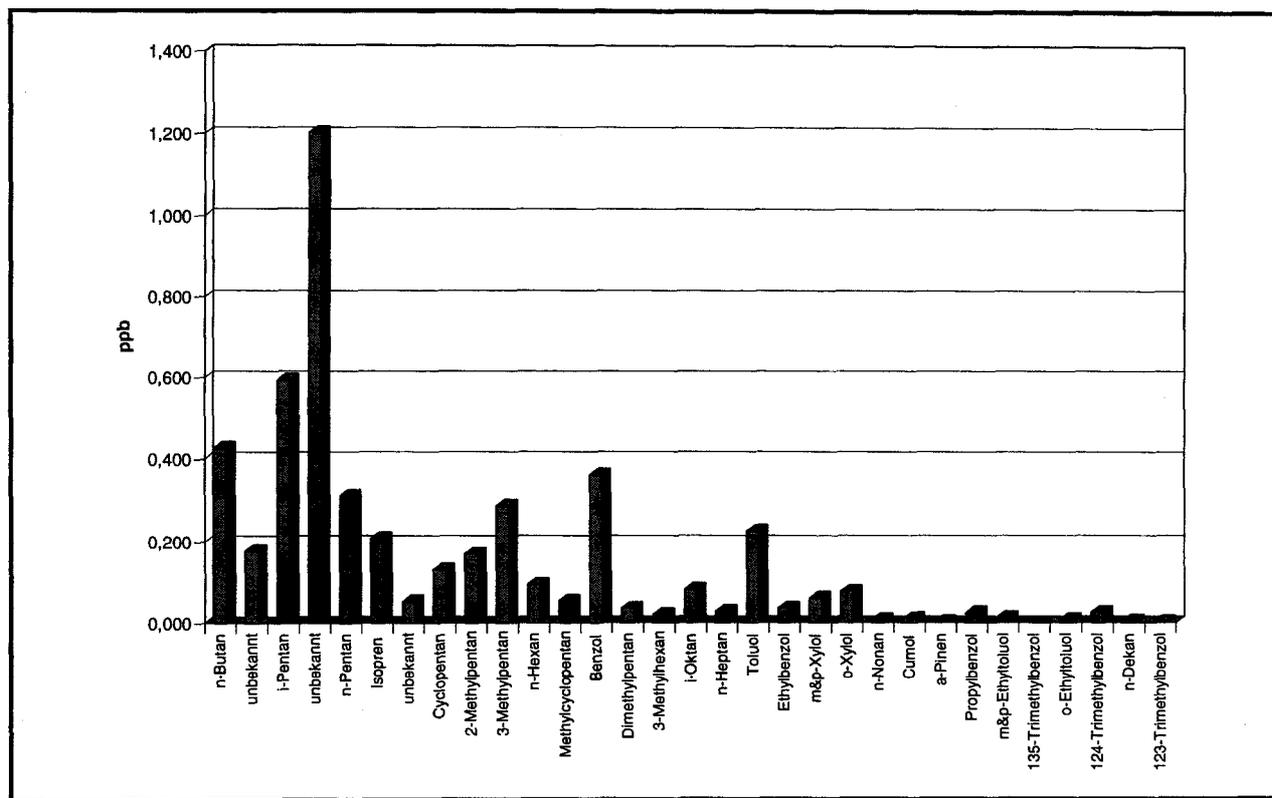


Abbildung 16: Mittlere Konzentration aller mit Hilfe des GCs im ersten Flugzeug analysierter NMKW-Komponenten

Die mengenmäßig häufigste Verbindung ist i-Pentan, gefolgt von Benzol, 3-Methylpentan, n-Butan, Toluol und n-Pentan. Bei den unbekanntem Verbindungen handelt es sich aller Voraussicht nach (zumindest bei den ersten beiden) um sekundär gebildete Schadstoffe, da die Konzentration dieser Verbindungen nicht mit den anderen Verbindungen korreliert.

Die folgende Tabelle gibt eine Korrelation der einzelnen Verbindungen mit der Gesamt-NMKW-Belastung an.

Tabelle 13: Korrelation ausgesuchter NMKW-Komponenten mit der Gesamt-NMKW-Belastung

Substanz	Korrelation mit NMKW in r^2
i-Pentan	0,84
Isopren	0,01
n-Hexan	0,92
Benzol	0,89
Toluol	0,90

Im Schnitt zeigen alle Substanzen mit Ausnahme des biogen emittierten Isoprens eine hohe Korrelation mit der Gesamt-NMKW-Belastung. Allerdings lassen sich bei einzelnen Messungen größere Unterschiede im Verhältnis der Substanzen zueinander feststellen.

In der folgenden Graphik werden die relativen Anteile einzelner NMKW-Komponenten in den morgendlichen Abgasfahnen von Wien und Bratislava dargestellt. Angegeben sind die Werte in Prozent ppbC von der Gesamtbelastung.

Relativer Anteil ausgesuchter NMKW an der NMKW-Summe im Lee von Wien bzw. Bratislava

