



**VOC-MONITORING 2003/2004  
IN ILLMITZ UND AN  
ZWEI MESSSTELLEN IN WIEN**

Claudia Leeb  
Marina Fröhlich  
Jürgen Schneider

BERICHTE  
BE-266

Wien, Februar 2005



## **Projektleitung**

Claudia Leeb

## **Autoren**

Claudia Leeb

Marina Fröhlich

Jürgen Schneider

## **Layout**

Regina Kiss

## **VOC-Messungen**

<b>Probenahme:</b>	Abteilung Lufthygiene:	Marina Fröhlich
		Claudia Leeb
		Michael Reisenhofer
	Abteilung Analytik 1:	Ingrid Garo-Stach
<b>Analytik:</b>	Abteilung Analytik 1:	Andrea Hanus-Illnar
		Ingrid Garo-Stach
		Martina Majko

Die Durchführung der VOC-Messungen in Wien wurde dankenswerterweise durch die Bereitstellung der Messstellen am Stephansplatz und am Hietzinger Kai und die Unterstützung der Mitarbeiter der MA 22 ermöglicht.

Weitere Informationen zu Publikationen des Umweltbundesamtes unter: <http://www.umweltbundesamt.at/>

## **Impressum**

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH  
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

*Gedruckt auf Recyclingpapier*

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2005

Alle Rechte vorbehalten

ISBN 3-85457-767-2

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>VOC UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DEN MENSCHEN</b> .....	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>VORGABEN FÜR DIE MESSUNG VON VOC</b> .....	<b>9</b>
3.1	Zielsetzung.....	9
3.2	Messtechnische Umsetzung der Richtlinie .....	12
3.3	Sonstige Umsetzungshilfen – Modelle .....	13
<b>4</b>	<b>VORKOMMEN DER VOC</b> .....	<b>15</b>
4.1	<b>Anthropogene Quellen</b> .....	<b>16</b>
4.1.1	Straßenverkehr.....	18
4.1.2	Industrielle Quellen.....	19
4.1.3	Stationäre Verbrennung .....	19
4.1.4	Einsatz von Lösungsmittel.....	19
4.2	<b>Trends bei den anthropogenen NMVOC-Emissionen</b> .....	<b>21</b>
4.3	<b>Österreichs anthropogene NMVOC-Emissionen im internationalen Vergleich</b> .....	<b>22</b>
4.4	<b>Biogene Quellen</b> .....	<b>24</b>
<b>5</b>	<b>CHEMIE DER KOHLENWASSERSTOFFE</b> .....	<b>27</b>
5.1	<b>Chemisches Verhalten in der Troposphäre</b> .....	<b>27</b>
5.1.1	Reaktionen bei der Ozonbildung .....	28
<b>6</b>	<b>REAKTIVITÄT EINZELNER VOC</b> .....	<b>31</b>
6.1	<b>Photochemisches Ozonbildungspotential</b> .....	<b>31</b>
6.2	<b>Atmosphärische Lebensdauer</b> .....	<b>33</b>
<b>7</b>	<b>MESSMETHODEN ZUR BESTIMMUNG VON NMVOC</b> .....	<b>37</b>
7.1	<b>Methoden, die nur einen Teil der in der RL 2002/3/EG empfohlenen VOC umfassen</b> .....	<b>37</b>
7.2	<b>Methoden, die alle in der RL 2002/3/EG empfohlenen VOC umfassen (ausgenommen Aldehyde)</b> .....	<b>38</b>
7.2.1	Automatische kontinuierliche gaschromatographische Analyse.....	38
7.2.2	Probenahme mittels Kanister, thermische Desorption und gaschromatographische Analyse .....	38
7.3	<b>Methode zur Messung von Aldehyden</b> .....	<b>39</b>
7.4	<b>Messung von NMHC (Nicht-Methan Kohlenwasserstoff)</b> .....	<b>39</b>

<b>8</b>	<b>REFERENZMETHODEN FÜR DIE MESSUNG VON VOC</b> .....	<b>41</b>
<b>9</b>	<b>VOC-MESSUNGEN 2003/2004</b> .....	<b>43</b>
9.1	Aktive Probenahme und Lösemitteldesorption im Labor.....	43
9.2	Maßeinheiten .....	46
9.3	Monatsmittelwerte für alle Messstellen .....	46
9.4	Arbeiten zur Qualitätssicherung .....	54
<b>10</b>	<b>ERSTE VOC-MESSERGEBNISSE UND AUSWERTUNGEN</b> .....	<b>55</b>
<b>10.1</b>	<b>Illmitz</b> .....	<b>55</b>
10.1.1	Alkane .....	55
10.1.2	Alkene .....	56
10.1.3	Isopren .....	56
10.1.4	Aromaten.....	57
<b>10.2</b>	<b>Stephansplatz</b> .....	<b>59</b>
10.2.1	Alkane .....	59
10.2.2	Alkene .....	59
10.2.3	Aromaten.....	60
<b>10.3</b>	<b>Hietzinger Kai</b> .....	<b>62</b>
10.3.1	Alkane .....	62
10.3.2	Alkene .....	63
10.3.3	Aromaten.....	63
<b>10.4</b>	<b>Vergleich der einzelnen Messstellen untereinander</b> .....	<b>65</b>
10.4.1	Alkane .....	65
10.4.2	Alkene .....	67
10.4.3	Aromatische Kohlenwasserstoffe .....	67
<b>10.5</b>	<b>Vergleich von Isopren-Konzentrationen mit meteorologischen Kenngrößen</b> .....	<b>70</b>
10.5.1	Isopren und mittlere Windgeschwindigkeit.....	70
10.5.2	Isopren und maximale Temperatur (HMW).....	71
<b>10.6</b>	<b>Vergleich verschiedener VOC-Daten mit anderen Schadstoffen</b> .....	<b>71</b>
<b>11</b>	<b>AUSBLICK AUF WEITERFÜHRENDE MESSUNGEN</b> .....	<b>75</b>
<b>11.1</b>	<b>VOC-Messungen mittels aktiver Probenahme</b> .....	<b>75</b>
11.1.1	Graz .....	75
11.1.2	Linz.....	76
<b>11.2</b>	<b>VOC-Messungen mittels kontinuierlicher Gaschromatographie</b> .....	<b>76</b>
11.2.1	Wien und Illmitz.....	76
11.2.2	Graz .....	76
11.2.3	Weitere VOC-Messkampagnen mittels kontinuierlicher Gaschromatographie.....	76

---

<b>11.3</b>	<b>Auswahl und erste Messungen an der Trendmessstelle.....</b>	<b>77</b>
<b>11.4</b>	<b>Messung von Aldehyden mit Flüssigkeitschromatographie.....</b>	<b>77</b>
<b>ANHANG 1: GESETZLICHE VORGABEN .....</b>		<b>79</b>
	Ozon international .....	79
	Ozon national .....	79
	Emissionshöchstmengen international .....	81
	Emissionshöchstmengen national .....	81
<b>ANHANG 2: SUBSTANZENAUF LISTUNG.....</b>		<b>83</b>
<b>ANHANG 3: MESSMETHODEN .....</b>		<b>85</b>
<b>ANHANG 4: LITERATUR.....</b>		<b>87</b>



## 1 EINLEITUNG

Mit dem In-Kraft-Treten der 3. Tochterrichtlinie (2002/3/EG) über den Ozongehalt der Luft ist jeder Mitgliedstaat verpflichtet neben der Vorläufersubstanz  $\text{NO}_x$  auch flüchtige organische Kohlenwasserstoffe (VOC)<sup>1</sup> zu messen.

Dem wird auf nationaler Ebene auch in der Novelle zur Messkonzept-Verordnung zum Ozongesetz (BGBl. II Nr. 99/2004) Rechnung getragen, in der die Messung von Ozonvorläufersubstanzen an mindestens einer Messstelle pro Mitgliedsstaat gefordert wird. Diese Messungen werden in Österreich vom Umweltbundesamt durchgeführt.

Zielsetzung der Messung der Ozonvorläufersubstanzen ist unter anderem die Vorbereitung von Maßnahmen, die zur Einhaltung der Zielwerte und der langfristigen Ziele für Ozon gemäß Ozongesetz (BGBl. Nr. 210/1992 idgF (BGBl. I Nr. 34/2003)) zu setzen sind. Dies erfordert jedoch Kenntnisse über die räumliche und zeitliche Verteilung und Charakteristik der Emission der Ozonvorläufersubstanzen und die Mechanismen der Ozonbildung.

Zur Erreichung dieser Ziele wird in der RL 2001/81/EG über nationale Emissionshöchst-mengen für bestimmte Luftschadstoffe ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , VOC,  $\text{NH}_3$ ) die Begrenzung der Emissionen versauernder und eutrophierender Schadstoffe sowie der Ozonvorläufer festgelegt. Diese Richtlinie wird im Emissionshöchstmengengesetz-Luft, EG-L (BGBl. I Nr. 34/2003), einem Artikelgesetz, umgesetzt.

Die Kontrolle der Wirksamkeit der zur Erreichung der gesetzlichen Ziele des EG-L gesetzten Maßnahmen soll durch das VOC-Monitoring unterstützt werden.

Gesetzliche Vorgaben siehe auch Anhang 1.

---

<sup>1</sup> Nicht eingeschlossen in der Bezeichnung VOC ist in diesem Bericht das Methan, welches in erster Linie als Treibhausgas bedeutend ist und aufgrund seiner hohen atmosphärischen Lebenszeit bei der lokalen Ozonbildung eine geringe Rolle spielt.



## 2 VOC UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DEN MENSCHEN

Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe (in der englischsprachigen Fachliteratur meist als VOC, **v**olatile **o**rganic **c**ompounds, oder auch als NMHC, **n**on-**m**ethane **h**ydrocarbon **c**ompounds, bezeichnet) können in zweierlei Hinsicht auf den menschlichen Organismus einwirken: einmal auf direktem Wege, wenn sie vom Menschen in unverändertem Zustand inhaliert werden, und einmal indirekt über die beim photochemischen Abbau dieser Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre gebildeten Reizgase wie Ozon, den Peroxyacetylnitrat (z.B.: PAN<sup>2</sup>, PPN<sup>3</sup>, PBN<sup>4</sup>, PBzN<sup>5</sup>) und einer Reihe von Aldehyden (z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Benzaldehyd). Diese Substanzen können beim Menschen oft bereits in wesentlich niedrigeren Konzentrationen zu akuten gesundheitlichen Beeinträchtigungen führen, als dies durch die direkte Einwirkung der primär emittierten Kohlenwasserstoffe geschieht (FABIAN, 1996).

