

BE-134

BERICHTE



MESSUNG VON BIOGENEN VOC IN OSTÖSTERREICH

Messung von biogenen VOC in Ostösterreich

BE-134

Wien, Mai 1999

Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie



Autor:

Jürgen Schneider

Durchführung der Messungen:

Abteilung für Lufthygiene

Abteilung Analytik I (Andrea Hanus, Ingrid Stach)

Durchführung der Auswertungen:

Marina Fröhlich

Jürgen Schneider

Danksagung: Herzlich gedankt für die Erlaubnis, am Standort Rosaliagebirge Messungen durchführen zu können, sei den Österreichischen Bundesforsten.

Für die Beteiligungen an den Messungen und die wertvolle Hilfe wird M. Bäumle (Fa. METAIR) herzlichst gedankt.

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien
Eigenvervielfältigung

© Umweltbundesamt, Wien, 1998
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)
ISBN 3-85457-473-8

1	ZUSAMMENFASSUNG	3
1.1	Rosaliagebirge.....	3
1.2	Illmitz	4
2	SUMMARY	5
2.1	Rosaliagebirge.....	5
2.2	Illmitz	5
3	EINLEITUNG	7
3.1	Das Photooxidantienproblem	7
3.2	Flüchtige organische Verbindungen als Ozonvorläufersubstanzen.....	7
3.3	Emissionen von NMVOC	10
3.4	Die Bedeutung von biogenen VOC bei der Oxidantienbildung	14
3.4.1	Das Pannonische Ozonprojekt (POP).....	14
4	ZIELE DER MEßKAMPAGNEN	16
5	MATERIALIEN UND METHODEN	17
5.1	Standorte der Meßkampagnen	17
5.1.1	Rosaliagebirge	17
5.1.2	Illmitz	17
5.2	Gemessene Komponenten	17
5.3	Eingesetzte Meßsysteme	17
5.3.1	VOC-Messung	17
5.3.2	H ₂ O ₂ -Messungen.....	21
5.3.3	Ozonnmessungen	21
5.3.4	Messungen von Stickstoffoxide (NO und NO _x).....	21
5.4	Zeitraum der Messungen und Verfügbarkeit der Daten.....	22
5.5	Meteorologische Bedingungen	23
6	ERGEBNISSE	24
6.1	Rosaliagebirge.....	24
6.1.1	Durchschnittliche Konzentrationen der gemessenen Schadstoffe.....	24
6.1.2	Tagesgänge	27
6.1.3	Analyse eines einzelnen Tages	29
6.1.4	Vergleich mit Messungen innerhalb des Pannonischen Ozonprojektes	31
6.2	Illmitz.....	33
6.2.1	Durchschnittliche Konzentrationen der gemessenen Schadstoffe.....	33
6.2.2	Tagesgänge	35
6.2.3	Vergleich mit vorhergehenden Meßkampagnen	41
7	LITERATUR	42

1 ZUSAMMENFASSUNG

1.1 Rosaliagebirge

Im Sommer des Jahres 1996 wurden Messungen verschiedener Schadstoffe durchgeführt, welche bei der photochemischen Oxidantienbildung eine Rolle spielen. Ein Schwergewicht wurde dabei auf die Erfassung der biogen emittierten VOC gelegt. Um eine möglichst lückenlose Erfassung des Verlaufs zu gewährleisten, wurde ein eigens adaptierter automatischer Gaschromatograph eingesetzt. Generell wurden Komponenten mit 5 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen erfaßt.

Der Standort in einem Lehrforst im Rosaliagebirge wurde u.a. deshalb ausgewählt, weil die Belastung durch anthropogene VOC möglichst niedrig, die durch biogene hingegen möglichst hoch sein sollte. Unter diesen Bedingungen war es möglich, die Zuordnung der einzelnen Peaks zu optimieren.

Die Komponenten Isopren, α -Pinen, Myrcen, δ 2-Caren, δ 3-Caren, Camphen, p-Cymen, Limonen, α -Terpinen und β -Pinen konnten sich i.a. zufriedenstellend zuordnen lassen. Generell ist jedoch anzuführen, daß die Erfassung der Monoterpene größeren qualitativen Unsicherheiten unterliegt als etwa die Messung der wesentlich stabileren Aromaten. Dies macht ein besonders ausgeklügeltes QS-System mit Grund-, Zwischen- und Nachkalibrierung notwendig.

Generell lag die Konzentration der analysierten VOC im sub-ppb-Bereich, wodurch sehr hohe Anforderungen an das Meßsystem sowie die Qualitätssicherung gestellt wurden. Für einzelne Komponenten wurden sogar mittlere Belastungen im ppt-Bereich ermittelt.

Aufgrund der Auswahl des analysierten Bereichs und Angaben aus der Literatur kann geschlossen werden, daß die mengenmäßig wichtigsten Monoterpene zumindest teilweise erfaßt wurden.

Die Konzentrationen der gemessenen Substanzen lagen bei den erfaßten anthropogenen VOC in einem Bereich, wie er für Hintergrundmeßstellen als typisch anzusehen ist. Bei den biogenen VOC wurden mittlere Konzentrationen in folgender absteigender Reihenfolge bestimmt: α -Pinen, Isopren, Camphen¹, p-Cymen, Limonen, δ 3-Caren, Myrcen und δ 2-Caren. Die Summe der biogenen VOC war in dem analysierten Fenster etwas höher als die der anthropogen emittierten. Generell ist jedoch davon auszugehen, daß im niedermolekularen Bereich (C2 – C5), welcher gar nicht bzw. nur teilweise durch die Messungen abgedeckt wurden, mengenmäßig die bedeutendsten VOC liegen, welche in erster Linie anthropogenen Ursprungs sind (die Erfassung dieser VOC war nicht Ziel dieses Projektes).

Somit dürfte selbst an einem Standort, der in bezug auf anthropogene Emissionen als Hintergrundstandort, hinsichtlich biogener Emissionen jedoch als quellnah anzusehen ist, die anthropogen verursachte Belastung dominant sein. Messungen der zweiten Gruppe bedeutender Ozonvorläufer (NO_x) lassen zudem den Schluß zu, daß die Ozonbildung unter den analysierten Bedingungen NO_x-limitiert sein dürfte, d.h., Änderungen der VOC-Konzentration einen vergleichsweise geringen Einfluß auf die Ozonbildung haben dürften. Andererseits ist jedoch davon auszugehen, daß mit einem Sinken der anthropogenen VOC-Emissionen die relative Bedeutung der biogenen VOC für die Ozonbildung steigt.

Durch den Einsatz eines automatisierten GC konnten nicht nur die Konzentrationen, sondern auch der (Tages)-Verlauf verschiedener VOC simultan ermittelt werden. Für Isopren wurde ein Tagesgang mit ausgeprägtem Maximum am frühen Nachmittag ermittelt, welcher in etwa den Emissionsverlauf dieser Substanz widerspiegeln dürfte.

Völlig anders war der Tagesgang der analysierten Monoterpene. Hier wurden relative Minima am frühen Nachmittag ermittelt und vergleichsweise hohe Konzentrationen zu allen anderen

¹ Dieser Peak ist zwar mit Propylbenzol überlagert, jedoch lassen Vergleiche mit älteren Messungen (siehe Kapitel 4.1.4) den Schluß zu, daß ein Großteil des Signals dem Camphen zuzuschreiben ist.

Tageszeiten. In den Nachtstunden könnte einerseits die Freisetzung von gespeicherten Monoterpenen für die relativ hohen Konzentrationen verantwortlich sein, andererseits der verringerte Abbau durch die vergleichsweise niedrigen Ozon- und OH-Radikal-Konzentrationen.

Schwierigkeiten bei einer zweifelsfreien Interpretation der Daten bleiben allerdings aufgrund nicht quantifizierbarer mikroklimatischer Einflüsse, welche sich aus der Lage der Meßstelle unmittelbar in einem Waldgebiet ergab. Aus diesem Grund wurde für das folgende Jahr eine analoge Meßkampagne in Illmitz/Burgenland durchgeführt, wo zwar mit niedrigeren Monoterpenkonzentrationen, jedoch mit wesentlich überschaubareren meteorologischen Gegebenheiten zu rechnen war.

1.2 Illmitz

Die Meßkampagne war einerseits als Fortsetzung der zwei Jahre davor durchgeführten Messungen im Rahmen des POP-Projektes anzusehen, andererseits, um offene Fragen zu klären, die sich aus den Messungen in der Rosalia ergeben haben.

Wie schon 1995 innerhalb des POP-Projektes wurden im Sommer 1997 wieder sehr hohe Isoprenkonzentrationen gemessen. Die Konzentrationen lagen im Schnitt höher als die bei allen anderen bestimmten Substanzen. Offen war die Frage, in welcher Konzentration andere biogen emittierte NMVOC vorliegen.

Hier zeigte sich, daß diese in vergleichsweise geringen Konzentrationen vorkommen. Nicht abschließend geklärt werden konnte die Frage nach der Quelle der hohen Isoprenkonzentration. Augenscheinlich handelt es sich um Pflanzen, die nur Isopren, dieses dafür in hohen Mengen, emittieren. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in Illmitz die gemessene Isoprenkonzentration im Schnitt mehr als 2mal so hoch wie an der Rosalia war. Ganz anders die Monoterpene: Hier lagen die Konzentrationen im Rosliagebirge z.T. um mehr als einen Faktor 10 höher.

Wie bereits oben erwähnt, brachten die Messungen in der Rosalia betreffend den Tagesgang der Monoterpene ein überraschendes Ergebnis. Die Messungen in Illmitz sollten zeigen, ob es sich dabei um ein (durch besondere mikro-meteorologische Bedingungen hervorgerufenes) Spezifikum an einer Waldmeßstelle handelt, oder um ein allgemeines Phänomen. In diesem Zusammenhang sollte noch einmal erwähnt werden, daß laut Literatur die Synthese von Monoterpenen positiv mit der Blatttemperatur korreliert, und somit auch hohe Freisetzungsraten tagsüber zu erwarten sind. Dieser Sachverhalt spiegelte sich jedoch nicht im Tagesgang der analysierten Monoterpene wider. Hier wurden relative Minima am frühen Nachmittag ermittelt und vergleichsweise hohe Konzentrationen zu allen anderen Tageszeiten. Auch konnte keine Korrelation zwischen der mittleren Tagestemperatur bzw. der Tagessumme der Globalstrahlung und der Konzentration der Monoterpene gefunden werden.

2 SUMMARY

2.1 Rosaliagebirge

During the summer of 1996 the ambient air concentrations of several photochemical pollutants and their precursors were measured in a forest in the *Rosaliagebirge* (Lower Austria). The site can be classified as rural background site not influenced by emitters in the vicinity.

A main objective of the project was the quasi-continuous determination of the concentration of biogenic volatile organic compounds (VOC). Therefore, an automated gaschromatograph (GC) was specially adapted. VOC with 5 to 10 carbon atoms were analysed with a temporal resolution of 30 minutes. The analysed compounds included the biogenic VOCs (VOCs emitted by plants) isoprene, α -pinene, myrcene, camphen², δ 2-carene, δ 3-carene, p-cymene, limonene, α -terpinene³, and β -pinene⁴. It has to be emphasised that the determination of the concentration of monoterpenes is quite tricky and has required a sophisticated QC/QA system; e.g. calibrations at the beginning, during and at the end of the campaign were conducted. In general the concentrations of the single VOC components were below 1 ppb, sometimes as low as a few ppt.

The concentration of the anthropogenic VOCs was within a range typical of rural background sites. The highest mean concentration of the biogenic VOCs was measured for α -pinene, followed by isoprene, camphene, p-cymene, limonene, δ 3-carene, myrcene and δ 2-carene.

Expressed in ppbC, the sum of the biogenic VOC was higher than the sum of the anthropogenic VOC. Anyhow, it has to be emphasised that VOCs of low molecular weight (C2-C5), which usually occur in high concentrations and are mainly of anthropogenic origin, were not analysed within that campaign. Therefore it can be concluded that even at a site which is far away from anthropogenic emission sources, but in the immediate vicinity of biogenic emitters, anthropogenic VOC contribute more strongly to total ambient air VOC concentrations. Measurements of NO_x, the second important ozone precursor, conducted at the same site and within previous measurement campaigns indicate that ozone formation is NO_x limited at least in rural areas. This means that small changes in the concentration of (biogenic) VOCs are believed to have minor impact on the overall ozone formation. Anyhow, reductions of the emission of anthropogenic VOC will lead to a relative increase in the contribution of biogenic VOC to ozone formation.

By using an automated GC, the daily variations of the concentration of the different compounds could be analysed. Isoprene has a peak during daytime hours and relatively low concentrations at night. This behaviour corresponds to the emission pattern described in literature. In contrast, the concentration of the analysed monoterpenes was more or less constant, with a *minimum* during afternoon hours. This is in contradiction with emission patterns described in literature. A possible explanation might be that monoterpenes are *synthesised* during daytime but *released* at night due to the fact that stomata might be closed during daytime. On the other hand, high ozone and OH-radical concentrations in the afternoon might lead to a rapid degradation of monoterpenes.

2.2 Illmitz

A similar measurement campaign was conducted in *Illmitz* (Burgenland, in the east of Austria) in the summer of 1997. This site is also a rural background site (and also one of the

² This peak overlaps with the peak of propylbenzene. Anyhow, previous measurement campaigns indicate that the contribution from camphene to the peak is higher.

³ Overlap with 123 trimethylbenzene

⁴ Overlap with o-ethyltoluene

three Austrian EMEP sites), but not located in a forest, but surrounded by grassland near a lake.

The by far highest mean concentration of the biogenic VOCs was measured for isoprene; the concentration of the monoterpene compounds was at least 20 times lower than that of isoprene, starting with myrcene, followed by p-cymene, δ 3-carene, δ 2-carene and α -pinene. Therefore it can be concluded that certain plants in the immediate environment of the measurement site are strong emitters of isoprene, but do not emit monoterpenes at significant rates.

The diurnal variation in the concentration of all compounds was analysed in detail. The variations recorded for isoprene were quite similar to the results obtained in the *Rosaliagebirge*. A peak during daytime hours is followed by a decrease in the evening and relatively low concentrations at night and in the morning. This behaviour corresponds to the emission pattern described in literature.

Interestingly, the diurnal pattern of the concentration of the monoterpenes was, in contrast to isoprene, not in agreement with what was expected from literature. The concentration was more or less constant with a *minimum* in the afternoon hours. Possible explanations for this behaviour include again rapid degradation of monoterpenes during the afternoon by reaction with ozone and OH-radicals and a delay of emissions of monoterpenes synthesised and stored during the afternoon.