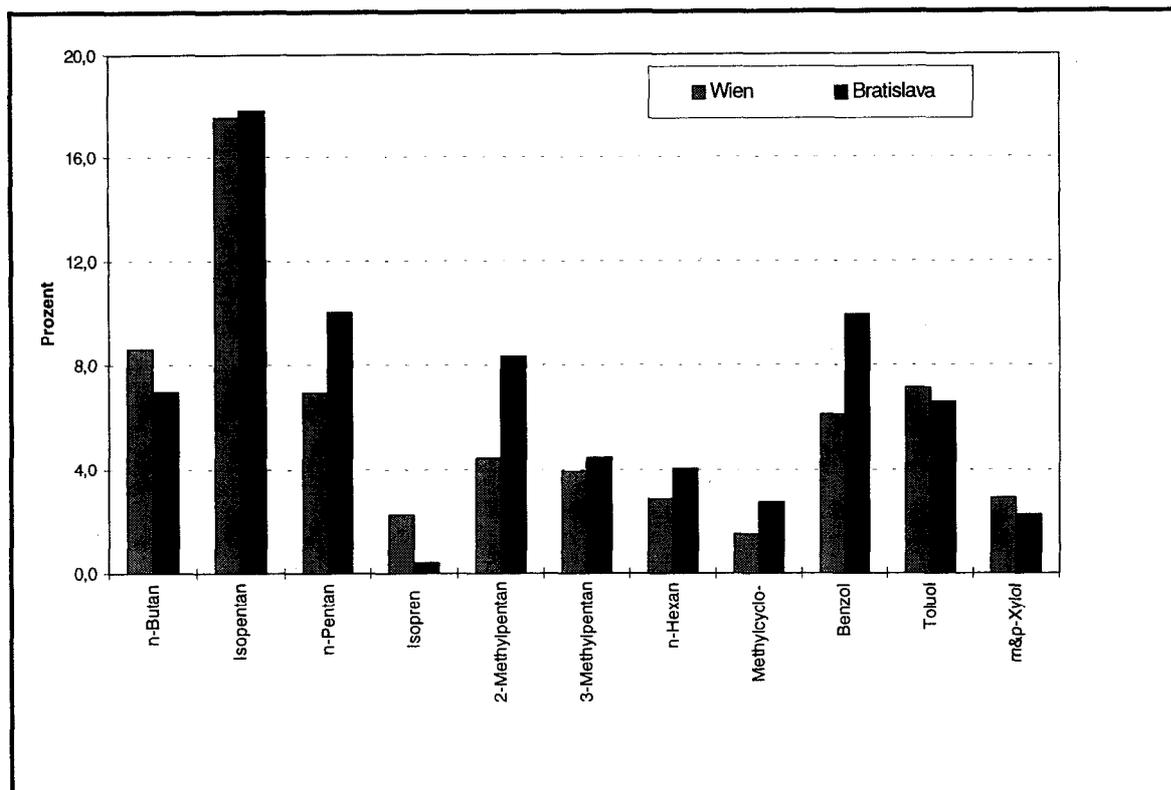


Abbildung 17: Relativer Anteil einzelner NMKW-Komponenten im Lee von Wien und Bratislava, berechnet aus morgendlichen GC-Messungen mit Flugzeug 1

Deutlich sichtbar ist, daß die meisten Komponenten in ähnlichem Anteil vorliegen, jedoch sind auch einige spezifische Unterschiede erkennbar. Interessant ist unter anderem der relativ hohe Anteil an Benzol im Lee von Bratislava. Diese Substanz ist nicht zuletzt deshalb auch von Interesse, da es sich bei Benzol um ein Humankarzinogen handelt, d.h. eine Verbindung, die beim Menschen nach heutigem Wissensstand Krebs auslösen kann. Die folgende Tabelle bietet einen Vergleich der durchschnittlichen Benzol-Belastung, des Benzol/Toluol-Verhältnisses sowie des relativen Anteils von Benzol an den gesamten NMKW.

Tabelle 14: Durchschnittliche NO₂- und Benzolkonzentration, das Verhältnis von Benzol zu Toluol sowie der relative Anteil von Benzol an der Gesamt-NMKW-Belastung im Lee von Wien bzw. Bratislava, ermittelt mit GC-Messungen

	NO ₂	Benzol	Benzol/Toluol	Anteil Benzol
Wien	8,7 ppb	0,94 ppb	1	6,10 %
Bratislava	5,8 ppb	2,68 ppb	1,9	9,90 %

Bemerkenswert ist das Benzol/Toluol-Verhältnis. Dieses liegt im Lee von Wien bei etwa 1, im Lee von Bratislava fast bei 1,9. Ein derart hohes Verhältnis kann normalerweise nur emittententfern, also in gering belasteten Luftmassen festgestellt werden. Dieser Wert ist ein Hinweis auf eine andere Zusammensetzung der Emissionen aus Bratislava.

Die in der Abgasfahne von Wien ermittelten Werte wurden mit den von WINIWAR-TER (1996) ermittelten Emissionen verglichen; dabei wurden die für Kleinf Feuerungen ausgewiesenen Werte nicht berücksichtigt, da diese Aktivitäten in den Sommermonaten im Vergleich zu den anderen Sektoren zu vernachlässigen sind (siehe Kapitel 1).

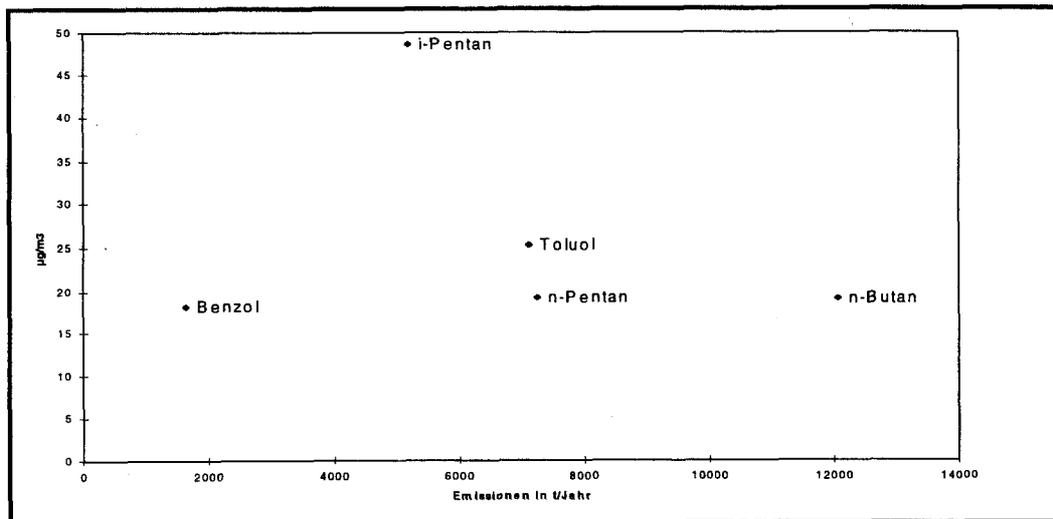


Abbildung 18: Zusammenhang der in der Abgasfahne von Wien gemessenen Immissionskonzentrationen einiger NMKW und den von WINIWAR-TER und ZÜGER (1996) berechneten österreichischen Gesamtemissionen (außer dem Sektor Kleinf Feuerungen).