Einige leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe verdienen besondere Aufmerksamkeit, da ihnen eine gesundheitsschädliche Auswirkung auf den menschlichen Organismus zugeschrieben wird.

Viele organische Verbindungen werden als kanzerogen (Benzol, Formaldehyd), mutagen (Styrol, 1,3-Butadien,  $\alpha$ -Pinen, Formaldehyd) oder neurotoxisch eingestuft. Im Allgemeinen ist die Toxizität bei aromatischen Verbindungen höher als bei Alkanen und Alkenen einzustufen. Eine akute toxische Wirkung ist jedoch erst bei einem Vielfachen der in der Umgebungsluft vorkommenden Konzentrationen zu erwarten.

Jedoch stellen längerandauernde Expositionen auch gegenüber relativ niedrigen Schadstoffkonzentrationen ein gewisses Risiko dar. Daher wurde für Benzol ein Immissionsgrenzwert von 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  als Jahresmittelwert zum langfristigen Schutz der menschlichen Gesundheit festgelegt<sup>6</sup>.

---

<sup>2</sup> PAN – Peroxyacetylnitrat ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ )

<sup>3</sup> PPN – Peroxypropionynitrat ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ): nur mehr ca. 10 % der PAN-Konzentration in der Umgebungsluft

<sup>4</sup> PBN – Peroxybutyrylnitrat ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ )

<sup>5</sup> PBzN – Peroxybenzoylnitrat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ )

<sup>6</sup> IG-L, BGBl. I Nr. 115/97, Anlage 1, gültig seit 7.7.2001



### 3 VORGABEN FÜR DIE MESSUNG VON VOC

(gemäß Richtlinie 2002/3/EG, Anhang VI)

#### 3.1 Zielsetzung

Die Richtlinie 2002/3/EG legt unter anderem die Messung der Ozonvorläufersubstanzen  $\text{NO}_x$  und VOC fest. Gemäß Artikel 9 Absatz 3 sind VOC zumindest an einer Messstelle je Mitgliedstaat zu messen. Es werden jedoch keine weiteren konkreten Vorgaben genannt. Die Richtlinie führt sechs Ziele an, an denen sich die Ozonvorläufermessungen orientieren können.

Die wesentlichen Ziele der Messung von Ozonvorläufersubstanzen ( $\text{NO}_x$  und flüchtige organische Verbindungen) sind im Folgenden aufgelistet:

1. Ermittlung von Trends bei den Ozonvorläufersubstanzen
2. Prüfung der Wirksamkeit von Emissionsminderungsstrategien
3. Prüfung der Konsistenz von Emissionsinventaren / Emissionsinventuren
4. leichtere Zuordnung von Emissionsquellen zu Schadstoffkonzentrationen
5. verbessertes Verständnis der Mechanismen der Ozonbildung und der Ausbreitung der Ozonvorläufersubstanzen
6. Anwendung photochemischer Modelle

Das oberste Ziel bei der Messung von Ozonvorläufersubstanzen sollte darin bestehen, **Trends zu ermitteln und dadurch die Wirksamkeit von Emissionsminderungsstrategien zu prüfen**<sup>7</sup>.

Im Anhang VI wird empfohlen, dass die Messung von Ozonvorläufersubstanzen mindestens Stickstoffoxide und eine Anzahl von 30 flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) sowie die Summe der Kohlenwasserstoffe ohne Methan (NMHC) umfassen soll (siehe Tabelle 1).

Mit VOC wird eine ganze Gruppe von Substanzen bezeichnet, deren Vertreter zum Teil sehr unterschiedliche physikalische, chemische und toxikologische 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  $250^\circ\text{C}$  liegt. In den gesetzlichen Vorgaben (Novelle des Ozongesetzes BGBl. I Nr. 34/2003) werden unter VOC alle organischen Verbindungen mit Ausnahme von Methan bezeichnet, die sich aus menschlicher Tätigkeit ergeben und durch Reaktion mit

---

<sup>7</sup> siehe auch "Entscheidung der Kommission vom 19. März 2004 über Leitlinien für die Umsetzung der Richtlinie 2002/3/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über den Ozongehalt der Luft"

Stickstoffoxiden (NO<sub>x</sub>) in Gegenwart von Sonnenlicht photochemische Oxidantien erzeugen können.

Tabelle 1: Zu messende VOC der Richtlinie 2002/3/EG

Ethan	trans-2-Buten	n-Hexan	m-,p-Xylol
Ethen	cis-2-Buten	i-Hexan	o-Xylol
Ethin (Acetylen)	1,3-Butadien	n-Heptan	1,2,4-Trimethylbenzol
Propan	n-Pentan	n-Oktan	1,2,3-Trimethylbenzol
Propen	i-Pentan	i-Oktan	1,3,5-Trimethylbenzol
n-Butan	1-Penten	Benzol	
i-Butan	2-Penten	Toluol	Formaldehyd
1-Buten	Isopren	Ethylbenzol	NMHC

Um diese breite Palette an Substanzen übersichtlicher zu ordnen, werden sie in verschiedene Substanzklassen zusammengefasst (Tabelle 2). Die einzelnen Verbindungen sind aufsteigend nach ihrer Kettenlänge geordnet. Man unterscheidet geradkettige (n-) und verzweigte (i-) Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 2: Auflistung der VOC nach Substanzklassen

<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Alkane:</b> Ethan Propan n-,i-Butan n-,i-Pentan n-,i-Hexan n-Heptan n-,i-Oktan</li> <li>• <b>Alkene:</b> Ethen Propen 1-Buten trans-2-Buten cis-2-Buten 1-,2-Penten 1,3-Butadien Isopren</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Alkine:</b> Ethin (Acetylen)</li> <li>• <b>Aldehyde:</b> Formaldehyd</li> <li>• <b>Aromatische Kohlenwasserstoffe:</b> Benzol Toluol Ethylbenzol o-,m-,p-Xylol 1,2,4-Trimethylbenzol 1,2,3-Trimethylbenzol 1,3,5-Trimethylbenzol</li> <li>• <b>NMHC</b></li> </ul>
---	--

Alkane besitzen nur Einfachbindungen, Alkene eine oder mehrere Doppelbindungen, Alkine eine oder mehrere Dreifachbindungen. Die Substanzklasse der Aldehyde zeichnet sich durch eine endständige Carbonylgruppe (-C=O) aus. Alle aromatischen Kohlenwasserstoffe

besitzen einen Benzolring, der aus 6 C-Atomen mit abwechselnder Einfach- und Doppelbindung besteht.

Um die ersten 4 Ziele der RL 2002/3/EG zu erfüllen und im speziellen zum verbesserten Verständnis der Mechanismen der Ozonbildung und der Ausbreitung von Ozonvorläufer-substanzen sowie zur Anwendung photochemischer Modelle, kann es notwendig sein, weitere Komponenten in das Messprogramm aufzunehmen. In der EMEP<sup>8</sup>-Monitoring Strategie<sup>9</sup> werden zu den in der Richtlinie 2002/3/EG vorgeschlagenen Substanzen noch zusätzliche VOC angeführt (Tabelle 3 und Anhang 2). Das EMEP-Messprogramm für VOC wurde 1989 initiiert, regelmäßige Messungen der leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe wurden ab 1992 und der Carbonylverbindungen ab 1993 durchgeführt.

Tabelle 3: Zusätzlich zur RL 2002/3/EG empfohlene VOC (siehe EMEP-Monitoring Strategie 2004-2009)

gefordert	wünschenswert
Acetaldehyd	i-Heptan
Aceton	Styrol
	n-Propylbenzol (Cumol)
	2-,3-,4-Ethyltoluol
	Propionaldehyd
	Methylethylketon
	Methylvinylketon

Zur Erfüllung der Ziele 3 und 4 der RL 2002/3/EG sollten quellspezifische Substanzen, z. B. gängige Lösemittel aus dem industriellen Bereich (Aceton, Butanon, diverse Alkohole, chlorierte Kohlenwasserstoffe) gemessen werden.

Letztendlich muss auch die Einbeziehung einiger biogener Kohlenwasserstoffe (z.B. Isopren sowie der Monoterpene  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und Limonen) in das Messprogramm vor allem in ländlichen Gebieten in Erwägung gezogen werden.

Für alle VOC müssen geeignete Messverfahren eingesetzt werden, die an die Kommission zu melden sind.

<sup>8</sup> EMEP – Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe

<sup>9</sup> EMEP monitoring strategy 2004-2009: <http://www.nilu.no/projects/ccc/reports.html>

### 3.2 Messtechnische Umsetzung der Richtlinie

Das VOC-Monitoring steht vor der Problematik, dass die 6 Ziele nicht nur mit einer Messstelle und einer einzigen Messmethode pro Bundesgebiet zu erreichen sind. Es sind sowohl kontinuierlichen Langzeitmessungen, als auch zusätzliche Messungen im Zuge von Messkampagnen notwendig (siehe auch Tabelle 4).

Tabelle 4: Zeitpunkt und Dauer der Messungen im Einklang mit der Erfüllung der Ziele der RL 2002/3/EG

RL 2002/3/EG	Zeitpunkt der Messung	Dauer der Messung
Ziel 1 und Ziel 2	ganzjährig	langfristig
Ziel 3	ganzjährig	langfristig
Ziel 4	über das Jahr verteilt	Messkampagnen
Ziel 5 und Ziel 6	vor allem im Sommer	zeitlich hoch aufgelöste Messkampagnen

Problematisch ist generell, dass durch die Vielzahl der Einzelkomponenten mit einem erhöhten messtechnischen Aufwand gerechnet werden muss.

Zur Erreichung vor allem der ersten vier der sechs genannten Ziele ist in einem ersten Schritt zu bedenken, in welchen Ozonüberwachungsgebieten VOC-Messungen vordringlich erforderlich sind.

Nach Möglichkeit sind die VOC-Messungen an schon bestehenden Immissionsmessstellen durchzuführen, an denen die anderen für diese Fragestellungen relevanten Parameter ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ) und die Meteorologie (Temperatur, Windrichtung) erfasst werden.