3 EINLEITUNG

3.1 Das Photooxidantienproblem

Während der Sommermonate kommt es in weiten Teilen Europas und Österreichs zum Auftreten von stark erhöhten 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; UBA, 1998). 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.

3.2 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 **V**olatile **O**rganic **C**ompounds)⁵ sowie Kohlenmonoxid (CO). Mit VOC wird eine ganze Gruppe von Substanzen bezeichnet, deren Vertreter z.T. sehr unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. Generell sind organische Verbindungen gemeint, 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 bezeichnet, die bei Sonneneinstrahlung und dem Vorhandensein von NO_x in der Lage sind, photochemisch Ozon zu bilden (UN/ECE, 1991).

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 wie etwa der Sonneneinstrahlung, der Temperatur etc. (diese Größen beeinflussen unter anderem die Ozonbildung), Windrichtung und Windgeschwindigkeit (bedingen Verteilung und Transport von Ozon und dessen Vorläufersubstanzen) sowie
- von der chemischen Zusammensetzung der Luftschicht, innerhalb dessen 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

⁵ Nicht eingeschlossen in der Bezeichnung VOC ist in diesem Bericht das Methan, welches in erster Linie als Treibhausgas bedeutend ist und aufgrund seiner relativ hohen Stabilität bei der lokalen Ozonbildung eine geringe Rolle spielt.

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**ohlen**w**asser**s**toffe). 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.

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, ungestättigte Verbindungen, insbesondere auch Isopren und Terpene) auch mit Ozon. Tabelle 1 zeigt die Geschwindigkeitskonstante 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-Konzentration⁶ eine theoretische mittlere Lebensdauer (jene Zeit, bis 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 und eine Ozonkonzentration von 50 ppb angenommen.

⁶ 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.

Tabelle 1: 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 einem anderen VOC, zur Bildung von Ozon durch Reaktion mit Stickstoffoxiden im Beisein von Sonnenlicht (UN/ECE, 1991). 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 VOC-Emissionen des Vereinigten Königreichs untersucht und die relative Bedeutung einzelner Verbindungsklassen für die Ozonbildung abgeleitet. Dabei zeigt sich etwa, daß der Beitrag des biogen emittierten Isoprens (siehe später) am ersten Tag nach der Emission zur Ozonbildung besonders hoch ist.

3.3 Emissionen von NMVOC

Generell kann zwischen Emissionen, die durch anthropogene Aktivitäten entstehen und biogenen Emissionen unterschieden werden. Unter anthropogenen Emissionen werden Emissionen verstanden, die durch Aktivitäten des Menschen verursacht bzw. beeinflusst werden. Biogene Emissionen werden durch (bio-)chemische Reaktionen in der belebten Natur frei. Allerdings zeigt sich in der Praxis, daß genauere Definitionen der beiden Ausdrücke notwendig sind, da die beiden Ausdrücke *per se* nicht eindeutig sind. So sind Emissionen von landwirtschaftlichen Nutzpflanzen klar durch (bio-)chemische Reaktionen in der belebten Natur bedingt, werden jedoch letztendlich durch menschliches Handeln (Pflanzungen, Düngung,..) entscheidend beeinflusst.

Für Österreich liegen Emissionsangaben für NMVOC für die Jahre 1980 - 1996 vor. Die Emissionen wurden vom Umweltbundesamt nach der sogenannten CORINAIR-Nomenklatur erfaßt und gegliedert. Dabei wird zwischen 11 (Haupt-)Verursachergруппen unterschieden ('SNAP codes'), welche jeweils selber wieder untergliedert werden können. Gruppe 11 ('Sonstige Quellen und Senken; früher: Natur) beinhaltet in erster Linie biogene Emissionen, ein großer Teil der Emissionen der Verursachergруппe 10 (Land- und Forstwirtschaft) werden durch (biogene) Emissionen von landwirtschaftlich genutzten Wäldern verursacht.

Tabelle 2 gibt die entsprechenden Werte für Österreich an (entnommen aus UBA, 1997).

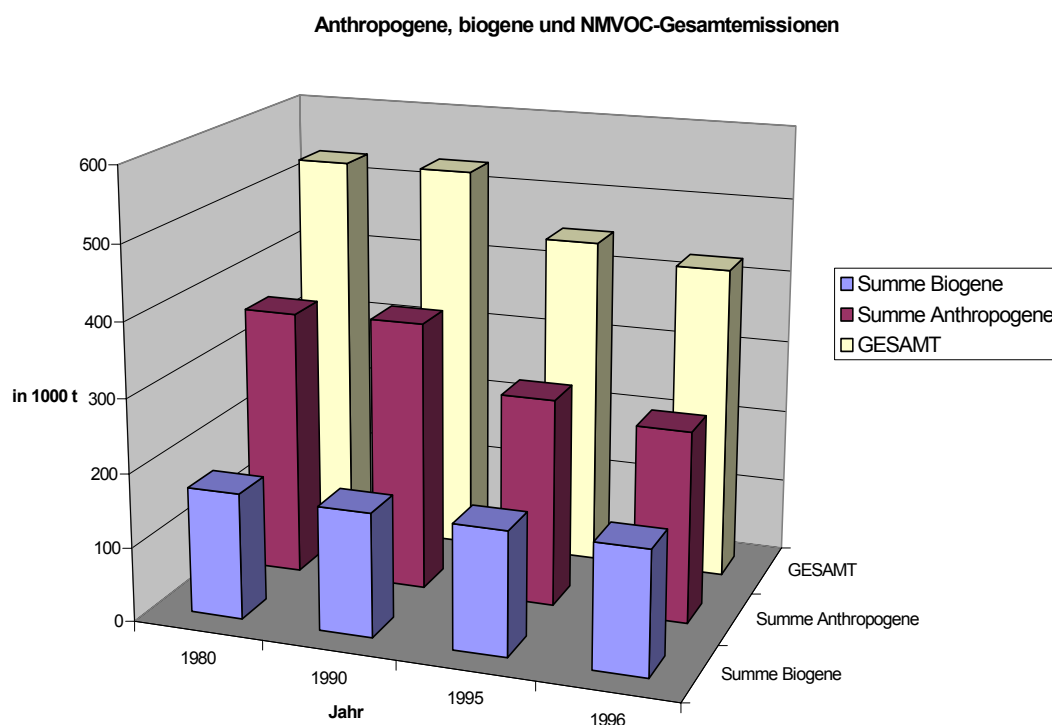
Tabelle 2: NMVOC-Emissionen in Österreich 1000 Tonnen nach CORINAIR*NMVOC emissions in Gg*

SNAP97	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
COMBUSTION IN ENERGY AND TRANSFORMATION INDUSTRIES	0,55	0,62	0,60	0,44	0,46	0,46	0,41	0,47	0,41	0,39	0,38	0,46	0,29	0,24	0,20	0,18	0,20	0,24
NON-INDUSTRIAL COMBUSTION PLANTS	40,94	41,61	39,48	37,77	43,87	42,33	51,24	48,35	53,12	48,87	47,09	40,68	35,51	39,99	38,13	42,03	41,43	38,76
COMBUSTION IN MANUFACTURING INDUSTRY	1,26	1,25	1,27	1,18	1,21	1,31	1,31	1,31	1,20	1,13	1,17	1,07	1,13	1,11	0,45	0,56	0,52	0,58
PRODUCTION PROCESSES	28,44	26,86	25,39	24,62	24,59	23,71	22,67	22,76	22,95	23,00	19,90	21,51	23,31	24,73	22,46	22,48	22,51	22,52
EXTRACTION AND DISTRIBUTION OF FOSSIL FUELS AND GEOTHERMAL ENERGY	4,36	4,08	4,09	4,21	4,08	4,23	4,43	4,54	4,72	4,87	5,00	5,64	5,54	5,59	5,68	4,93	4,04	3,50
SOLVENT AND OTHER PRODUCT USE	140,16	143,76	147,36	150,96	154,56	158,16	162,16	166,16	170,16	173,22	173,74	149,21	139,12	131,73	131,83	132,78	133,74	133,74
ROAD TRANSPORT	126,42	123,50	121,54	124,00	121,59	118,38	119,75	121,23	114,83	105,65	94,84	96,13	83,61	73,88	66,35	59,41	52,27	46,59
OTHER MOBILE SOURCES AND MACHINERY	6,58	6,45	6,22	6,22	6,21	6,35	6,33	6,15	6,11	5,79	5,61	5,24	4,93	3,87	5,68	4,30	2,89	4,07
WASTE TREATMENT AND DISPOSAL	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,57	0,58	0,65	0,66	0,67	0,67	0,67	0,67
AGRICULTURE	5,49	5,48	5,47	5,45	5,46	5,46	5,44	5,44	5,44	5,43	2,38	2,38	2,38	2,38	2,36	2,35	2,34	2,34
OTHER SOURCES AND SINKS	164,55	164,55	164,55	164,55	164,55	164,55	164,55	164,55	164,55	164,55	164,55	164,55	164,55	164,55	164,55	164,55	164,55	164,55
TOTAL	519,22	518,62	516,43	519,87	527,03	525,40	538,76	541,42	543,96	533,35	515,22	487,45	461,03	448,74	438,37	434,25	425,16	417,56

Ref.: Umweltbundesamt, UNECE/CLRTAP 1998

Abbildung 1 zeigt die Entwicklung der anthropogenen (SNAP codes 1-9), biogenen (SNAP codes 10 & 11) und der NMVOC-Gesamtemissionen in Österreich. Deutlich sichtbar ist der abnehmende Trend der anthropogenen Emissionen, wohingegen die biogenen relativ konstant blieben. Dadurch stieg deren relativer Anteil an den Gesamtemissionen von etwa 32 % (1980) auf knapp 40 % (1996).

Abbildung 1: Anteil verschiedener Verursacher an den NMVOC-Emissionen in Österreich



Neben der **Höhe** der biogenen Emissionen ist auch ihre **chemische Zusammensetzung** bedeutend für ihren Beitrag zur Oxidantienbildung. Im allgemeinen handelt es sich bei diesen Substanzen um extrem reaktionsfreudige Verbindungen⁷, in erster Linie Isopren, Vertreter der Gruppe der Terpene sowie andere VOC (unter anderem substituierte Kohlenwasserstoffe).

Isopren ist ein Kohlenwasserstoff mit der Formel C_5H_8 . Die exakte chemische Bezeichnung lautet 2-Methyl-1,3-butadien.

Unter **Terpenen** versteht man eine Substanzgruppe von Naturstoffen, deren Struktur sich durch Vervielfachung der Isoprenstruktur ergibt. Dies bedeutet, daß sie im allgemeinen ein Vielfaches von fünf Kohlenstoffatomen besitzen. Als Monoterpene werden Terpene aus zwei Isopreneinheiten bezeichnet (d.h. mit 10 C-Atomen), Sesquiterpene haben 15 C-Atome, Diterpene 20, etc.

Terpene können acyclisch sein bzw. einen oder mehrere Ringe besitzen.

⁷ Tabelle 1 zu entnehmen, daß etwa Isopren und das alpha-Pinen jene beiden Substanzen mit der kürzesten Lebensdauer der dort angeführten NMVOC sind.

Tabelle 3 gibt beispielhaft einige Terpene an, welche durch die Vegetation in die Atmosphäre emittiert werden. Zu beachten ist dabei, daß verschiedene Substanzen dabei in unterschiedlichem Ausmaß von den jeweiligen Pflanzenarten emittiert werden. Hier sind die Substanzen je nach Bedeutung in drei (willkürliche) Klassen eingeteilt (nach GUENTHER et al., 1994).

Tabelle 3: Einige Beispiele für biogen emittierte Terpene

Hauptanteil	verbreitet	gelegentlich
δ^3 -Caren	α -Thujen	α -Fenchen
d-Limonen	Tricylen	β -Fenchen
Myrcen	Terpinolen	χ -Fenchen
α -Pinen	α -Terpinen	ε -Fenchen
β -Pinen	β -Terpinen	Ornylen
Sabinen	χ -Terpinen	Alloocimen
Camphen	p-Cymen	Methylchavicol
1,8-Cineol	α -Phellandren	p-Cymen-8-ol
β -Phellandren	trans-Ocimen	Linalool
	cis-Ocimen	Pinocarvon
	2-Caren	Verbenon
		Fenchon
		Thujon

In Tabelle 4 werden Emissionsraten für einige europäische Baumarten angegeben.

Tabelle 4: Geschätzte Emissionsraten für einige Baumarten (normalisiert auf $T = 30^\circ\text{C}$ und PAR (Photosynthetisch aktive Strahlung) = $1000 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)

Baumart	Emissionsrate in $\mu\text{g C}/\text{g}\cdot\text{h}$	
	Isopren	Terpene
Fichte	1,75	1,6
Sitkafichte	10	?
andere Fichten	1,75	1,6
Douglasie	-	1,6
Waldkiefer	-	1,6
Seestrandkiefer	-	1,6
Eiche	70	0,2
mediterrane Eiche	7	0,2
nicht dominante Bäume	14	< 0,1

Für Österreich wird das Verhältnis von Isopren- zu Monoterpen-Emissionen mit etwa 1:1 angenommen (SIMPSON UND WINIWARTER, 1998).

Weiters ist anzuführen, daß biogene NMVOC-Emissionen auch einen wesentlich anderen **Verlauf** als anthropogene Emissionen aufweisen. Dies betrifft die jahreszeitlichen, wöchentlichen und tageszeitlichen Variationen.

Generell sind die biogenen Emissionen in der warmen Jahreszeit am höchsten (ganz im Gegensatz etwa zu den Emissionen der Verursachergruppe Wärme- und Heizkraftwerke). Diverse Untersuchungen haben gezeigt, daß die (Blatt-)Temperatur und die Sonneneinstrahlung zwei Faktoren sind, die die Emission biogener NMVOC entscheidend positiv beeinflussen. Dies bedeutet, daß die Emissionen tendenziell dann am höchsten sind, wenn für die photochemische Oxidantienbildung ideale Bedingungen herrschen.

3.4 Die Bedeutung von biogenen VOC bei der Oxidantienbildung

Über die Bedeutung von biogenen VOC bei der Ozonbildung liegen derzeit in Europa relativ wenige Daten vor. Allerdings legen

- der hohe Anteil an den Gesamtemissionen, insbesondere in Österreich durch den hohen Anteil an bewaldeten Flächen, sowie
- die hohe chemische Reaktivität

nahe, daß sie eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen.