Deutlich sichtbar ist, daß keine Korrelation zwischen den Immissionskonzentrationen und den Gesamtemissionen besteht. Dies dürfte zum Teil daran liegen, daß weder eine örtliche (d.h. Gesamtösterreich statt Wien) noch eine zeitliche Disaggregation der Emissionen für diesen Vergleich verwendet wurde. Die hohen i-Pentankonzentrationen im Vergleich zu n-Butan und n-Pentan sowie die hohen

Benzolkonzentrationen können aber voraussichtlich nicht durch das Fehlen der Disaggregation erklärt werden.

Im folgenden wird die Korrelation zwischen relativen Kfz-Emissionsfaktoren nach STÄHLIN et al. (1995)⁷ und den in der Wiener Abgasfahne gemessenen Immissionskonzentrationen gegeben.

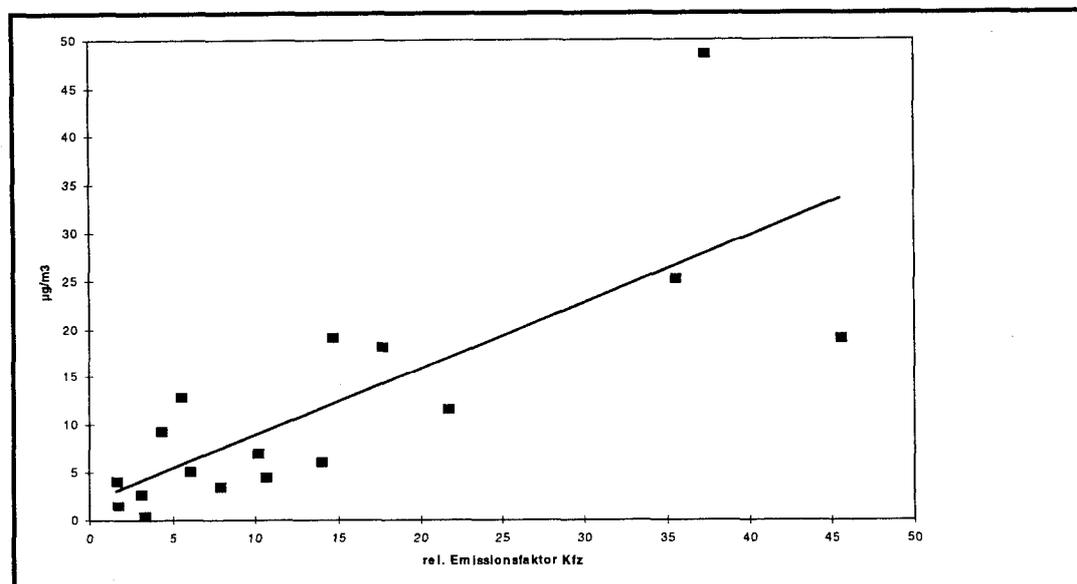


Abbildung 19: Korrelation der in der Wiener Abgasfahne ermittelten Immissionskonzentrationen und relativen Kfz-Emissionsfaktoren für verschiedene NMKW. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf eine Beschriftung der Einzelsubstanzen verzichtet.

Deutlich sichtbar ist eine relativ gute Korrelation (Bestimmtheitsmaß $r^2 = 0,61$). Dieses Ergebnis deutet qualitativ auf eine hohe Bedeutung des Kfz-Verkehrs für die NMKW-Belastung hin. Für Bratislava wurden keine analogen Berechnungen durchgeführt, da der dortige hohe Anteil an 2-Takt-Kfz und Nicht-Katalysator-Kfz die von STÄHLIN ermittelten Emissionsfaktoren sicherlich nicht angewandt werden können.

6.2 Ergebnisse der Kanister-Proben

In Summe wurden an insgesamt 13 Flugtagen knapp über 120 Kanister befüllt und deren Inhalt am IFU auf NMKW analysiert. Eine genaue Übersicht über die Flugrouten befindet sich in UBA (1996).

Der Probenahme mit Hilfe der Kanister kommt, obwohl nur stichprobenartig durchgeführt, insofern eine bedeutende Rolle zu, als sie die Analyse auch von sehr flüchtigen NMKW (ab 2 Kohlenstoffatomen) ermöglicht. Diese Substanzen, deren Erfassung mit dem im anderen Flugzeug eingesetzten GC nicht möglich war, können bei der photochemischen Oxidantienbildung eine große Rolle spielen.

⁷ Diese Faktoren wurden aus Tunnelmessungen für leichte Kfz ermittelt; der Anteil der Katalysatorfahrzeuge lag bei rund 70%.

Die gemessenen NMKW-Konzentrationen unterlagen erwartungsgemäß großen Schwankungen. Im Nahbereich bzw. im Lee bedeutender NMKW-Emittenten ließen sich hohe NMKW-Konzentrationen nachweisen, im Luv lagen die Konzentrationen bis zu zwei Größenordnung darunter. Im Schnitt lag die Summe der C2 - C7 NMKW bei etwa 30 ppbC (bzw. 26 ppbC ohne Einbezug des höchsten Einzelwerts) mit einer Schwankungsbreite zwischen 6 ppbC und 635 ppbC (der zweithöchste bestimmte Wert lag bei etwa 130 ppbC). Wie schon bei den Messungen, die mit Hilfe des ersten Flugzeugs durchgeführt wurden, konnten die höchsten NMKW-Konzentrationen jeweils im Lee von Bratislava gemessen werden. Dabei war auch das NMKW/NO₂-Verhältnis in Bratislava jeweils wesentlich höher als in Wien.