Die langfristigen Messungen sollen ganzjährig durchgeführt werden, da durch den Vergleich von Sommer und Winter Informationen über jahreszeitlich bedingte Schwankungen von VOC-Konzentrationen erhalten werden, die wiederum für ein besseres Verständnis der Mechanismen der Ozonbildung und für die Ermittlung von Trends wertvoll sind (siehe auch Tabelle 4).

Für die Messkampagnen sowie eine leichtere Zuordnung von Emissionsquellen zu Schadstoffkonzentrationen ist es wichtig, Informationen über die räumlich und zeitlich unterschiedliche Charakteristik der Emissionsquellen und die unterschiedliche Zusammensetzung der VOC-Spezies in den einzelnen VOC-Emittentengruppen (Verkehr, industrielle Quellen, stationäre Verbrennung, Einsatz von Lösungsmittel, biogene Quellen) zu sammeln. Diese Informationen liegen jedoch derzeit in einem nur ungenügenden Ausmaß vor.

An ausgewählten Messstellen soll über einige Wochen ein kontinuierlicher automatischer Gaschromatograph zum Einsatz kommen, um die Charakteristik dieses Messpunktes mit maximaler Zeitauflösung bezüglich des VOC-Fingerprints und auftretender Tagesgänge kennen zu lernen.

Wenn an einem Messpunkt der Fingerprint bekannt ist, kann entschieden werden, ob eine aktive Probenahme über eine längere Probenahmedauer ohne wesentlichen Informationsverlust entsprechend einer Einschränkung der Anzahl an Komponenten und einer geringen zeitlichen Auflösung sinnvoll ist.

Problematisch erweist sich zum jetzigen Zeitpunkt die Festlegung der in den Zielen genannten Trendmessstelle – sie muss sich im Umfeld von Wien befinden, sollte jedoch nicht im direkten Einflussbereich einzelner VOC-Quellen des Großraumes Wien liegen. Nach Vorliegen erster Ergebnisse von Messkampagnen wird sich die Lage des Standortes zum Großraum ableiten lassen.

In Österreich treten massive Überschreitungen der Zielwerte von Ozon auf. Folglich müssen bis 1. Oktober 2006 nationale Programme ausgearbeitet werden, die gewährleisten sollen, dass die Zielwerte bis Dezember 2010 eingehalten werden. Auch dafür kann das VOC-Monitoring Zusatzinformationen liefern.

Die Ergebnisse der VOC-Messungen können mit den Ergebnissen europaweiter Ausbreitungsrechnungen (siehe nächstes Kapitel), welche Basis der in der NEC-Richtlinie genannten Nationalen Emissions-Höchstmengen<sup>10</sup> sind, verglichen werden.

### 3.3 Sonstige Umsetzungshilfen – Modelle

Modelle sind unabdingbar für eine Verknüpfung von Emissionen und Immissionen. Dies gilt insbesondere für sekundäre Luftschadstoffe, die nicht direkt in die Atmosphäre emittiert werden, sondern durch photochemische Reaktionen durch ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Komponenten gebildet werden. Gerade bei den photochemischen Reaktionen sind die Zusammenhänge zwischen den Emissionen der Ozonvorläufer und der Ozonbildung nicht linear.

Darüber hinaus ist die Anwendung von Modellen für die folgenden Fragestellungen unabdingbar:

1. Darstellung der räumlichen Verteilung von Schadstoffen
2. Bewertung der Auswirkungen von Emissionsänderungen auf die Immissionskonzentration und
3. kurzfristige Ozonprognosen.

Modelle zur Simulation der Ozonbildung sind seit einigen Jahrzehnten in Entwicklung und Anwendung. Diese unterscheiden sich in ihrer Komplexität (etwa des Chemiemoduls), sowie den Anforderungen an die benötigten Inputdaten (unter anderem Emissionsdaten, meteorologische Daten, etc.).

Kernstück aller Ozonsimulationsmodelle ist ein Chemiemodul, in dem die photochemischen Reaktionen simuliert werden. Unter anderem auf Grund

- der hohen Anzahl von beteiligten Verbindungen und Reaktionen und
- der begrenzten Verfügbarkeit von Inputdaten (etwa über die Zusammensetzung von VOC-Emissionen)

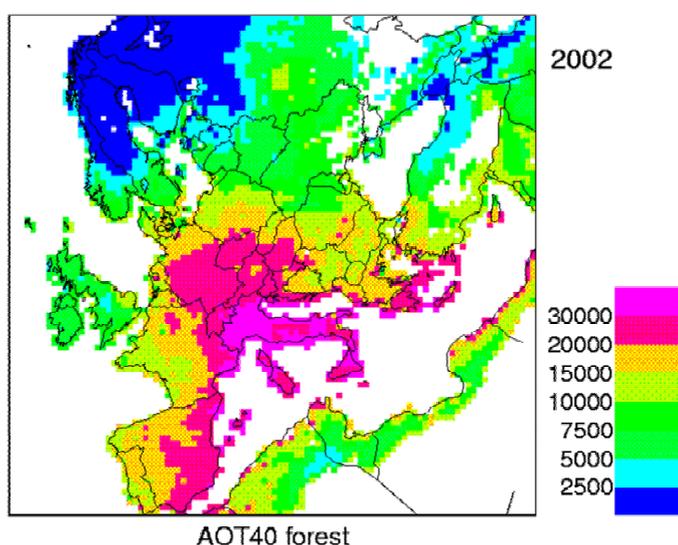
sind hier Vereinfachungen notwendig. So werden etwa Gruppen von VOC zu Reaktivitätsklassen zusammengefasst.

---

<sup>10</sup> Die in der NEC-RL (RL 2001/81/EG) für jeden Staat ausgewiesenen Emissions-Höchstmengen wurden so ermittelt, dass die in der Ozon-Richtlinie (RL 2002/3/EG) festgeschriebenen langfristigen Zielwerte eingehalten werden können. Problematik: die Emissionen sind als Summe für jeden Staat angegeben, die Emissionsdichte, vor allem die Zusammensetzung nach der Reaktivität, und damit das Ozonbildungspotential sind jedoch regional stark unterschiedlich, d.h. es ist nicht auszuschließen, dass im Osten Österreichs die Zielwerte für Ozon auch bei Einhaltung der NEC-Ziele nach dem Dezember 2010 überschritten werden.

In Österreich wurde Mitte der Neunziger Jahre im Rahmen des Pannonischen Ozonprojekts (POP) ein Modell entwickelt, welches die Ozonbildung im ostösterreichischen Raum simuliert (BAUMANN et al., 1997). Dieses Modell ist ein Lagrange-Modell, welches im Wesentlichen die Ozonbildung entlang von Zugbahnen von Luftpaketen (Trajektorien) simuliert. Allerdings ist dieses Modell nicht notwendigerweise ‚State-of-the-art‘, da in den letzten Jahren keine Weiterentwicklung stattfand.

Auf europäischer Ebene wird das ‚EMEP Unified Eulerian Model‘ laufend weiterentwickelt und verbessert. Das Modell erlaubt unter anderem die europaweite Simulation von photochemischen Schadstoffen mit einer räumlichen Auflösung von 50 km x 50 km. Das Modell ist damit eine Basis für die Entwicklung von effektiven Emissionsreduktionsszenarien in Europa. Derzeit laufen allerdings Arbeiten zur Ausweitung der Modelldomäne auf die ganze Hemisphäre. Ein Beispiel ist in der folgenden Graphik zu sehen, in der der für die Ozonwirkung auf die Vegetation relevante Indikator AOT40<sup>11</sup> dargestellt ist.



Allerdings erlaubt das Modell auf Grund seiner räumlichen Auflösung nicht die genaue Untersuchung der Ozonbildung auf lokaler bis regionaler Ebene.

Um eine kontinuierliche Weiterentwicklung, Verbesserung und Validierung der Modelle zu gewährleisten, sind relevante Messdaten notwendig. Im Falle von Ozon sind das nicht nur Ozonmessungen, sondern auch Messungen von Ozonvorläufern bzw. Zwischenprodukten der photochemischen Ozonbildung.

<sup>11</sup> AOT40 (Accumulated exposure Over Threshold of 40 ppb): Zur Berechnung des AOT40 wird die Summe der Differenz der Ozonkonzentration (MW1) über 40 ppb während eines bestimmten Zeitraumes (8:00 – 20:00 MEZ) gebildet.

Einheit für die folgende Graphik: [ppb.h]

## 4 VORKOMMEN DER VOC

VOC werden sowohl von anthropogenen als auch von biogenen Quellen emittiert. 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.

Der Schwerpunkt des VOC-Monitoring liegt bei der Erfassung der anthropogenen Quellen, da naturgemäß nur diese Teil der Emissionsreduktionsvereinbarungen im Rahmen der NEC-RL sind. Jedoch ist die Kenntnis der biogenen Anteile wichtig, will man bei einer vorgegebenen Immissionssituation eine Zuordnung des Beitrages einzelner Emittenten zu Schadstoffkonzentrationen durchführen.

Neue Forschungsarbeiten haben gezeigt, dass – während heißer sonniger Episoden - biogene Emissionen in Europa höher sein können als anthropogenen Emissionen (FRIEDRICH et al., 2004). Die Unsicherheiten bei den Methoden (Modellen) zur Errechnung der biogenen Emissionen sind jedoch viel höher verglichen mit den Unsicherheiten bei anthropogenen Emissionendaten.

Für die hohen Unsicherheiten bei den biogenen VOC (BVOC) gibt es 4 Hauptgründe:

- der biogene VOC-Mix ist sehr komplex und noch nicht vollständig durch schon existierende Emissionsmodelle abgedeckt;
- die starken und schnellen Veränderungen des biogenen VOC-Mixes durch die Jahreszeiten und die physiologischen Aktivitäten der Pflanzen werden von den aktuellen Emissionsmodellen ungenügend berücksichtigt;
- verschiedene Effekte z.B. Wasserverfügbarkeit, Schädlingsbefall können die BVOC-Emissionen erhöhen oder ändern; dies wird in den Modellen nicht berücksichtigt;
- detaillierte Flächennutzungspläne (Unterscheidung in spezifische Landtypen nach Pflanzenarten) sind oft nicht zugänglich.