Um bestehende Kenntnislücken zu schließen, sind Messungen bezüglich

- der Emission (u.a. zur Verifizierung der derzeit für die Erstellung von Emissionsinventuren verwendeten Emissionsfaktoren) und
- der Immission notwendig, darüber hinaus
- praktische Untersuchungen über den Beitrag von biogenen VOC zur Ozonbildung („Smog-Chamber“-Experimente) sowie
- Modellrechnungen zur Quantifizierung des Beitrags

dieser Substanzen.

Umfangreiche Untersuchungen zu den Punkten *Immission* und *Modellrechnungen zur Quantifizierung des Beitrags von biogenen VOC zur Oxidantienbildung* wurden innerhalb des Pannonischen Ozonprojektes (Baumann et al., 1997) durchgeführt. Im folgenden werden einige wichtige Ergebnisse dieses Projektes kurz zusammengefaßt.

3.4.1 Das Pannonische Ozonprojekt (POP)

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.

Wichtige Anwendungen dieses Modells sind

- die Analyse der Ozonbildung und der Ursachen der Ozonbelastung in Nordostösterreich, 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 Ozonvorläufersubstanzen 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;

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

Ziel des Projektteils *Daten und Experimente* 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.

Unter anderem wurden Messungen von VOC durchgeführt, wobei das Schwergewicht der Erfassung jedoch bei anthropogen emittierten Verbindungen lag. Eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse der VOC-Messungen befindet sich in SCHNEIDER (1997).

Die gemessenen VOC-Konzentrationen wurden anschließend u.a. mit den von dem Modell vorhergesagten Werten verglichen. Tabelle 5 zeigt einige Ergebnisse dieser Vergleiche für die Standorte Illmitz und Exelberg.

Tabelle 5: Vergleich der VOC-Einzelkomponentenmessungen innerhalb von POP aus 1995 mit Vorhersagen des photochemischen Modells (in ppb)

Standort		C6-C10 Alkane	Isopren	Pentan	Toluol + Benzol	Xylol
Illmitz	Modell	0,8	0,07	0,17	0,24	0,54
	Messung	0,7	0,80	0,25	0,81	0,23
Exelberg	Modell	1,1	0,06	0,16	0,28	0,50
	Messung	0,6	0,07	0,18	0,64	0,15

Auffällig ist die große Diskrepanz zwischen den modellierten und gemessenen Werten bei Isopren an der Meßstelle Illmitz. Hier wurden in der Meßkampagne Konzentrationen gefunden, die um über eine Größenordnung über den modellierten lagen.

4 ZIELE DER MEßKAMPAGNEN

Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, bestehen nach wie vor große Unsicherheiten bezüglich der Zusammensetzung der VOC-Immissionsbelastung in Österreich. Dies trifft insbesondere für biogenen VOCs zu.

Innerhalb der beschriebenen Meßkampagnen sollten insbesondere folgende Fragestellungen beantwortet werden:

1. Lassen sich Meßsysteme adaptieren, die zu einer weitgehenden automatisierten Erfassung biogener VOC geeignet sind?
2. Wie hoch sind die Konzentrationen von biogenen VOCs an unterschiedlichen ländlichen Standorten, u.a. im Verhältnis
 - zu der Gesamt-VOC-Konzentrationen
 - zu einzelnen (allein) anthropogen emittierten VOC bzw.
 - zu anderen Schadstoffen, die in der Ozonchemie eine Rolle spielen (NO_x; H₂O₂)?
3. Welche Einzelsubstanzen lassen sich nachweisen bzw. spielen quantitativ die größte Rolle?
4. Wie sieht der Tagesgang der analysierten Komponenten aus?

5 MATERIALIEN UND METHODEN

5.1 Standorte der Meßkampagnen

Für die Messungen wurden zwei Standorte im Osten Österreichs ausgewählt, einer im Rosaliagebirge (Niederösterreich), der andere in Illmitz (Burgenland). Beide sind als Hintergrundstandorte anzusehen, d.h. nicht in unmittelbarer Nähe zu anthropogenen Emissionsquellen.

5.1.1 Rosaliagebirge

Die Messungen fanden am Westhang des Rosaliagebirges in 400 m Seehöhe statt. Der Meßcontainer befand sich inmitten eines Waldes in einem engen Tal, einem östlichen Seitental des Ofenbachtals. In der Umgebung befindet sich ausschließlich Wald. Die nächste schwach befahrene Straße (Kleinwolkersdorf – Hohenwolkersdorf) befindet sich ca. 1300 m westlich des Meßplatzes auf einer Höhe von ca. 480 m. Die nächste größere Stadt ist Wiener Neustadt ca. 10 km nördlich.

5.1.2 Illmitz

Am Standort Illmitz im Seewinkel (Burgenland) befindet sich eine reguläre Luftgütemeßstelle des Umweltbundesamtes. Sie ist Teil des österreichischen Hintergrund- sowie des europaweiten EMEP-Meßnetzes.

Die Meßstation befindet sich in einer Seehöhe von 117 m in ebenem Gebiet im Grünland in unmittelbarer Nähe zum Neusiedlersee und ist als klassische Hintergrundmeßstelle anzusehen.

5.2 Gemessene Komponenten

An der Meßstelle Rosaliagebirge wurden folgende Komponenten gemessen:

- diverse VOC-Komponenten
- H₂O₂ (Wasserstoffperoxid)
- O₃ (Ozon)
- NO_x (Stickstoffoxide)
- THC (Total Hydrocarbons; Summe der Kohlenwasserstoffe)
- CH₄ (Methan)

5.3 Eingesetzte Meßsysteme

5.3.1 VOC-Messung

Die Messungen wurden mit einem eigens dafür adaptierten vollautomatischen Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (AirmoVOC 1010) durchgeführt.

Das Meßprinzip beruht auf der Probenahme durch sorptive Anreicherung der zu analysierenden Komponenten in Sammelröhrchen und anschließender gaschromatographischer Analyse, wobei Probenahme und Analyse nach einem vorgegebenen Zyklus automatisch durchgeführt werden.

Bei der Probenahme wird Umgebungsluft mit Hilfe einer Pumpe über einen genau definierten Zeitraum angesaugt und über ein Adsorptionsröhrchen geführt, wobei das Volumen der Gasprobe bestimmt wird. Die adsorbierte Probe wird anschließend durch Aufheizen des Röhrchen thermisch desorbiert, mit Trägergas in die mit CO₂ gekühlte Cryotrap gespült, durch rasches Erhitzen verdampft und in die Kapillarsäule injiziert.

Die Detektion der aufgetrennten Komponenten erfolgt mit einem Flammenionisationsdetektor. Ein internes Datenerfassungssystem ermittelt die Retentionszeiten und integriert die Signale, welche innerhalb eines vordefinierten Retentionszeitfensters liegen.

Abbildung 2 faßt die Betriebsbedingungen zusammen.

Abbildung 2: Gerätebedingungen des automatischen GCs

Probenahme:	
Adsorptionsröhrchen:	Carbosieve / Carbopack
Probenahmefluß:	130 ml / min
Probenahmezeit:	30 min
GC:	
Trägergas:	Wasserstoff
GC-Säule:	DB 2,5 - BGB (10 m x 0,2 mm x 1 µm)
FID:	150°C
Temperaturprogramm:	1 min 35° mit 4° / min auf 150°C
Desorptionseinheit:	
Cryotrapfüllung:	Carbopack B
Kühltemperatur Cryotrap:	- 30°C (CO ₂ - Kühlung)
Desorptionstemperatur Cryotrap:	350°C
Desorption der Röhrchen:	3 min, 350°C

5.3.1.1 Anmerkung zur weitgehend automatisierten Messung biogener VOCs

Aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften ist die Erfassung von biogenen VOC mit Hilfe von quasi-kontinuierlichen Meßsystemen keine triviale Aufgabe. Zur Erfassung von (anthropogen emittierten) Alkanen und Aromaten insbesondere an belasteten Standorten sind automatisierte Prozeß-Gaschromatographen schon seit längerem im Einsatz. Die Erfassung von biogenen VOC erfordert jedoch einige spezifische Modifikationen.

Art und Länge der Säule müssen speziell so ausgelegt sein, daß die Trennung im Bereich der Monoterpene am höchsten ist.

Aufgrund ihrer hohen Reaktivität sollte sichergestellt sein, daß die Probe jeweils nur so kurz als möglich im Probenahmesystem verweilt.

Monoterpene können unter normalen Bedingungen (im Gegensatz zu den meisten Alkanen und Aromaten) mit Ozon reagieren; dadurch können z.T. erhebliche Verluste auf Sorbentien entstehen. Aus diesem Grund wurde der eingesetzte Gaschromatograph mit einem Ozonscrubber versehen, welcher Ozon möglichst quantitativ abbauen soll, biogene VOC jedoch nicht beeinflußt.

Dem Sorbentienmaterial kommt eine hohe Bedeutung zu, da auch hier Reaktionen und Umlagerungen der reaktiven VOC möglichst hintangehalten werden sollten.

Wesentliche Entwicklungsarbeiten zur Lösung dieser Schwierigkeiten wurden von M. Bäumle (Fa. METAIR) geleistet.

Kalibration und qualitätssichernde Maßnahmen

Funktionskontrolle des Gaschromatographen:

Eine optische Funktionskontrolle (Gasdrücke und Geräteparameter) und eine Kontrolle des Probenahmeinflusses erfolgten etwa 1 mal wöchentlich. Als interner Standard wurde Chlorbenzol bei jeder Probe über den Kalibriereinschub zudosiert. Eine Blindwertkontrolle erfolgte täglich durch Analyse eines nicht besaugten Röhrchens.

Kalibration des FID:

Vor Beginn und während der Meßkampagne erfolgten Mehrpunktkalibrationen mit Toluol. Dazu wurde ein flüssiger Toluolstandard über einen internen Kalibriereinschub dosiert und ein Faktor ermittelt, der die Empfindlichkeit des Gerätes dokumentiert. Dieser Faktor wurde zur Quantifizierung sämtlicher sorbierter NMKW's herangezogen. Die Empfindlichkeit der einzelnen Substanzen zueinander wurde im Rahmen der Methodenerstellung berücksichtigt.

Die Bestimmungsgrenze betrug unter den gegebenen Geräte- und Probenahmebedingungen für alle Komponenten 0,001 ppb.

Analysierte Komponenten

Tabelle 6 zeigt eine Zusammenstellung der analysierten Komponenten. Jene Substanzen, die in erster Linie biogenen Emissionen zuzuschreiben sind, sind fett gedruckt. Aufgrund der Tatsache, daß das Schwergewicht auf der Erfassung von relativ hochmolekularen Substan-

zen lag, konnten keine Kohlenwasserstoffe mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen analysiert werden.

Tabelle 6: Analysierte Kohlenwasserstoffe, Peak-Nummer und Abkürzungen; Jene Substanzen, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, sind grau unterlegt, biogene VOC sind **fett gedruckt**

Substanz	Abkürzung ²	Substanz	Abkürzung ²
n-Pentan	--	o-Xylol	--
Isopren	--	n-Nonan	--
Cyclopentan	--	Cumol	--
iso-Hexan	i-Hexan	α-Pinen	--
3-Methylpentan	--	Propylbenzol + Camphen ³	Prb_ Camph
n-Hexan	--	m-,p-Ethyltoluol	mp_Et_toluol
Methylcyclopentan + 2,4-Dimethylpentan ³	Metcpen	1,3,5-Trimethylbenzol	135-Trimetbenz
Benzol	--	o-Ethyltoluol + β-Pinen ³	o-Et_tol
iso-Heptan + 2,3-Dimethylpentan ³	i-Heptan	1,2,4-Trimethylbenzol	124-Trimetbenz
3-Methylhexan	3-Methexan	Myrcen	--
n-Heptan	--	δ2-Caren	--
Toluol	--	n-Dekan	--
n-Oktan	--	δ3-Caren	--
Ethylbenzol	Et_benzol	1,2,3-Trimethylbenzol + α-Terpinen ³	123-TriTerp
m,p-Xylol	--	p-Cymen	--
Styrol	--	Limonen	--

² in Tabellen und Abbildungen verwendete Abkürzung

³ Substanzen werden als Summe angegeben

5.3.2 H₂O₂-Messungen

Analysator	Aero Laser AL 1002 H₂O₂-Analyzer
Meßprinzip	Fluoreszenzmessung nach enzymatischer Reaktion mit Peroxidase
Konzentrationsangabe	ppb
Untere Nachweisgrenze	0,05 ppb
Präzision	+/- 0,1 ppb
Ansprechzeit (T ₉₀)	180 Sekunden
Kalibrierung	interne Permeationsquelle - mit Flüssigstandard abgeglichen

5.3.3 Ozonmessungen

Analysator	Horiba APOA-350 E
Meßprinzip	UV-Absorption
Konzentrationsangabe	ppb
Untere Nachweisgrenze	2 ppb
Präzision	± 1 ppb
Ansprechzeit (T ₉₀)	120 s
Kalibrierung	mit TECO 49 PS

5.3.4 Messungen von Stickstoffoxiden (NO und NO_x)

Analysator	Horiba APNA-360 E
Meßprinzip	Chemilumineszenz, 2-Kanal-System mit 2 Photomultipliern
Konzentrationsangabe	ppb
Untere Nachweisgrenze	NO: 0,3 ppb NO ₂ : 0,9 ppb
Präzision	± 1 ppb
Ansprechzeit (T ₉₀)	85 s
Kalibrierung	Verdünnung von NO-Gas mit Kalibrator ML8550

5.4 Zeitraum der Messungen und Verfügbarkeit der Daten

Die Messungen im Rosaliagebirge wurden vom 2.7. – 28.8. 1996 durchgeführt.

Durch gerätebedingte Ausfälle liegen nicht von der gesamten Einsatzdauer VOC-Daten vor. Folgende Zeiträume sind durch Messungen abgedeckt:

- 2.7. – 6.7. 1996
- 9.7. – 18.7. 1996
- 31.7. – 3.8. 1996
- 9.8. – 28.8. 1996

Tabelle 7 gibt die Verfügbarkeit der anderen Luftgütemeßdaten über den gesamten Meßzeitraum.

Tabelle 7: Verfügbarkeit verschiedener Luftgütemeßdaten

Komponente	Verfügbarkeit in %
Ozon	72,6
H ₂ O ₂	65,2
NO _x	72,7
VOC	etwa 60

Die generell niedrigen Verfügbarkeiten wurden in erster Linie durch wiederholten Blitzschlag und einen anschließenden Ausfall der Meßgeräte verursacht, da einerseits der Meßkontainer nicht mit adäquaten Blitzschutzeinrichtungen ausgestattet war, andererseits eine ungewöhnlich hohe Gewitterinzidenz während der Dauer der Meßkampagne gegeben war.