6.2.1 Ergebnisse der Einzelkomponentenanalyse

Die folgende Graphik zeigt die Konzentration einzelner NMKW-Komponenten als Mittel über alle Probenahmen.

Durchschnittliche Konzentration der mittels Kanisterprobe ermittelten NMKW-Komponenten

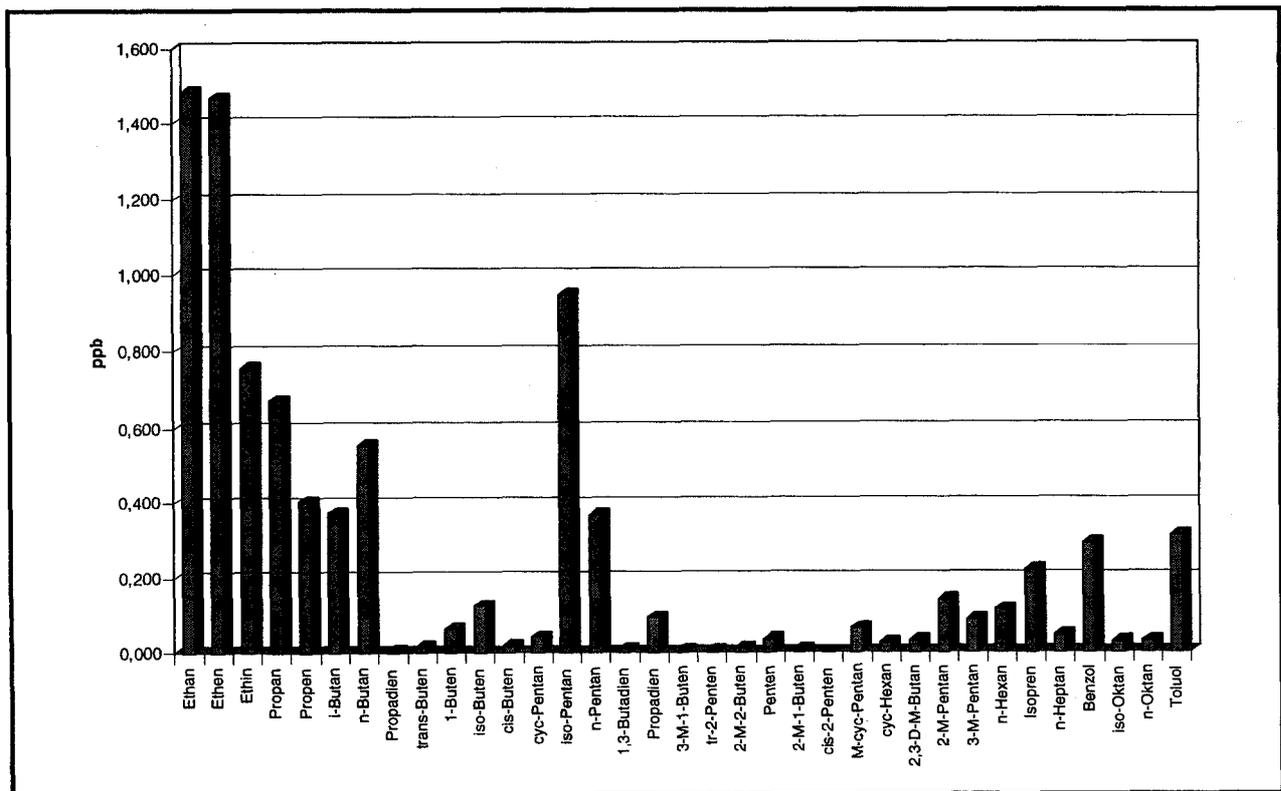


Abbildung 18: Über alle Probenahmen gemittelte Konzentration aller NMKW-Komponenten, angegeben in ppb

Deutlich erkennbar ist der hohe Anteil der niedermolekularen Verbindungen. Ethan und Ethen kommen im Schnitt in einer Konzentration höher als 1 ppb vor. In der

folgenden Graphik sind die relativen Anteile der einzelnen Verbindungsklassen dargestellt. Betont werden muß dabei, daß nur Verbindungen mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen erfaßt werden konnten; dies hat zur Folge, daß sich die Ergebnisse mit denen der GC-Analysen nicht direkt vergleichen lassen.

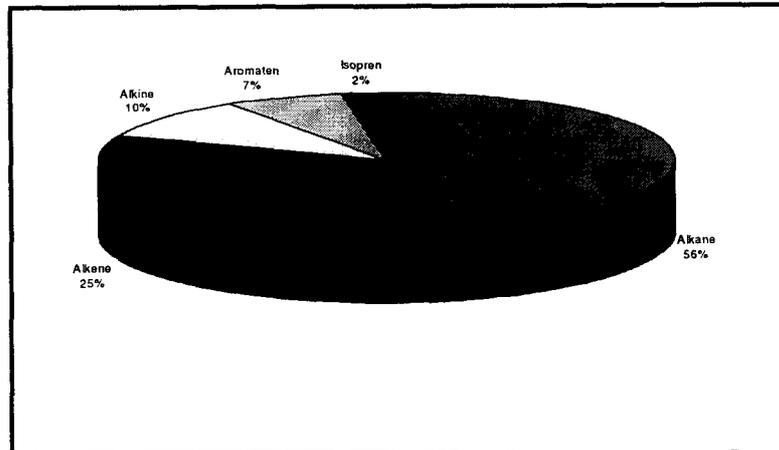


Abbildung 19: Durchschnittlicher relativer Anteil verschiedener NMKW-Klassen

Interessant ist nicht nur der relative Anteil der einzelnen Verbindungen, sondern auch die Verteilung der Konzentrationen. Die folgende Tabelle gibt den minimalen, den maximalen sowie den zweithöchsten gemessenen Wert und den Mittelwert einiger der gemessenen Komponenten in ppt an.