Die Gesamt-BVOC-Emissionen aus verschiedenen Modellen für Deutschland für das Jahr 1998 unterschieden sich zum Beispiel um einen Faktor von 4 (FRIEDRICH et al., 2004).

Grundsätzlich ist die Reaktivität der BVOC mit OH-Radikalen höher verglichen mit anthropogenen VOC. Daher ist auch der Beitrag der BVOC zur Ozonbildung höher als sich alleine aus ihrer Menge abzeichnen würde. Daneben reagieren die BVOC auch gerne mit Ozon (siehe auch Kapitel 5.1.1).

Vom Umweltbundesamt wurden umfangreiche Untersuchungen und Messungen von VOC (Illmitz, Exelberg) während der Sommer 1994 und 1995 innerhalb des Pannonischen Ozonprojektes (POP) durchgeführt, wobei das Schwergewicht der Erfassung bei den anthropogen emittierten Verbindungen lag. Daneben wurden auch Arbeiten zu den Punkten Immission und Modellrechnungen zur Quantifizierung des Beitrages von biogenen VOC zur Oxidantienbildung ausgeführt. Die gemessenen VOC-Konzentrationen wurden mit den vom Modell vorhergesagten Werten verglichen (BAUMANN et al., 1997).

Ebenfalls wurden im Sommer des Jahres 1996 und 1997 verschiedene Schadstoffe mit 5 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen im Rosaliagebirge und in Illmitz gemessen, welche bei der photochemischen Oxidantienbildung eine Rolle spielen. Ein Schwergewicht wurde dabei auf die Erfassung der biogen emittierten VOC gelegt (SCHNEIDER, 1999).

Generell ist jedoch davon auszugehen, dass im niedermolekularen Bereich ( $C_2 - C_5$ ) mengenmäßig die bedeutendsten VOC liegen, welche in erster Linie anthropogenen Ursprungs sind. Diese wurden mit diesen Messungen nicht abgedeckt.

Eine weitere Klassifizierung ist die Einteilung der VOC in gefasste und diffuse Quellen. Bei gefassten Quellen wird das Abgas über Rohre bzw. definierte Öffnungen an die Atmosphäre abgegeben, z.B. über Schornsteine, Kamine oder Abluftschächte. Bei diffusen Quellen können die Emissionen keiner bestimmten Auslassöffnung zugeordnet werden. Zu den diffusen Quellen zählen zum Beispiel die biogenen Kohlenwasserstoffe.

#### **4.1 Anthropogene Quellen**

Die Hauptemissionsquellen sind der Straßenverkehr, industrielle Quellen, stationäre Verbrennung und die Verwendung von Lösungsmittel.

Für Österreich liegen Emissionsdaten für NMVOC für die Jahre 1980 – 2002 vor. Die Emissionen wurden vom Umweltbundesamt nach der CORINAIR-Nomenklatur in 11 Hauptverursachergruppen (SNAP codes) erfasst, die jeweils selber wieder untergliedert werden können. Die Darstellung und Aufbereitung der Daten erfolgte im NFR<sup>12</sup>-Format.

Mit einem Anteil von 43% stammte im Jahre 2002 der überwiegende Teil der NMVOC-Emissionen in Österreich aus dem Lösemittelgebrauch. Der Kleinverbrauch trug 26%, der Verkehr 15%, die Industrie 13%, die Energieversorgung 2% und die Landwirtschaft 1% bei<sup>13</sup>.

In Tabelle 5 werden die NMVOC-Emissionen in 1000 Tonnen [Gg] nach ihren Emittentengruppen für ausgewählte Jahre ab 1980 aufgelistet.

---

<sup>12</sup> Nomenclature For Reporting: Berichtsformat der Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen (UNECE)

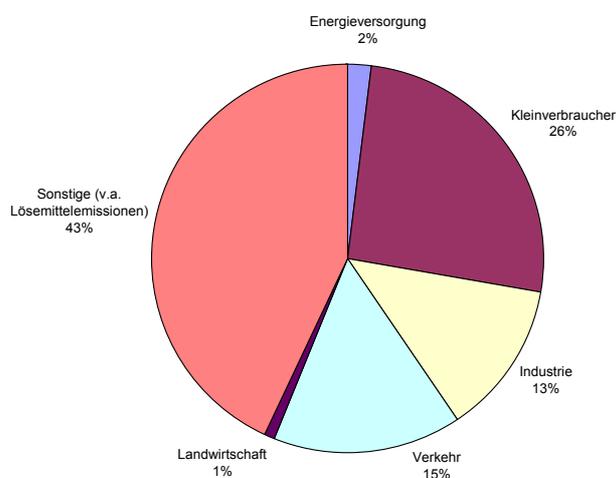
<sup>13</sup> Die Emissionsdaten, Tabellen und Abbildungen des Kapitels 3 entstammen der Publikation „Luftschadstoff-Trends in Österreich (ANDERL et al., 2004).“

Tabelle 5: NMVOC-Emissionen in 1000 Tonnen [Gg]

Verursacher	1980	1985	1988	1990	1995	1996	1997	2000	2001	2002
Energieversorgung	11,79	10,48	10,41	11,05	7,84	6,96	6,44	5,51	3,76	3,97
Kleinverbraucher	77,31	87,06	73,35	67,71	62,73	65,95	54,03	48,22	51,91	49,34
Industrie	26,75	23,01	22,89	20,26	25,12	25,09	25,18	24,56	24,97	25,01
Verkehr	105,42	101,44	96,80	79,98	52,97	47,66	42,43	32,26	30,13	29,63
Landwirtschaft	4,91	4,96	5,02	1,94	1,91	1,89	1,97	1,87	1,95	1,94
Sonstige*	210,73	173,02	169,55	117,15	81,91	78,22	83,09	77,88	82,76	82,76
<b>Gesamt (anthropogen)</b>	<b>436,91</b>	<b>399,97</b>	<b>378,01</b>	<b>298,09</b>	<b>232,48</b>	<b>225,78</b>	<b>213,13</b>	<b>190,30</b>	<b>195,47</b>	<b>192,65</b>

\*: in erster Linie Lösemittlemissionen

Diagramm 1: Aufteilung der NMVOC-Emissionen in verschiedene Quellen in Österreich 2002



Von WINIWARTER (1996) wurden im Rahmen des POP (Pannonisches Ozon Projekt) die VOC-Emissionen für das Jahr 1995 ermittelt. Die Emissionsmengen der einzelnen Bereiche wurden dabei auf die Verbindungsklassen aufgeteilt. 41,3% der Emissionen sind demnach Alkane, 7,7% Alkene, 17,6% Aromaten, 26,3% Sauerstoffverbindungen, 5,2% Halogenkohlenwasserstoffe und 1,9% andere Kohlenwasserstoffe.

Mengenmäßig wurden in Österreich folgende Substanzen am häufigsten emittiert (ORTHOFFER et al., 1991), wobei diese Aufstellung unter Umständen nicht mehr aktuell ist.

- ✓ Xylol, Styrol
- ✓ Aceton
- ✓ Toluol
- ✓ Methanol
- ✓ Formaldehyd
- ✓ Ethanol
- ✓ Benzol

Die an einer Stelle gemessenen Konzentrationen von NMVOC hängen vom Eintrag einzelner Vorläufersubstanzen (VOC, NO<sub>x</sub>) in die Luftmasse, sowie von einer Reihe meteorologischer und chemischer Parameter ab. Das NMVOC-Muster, sowie die unterschiedlichen Konzentrationen der einzelnen Komponenten sind auf folgende Quellen zurückzuführen:

- Ferntransport (VOC mit sehr geringer Reaktivität)
- regionale Schadstoffanreicherung aus Quellen im Umkreis von ca. 100 km
- lokal erhöhte Emissionen in der Nähe von „hot spots“ (Straßen, Industriegewerbe)

Das VOC-Muster und die Konzentrationen der VOC werden primär von der unterschiedlichen Lebensdauer der einzelnen VOC-Komponenten und den jeweiligen Anteilen der unterschiedlichen Quellen beeinflusst. D.h. die teilweise sehr hohen VOC-Konzentrationen sind nicht nur auf lokal erhöhte Emissionen, sondern auch auf grenzüberschreitenden Schadstofftransport vor allem der längerlebigen VOC zurückzuführen.

#### 4.1.1 Straßenverkehr

Im Jahre 2002 verursachte der Verkehr 15% der österreichischen anthropogenen NMVOC-Emissionen. Dazu zählen:

- Abgasemissionen und
- Emissionen durch die Verdunstung von Kraftstoffen aus dem Fahrzeug (Tankatmungs-, und Motorverluste) sowie beim Betankungsvorgang.

Emissionen durch die Verdunstung von Kraftstoffen werden zum größten Teil von Benzin-Fahrzeugen verursacht und nur zu geringen Teilen von Diesel-Fahrzeugen. Grundsätzlich können Verdunstungsemissionen bis zu 30 - 50% der Gesamtemissionen aus dem Straßenverkehr ausmachen<sup>14</sup>.

Allgemein dominieren bei den Abgasemissionen von Dieselfahrzeugen Alkene und Carbonylverbindungen, während bei Benzinfahrzeugen hauptsächlich Aromaten und Alkane detektiert werden (FRIEDRICH et al., 2004).

---

<sup>14</sup> Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution concerning the Control of Emissions of Volatile Organic Compounds or their Transboundary Fluxes, Annex III.

#### 4.1.2 Industrielle Quellen

Im Jahre 2002 verursachte die Industrie 13% der österreichischen anthropogenen NMVOC-Emissionen. Die chemische Industrie ist dabei für über 50% der NMVOC-Emissionen verantwortlich. Wichtige Quellen sind:

- Petrochemie
- metallherstellende und metallbearbeitende Industrie
- chemische Industrie
- Papierindustrie
- industrielle Nahrungsmittelproduktion

Die Emissionen der Industrie setzen sich aus den pyrogenen Emissionen und den Prozessemissionen zusammen. Pyrogene Emissionen resultieren aus der Verfeuerung von Brennstoffen in Dampfkesseln, Prozessöfen und Generatoren zur Erzeugung von Prozesswärme, die für die industrielle Produktion benötigt wird, bzw. zur Erzeugung von Strom zur Deckung des Eigenstrombedarfs. Prozessemissionen sind Emissionen, die aufgrund verfahrenstechnischer bzw. stofflicher Gegebenheiten emittiert werden. Die VOC-Emissionen sind vorwiegend prozessbedingt.