Die Meßkampagne in Illmitz erstreckte sich vom 28. Juli bis zum 17. September 1997.

Durch gerätebedingte Ausfälle liegen nicht von der gesamten Einsatzdauer VOC-Daten vor. Folgende Zeiträume sind durch Messungen abgedeckt:

- 28.7. – 2.9. 1997
- 5.9. – 17.9. 1997

5.5 Meteorologische Bedingungen

Meßzeitraum 1996

Die Monatsmitteltemperatur lag im Juli 1996 in fast ganz Österreich unter dem langjährigen Mittel. Besonders kühl war es im Juli in Teilen Niederösterreichs.

Der August wies in großen Teilen Österreichs mittlere Temperaturen im Bereich des langjährigen Mittelwertes auf. Allerdings lagen die Niederschlagsmengen meist über dem Durchschnitt, ganz besonders im Osten Niederösterreichs.

Insgesamt waren dadurch für die Oxidantienbildung alles andere als optimale Bedingungen gegeben, wodurch auch die Ozonbelastung in diesen Monaten unter jener der Vergleichsmonate der Vorjahre lag.

Meßzeitraum 1997

Die Temperatur lag im August 1997 in ganz Österreich um bis zu 1.5 °C über dem klimatologischen Durchschnitt, die Niederschlagsmengen im Großteil des Bundesgebietes unter diesem, wobei es im Nordosten besonders trocken war. Allerdings war der August 1997 von relativ unbeständigem Wetter ohne langanhaltende großräumige Hochdruckgebiete gekennzeichnet. Es gab immer wieder Kaltfronten mit Regenschauern, und Quellbewölkung trat über dem Bergland fast jeden Tag auf. Es gab keine überdurchschnittlich heißen Tage, die höchste Temperatur wurde mit 30,7 °C in Neusiedl am See erreicht.

Der September 1997 wies im Osten und Norden Österreichs durchschnittliche Temperaturen auf. Die Niederschlagsmengen lagen im größten Teil Österreichs unter dem klimatologischen Durchschnitt, allerdings fielen im Raum Graz sowie südlich von Wien (einschließlich des Neusiedlersees) bis zu 175% des Erwartungswertes, und zwar überwiegend im Zuge von Gewittern am 6. und 7. September. Die Sonnenscheindauer lag im Großteil Österreichs deutlich über dem langjährigen Durchschnitt.

6 ERGEBNISSE

6.1 Rosaliagebirge

6.1.1 Durchschnittliche Konzentrationen der gemessenen Schadstoffe

Eine detaillierte Zusammenstellung *aller* gemessener VOC-Werte findet sich in HANUS-ILLNAR A. und I. STACH (1997a, b). Die Konzentrationen der anderen Luftschadstoffe finden sich in der Luftgütedatenbank des Umweltbundesamtes. Bei Bedarf sind nähere Auskünfte und gegebenenfalls Einzelmessdaten unter der E-Mailadresse Schneider@ubavie.gv.at zu erfragen.

Tabelle 8 gibt die minimalen, maximalen und durchschnittlichen Konzentrationen der gemessenen Schadstoffe wieder.

Tabelle 8: Verschiedene statistische Größen der gemessenen Konzentrationen diverser Komponenten im Rosaliagebirge 1996. Angaben in ppb außer CH₄ (in ppm), NMHC und THC (jeweils in ppmC)

	Minimum	5-Perzentil	Mittelwert	Median	95-Perzentil	Maximum
CH ₄	0,00	0,00	1,58	1,78	1,86	1,96
H ₂ O ₂	0,0	0,0	0,1	0,0	0,4	1,1
NMHC	0,00	0,00	0,06	0,06	0,17	0,84
NO	0	0,0	0,2	0,2	0,5	25
NO ₂	0	0,2	1	1	3	12
NO _x	0	0,5	1,7	1,5	3,5	37
O ₃	1	7	22	19	51	64
THC	0,000	0,000	1,6	1,8	2,0	2,8
n-Pentan	0,013	0,064	0,170	0,155	0,347	1,023
Isopren⁸	0,009	0,041	0,242	0,157	0,641	1,828
Cyclopentan	0,003	0,011	0,041	0,032	0,113	0,258
i-Hexan	0,015	0,027	0,078	0,065	0,156	1,321
3-Methylpentan	0,012	0,020	0,063	0,051	0,150	0,331
n-Hexan	0,017	0,025	0,071	0,065	0,143	0,375
Metcpen	0,006	0,014	0,034	0,031	0,068	0,206
Benzol	0,065	0,101	0,235	0,211	0,447	0,907
i_Heptan	0,003	0,007	0,023	0,017	0,054	0,216
3_Methexan	0,002	0,004	0,014	0,011	0,035	0,169

⁸ Biogene VOC sind fett gedruckt

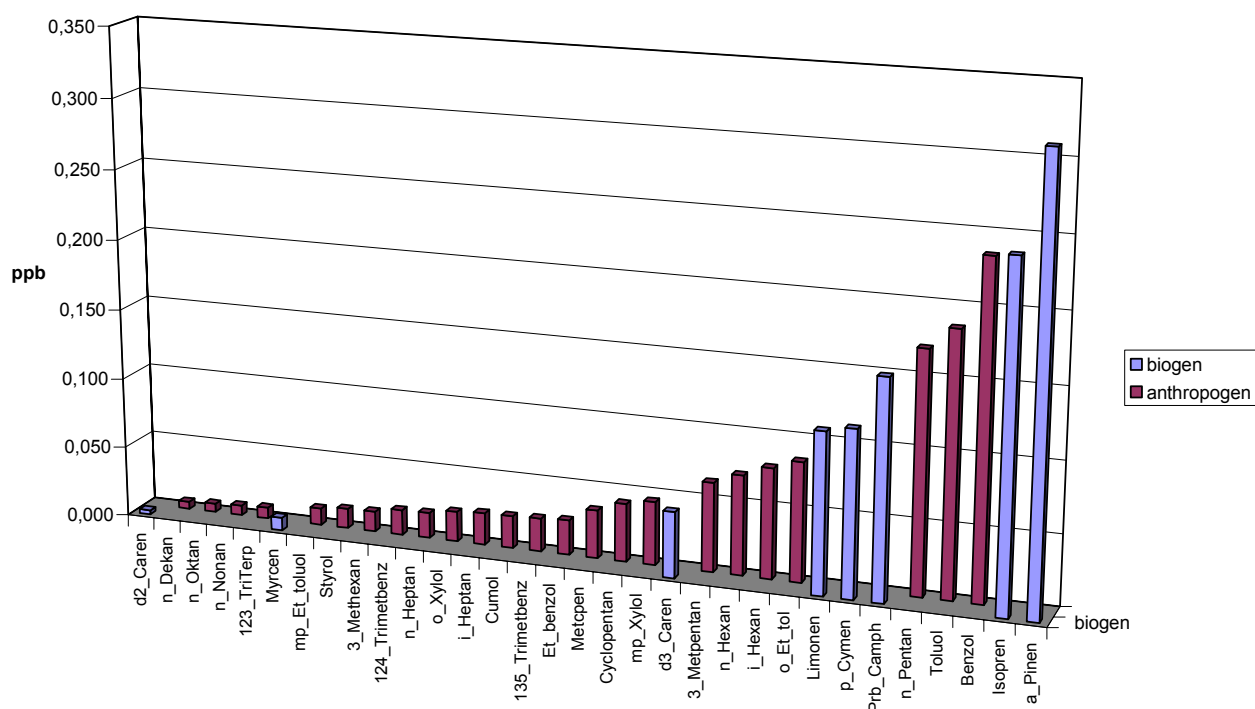
Tabelle 8: Fortsetzung

	Minimum	5-Perzentil	Mittelwert	Median	95-Perzentil	Maximum
n_Heptan	0,002	0,008	0,018	0,015	0,038	0,155
Toluol	0,038	0,070	0,185	0,146	0,408	3,499
n_Oktan	0,002	0,002	0,006	0,005	0,014	0,080
Et_benzol	0,003	0,010	0,025	0,021	0,052	0,267
mp_Xylol	0,003	0,013	0,045	0,031	0,115	0,832
Styrol	0,002	0,002	0,014	0,008	0,071	0,121
o_Xylol	0,002	0,004	0,021	0,015	0,063	0,340
n_Nonan	0,001	0,002	0,007	0,006	0,016	0,064
Cumol	0,001	0,003	0,023	0,020	0,047	0,119
a_Pinen	0,030	0,066	0,313	0,275	0,679	1,223
Prb_Camph	0,004	0,038	0,155	0,128	0,329	0,760
mp_Et_toluol	0,001	0,002	0,012	0,005	0,043	0,282
135_Trimetbenz	0,001	0,003	0,024	0,020	0,057	0,120
124_Trimetbenz	0,001	0,002	0,018	0,011	0,052	0,361
Myrcen	0,001	0,002	0,009	0,007	0,025	0,058
d2_Caren	0,001	0,001	0,003	0,002	0,007	0,009
n_Dekan	0,001	0,001	0,005	0,003	0,014	0,081
d3_Caren	0,001	0,005	0,047	0,034	0,128	0,302
123_TriTerp	0,001	0,001	0,008	0,003	0,027	0,117
p_Cymen	0,002	0,028	0,117	0,105	0,242	0,575
Limonen	0,001	0,029	0,114	0,100	0,242	0,471

Die für THC, CH₄ und NMHC ermittelten Werte erscheinen nicht realistisch (so ist bekannt, daß die Hintergrundkonzentration für Methan in Europa über 1,72 ppm liegt) und wurden somit in den weiteren Auswertungen nicht mehr berücksichtigt.

Abbildung 3 zeigt die Mittelwerte der während der Kampagne gemessenen VOC-Konzentrationen.

Abbildung 3: Mittlere Konzentration der biogenen bzw. anthropogenen VOC im Rosaliagebirge



Deutlich zu sehen ist, daß in dem analysierten ‚Fenster‘ (etwa zwischen C5 und C12) unter den 8 Einzelsubstanzen, welche im Durchschnitt in den höchsten Konzentrationen auftraten, 5 biogenen Ursprungs waren.

Die Summe der Mittelwerte der analysierten biogenen VOC beträgt etwa 9,6 ppbC, jene der anthropogenen VOCs etwa 7,4 ppbC. Generell ist davon auszugehen, daß im niedermolekularen Bereich (C2 – C5) welcher gar nicht bzw. nur teilweise durch die Messungen abgedeckt wurde, mengenmäßig die bedeutendsten VOC liegen, welche in erster Linie anthropogenen Ursprungs sind.

Dies bedeutet, daß die Vorbelastung durch anthropogene VOC weit höher sein dürfte als der lokale Beitrag biogener VOC. Berücksichtigt man ebenso, daß an dem Standort der Kampagne (und in vergleichbaren Hintergrundgebieten) sehr niedrige NO_x-Konzentrationen auftreten (im Schnitt nur etwa 1,5 ppb NO_x), so ist wahrscheinlich, daß zumindest unter den Bedingungen, welche während der Meßkampagne herrschten, die Bedeutung der biogenen VOC für die Ozonbildung eher gering ist. Anders ausgedrückt, ist der anthropogene Anteil der VOC so hoch, daß die Ozonsynthese NO_x-limitiert sein sollte.

Unklar ist allerdings der Einfluß der biogenen VOC auf die *Kinetik* der Ozonbildung. Im unmittelbaren Waldbestand ist dabei sogar eine vorübergehende Senkung der (lokalen) Ozonkonzentration denkbar, da Monoterpene relativ leicht mit Ozon reagieren können (siehe auch Kapitel 4.1.3).

6.1.2 Tagesgänge

In den Abbildungen 4-7 werden mittlere Tagesgänge von einigen während der Meßkampagne bestimmten Substanzen wiedergegeben.

Abbildung 4: Mittlerer Tagesgang der Summe der biogenen, anthropogenen und der gesamten erfaßten VOC