Tabelle 15: Mittelwert, minimale, maximale und zweithöchste gemessenen Konzentration einiger ausgesuchter NMKW

Substanz	Mittelwert	Minimalwert	Maximalwert	2.höchs. Wert
Ethan	1482	844	8050	4896
Ethen	1468	83	32725	13636
Ethin	757	222	1864	1767
Propan	673	166	7324	3433
Propen	403	26	5084	4427
i-Butan	373	41	1647	6242
n-Butan	554	79	2932	10431
i-Pentan	949	45	44216	5189
n-Pentan	367	37	13643	1558
n-Hexan	115	10	2604	700
Isopren	226	9	1355	1148
Benzol	292	56	4382	997
Toluol	311	40	6204	3265

Deutlich erkennbar ist die relativ geringe Variabilität von Ethan (und in eingeschränkterem Maße von Ethin). Diese Verbindung hat eine lange atmosphärische Lebensdauer, wodurch sie in der Troposphäre ubiquitär anzutreffen ist. Dies ist auch daraus ersichtlich, daß der niedrigste an einer europäischen Hintergrundmeßstelle im Rahmen des EMEP-Programms bestimmt Monatsmittelwert 1995 bei 0,9 ppb lag (EMEP, 1996).

Alle anderen Komponenten zeigen eine weit größere Variabilität, die z.B. bei i-Pentan 3 Größenordnungen umfaßt.

Tabelle 16 zeigt die Korrelation zwischen einzelnen Substanzen und der Gesamt-NMKW-Belastung. Die Messung, bei der eine Konzentration von über 600 ppbC auftrat, wurde nicht einbezogen, da dieses Ergebnis nicht repräsentativ ist und bei manchen Substanzen eine weit höhere Korrelation suggerieren würde.

Tabelle 16: Korrelation einzelner NMKW-Komponenten mit der Gesamt-NMKW-Konzentration

Komponente	Korrelation (r^2)
Ethan	0,46
Ethen	0,86
Ethin	0,44
Propan	0,80
Propen	0,53
i-Butan	0,87
n-Butan	0,83
Isopren	0,09
n-Hexan	0,86
Benzol	0,74
Toluol	0,50

Deutlich sichtbar ist, daß

- Ethen, Propan, i-Butan, n-Butan und n-Hexan die höchsten Korrelationen zeigen,
- Ethan (und in geringerem Ausmaß Ethin) aufgrund seiner hohen atmosphärischen Verweilzeit und z.T. unterschiedliche Herkunft schlecht mit den anderen Substanzen korreliert,
- das biogen emittierte Isopren praktisch keine Korrelation zu der NMKW-Summe (und den anderen Komponenten) zeigt
- und auch Toluol einen relativ niedrigen Zusammenhang mit der Summe der NMKW aufweist. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei einzelnen Messungen deutlich höhere (z.T. nicht erklärbare) relative Toluol-Belastungen auftraten.

Im folgenden wird ein Vergleich von Messungen im Lee von Wien bzw. Bratislava gegeben. Bei der Auswertung für die folgende Graphik wurden dabei nur Situationen berücksichtigt, bei denen hohe Belastungen auftraten (mindestens 80 ppbC)⁸. Abbildung 18 zeigt den relativen Anteil ausgesuchter NMKW an der Gesamtmenge an NMKW (ausgedrückt als Prozent, berechnet in ppb). Zum Vergleich wird auch das Mittel über alle 122 Messungen angegeben.

⁸ Nach diesem Kriterium konnten für Wien 3 Messungen herangezogen werden, für Bratislava lediglich eine, da der Meßwert mit 635 ppbC mehr als siebenmal so hoch wie der andere Wert aus Bratislava ist und daher als nicht repräsentativ anzusehen ist.

Prozentualer Anteil einzelner NMKW-Komponenten an der Gesamt-NMKW-Belastung im Lee von Wien und Bratislava sowie über alle Messungen gemittelt