#### 4.1.3 Stationäre Verbrennung

NMVOC-Emissionen entstehen in nennenswertem Ausmaß bei der Verbrennung folgender Brennstoffe:

- fossile Brennstoffe: Kohle, Erdöl, Erdgas
- biogene Brennstoffe: Holz, Rinde, Getreidestroh
- Abfall- und Ersatzbrennstoffe: Haus- und Sondermüll, Klärschlamm

Man unterscheidet bei der stationären Verbrennung Kleinverbraucher, industrielle Anlagen und Kraftwerke. Die Gruppe der Kleinverbraucher umfasst Emissionen aus der Verbrennung in Haushalten, im Kleingewerbe und öffentlichen Gebäuden sowie Feuerungsanlagen in der Land- und Forstwirtschaft. Österreichs Kleinverbraucher trugen 2002 zu 26% der NMVOC-Emissionen bei.

Österreich hat im Bereich der Haushalte einen international gesehen hohen Anteil an Holzfeuerungen. Bei Kleinfeuerungsanlagen entstehen VOC-Emissionen durch unvollständige Verbrennung vor allem fester Brennstoffe, da besonders in älteren Anlagen die Verbrennung wenig kontrolliert und hinsichtlich der Emissionen nicht optimiert ist. Bei optimalen Bedingungen sind die VOC-Emissionen sehr gering.

#### 4.1.4 Einsatz von Lösungsmittel

Mit einem Anteil von 43% stammte im Jahre 2002 der überwiegende Teil der österreichischen anthropogenen NMVOC-Emissionen aus dem Lösemittelgebrauch.

Unter organischem Lösemittel versteht man eine flüchtige organische Verbindung (VOC), die, ohne sich chemisch zu verändern, allein oder in Kombination mit anderen organischen Stoffen Rohstoffe, Produkte, oder Abfallstoffe auflöst oder als Reinigungsmittel zur Auflösung von Verschmutzungen, als Lösungsmittel, Dispersionsmittel, Konservierungsmittel, Weichmacher oder als Mittel zur Einstellung der Viskosität oder der Oberflächenspannung verwendet wird (RL 1999/13/EG).

Die wichtigsten Quellen der Lösemittlemissionen sind:

- Farb- und Lackanwendungen (Kfz-Herstellung, Holzbeschichtung, Spulenbeschichtung, industrielle Beschichtung)
- Entfettung und Beschichtung von Metalloberflächen
- Industrielle Reinigungen
- Druckereien
- Herstellung und Verarbeitung chemischer Produkte (Lösevermittler, Ausgangsstoff für Synthesen)
- Lösemittleinsatz im Haushalt

Die Farb- und Lackanwendungen machten im Jahre 2000 34%, die Entfettung und Beschichtung von Metalloberflächen 6%, industrielle Reinigungen 8%, Druckereien 13%, die Herstellung und Verarbeitung chemischer Produkte 12% und der Lösemittleinsatz im Haushalt 21% der Gesamt-Lösemittlemissionen aus (WINDSPERGER, 2002).

Der Lösemittleinsatz im Haushalt umfasst eine große Reihe von Produkten und Produktgruppen, die in Tabelle 6 wiederum in 5 Klassen zusammengefasst wurden. Beim Lösemittleinsatz im Haushalt stammt der Hauptanteil der VOC-Emissionen aus der Kategorie „Auto“ (48%), weitere bedeutende Emissionsquellen sind die Klasse „Kosmetik“ (21%) und „Heimwerkbereich“ (18%) (WINDSPERGER, 2002).

Beim Einsatz von Lösemittel zeigt sich die Gruppe der Alkohole als mengenmäßig bedeutendste Substanzgruppe, gefolgt von der Gruppe der Aromaten und Aliphaten. Im folgenden Diagramm (Diagramm 2) wird eine Aufstellung der einzelnen Substanzklassen für das Jahr 2000 in Deutschland gegeben.

*Diagramm 2: Unterteilung der NMVOC Emissionen aus dem Lösemittelgebrauch in verschiedene Substanzklassen in Deutschland für das Jahr 2000*

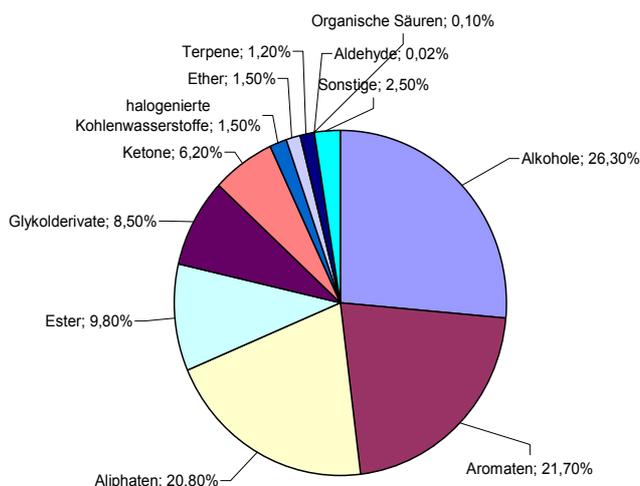


Tabelle 6: Lösemittelleinsatz im Haushalt eingeteilt in 5 Klassen

Kosmetik	Pflege	Heimwerkbereich	Auto	Fauna, Flora
Haarpflegemittel	Imprägniermittel	Klebstoffe	Scheibenwaschflüssigkeit	Blattglanzspray
Nagellack, Nagellackentferner	Schuhpflegemittel	Dispersions-, Wandfarben	Autolack	Gelsenstecker chemisch
Rasierzubehör	Fensterputzmittel	Lacke, Lasuren, Beizen	Autowachs	Insektenvertilgungsmittel
Deodorants	Fleckputzmittel	Verdünnungen	Enteisungsmittel	
Parfums, Eaux des toilettes	Möbelpolitur			
Body Lotion	Fliesenspray, Chromspray			
Saunaöl, Duftöl	Backofenreinigungsmittel			
Fußpflegemittel	Raumdeodorants			
Franzbranntwein, Wundbenzin				

## 4.2 Trends bei den anthropogenen NMVOC-Emissionen

In den letzten Jahren (1988 bis 2002) konnten die NMVOC-Emissionen in Österreich am stärksten beim Verkehrssektor (-69%) und beim Lösemittelgebrauch (-51%) reduziert werden. Die NMVOC-Emissionen der Industrie stiegen von 1988 bis 2002 um 9% an.

Die Reduktion der NMVOC-Emissionen im Verkehrssektor ist hauptsächlich auf die Einführung strengerer Abgasgrenzwerte für PKW gemäß dem Stand der Technik (geregelter Katalysator), sowie auf den verstärkten Einsatz von Diesel-Kfz im PKW-Sektor zurückzuführen. Außerdem hat die Einführung von Aktivkohlekanister und Gaspendeleinrichtungen bei Tankstellen zu einer Verringerung der Treibstoff-Verdunstungsverluste geführt<sup>15</sup>.

Beim Lösemittelgebrauch kam es durch die Verwendung von lösemittelarmen Produkten sowie durch thermische und sorbtive Abgasreinigungsmaßnahmen zu einer Verringerung der Emissionen. Durch die RL 2004/42/EG über die Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aufgrund der Verwendung organischer Lösemittel in bestimmten Farben und Lacken und in Produkten der Fahrzeugreparaturlackierung vom 21.04.2004 sollten die Emissionen im Lösemittelgebrauch weiter verringert werden (siehe auch Anhang 1: Gesetzliche Vorgaben). Grenzwerte für den VOC-Gehalt der unter diese Richtlinie fallenden Produkte müssen festgelegt und eingehalten werden.

<sup>15</sup> Anzumerken ist, dass den Berechnungen für die Verdunstungsemissionen funktionstüchtige Gaspendeleinrichtungen an den Tankstellen unterstellt werden. Untersuchungen in Deutschland haben gezeigt, dass ein relevanter Prozentsatz dieser Systeme defekt ist. Entsprechende Zahlen für Österreich liegen derzeit nicht vor.

Im Bereich der Haushalte (Kleinverbrauch) tragen veraltete Holzfeuerungsanlagen zu den noch immer relativ hohen NMVOC-Emissionen bei.

Die meisten VOC-Emissionsquellen weisen zeitliche Schwankungen in ihrer Emissionsstärke auf. Die Schwankungen hängen von Schwankungen der emissionsrelevanten Aktivität (z.B. Energieverbrauch, Verkehrsaufkommen, Produktionsmenge) und in einigen Fällen von der Variation der Umgebungstemperatur (etwa Verdampfungsemissionen) ab. Für bestimmte Anwendungen z.B. für photochemische Modelle werden die Emissionen in Abhängigkeit von der Jahreszeit (Winter, Sommer), vom Wochentag (Wochenende) sowie von der Tageszeit disaggregiert.

#### **4.3 Österreichs anthropogene NMVOC-Emissionen im internationalen Vergleich**

Tabelle 7 zeigt die NMVOC-Emissionen der betrachteten Länder pro Einwohner. Die NMVOC-Emissionen liegen in Österreich über dem EU-Durchschnitt.

Im EU-Durchschnitt gingen zwischen 1990 und 2001 die NMVOC-Emissionen um 26 % zurück, in Österreich um 33%. Mit Ausnahme von Portugal, Griechenland, Bulgarien und Polen haben sich in allen betrachteten Staaten die Pro-Kopf-Emissionen von NMVOC reduziert. Österreichs Emissionen liegen im Mittelfeld, wobei sich bei Österreich überdurchschnittlich hohe NMVOC-Emissionen aus dem Kleinverbrauch (veraltete Holzheizungen) bemerkbar machen.