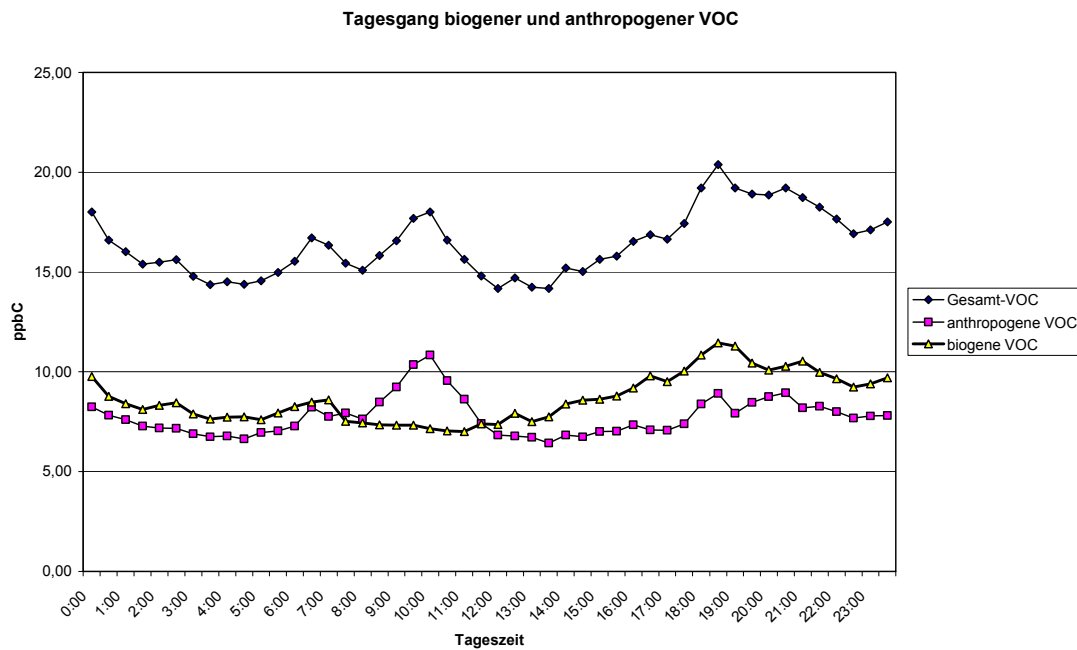


Abbildung 5: Mittlerer Tagesgang der α -Pinen und der Limonenkonzentration

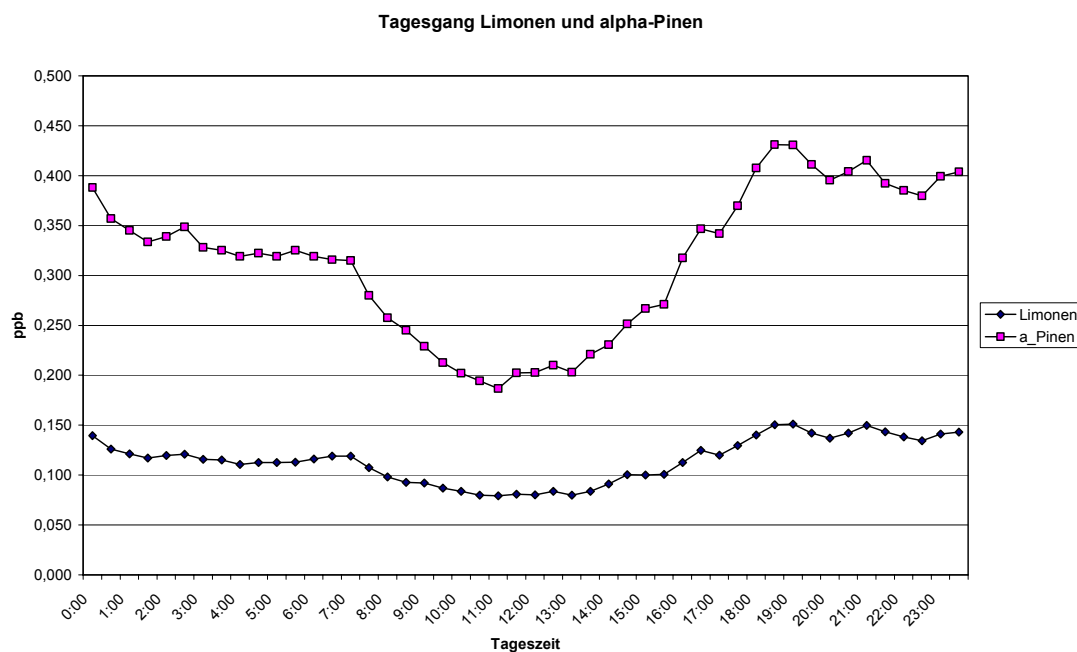


Abbildung 6: Mittlerer Tagesgang der Benzol- und der Toluolkonzentration

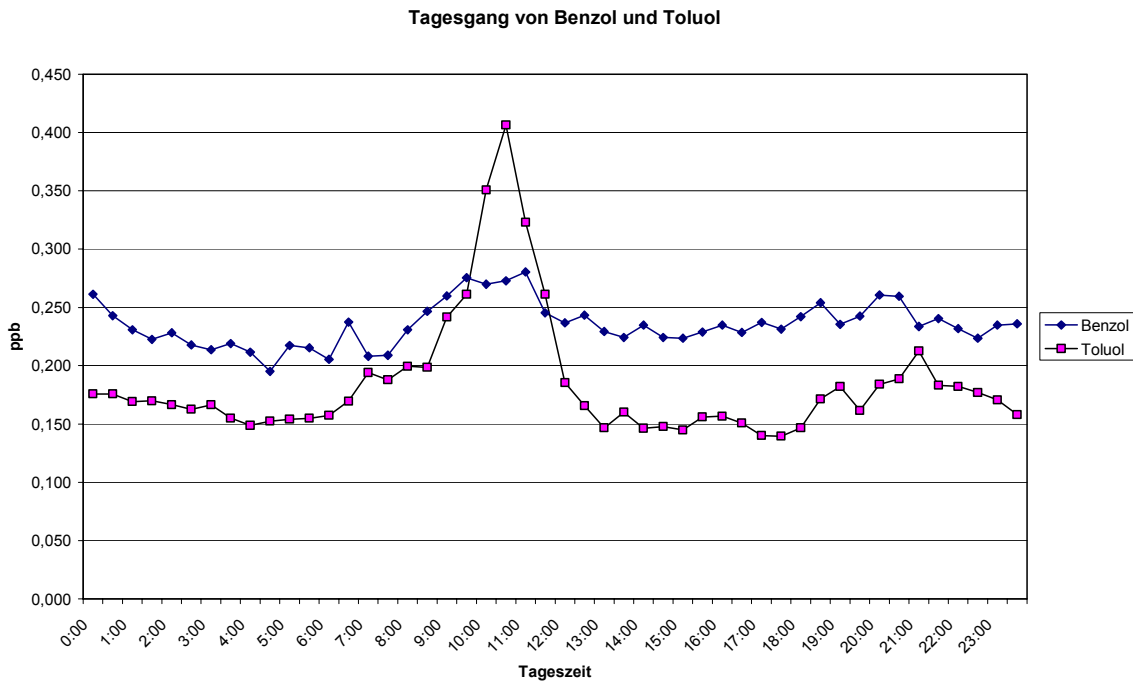
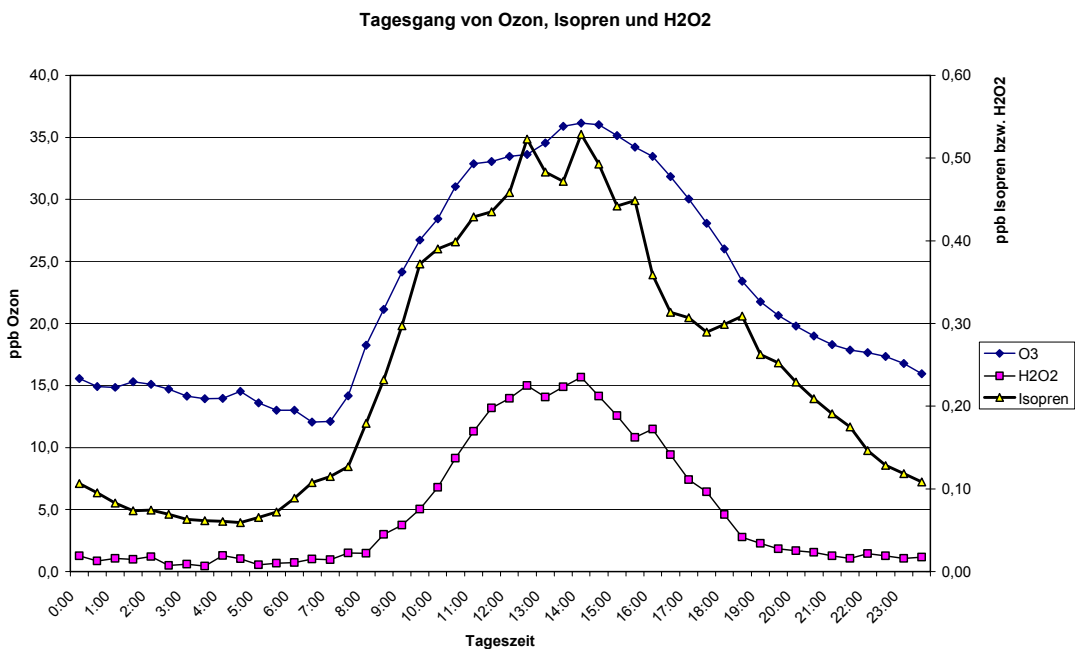


Abbildung 7: Mittlerer Tagesgang von Ozon, Isopren und H₂O₂



Der mittlere Tagesverlauf der Summe der anthropogenen (Abbildung 4) VOC zeigt keinen sehr ausgeprägten Tagesgang, wie es für eine Hintergrundmeßstelle auch erwartet werden kann. Lediglich am Vormittag ist ein Ansteigen der Konzentrationen zu beobachten. Etwas überraschend ist der Verlauf der biogenen VOC. Hier ist um die Mittagszeit ein relatives Minimum zu beobachten, gefolgt von einem leichten Anstieg bis zum frühen Abend. Um die Ursachen für diesen Verlauf zu ergründen, ist eine Betrachtung der Tagesgänge einzelner Substanzen hilfreich.

Auffällig ist der Tagesgang der analysierten Monoterpene (Abbildung 5). Diese Substanzen haben ein ausgeprägtes Minimum um die Mittagszeit. Aus der Literatur ist bekannt, daß die Emission dieser Substanzen in erster Linie von der Blattertemperatur abhängt (und weniger von der Sonneneinstrahlung). Im Gegensatz zu Isopren können die Monoterpene auch in den Pflanzen gespeichert werden (d.h., die Emission erfolgt nicht notwendigerweise unmittelbar auf die Synthese). Einige weitergehende Betrachtungen zur Ursache des Tagesganges der Monoterpene finden sich in Kapitel 4.1.3.

Benzol und Toluol zeigen einen in dieser Form erwarteten Tagesverlauf mit Spitzen am Vormittag. Dies deutet auf den Einfluß lokaler Emissionen hin, da am Morgen die (Verkehrs-)Emissionen am höchsten sein dürften. Ein weiteres Indiz dafür, daß lediglich um diese Tageszeit *lokale* Emissionen eine große Rolle bei der Belastung durch anthropogene VOC spielen, ist das Toluol zu Benzol-Verhältnis⁹. Dieses liegt während der Belastungsspitze bei knapp zwei (und deutet somit auf frische Luftmassen hin), während sonst für Hintergrundgebiete typische Verhältnisse von unter 1 gemessen wurden.

Der Tagesgang der Isoprenkonzentration entspricht ziemlich genau dem Verlauf der Emissionen, wie er in der Literatur beschrieben wird. Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, sind die (Blatt-) Temperatur sowie die Sonneneinstrahlung positiv mit der Isoprenbiosynthese und damit der Isoprenemission korreliert (generell kommt es unmittelbar nach der Synthese zum Entweichen des leicht flüchtigen Isoprens).

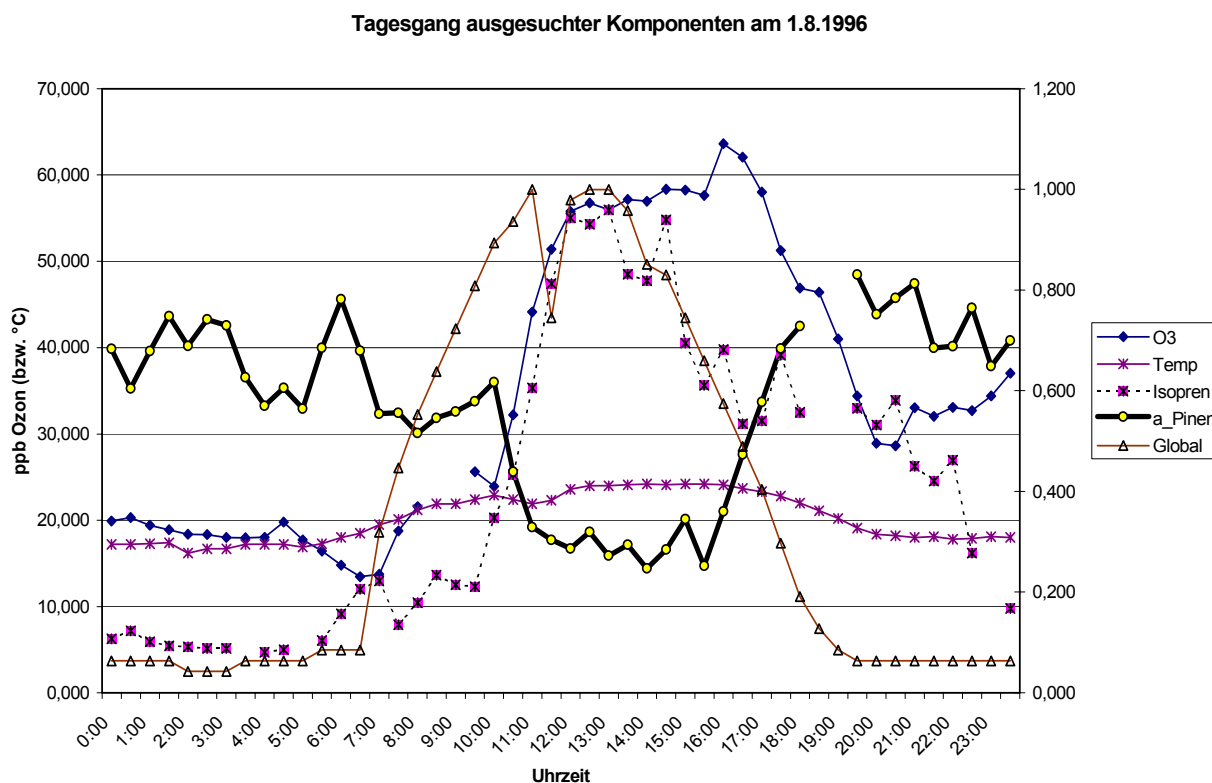
6.1.3 Analyse eines einzelnen Tages

Um nähere Hinweise für die Ursache des Verlaufs der Monoterpene zu bekommen, wird im folgenden ein Tagesgang exemplarisch untersucht. Für ein genaueres Verständnis wäre auch die Kenntnis diverser meteorologischer Komponenten notwendig. Bedauerlicherweise liegen vom Standort der luftchemischen Messungen keine meteorologischen Messungen vor. Für grobe Interpretationen können aber zum Vergleich Daten der Meßstelle Wiesmath (Amt der NÖ LReg.) herangezogen werden, welche sich ca. 10 km südlich in 730 m Seehöhe befindet (allerdings ist diese Meßstelle im Gegensatz zur Meßstelle Rosaliagebirge exponiert gelegen und von Wiesen umgeben).

Abbildung 8 zeigt exemplarisch den Tagesgang verschiedener Parameter am 1.8.1996.

⁹ Kfz-Emissionen enthalten etwa doppelt soviel Toluol wie Benzol. Mit zunehmendem Alter der Luftmassen kommt es durch die höhere chemische Stabilität des Benzols zu einer kontinuierlichen relativen Anreicherung dieser Komponente.

Abbildung 8: Tagesgang verschiedener Komponenten am 1.8.1996 (linke Achse: ppb Ozon bzw. Temperatur in °C; Rechte Achse: andere Komponenten in ppb)



Wie schon bei den mittleren Taggängen ist deutlich zu sehen, daß Ozon und Isopren wieder ein ausgeprägtes Maximum in den Nachmittagsstunden aufweisen. Parallel dazu verlaufen die Globalstrahlung und, weniger ausgeprägt, die Temperatur.

Die Isoprenkonzentration steigt zeitversetzt zum Anstieg der Globalstrahlung, um dann relativ bald wieder gemeinsam mit der Globalstrahlung abzufallen.

Auffällig ist jedoch der gegensätzliche Verlauf von Ozon und α -Pinen¹⁰. Mit Ansteigen der Ozonkonzentration am späten Vormittag sinkt die α -Pinen-Konzentration. Umgekehrt steigt diese wieder am späteren Nachmittag parallel zum Absinken der Ozonkonzentration. Dies könnte ein deutlicher Hinweis darauf sein, daß der Tagesgang von α -Pinen (und von anderen Monoterpenen) nicht nur von dem Emissionsverlauf, sondern besonders stark durch (Ozon-induzierte?) Abbauprozesse determiniert wird.