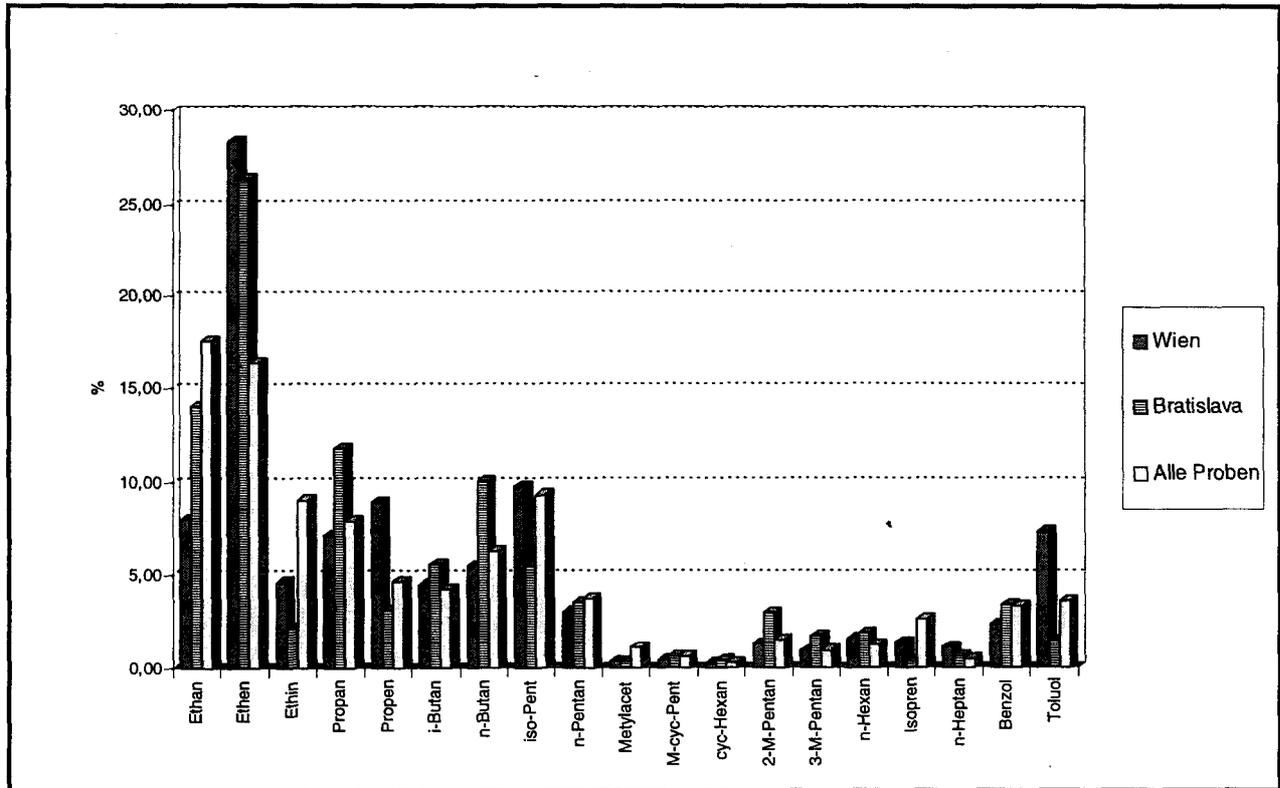


Abbildung 20: Relativer Anteil ausgesuchter NMKW im Lee von Wien und Bratislava bzw. im Schnitt aller Messungen

Aus der Abbildung kann folgendes abgeleitet werden:

1. Der Anteil von Ethan ist bei den Messungen in den Abgasfahnen niedriger als im sonstigen Schnitt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Ethan andere Quellen als die meisten anderen NMKW aufweist (siehe Tabelle 1) und im Hintergrund aufgrund seiner Langlebigkeit auch in relativ hohen Konzentrationen vorliegt.
2. Der relative Anteil des vor allem durch Emissionen bei der Erdölverarbeitung und des Verkehrs verursachten Ethens ist in Wien am höchsten.
3. Das hauptsächlich auf Verkehrsemissionen zurückzuführende Ethin hat in Wien einen höheren Anteil als in Bratislava. Der hohe durchschnittliche Anteil während aller Messungen dürfte auf die relativ hohe Stabilität von Ethin zurückzuführen sein (auch an der europäischen Hintergrundmeßstellen in Tänikon, Schweiz, werden während der Sommermonate durchschnittliche Konzentrationen von knapp 1 ppb gemessen).
4. Propen, welches auch hauptsächlich durch den Straßenverkehr emittiert wird, liegt in Wien zu einem höheren Anteil als in Bratislava vor.
5. Wien hat, wie schon mit Hilfe der GC-Messungen gezeigt, einen weit niedrigeren relativen Benzolanteil als Bratislava. In Bratislava ist das Benzol/Toluol-Verhältnis wieder etwa 2, in Wien deutlich kleiner 1 (wobei der hohe Toluol-Anteil durch einen extremen Meßwert von knapp 6 ppb bedingt ist).

6.3 Vergleich der Flugmessungen

Obwohl die Kanister- bzw. GC-Messungen jeweils spezifische Ausschnitte des NMKW-Spektrums umfassen, wurden doch etliche Verbindungen mit beiden Methoden bestimmt. Dabei muß bedacht werden, daß die Proben zwar im gleichen Großraum, jedoch zu verschiedenen Zeiten an verschiedenen Orten gezogen wurden. Im folgenden wird ein Vergleich der dabei erhaltenen Ergebnisse gegeben. Bei den Messungen mit Hilfe der Kanister wurde die am höchsten belastete Probe der 122 Messungen nicht herangezogen.