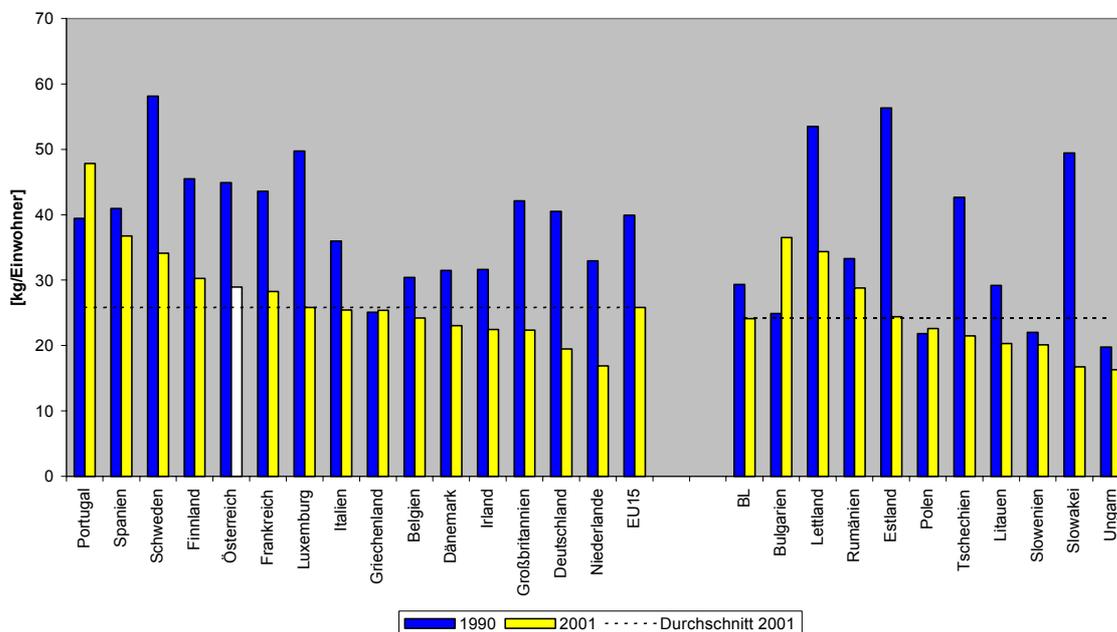
Um die Zielvorgaben der NEC-Richtlinie bis 2010 zu erreichen muss Österreich bezogen auf das Jahr 2001 die NMVOC-Emissionen noch einmal um 32% reduzieren.

Tabelle 7: Pro-Kopf-Emission von NMVOC der EU-Mitgliedstaaten und ausgewählter Beitrittsländer für 2001<sup>16</sup>

EU-Mitgliedsstaaten	NMVOC	Beitrittsländer	NMVOC
	[kg]		[kg]
Belgien	24,2	Bulgarien	36,5
Dänemark	23,0	Estland	24,4
Deutschland	19,5	Lettland	34,4
Finnland	30,3	Litauen	20,3
Frankreich	28,3	Polen	22,6
Griechenland	25,4	Rumänien	28,8
Großbritannien	22,4	Slowakei	16,7
Irland	22,5	Slowenien	20,1
Italien	25,4	Tschechien	21,5
Luxemburg	25,8	Ungarn	16,3
Niederlande	16,9	<b>Mittelwert Beitrittsländer</b>	<b>24,1</b>
Österreich	28,9		
Portugal	47,8		
Schweden	34,1		
Spanien	36,7		
<b>Mittelwert EU15</b>	<b>25,8</b>		

<sup>16</sup> Quelle: EEA (2003b) und EMEP, Bevölkerungszahlen stammen von Eurostat (New Cronos, Stand 16.4.2004)

Abbildung 1: NMVOC-Pro-Kopf-Emissionen 1990/2001



#### 4.4 Biogene Quellen

Die biogenen Kohlenwasserstoffe tragen zu etwa 40% zu den Gesamt-NMVOC-Emissionen in Österreich bei (WINIWARTER, 1997).

Die österreichischen Emissionen aus natürlichen Quellen wurden erstmals mit den neuen Methoden, die im EMEP/CORINAIR Guidebook on emission inventories festgelegt wurden, abgeschätzt (WINIWARTER, 1999).

Innerhalb der natürlichen Quellen hat der Wald eine herausragende Bedeutung, und dabei wieder aufgrund der großen Ausdehnung der Nadelwald (70% des Waldes sind in Österreich Nadelwald). Bedeutend sind die NMVOC-Emissionen aus Blättern und Nadeln; diese machten im Jahr 1997 33 % der gesamten NMVOC Emissionen aus.

Hauptemissionsprodukte der Wälder sind Isopren und die Terpene (z.B.  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, d-Limonen,  $\Delta^3$ -Caren, Cymen, Myrcen, Sabinen, Camphen, 1,8-Cineol,  $\beta$ - Phellandren,  $\gamma$ -Terpinen).

Isopren ist ein Kohlenwasserstoff mit der Formel  $C_5H_8$  (2-Methyl-1,3-butadien) und gehört zur Gruppe der Diene. Isopren ist ein Grundbaustein vieler Naturstoffe, z.B. der Terpene, Steroide und des Naturkautschuks, wird aber auch durch Raffination aus Erdöl hergestellt. Die Terpene bestehen aus zwei (Monoterpene) oder mehreren Isopreneinheiten (Sesquiterpene, Diterpene, Triterpene).

Die höchsten Konzentrationen an NMVOC werden vom bewirtschafteten Nadelwald emittiert.

Der Hauptemittent ist hierbei die Rotfichte (*picea abies*), die für ungefähr 75% der biogenen NMVOC-Emissionen verantwortlich ist. Dies ist insbesondere auf die hohe Blattmasse pro Flächeneinheit von Fichten zurückzuführen. Weitere Nadelbäume mit bedeutenden NMVOC-Emissionen sind die gemeine Kiefer, die Tanne und die Lärche.

Von den Laubbäumen werden im Vergleich sehr geringe Konzentrationen an NMVOC emittiert. Die Hauptemittenten der heimischen Laubwälder sind aufgrund ihrer Verbreitung die Buche, sowie die Stiel- und die Traubeneiche. Diese besitzen ein sehr geringes Emissionspotential.

Beim natürlichen Grünland und anderen niedrig bewachsenen Gebieten zählen die alpinen Latschenwälder zu den Haupt-NMVOC-Emittenten.

Generell sind die biogenen Emissionen in der warmen Jahreszeit am höchsten. 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.

*Tabelle 8: Angaben über NMVOC-Emissionen aus natürlichen Quellen in Österreich, 1997 (WINIWARTER, 1999)*

NMVOC-Emissionen aus natürlichen Quellen	in 1000 Tonnen [Gg]	Fläche [ha]
Nicht bewirtschafteter Laubwald	0,82	109.500
Nicht bewirtschafteter Nadelwald	7,37	198.900
Natürliches Grünland / Niedrigbewachsene Gebiete / Latschenwälder	6,28	1.400.128
Feuchtgebiete	0,46	26.665
Bewirtschafteter Laubwald	10,15	748.000
Bewirtschafteter Nadelwald	114,47	2.320.000
<b>Gesamt (biogen)</b>	<b>139,55</b>	<b>4.803.193</b>



## 5 CHEMIE DER KOHLENWASSERSTOFFE

Während der Sommermonate kommt es in Österreich wie in weiten Teilen Europas zum Auftreten von erhöhten Ozonkonzentrationen, welche zu einer Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit sowie der Vegetation führen können.

Ozon ( $O_3$ ) kommt in der Atmosphäre in zwei Schichten vor. Das Hauptentstehungsgebiet ist die Stratosphäre, wo sich die Hauptmenge des Ozons (ca. 90%) befindet und die Erdoberfläche vor schädlicher UV-Strahlung schützt. In der Troposphäre, der bodennahen Schicht wird Ozon als sekundärer Spurenstoff photochemisch gebildet, wobei die Konzentrationen von so genannten Ozonvorläufersubstanzen das Ausmaß der Ozonbildung stark beeinflussen. Ebenso gelangt auch ein Bruchteil des stratosphärischen Ozons in die Troposphäre.

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

- von lokalen, regionalen und europaweiten Emissionen von Ozonvorläufersubstanzen, der Verdünnung, Verteilung und dem Transport von Ozon und dessen Vorläufern
- von meteorologischen Größen (Sonneneinstrahlung, Temperatur, Windrichtung, Windgeschwindigkeit)
- von der chemischen Zusammensetzung der Luftschicht und den Reaktionen (Umwandlungen) der einzelnen Komponenten in der Luftschicht

Um gezielte Maßnahmen zur Verminderung der Ozonbelastung durchführen zu können, ist eine Kenntnis der Ursache der erhöhten Ozonbildung notwendig.

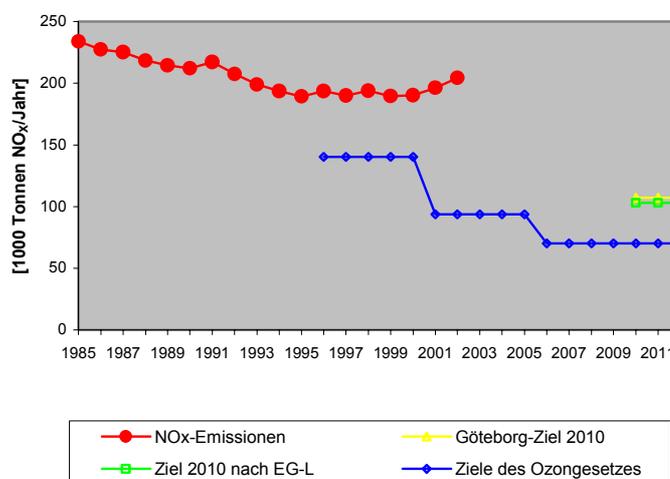
### 5.1 Chemisches Verhalten in der Troposphäre

Ozon ( $O_3$ ) wird in bodennahen Luftschichten durch photochemische Oxidation unter Einwirkung von energiereichem Sonnenlicht (UV-B) aus den Ozonvorläufersubstanzen gebildet. Zu diesen Substanzen zählen vor allem flüchtige organische Kohlenwasserstoffe (VOC, von Volatile Organic Compounds) und die Gruppe der Stickstoffoxide ( $NO_x$ ), wobei die letzteren die Rolle eines Katalysators innehaben. Darüber hinaus tragen großräumig auch die Schadstoffe Kohlenmonoxid (CO) und Methan ( $CH_4$ ) zur Ozonbildung bei.

Flüchtige organischen Kohlenwasserstoffe (VOC) und Stickoxide ( $NO_x$ ) werden in bedeutenden Mengen in die Atmosphäre emittiert.