Dies steht im Einklang mit der bekannt hohen Reaktivität der Monoterpene mit Ozon. Zur Illustration gibt Tabelle 9 berechnete mittlere Lebensdauern τ bezogen auf die Reaktion mit Ozon bzw. OH-Radikalen an. Die Lebensdauer gibt an, in welchem Zeitraum die Ausgangs-

¹⁰ α -Pinen wurde deshalb exemplarisch ausgewählt, da diese Komponente im Schnitt von allen Monoterpenen in der höchsten Konzentration vorliegt, wodurch die Meßunsicherheiten niedriger sind als bei den anderen ausgewerteten Monoterpenen.

konzentration auf 1/e des ursprünglichen Wertes gefallen ist (was einer Abnahme um 63% entspricht).

Tabelle 9: Mittlere Lebensdauer τ in Stunden bezogen auf die Reaktion mit Ozon (bei einer Konzentration von 50 ppb) bzw. OH-Radikalen ($2,4 \cdot 10^5$ ppb)

Substanz	τ (Ozon)	τ (OH)
Methan	$> 2 \cdot 10^7$	49 000
n-Hexan	$> 2 \cdot 10^7$	76
Benzol	$> 2 \cdot 10^4$	334
Isopren	14	4,3
α -Pinen	2,1	8,0
Limonen	0,3	2,5
δ 3-Caren	1,7	4,9

Deutlich zu sehen ist, daß bei den angeführten Monoterpenen (die drei letzten Substanzen in der Tabelle) der Abbau durch Ozon eine größere Rolle spielen dürfte als die Reaktion mit OH-Radikalen.

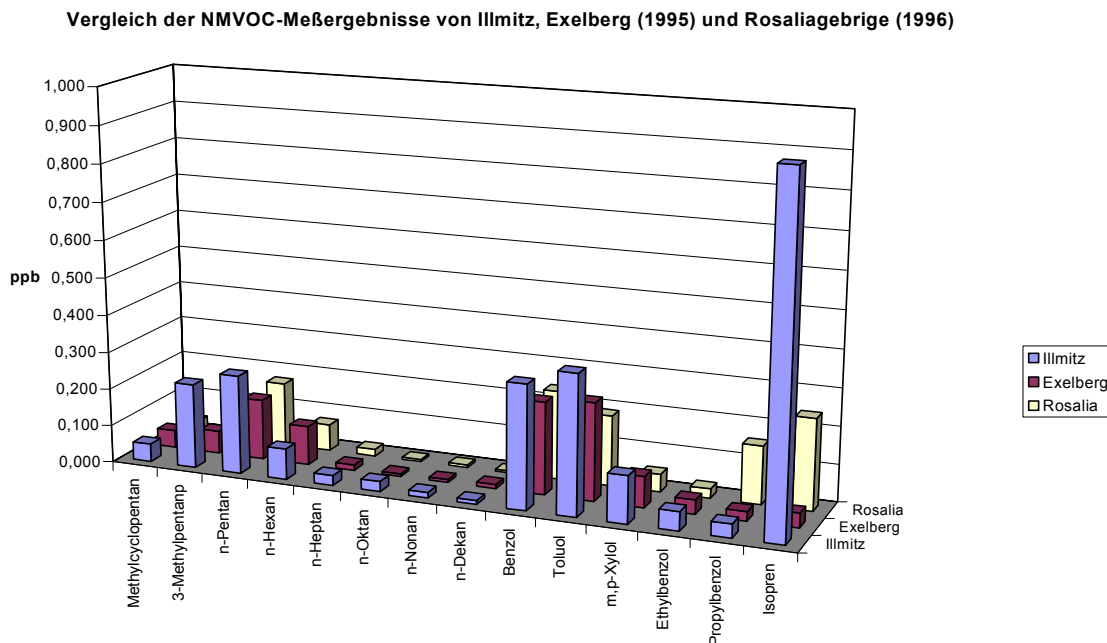
Über den wahrscheinlich großen Einfluß mikroklimatischer Effekte („Anwehen“ von ozonreicher Luft, Luftaustausch mit höheren Luftschichten, Beeinflussung der Windverhältnisse durch den Baumbestand....) können leider keine Aussagen getroffen werden, da, wie bereits oben erwähnt, aus organisatorischen Gründen am Standort der luftchemischen Messungen keine meteorologischen Komponenten gemessen wurden.

6.1.4 Vergleich mit Messungen innerhalb des Pannonischen Ozonprojektes

Wie bereits erwähnt, wurden innerhalb des Pannonischen Ozonprojektes im Sommer 1995 umfangreiche Messungen von VOC mit zwei baugleichen GCs durchgeführt. Standorte waren damals Illmitz und der Exelberg (im Nordwesten von Wien auf einem 60 m hohen Turm gelegen).

Abbildung 9 zeigt die mittleren Konzentrationen jener Substanzen, welche innerhalb beider Kampagnen an allen drei Standorten gemessen wurden.

Abbildung 9: Mittlere Konzentration verschiedener VOCs in Illmitz, am Exelberg (1995) und im Rosaliagebirge



Im Schnitt liegen die Meßwerte in Illmitz am höchsten, dann am Exelberg und im Rosaliagebirge knapp darunter.

Bei Isopren zeigt jedoch Illmitz die mit Abstand höchste mittlere Belastung (0,93 ppb), gefolgt vom Rosaliagebirge (0,24 ppb) und dem Exelberg (0,04 ppb).

Bei Propylbenzol ist die mittlere Konzentration im Rosaliagebirge wesentlich höher als an den beiden anderen Meßstellen (0,16 ppb im Vergleich zu 0,04 bzw. 0,03 ppb). Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei den Messungen im Rosaliagebirge der Propylbenzol-Peak mit jenem für Camphen überlagert war, welches für den Hauptteil des Signals verantwortlich sein dürfte.

6.2 Illmitz

6.2.1 Durchschnittliche Konzentrationen der gemessenen Schadstoffe

Eine detaillierte Zusammenstellung *aller* gemessener VOC-Werte findet sich in HANUS-ILLNAR A. und I. STACH (1999). Die Konzentrationen der anderen Luftschadstoffe finden sich in der Luftgütedatenbank des Umweltbundesamtes. Bei Bedarf sind nähere Auskünfte und gegebenenfalls Einzelmeßdaten unter der E-Mailadresse Schneider@ubavie.gv.at zu erfragen.

Tabelle 10 gibt die minimalen, maximalen und durchschnittlichen Konzentrationen der gemessenen Schadstoffe wieder.

Tabelle 10: Verschiedene statistische Größen der gemessenen Konzentrationen diverser Komponenten in Illmitz 1997. Angaben in ppb)

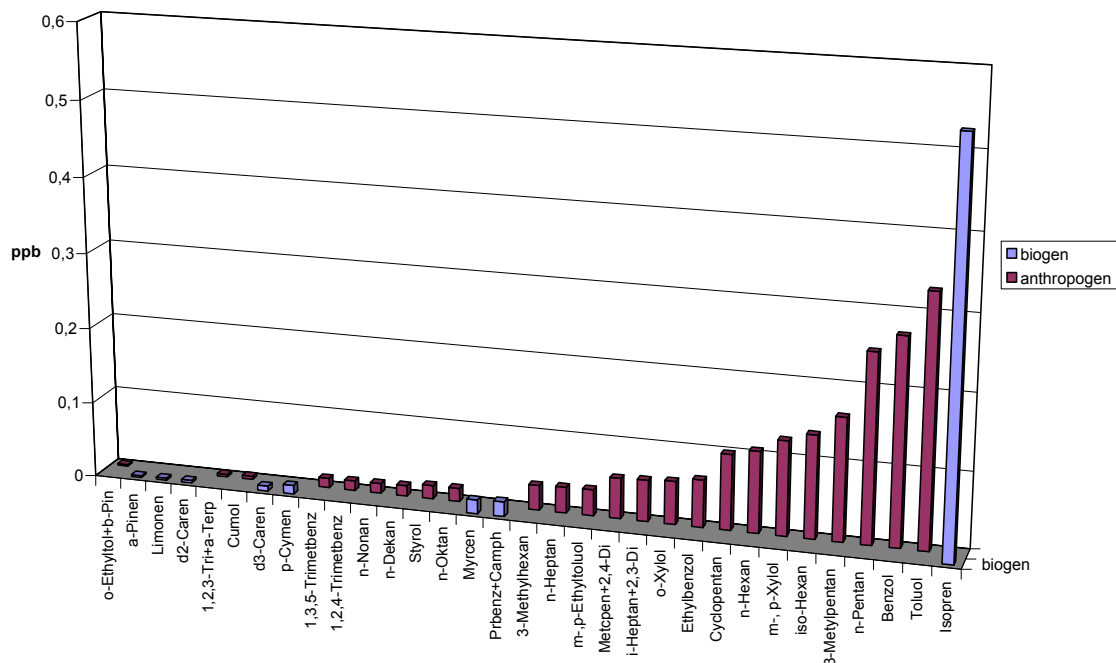
	Minimum	5-Perzentil	Mittelwert	Median	95-Perzentil	Maximum
PAN	0,1	0,3	0,9	0,8	2,3	3,5
O ₃	8,1	18,7	42,4	39,9	70,5	90,3
NO ₂	1,7	5,3	9,8	9,5	15,0	28,3
n-Pentan	0,026	0,071	0,248	0,198	0,579	2,349
Isopren	0,002	0,016	0,533	0,276	1,543	2,101
Cyclopentan	0,002	0,021	0,099	0,081	0,233	1,411
iso-Hexan	0,011	0,033	0,135	0,099	0,310	2,584
3-Methylpentan	0,016	0,042	0,161	0,133	0,336	1,618
n-Hexan	0,005	0,020	0,107	0,079	0,329	1,531
Metcpen+2,4-Di	0,001	0,012	0,053	0,039	0,124	1,167
Benzol	0,025	0,106	0,271	0,241	0,523	1,758
i-Heptan+2,3-Di	0,007	0,018	0,055	0,046	0,113	0,891
3-Methylhexan	0,002	0,007	0,033	0,024	0,078	0,683
n-Heptan	0,001	0,008	0,034	0,028	0,078	0,592
Toluol	0,026	0,076	0,329	0,245	0,804	2,664
n-Oktan	0,001	0,003	0,018	0,013	0,046	0,193
Ethylbenzol	0,005	0,014	0,062	0,046	0,169	0,468
m-, p-Xylol	0,005	0,018	0,124	0,093	0,321	1,107
Styrol	0,001	0,005	0,018	0,013	0,038	0,478
o-Xylol	0,001	0,011	0,057	0,044	0,129	0,436
n-Nonan	0,001	0,003	0,013	0,010	0,030	0,491
Cumol	0,001	0,001	0,004	0,002	0,010	0,346
a-Pinen	0,001	0,001	0,003	0,002	0,007	0,048

	Minimum	5-Perzentil	Mittelwert	Median	95-Perzentil	Maximum
Prbenz+Camph	0,001	0,003	0,020	0,017	0,043	0,092
m-,p-Ethyltoluol	0,001	0,003	0,035	0,024	0,090	0,325
1,3,5-Trimetbenz	0,001	0,001	0,013	0,008	0,038	0,132
o-Ethyltol+b-Pin	0,001	0,001	0,002	0,002	0,005	0,032
1,2,4-Trimetbenz	0,001	0,001	0,013	0,005	0,050	0,125
Myrcen	0,001	0,002	0,018	0,013	0,048	0,145
d2-Caren	0,001	0,001	0,003	0,002	0,009	0,056
n-Dekan	0,001	0,002	0,014	0,010	0,038	0,220
d3-Caren	0,001	0,002	0,007	0,005	0,015	0,252
1,2,3-Tri+a-Terp	0,001	0,001	0,003	0,003	0,008	0,032
p-Cymen	0,001	0,002	0,011	0,009	0,028	0,079
Limonen	0,001	0,001	0,003	0,002	0,009	0,029

Abbildung 10 zeigt die Mittelwerte der während der Kampagne gemessenen VOC-Konzentrationen.

Abbildung 10: Mittlere Konzentration der biogenen bzw. anthropogenen VOC in Illmitz

Deutlich zu sehen ist, daß in dem analysierten ‚Fenster‘ (etwa zwischen C5 und C12) unter den Einzelsubstanzen, welche biogenen Ursprungs waren, lediglich Isopren in nennenswer-



ten Konzentrationen auftrat. Diese Verbindung zeigte allerdings die höchste durchschnittliche Konzentration aller analysierten Komponenten. Die Konzentration der analysierten Monoterpene ist als sehr gering einzuschätzen. Dies deutet darauf hin, daß sich im Nahbereich des Standortes der Meßstelle keine nennenswerten Quellen dieser Verbindungsklasse befinden.

Etwas überraschend ist das Ergebnis eines Vergleichs der Konzentrationen der biogenen emittierten NMVOC an den beiden (Hintergrund-)Standorten Rosaliagebirge und Illmitz. In Illmitz war die gemessene Isoprenkonzentration im Schnitt mehr als 2mal so hoch wie an der Rosalia. Ganz anders die Monoterpene: Hier lagen die Konzentrationen im Rosliagebirge z.T. um mehr als einen Faktor 10 höher.

Die durchschnittliche Konzentration aller analysierten biogenen VOC betrug etwa 3,3 ppbC, jene der anthropogenen VOC hingegen 12,4 ppbC. Es ist davon auszugehen, daß im niedermolekularen Bereich (C2 – C5), welcher durch die Messungen nicht abgedeckt wurde, die mengenmäßig bedeutendsten VOC liegen, welche anthropogenen Ursprungs sind.

Dies bedeutet, daß ein Großteil der VOC-Immissionen durch Komponenten verursacht wird, die anthropogenen Ursprungs sind.

6.2.2 Tagesgänge

In den Abbildungen 11 – 14 werden mittlere Tagesgänge von einigen innerhalb der Meßkampagne bestimmten Substanzen wiedergegeben.