Vergleich der Flugzeugmessungen

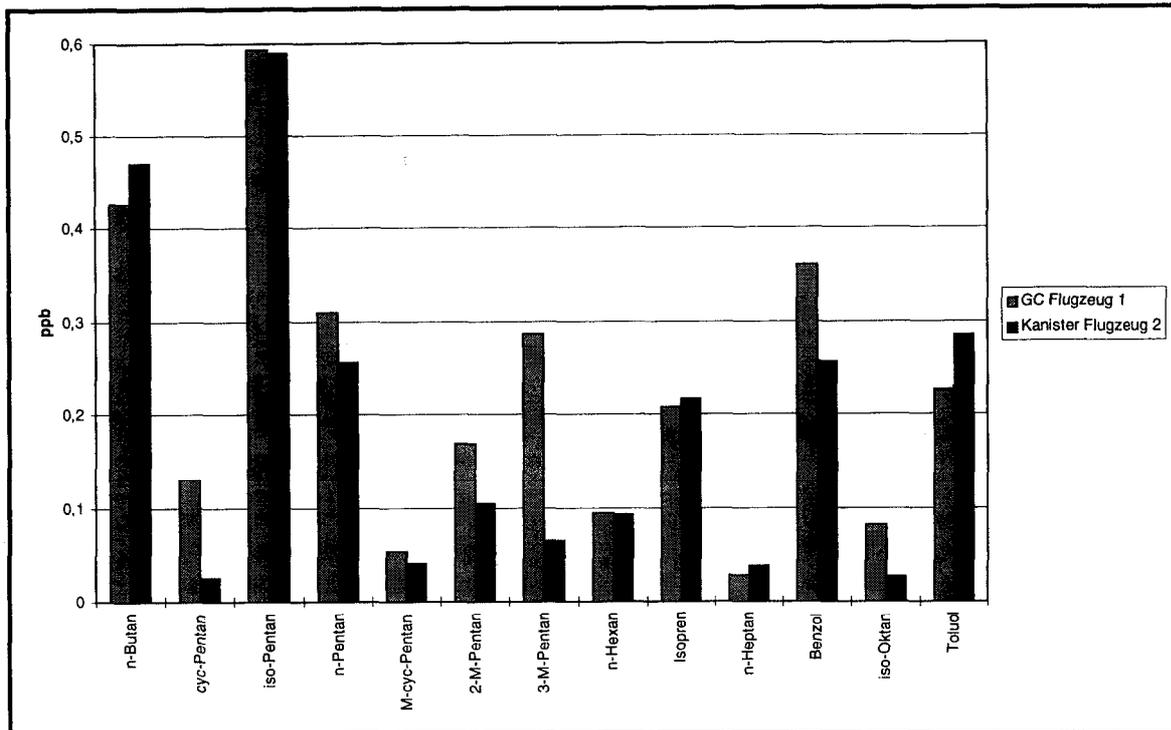
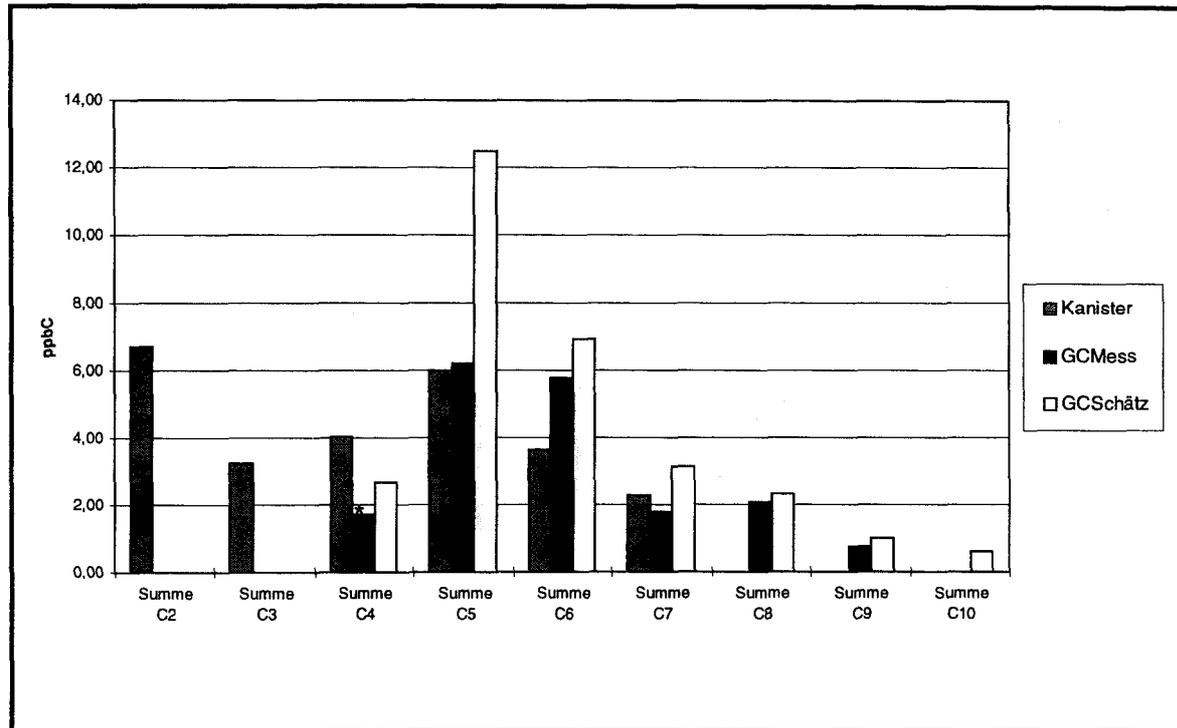


Abbildung 21: Vergleich der durchschnittlichen Konzentration jener NMKW-Verbindungen, die sowohl mit Hilfe der Kanister als auch des GCs bestimmt wurden

Deutlich sichtbar ist die hohe Korrelation der meisten mit Hilfe beider Verfahren bestimmter Substanzen. Die folgende Abbildung zeigt die mittlere Summe der C2-C9-Komponenten, die für die einzelnen Meßmethoden berechnet wurden.

Vergleich der durchschnittlichen Konzentration einzelner NMKW-Klassen



*: n-Butan

Abbildung 22: Vergleich der über alle GC- bzw. Kanistermessungen gemittelten Summen einzelner NMKW-Gruppen

Bei den C6- und C7-Summen wurden praktisch die gleichen Komponenten bestimmt. Bei den C5-Komponenten wurden mit Hilfe der Kanister auch etliche Alkene ausgewertet, die jedoch aufgrund ihrer geringen Konzentration kaum ins Gewicht fallen.

Für die Beurteilung der Oxidantenbildungskapazität ist die Kenntnis der Gesamtsumme der NMKW-Komponenten von Interesse. Folglich wurde bei den Auswertungen der GC-Messungen auch versucht, den gesamten Anteil der NMKW abzuschätzen (BÄUMLE, persönliche Mitteilung). Diese Ergebnisse sind unter GCSchätz in Balkenform im obigen Diagramm dargestellt. In die Summe von C5 sind jedoch auch Komponenten einbezogen worden, bei denen nicht klar ist, ob es sich wirklich um primär emittierte C5-NMKW handelt. Analysen des Tagesgangs dieser Verbindungen sprechen eher dagegen; folglich ist dieser Wert nach Ansicht des Autors als tendenziell zu hoch anzusehen.

Klar abgeleitet werden kann jedoch, daß bei den GC-Messungen *im Schnitt* etwa knapp 7 ppbC C2-Kohlenstoffe und 3 ppbC C3-Kohlenstoffe nicht erfaßt werden können. Ebenso dürfte die Summe der C4-Kohlenstoffe tatsächlich etwa um 50% höher liegen als abgeschätzt (unter Zugrundelegung der Annahme, daß das Verhältnis von n-Butan zu den anderen C4-Komponenten ungefähr konstant ist). Bei hochbelasteten Situationen dürften diese Werte jedoch erheblich höher liegen, allerdings sinkt der relative Anteil von Ethan und Ethin unter diesen Bedingungen.