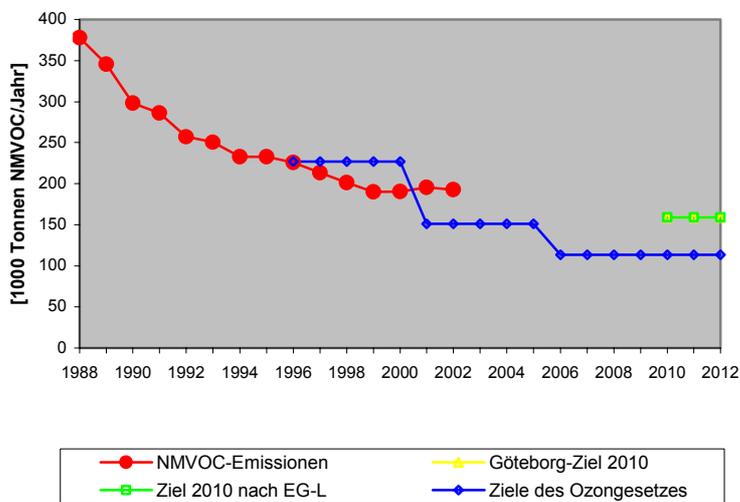
Die Abbildung 2 zeigt die zeitliche Entwicklung der  $NO_x$ -Emissionen in Österreich zwischen 1985 und 2002, sowie die Reduktionsziele.

Seit dem Basisjahr 1985 ist eine Reduktion der  $NO_x$ -Emissionen Österreichs um insgesamt 13% zu verzeichnen. Seit 2000 sind diese jedoch wieder deutlich ansteigend. Im Jahr 2002 wurden in Österreich etwa 204.000 Tonnen  $NO_x$  emittiert.

Abbildung 2: NO<sub>x</sub>-Trend 1985 bis 2002 und Ziele

Die Abbildung 3 zeigt die zeitliche Entwicklung der NMVOC-Emissionen in Österreich zwischen 1988 und 2002, sowie die Reduktionsziele.

Abbildung 3: NMVOC-Trend 1988 bis 2002 und Ziele



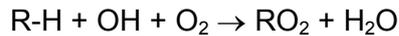
Eine deutliche Abnahme der NMVOC-Emissionen in Österreich gab es in der ersten Hälfte der 90iger Jahre. Zwischen 1988 und 2002 verringerten sich die NMVOC-Emissionen von 378.000 Tonnen auf 193.000 Tonnen, was einem Rückgang um 49% entspricht.

### 5.1.1 Reaktionen bei der Ozonbildung

Eingeleitet wird die Kettenreaktion der Ozonbildung durch energiereiches Sonnenlicht (UV-B), das in der Lage ist, Ozonmoleküle so zu spalten (photolysieren), dass angeregte Sauer-

stoffatome entstehen. Diese können mit Wassermolekülen reagieren und OH-Radikale erzeugen.

Die wichtigste Verbindung für die Oxidation von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (R-H) ist das Hydroxyl-Radikal (OH-Radikal): als Reaktionsprodukt bei dieser Reaktion entsteht das Alkylperoxyradikal (RO<sub>2</sub>).



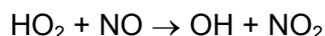
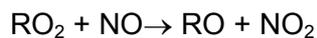
Die Geschwindigkeit für die oben dargestellte Reaktion ist für jeden Kohlenwasserstoff verschieden (siehe auch Kapitel 5, Reaktivität einzelner VOC). Die daraus resultierende atmosphärische Lebensdauer einzelner Kohlenwasserstoffe ist sehr unterschiedlich. Sie reicht von mehreren Wochen, im Falle von Ethan bis zu einigen Minuten für die sehr reaktiven Terpene.

Für die Alkane (gesättigte Kohlenwasserstoffe) stellt die Reaktion mit OH den einzigen relevanten chemischen Abbauprozess dar, im Falle der kürzerlebigen Alkene (besonders der Terpene) gewinnen die Abbaureaktionen mit Ozon (O<sub>3</sub>) und Stickoxid-Radikalen (NO<sub>3</sub>-Radikalen) zunehmend an Bedeutung, so dass die atmosphärischen Lebensdauern deutlich niedriger liegen können, als sich alleine aus der OH-Konzentration ergibt.

Saisonale Schwankungen der OH-Konzentrationen spielen daher für den Abbau der flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffe eine bedeutende Rolle. Im Winter sind die OH-Konzentrationen niedriger und somit werden weniger VOC abgebaut als dies im Sommer der Fall ist. Dies führt dazu, dass im Winter im Allgemeinen höhere VOC-Konzentrationen auftreten (allerdings mit Ausnahmen: biogene VOC liegen im Sommer in weit höheren Konzentrationen vor).

Die Stickoxide spielen bei der photochemischen Reaktion die Rolle eines Katalysators. Sie stehen am Ende der Reaktionen wieder „unverbraucht“ zur Verfügung.

Die bei der Oxidation von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (VOC) und Kohlenmonoxid (CO) entstehenden Peroxyradikale (RO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>) reagieren mit NO zu NO<sub>2</sub>.



Die Photolyse von NO<sub>2</sub> liefert dann die zur Produktion von Ozon notwendigen Sauerstoffatome. Diese Reaktion ist die einzige bekannte Quelle der für die Erzeugung von Ozon benötigten Sauerstoffatome in der Troposphäre.



Die Ozonbildung ist nur durch einen Dreierstoß zwischen Sauerstoff, molekularem Sauerstoff und einem dritten Stoßpartner M möglich.

Die aus der photochemischen Oxidation von VOC entstehende Ozonmenge hängt entscheidend von der Verfügbarkeit der NO<sub>x</sub> ab. Ist die NO-Konzentration in der Atmosphäre groß genug (z.B. in Agglomerationen mit viel Verkehr bzw. in industriereichen Regionen), ist

die Ozonproduktionsrate durch die Oxidationsrate der Kohlenwasserstoffe limitiert. In diesem Fall bestimmt die Konzentration der OH-Radikale nicht nur die Oxidation der VOC, sondern hat indirekt auch einen großen Einfluss auf die Ozonproduktion. Bei einem Verhältnis von VOC zu  $\text{NO}_x$  von etwa acht kann von ‚idealen‘ Bedingungen zur Ozonbildung gesprochen werden.

Die Oxidation von CO und VOC hat in Abwesenheit von  $\text{NO}_x$  einen Abbau von Ozon zur Folge. Unter solchen Bedingungen ist die Ozonproduktionsrate durch die Verfügbarkeit von NO limitiert.

Die Kenntnis, welcher Schadstoff limitierend für die Ozonbildung ist, kann von großer Bedeutung für die Durchführung von effizienten Maßnahmen zur Verminderung der Ozonbelastung sein.

## 6 REAKTIVITÄT EINZELNER VOC

### 6.1 Photochemisches Ozonbildungspotential

Zur Beschreibung der Fähigkeit einzelner VOC, die Ozonbildung zu beeinflussen, wurde das Konzept des Ozonbildungspotentials entwickelt (POCP, Photochemical Ozone Creating Potential). Das POCP ist eine Größe, die aus einem photochemischen Modell erhalten wird, in dem die photochemische Ozonproduktion in Anwesenheit und in Abwesenheit eines individuellen Kohlenwasserstoffes verfolgt wird. Der Unterschied in der Ozonkonzentration zwischen solchen Modellkalkulations-Paaren ist ein Maß für den Beitrag, den diese VOC Spezies zur Ozonbildung leisten. Der Bezugspunkt ist das Alken Ethen ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) mit einem willkürlichen POCP von 100 (UN-ECE, 1991).

Berechnungsformel:  $\text{POCP} = (a/b)/(c/d) \cdot 100$

- a Änderung der photochemischen Ozonbildung verursacht durch die Änderung der Emission einer VOC-Emission
- 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

Die VOC wurden basierend auf deren POCP und nach der Wichtigkeit bei der episodischen Ozonbildung in 3 Klassen eingeteilt (UN-ECE, 1991).

#### VOC, die die Ozonbildung sehr stark beeinflussen:

- Alkene
- Aromaten (ausgenommen Benzol)
- Alkane > C<sub>6</sub> ausgenommen 2,3-Dimethylpentan
- Aldehyde ausgenommen Benzaldehyd
- Biogene Kohlenwasserstoffe: Isopren

#### VOC, die weniger bedeutend für die Ozonbildung sind:

- Alkane: C<sub>3</sub> – C<sub>5</sub> und 2,3-Dimethylpentan
- Ketone: Methyl-ethylketon und Methyl-t-butylketon
- Alkohole: Ethanol
- Ester: ausgenommen Methylacetat

#### VOC, die die Ozonbildung sehr wenig beeinflussen:

- Alkane: Methan und Ethan
- Alkine: Ethin (Acetylen)
- Aromaten: Benzol
- Aldehyde: Benzaldehyd
- Ketone: Aceton
- Alkohole: Methanol
- Ester: Methylacetat

In der folgenden Tabelle (Tabelle 9) sind mittlere POCPs angegeben, welche basierend auf der Berechnung von drei unterschiedlichen Szenarien (Irland, Frankreich, UK) über einen Zeitraum von 9 Tagen erhalten wurden<sup>17</sup>.

Tabelle 9: POCP-Werte gemäß UN-ECE bezogen auf Ethen (willkürliches POCP von 100)

#### Alkane

Methan:	0,7	2-Methylhexan:	49,2
Ethan:	8,2	3-Methylhexan:	49,2
Propan:	42,1	n-Oktan:	49,3
n-Butan:	41,4	2-Methylheptan:	46,9
i-Butan:	31,5	n-Nonan:	46,9
n-Pentan:	40,8	2-Methyloktan:	50,5
i-Pentan:	29,6	n-Dekan:	46,4
n-Hexan:	42,1	2-Methylnonan:	44,8
2-Methylpentan:	52,4	n-Undekan:	43,6
3-Methylpentan:	43,1	n-Dodekan:	41,2
n-Heptan:	52,9		

#### Alkohole

Methanol:	12,3	Ethanol:	26,8
-----------	------	----------	------

#### Acetate und Ketone

Methylacetat:	2,5	i-Butylacetat:	33,2
Ethylacetat:	21,8		
i-Propylacetat:	21,5	Aceton:	17,8
n-Butylacetat:	32,3	Methylethylketon:	47,3

#### Alkene

Ethen:	100,0	2-Penten:	93,0
Propen:	103,0	2-Methyl-1-Buten:	77,7
1-Buten:	95,9	2-Methyl-2-Buten:	77,9
2-Buten:	99,2	3-Methyl-1-Buten:	89,5
1-Penten:	105,9	Isobuten:	64,3

#### Alkine

Ethin:	16,8
--------	------

<sup>17</sup> UN-ECE (1991): United Nations – Economic Commission for Europe: Classification of volatile organic compounds (VOCs) based on their photochemical ozone creation potential (POCP); in Protocol concerning the control of emissions of volatile organic compounds or their transboundary fluxes; UN-ECE, Annex IV.