Abbildung 11: Mittlerer Tagesgang der Summe der biogenen, anthropogenen und der gesamten erfaßten VOC

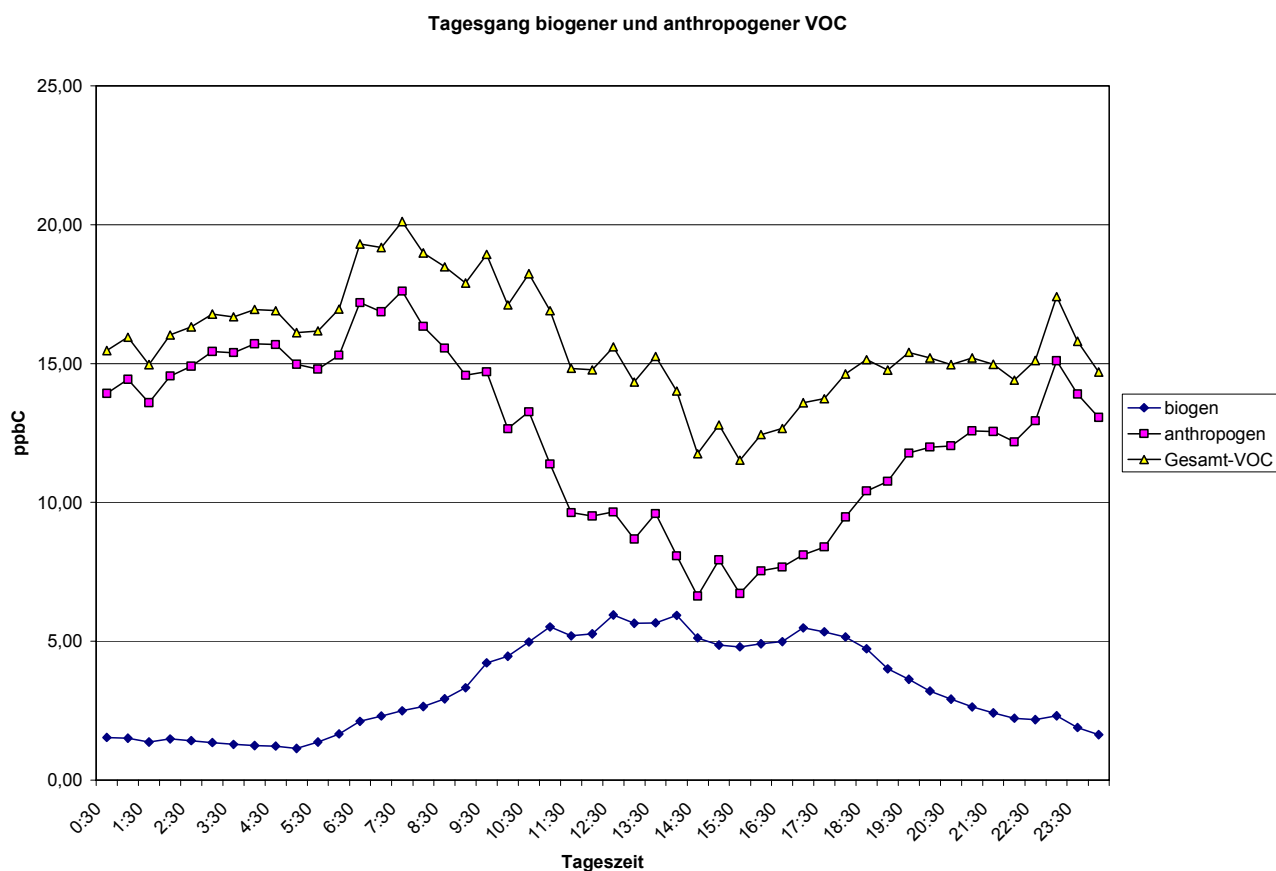


Abbildung 12: Mittlerer Tagesgang Myrcen und p-Cymen

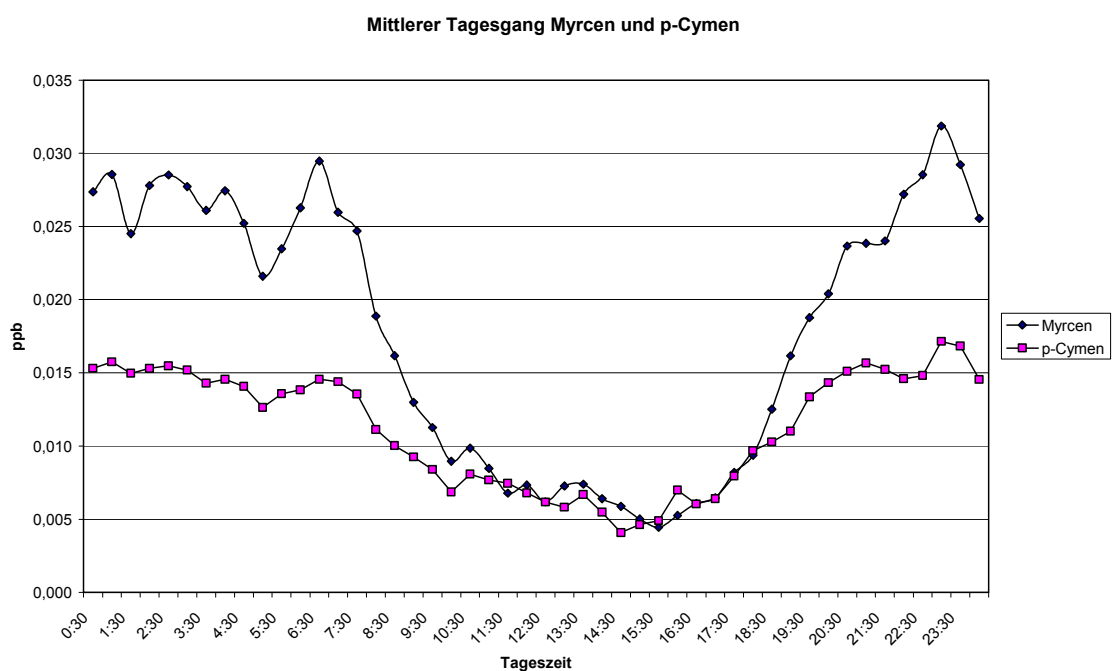


Abbildung 12: Mittlerer Tagesgang von Benzol und Toluol in Illmitz im Sommer 1997

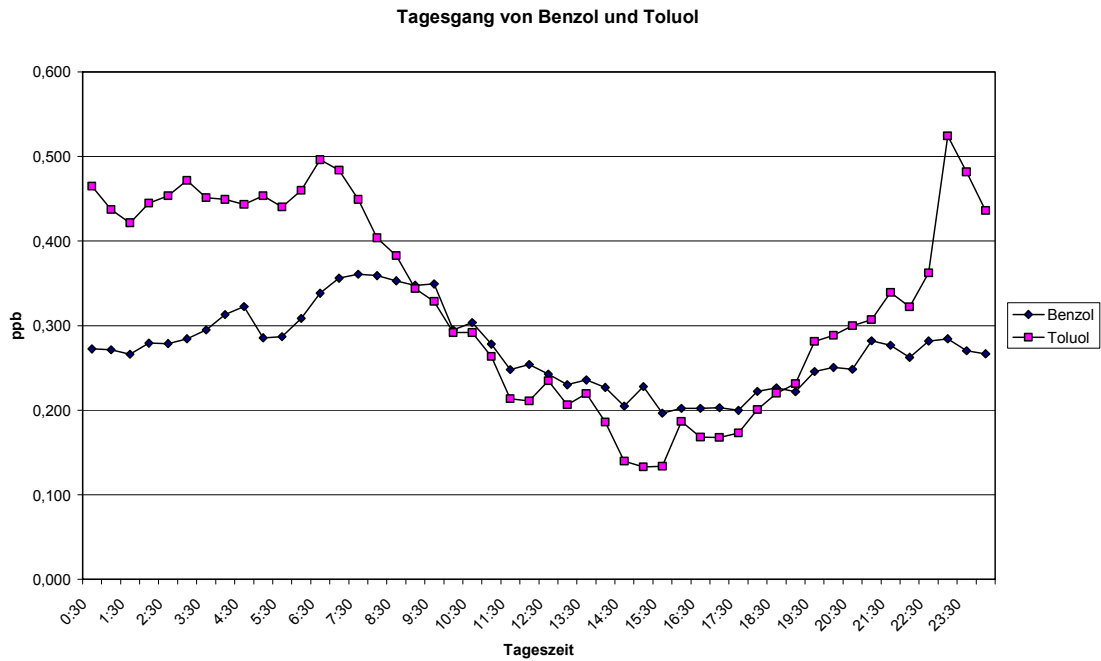
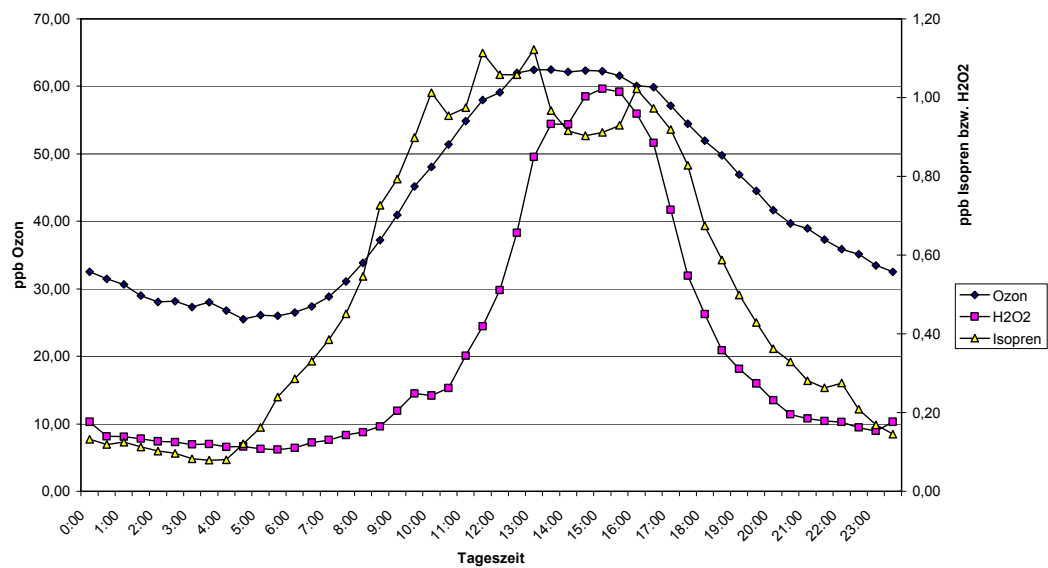


Abbildung 13: Mittlerer Tagesgang von Ozon, Isopren und H₂O₂ in Illmitz im Sommer 1997



Der mittlere Tagesgang der anthropogenen NMVOC (Abbildung 11) zeigt ein leichtes Maximum in den Morgenstunden und ein ausgeprägtes Minimum während des Nachmittags. Gegen Abend kann dann wieder ein Ansteigen der Konzentrationen festgestellt werden. Warum die Konzentrationen in den Nachtstunden im Schnitt etwa doppelt so hoch liegen wie unter tags, ist unklar. Bei den Messungen im Rosaliagebirge konnte dieses Phänomen nicht festgestellt werden.

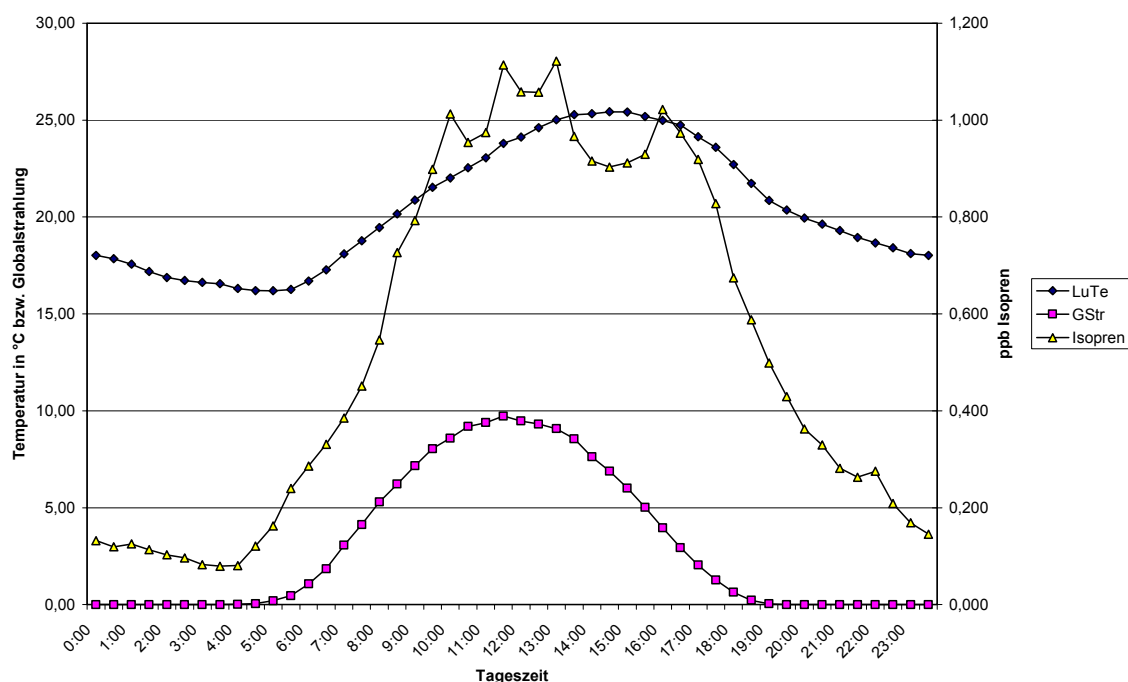
Der Verlauf der analysierten Monoterpene entspricht den Ergebnissen des Rosaliagebirges (siehe Abbildungen 5 und 12). Unter Tag gibt es ein ausgeprägtes Minimum, die Konzentrationen liegen z.T. um einen Faktor 2-3 unter dem nächtlichen Niveau. Bezüglich einer Diskussion dieser Ergebnisse wird auf den Abschnitt 4.1.3 verwiesen.

Die tageszeitlichen Schwankungen der Summe biogener NMVOC wird hingegen von der Einzelkomponente Isopren dominiert.

Benzol und Toluol (jene zwei Substanzen, welche im Schnitt, abgesehen von Isopren, in der höchsten Konzentration vorlagen) zeigen einen ähnlichen Tagesgang wie die Summe anthropogener NMVOC. Auch hier bleibt die Ursache für den Verlauf unklar. Das Benzol-zu-Toluol-Verhältnis liegt im Schnitt bei etwa 1:1,2, wobei starke tageszeitliche Unterschiede zu bemerken sind. Unter tags ist der relative Anteil von Benzol deutlich höher. Eine plausible Erklärung dafür kann nicht gegeben werden (im Nahbereich von Emittenten liegt das Benzol-zu-Toluol-Verhältnis bei etwa 1:2 und an abgelegenen Hintergrundmeßstellen etwa 1,5:1). Eine mögliche Erklärung wäre, daß das Toluol unter tags schneller abgebaut wird, wodurch der relative Anteil an Benzol steigt.