7. Literatur

- ABRAHAM H.-J., P. LENTSCHOW, M. LUTZ, W. REICHENBÄCHER, E. REIMER, B. SCHERER, und B. STARK. (1995). FluMOB-Projekt Abschlußbericht. Hrsg: SenStadtUm Berlin, Berlin.
- BAUMANN R., E. GRÖSSLINGER, K. RADUNSKY, J. SCHNEIDER und W. SPANGL. (1996b). Bodennahes Ozon in Österreich. Bestandsaufnahme und Maßnahmen. UBA-BE-063. Umweltbundesamt Wien.
- BUWAL (1996). NABEL. Luftbelastung 1995. BUWAL, Bern.
- DERWENT, R.G., M.E. JENKIN und S.M. SAUNDERS. (1996). Photochemical Ozone Creation Potentials for a Large Number of Reactive Hydrocarbons under European Conditions. Atmospheric Environment: 181-199.
- EMEP (1996). VOC measurements 1994 - 1995. EMEP/CCC-Report 6/96. NILU. Kjeller.
- EMEP (1995). EMEP manual for sampling and chemical analysis. EMEP/CCC-Report 1/95. NILU. Kjeller.
- HAAGEN-SMIT A. J., C.E. BRADLEY, and M.M. FOX (1953). Ozone Formation in Photochemical Oxidation of Organic Substances. Ind Engng Chem 45: 2086 - 2089.
- HANUS-ILLNAR A. (1996). Immissionsmessungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen im Stadtbereich von Wien. UBA-95-098. Umweltbundesamt Wien.
- HANUS-ILLNAR A. (1996). Immissionsmessungen von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen im Rahmen des Pannonischen Ozon-Projektes. UBA-IB-520. Umweltbundesamt Wien.
- HARLEY R.A. und G.R. CASS (1995). Modelling the Atmospheric concentrations of individual Volatile Organic Compounds. Atmospheric Environment 29:905-922.
- KOTZIAS D and J HJORTH (1991). Sampling and Analysis of Selected Volatile Organic Compounds (VOC) Relevant for the Formation of Photochemical Oxidants. Pollut. Atmosph. 131:209-216.
- LEHNING M, H RICHNER, B NEININGER, GL KOK (1996). Summersmog Transport from Diverse Agglomeration Areas: Flux and Budget Calculations for the Swiss Plateau, the Ticino Region, Heilbronn, Berlin, Vienna and Hong-Kong with Quantification of Turbulent Vertical Exchange with the Free Troposphere. Proceedings of the EUROTRAC Symposium '96, Garmisch-Partenkirchen.
- NEININGER B, O LIECHTI, K BAUMANN UND H FORMAYER (1996b). Schlußbericht Schwebelastionflüge und Berechnungen zu Mischungsschichten für das Pannonische Ozonprojekt (POP) Kampagne 1995 im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt der Republik Österreich. MetAir AG, CH-Illnau. UBA (1995a). Luftgütemessstellen in Österreich. UBA-95-117. Umweltbundesamt Wien.
- NEININGER B., M BÄUMLE UND R BÄR (1996). Schlußbericht zu den Flugmeßdaten für das Pannonische Ozonprojekt (POP-95) in Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt der Republik Österreich. MetAir AG, CH-Illnau.
- ÖAW (1989). Photooxidantien in der Atmosphäre. Luftqualitätskriterien Ozon. Bundesministerium f. Umwelt, Jugend und Familie, Wien.
- SCHNEIDER J., W. LOIBL und W. SPANGL. (1996). Kumulative Ozonbelastung der Vegetation in Österreich. UBA-96-127. Umweltbundesamt Wien.
- STÄHELIN J et al. (1995). Erfassung von Emissionen des Kfz-Verkehrs mittels Messungen im Gubristunnel. BUWAL, Umweltmaterialien Nr. 31, Bern.
- UBA (1995a). Luftgütemessstellen in Österreich. UBA-95-117. Umweltbundesamt Wien.
- UBA (1995b). Pannonisches Ozonprojekt (POP). Teilprojekt „Daten & Experimente“. UBA-95-120. Umweltbundesamt Wien.
- UBA (1996). Pannonisches Ozonprojekt (POP). Teilprojekt „Daten & Experimente“. Ergebnisse 1995. UBA-96-137. Umweltbundesamt Wien.
- UN/ECE (1994). Protocol Concerning the Control of Emissions of Volatile Organic Compounds or their Transboundary Fluxes. United Nations, New York und Genf.

WINIWARTER W und J ZÜGER(1996). Pannonisches Ozonprojekt Teilprojekt Emissionen. Endbericht. ÖFZS-A-3817, Seibersdorf.

Danksagung

Die in dem vorliegenden Bericht beschriebenen Messungen sind im Rahmen des Pannonischen Ozon-Projektes (POP) durchgeführt worden. Die Realisierung des Vorhabens erfolgt mit finanzieller Unterstützung des Bundesministeriums für Umwelt, Jugend und Familie, des Bundesministeriums für Wissenschaft, Verkehr und Kunst, des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, sowie der Bundesländer Niederösterreich, Wien und Burgenland. Besonderer Dank gebührt der Direktion des Umweltbundesamtes für die großzügige Unterstützung bei der Bereitstellung von Personal und Geräten.

Die Meßflüge mittels bemannter Flugzeuge wurden von der Fa. MetAir (Illnau/Schweiz; Dr. B. Neining), durchgeführt, die GCs im Flugzeug bzw. in Illmitz von Dipl.-Chem. M. Bäuml, MetAir (Illnau/Schweiz) betreut. Die Kanisteranalysen wurden von Dr. J. Slemr, IFU Fraunhofer-Institut für atmosphärische Umweltforschung (Garmisch-Partenkirchen/BRD) durchgeführt. Für die gute Kooperation mit der Firma MetAir und dem IFU sei gedankt.

Dr. M. Lutz (Senatsverwaltung Berlin) wird für die problemlose Bereitstellung der FluMOB-Daten gedankt.