Der Tagesgang von Isopren entspricht hingegen ziemlich genau den Erwartungen. Interessant ist jedoch das sehr frühe Einsetzen des Anstiegs der Isoprenkonzentration im Vergleich zur Globalstrahlung und der Temperatur (siehe Abbildung 14).

Abbildung 14: Mittlerer Tagesgang von Isopren, Temperatur und Globalstrahlung in Illmitz.



Im folgenden wurde die durchschnittliche Tagestemperatur mit den Konzentrationen (auch als Tagesmittelwert) verglichen.

Abbildung 15: Zusammenhang zwischen der durchschnittlichen Tagestemperatur und der Konzentration von Benzol und Isopren in Illmitz

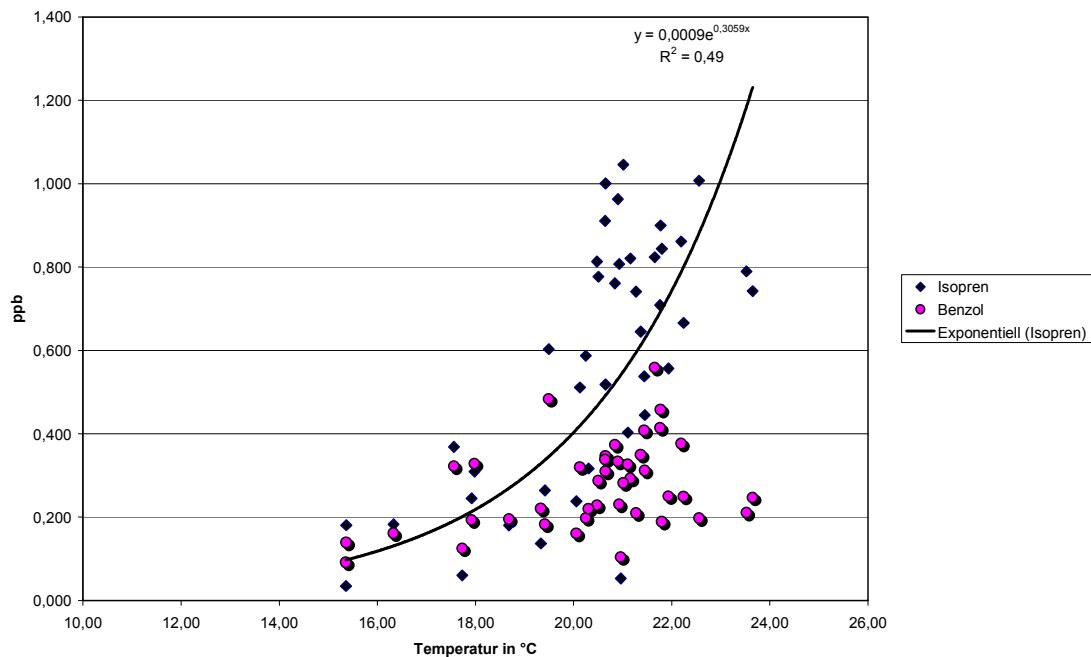
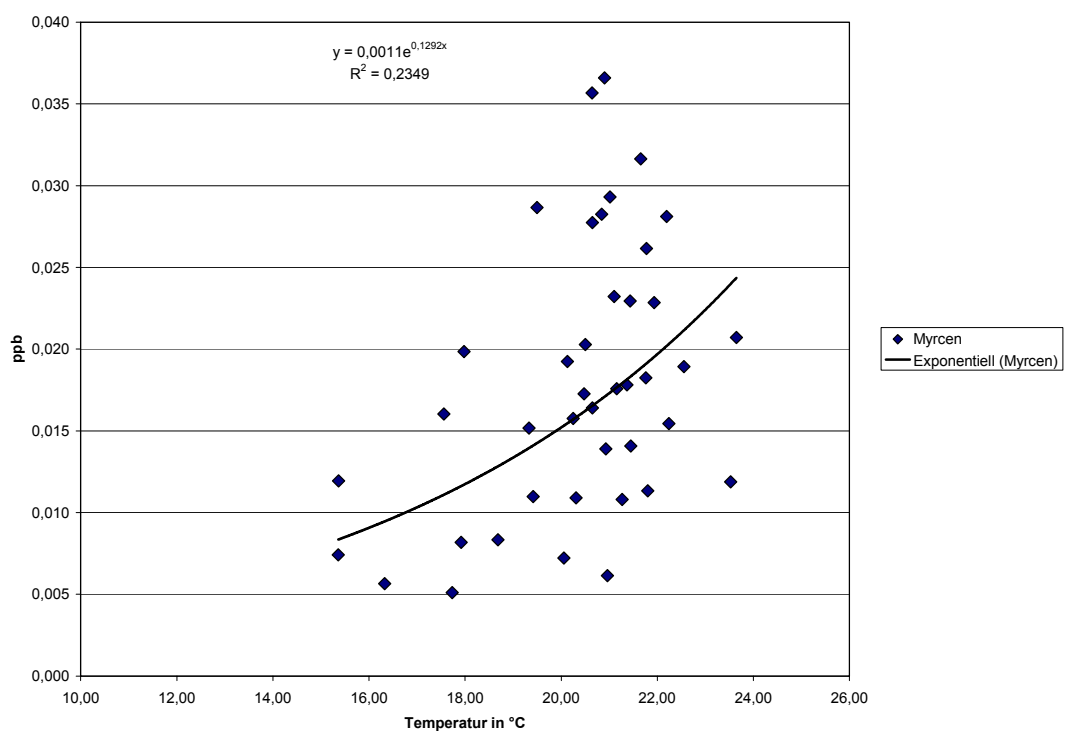
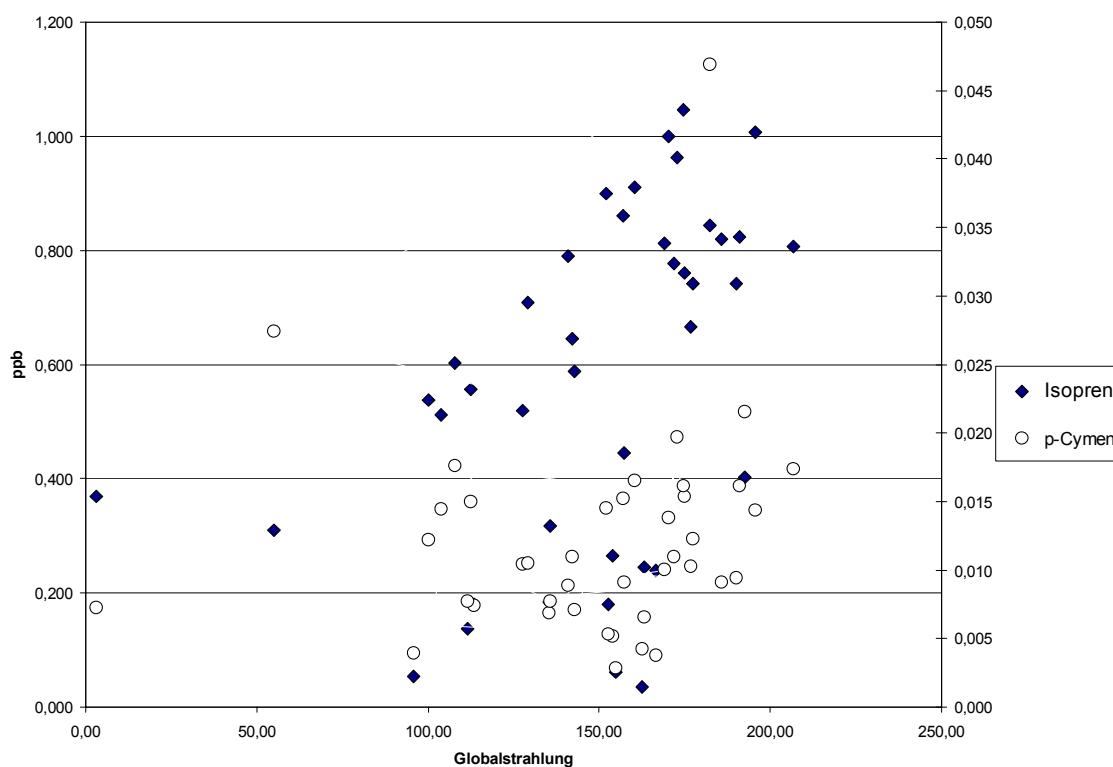


Abbildung 16: Zusammenhang zwischen der durchschnittlichen Tagestemperatur und der Konzentration von Myrcen in Illmitz



Die folgende Abbildung zeigt den Zusammenhang der Globalstrahlung sowie den mittleren Konzentrationen zwischen Isopren und Myrcen.

Abbildung 17: Zusammenhang zwischen der Globalstrahlung und der Konzentration von *p*-Cymen und Isopren in Illmitz



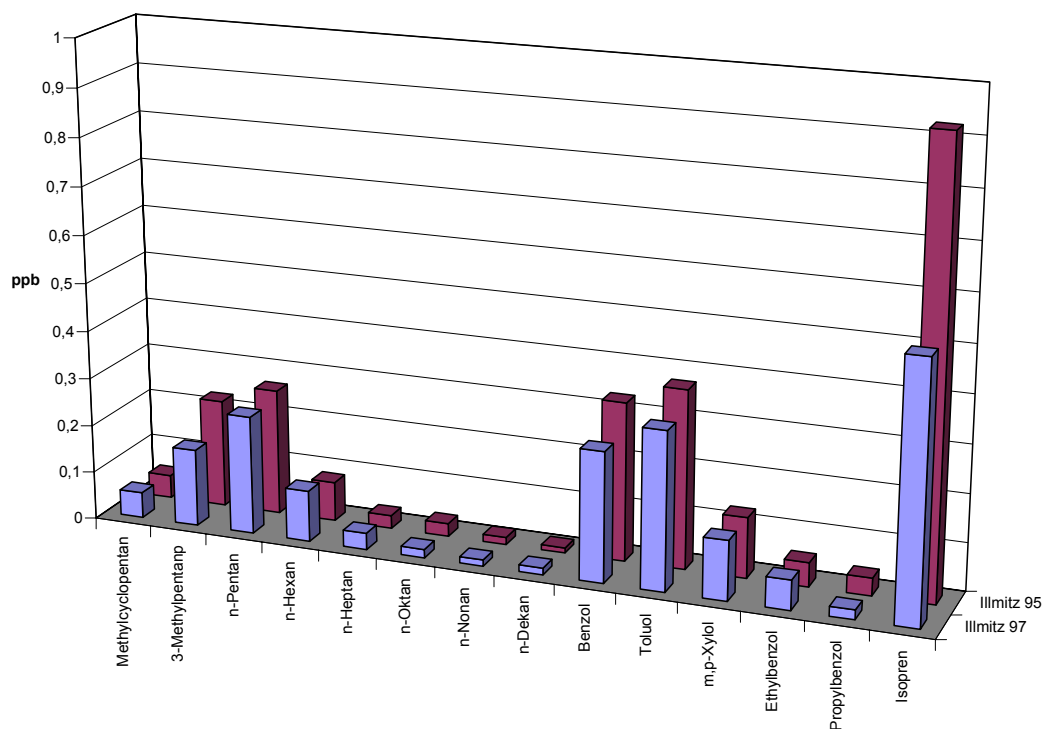
Deutlich ist sichtbar, daß

- einzig die Konzentration von Isopren eine hohe Korrelation mit der mittleren Tagestemperatur zeigt
- die Gobalstrahlung eine überraschend geringe Korrelation mit der Konzentration der biogen emittierten NMVOC zeigt.

6.2.3 Vergleich mit vorhergehenden Meßkampagnen

In der folgenden Graphik werden die Ergebnisse der Messungen mit den Ergebnissen während des POP-Projektes am gleichen Standort verglichen.

Abbildung 18: Mittlere Konzentrationen einzelner NMVOC in Illmitz in den Sommern 1995 und 1997



Deutlich zu sehen ist, daß sich praktisch alle Substanzen in gleichen Verhältnissen und Absolutkonzentration wiederfinden. Einzig die Konzentration an Isopren war während der Meßkampagne 1997 nur etwa halb so hoch wie 1995. Dies kann jedoch damit erklärt werden, daß die Messungen im Sommer 1995 während der Monate Juli und August durchgeführt wurden, wobei hier höhere Temperaturen und eine höhere Sonneneinstrahlung zu verzeichnen war als im Meßzeitraum des Jahres 1997.

7 LITERATUR

- ABRAHAM H.-J., P. LENTSCHOW, M. LUTZ, W. REICHENBÄCHER, E. REIMER, B. SCHERER, und B. STARK. (1995). FluMOB-ProjektAbschlußbericht. 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.
- BAUMANN et al. (1997). PANNONISCHES OZONPROJEKT. Zusammenfassender Endbericht. ÖFZS-A-4136.
- 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.
- GUENTHER A, ZIMMERMANN P. and WILDERMUTH (1994). Natural volatile organic compound emission rate estimates for US woodland landscapes. *Atmos. Environ.* 28, 1197-1210.
- 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. und I. STACH (1997). Messungen biogener Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen in der Rosalia. Teil I. UBA-IB-550. Umweltbundesamt Wien.
- HANUS-ILLNAR A. und I. STACH (1997). Messungen biogener Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen in der Rosalia. Teil II. UBA-IB-551. Umweltbundesamt Wien.
- HANUS-ILLNAR A. und I. STACH (1999). Messungen biogener Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen in Illmitz. UBA-IB-597. Umweltbundesamt Wien.
- HARLEY R.A. und G.R. CASS (1995). Modelling the Atmospheric concentrations of individual Volatile Organic Compounds. *Atmospheric Environment* 29:905-922.
- 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 Schwebeballongflüge 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.

- ÖAW (1997). Luftqualitätskriterien VOC. 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.
- SCHNEIDER J. (1997). VOC-Messungen in Nordostösterreich im Rahmen des Pannonischen Ozonprojektes. UBA-BE-078, Umweltbundesamt Wien.
- UBA (1995a). Luftgütemeßstellen in Österreich. UBA-95-117. Umweltbundesamt Wien.
- UBA (1995b). Pannonisches Ozonprojekt (POP). Teilprojekt „Daten & Experimente“. UBA-95-120. Umweltbundesamt Wien.
- UBA (1996a). Pannonisches Ozonprojekt (POP). Teilprojekt „Daten & Experimente“. Ergebnisse 1995. UBA-96-137. Umweltbundesamt Wien.
- SIMPSON D. und W. WINIWARTER (1998). Emissions from Natural Sources. UBA-Report 147. Umweltbundesamt Wien.