Tabelle 9 Fortsetzung: POCP-Werte gemäß UN-ECE bezogen auf Ethen (willkürliches POCP von 100)

**Aromaten**

Benzol:	18,9	1,2,4-Trimethylbenzol:	120,0
Toluol:	56,3	1,3,5-Trimethylbenzol:	115,0
o-Xylol:	66,6	o-Ethyltoluol:	66,8
m-Xylol:	99,3	m-Ethyltoluol:	79,4
p-Xylol:	88,8	p-Ethyltoluol:	72,5
Ethylbenzol:	59,3	n-Propylbenzol:	49,2
1,2,3-Trimethylbenzol:	117,0	i-Propylbenzol:	56,5

**Aldehyde**

Formaldehyd:	42,1	i-Butyraldehyd:	63,1
Acetaldehyd:	52,7	Valeraldehyd:	68,6
Propionaldehyd:	60,3	Benzaldehyd:	- 33,4
Butyraldehyd:	56,8		

Diese Einteilung wurde wegen der großen Unterschiede in der Wichtigkeit der einzelnen VOC bei der Ozonproduktion durchgeführt.

Mit dem Maß des photochemischen Ozonbildungspotentials ist es möglich die einzelnen flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffe hinsichtlich ihres Ozonbildungspotentials zu kategorisieren und somit die Auswirkungen einer Reduktion einzelner VOC auf das Niveau des bodennahen Ozons abzuschätzen.

Es sollte erwähnt werden, dass das POCP ort- und zeitspezifisch ist, d.h. dass diese Größe streng genommen nur für eine Situation berechnet werden kann. Trotz dieser Tatsache ist das POCP ein Indikator für die Bedeutung der einzelnen Komponenten für die Ozonbildung während einer Episode.

Durch die Verminderung der VOC-Emissionen werden die maximalen Ozonkonzentrationen in Bodennähe nur in einem geringeren als proportionalem Verhältnis reduziert. Dieser Effekt lässt sich im Prinzip durch theoretische Szenario-Berechnungen zeigen. Wenn die Emissionen aller Spezies im gleichen Verhältnis reduziert werden, wird nach einer Modellrechnung durch eine Reduktion aller Nicht-Methan VOC-Emissionen um 50% (Masse), die Ozonkonzentration in Europa, abhängig vom vorhandenen Ozonniveau nur um 10 – 15% reduziert. Im Gegensatz dazu werden durch eine Reduktion der wichtigsten (bezogen auf das POCP) Nicht-Methan VOC-Spezies um 50% (Masse), die Spitzenkonzentrationen während Ozonepisoden um 20 – 30% reduziert (UN-ECE 1991, siehe Fußnote 17).

## 6.2 Atmosphärische Lebensdauer

Von wesentlicher Bedeutung für die Ozonbildung ist auch die Zusammensetzung des VOC-Mix. Dieser ist wiederum von der Emittentenstruktur und dem „Alter der betrachteten Luftmasse“ abhängig. Einerseits kommt es durch die Emissionen zu einem Anstieg der VOC-Konzentrationen, andererseits werden die einzelnen Komponenten unterschiedlich schnell

durch chemische Reaktionen abgebaut, d.h. sie besitzen unterschiedliche atmosphärische Lebensdauern, wodurch es zu einer Anreicherung der stabileren VOC kommen kann. Ein Beispiel hierfür ist etwa die Änderung des Benzol-zu-Toluol-Verhältnisses, welches sich in alternden Luftmassen hin zum chemisch stabileren Benzol verschiebt.

Unter der atmosphärischen Lebensdauer versteht man die Zeitdauer, innerhalb der die Konzentration einer bestimmten Substanz in einem definierten Raum (z.B. Troposphäre) ohne Quellen um 63% ( $1/e$ ) der ursprünglichen Konzentration abgefallen ist. Sie wird aus den Geschwindigkeitskonstanten unter Annahme einer bestimmten, konstanten OH- und Ozon-Konzentration berechnet.

Der wichtigste Abbauweg für die meisten VOC ist die Reaktion mit OH-Radikalen, manche Substanzklassen (nicht aromatische, ungesättigte Verbindungen, hauptsächlich Isopren und Terpene) reagieren auch mit Ozon ( $k_{OH}$  - Geschwindigkeitskonstante des Abbaues durch OH-Radikale,  $k_{O_3}$  - Geschwindigkeitskonstante des Abbaues durch Ozon). Diese Geschwindigkeitskonstanten zeigen, dass allgemein die Reaktivität der Verbindungsklassen in der Reihenfolge Alkane, Aldehyde und Aromaten, Alkene, Isopren ansteigt. Die reaktivste Substanzklasse ist die der Terpene. Dies ist auf zunehmende Geschwindigkeitskonstanten und abnehmende Lebensdauern zurückzuführen.

Innerhalb einer Verbindungsklasse nimmt gewöhnlich die Reaktivität mit der Kettenlänge zu, d.h. eine Substanz mit 8 C-Atomen ist reaktiver als eine Substanz mit 6 C-Atomen.

Außerdem nimmt die Reaktivität mit steigendem Verzweigungsgrad in der Reihenfolge primär, sekundär, tertiär<sup>18</sup> zu (ATKINSON, 1990).

Tabelle 10 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit OH-Radikalen für einige ausgesuchte VOC, entnommen aus HARLEY und CASS (1995).

---

<sup>18</sup> Primäre C-Atome sind nur mehr an ein weiteres C-Atom gebunden und liegen am Kettenende. Sekundäre C-Atome sind an 2 weitere C-Atome gebunden und sitzen in der Kettenmitte. Tertiäre C-Atome sind an 3 weitere C-Atome gebunden; sie weisen eine einfache Verzweigung auf, während quartäre C-Atome eine zweifache Verzweigung besitzen. Die jeweils restlichen Bindungen gehen zu einem Wasserstoff oder einem anderen Nicht-C-Atom.

Tabelle 10: Geschwindigkeitskonstanten 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	1560
Ethen	843	35
Ethin	78	547
Propan	117	365
Propen	2600	8,4
n-Butan	256	167
i-Butan	235	182
Butadien	6590	5,2
n-Pentan	411	104
i-Pentan	395	108
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	3,0
$\alpha$ -Pinen	5310	1,6
Formaldehyd	980	44
Acetaldehyd	1560	27



## 7 MESSMETHODEN ZUR BESTIMMUNG VON NMVOC

### 7.1 Methoden, die nur einen Teil der in der RL 2002/3/EG empfohlenen VOC umfassen

Man unterscheidet die aktive und die passive Probenahme mit Sorptionsröhrchen, meist Aktivkohleröhrchen. Die aktive Probenahme benötigt eine Pumpe. Mit Hilfe dieser wird Probenluft durch das Probenahmeröhrchen gesaugt. Die Probenahmezeit beträgt je nach zu erwartender Konzentration 30 Minuten bis 24 Stunden (Kurzzeitmessung). Die passive Probenahme erfordert keine Hilfsinstrumente. Die Probenluft gelangt durch Diffusion auf die Aktivkohleröhrchen. Die Probenahmezeit beträgt zwischen 1 bis 4 Wochen (Langzeitmessung).

Die Aufarbeitung der Sorptionsröhrchen erfolgt im Labor entweder durch Lösemitteldesorption oder durch thermische Desorption.

Bei der Lösemitteldesorption werden die gesammelten Stoffe mit Hilfe eines Lösungsmittels, meist Schwefelkohlenstoff, vom Aktivkohleröhrchen desorbiert.

Bei der Thermodesorption wird das beladene Röhrchen in einer Thermodesorptionseinheit aufgeheizt, wobei die adsorbierten VOC in einem Trägergasstrom desorbiert und eventuell in eine Kühlfalle gespült und ausgefroren werden. Durch rasches Aufheizen der Kühlfalle werden die Substanzen im Trägergasstrom auf die Kapillarsäule gespült.

Die Vorteile der thermischen Desorption gegenüber der Lösemitteldesorption sind die niedrigeren Bestimmungsgrenzen, die durch den Wegfall der Probenverdünnung erzielt werden, sowie der geringere Aufwand bei der Probenaufbereitung. Nachteilig sind der komplette Verbrauch der Probe bei einer einzigen Analyse, leicht auftretende Blindwertprobleme und Probleme mit feuchter Probenluft.

#### Vorteile:

- ✓ automatisierbar, Mehrfachanalysen möglich (Lösemitteldesorption)
- ✓ einfache Handhabung, bei passiver Probenahme: keine Infrastruktur für die Probenahme notwendig
- ✓ optimal für Trendanalysen (Tagesmittelwerte bei aktiver Probenahme, Langzeitmessungen bei passiver Probenahme)

#### Nachteile:

- ✓ nur eine Analyse pro Sorptionsröhrchen möglich (thermische Desorption)
- ✓ nicht geeignet für sehr flüchtige Kohlenwasserstoffe ( $C_2 - C_4$ )
- ✓ begrenzte zeitliche Auflösung (Tagesmittelwerte bzw. 14-tägig und höher)

## 7.2 Methoden, die alle in der RL 2002/3/EG empfohlenen VOC umfassen (ausgenommen Aldehyde)

### 7.2.1 Automatische kontinuierliche gaschromatographische Analyse

Die Umgebungsluft wird 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 Röhrchens thermisch desorbiert, mit Trägergas in die gekühlte Cryotrap gespült und durch rasches Erhitzen verdampft und in die Kapillarsäule injiziert. Die Trennung über die Kapillarsäule sowie die Detektion mittels Flammenionisationsdetektor (FID) erfolgen unmittelbar nach der Probenahme vor Ort. Die Probenahme und die Analyse werden nach einem vorgegebenen Zyklus automatisch durchgeführt.

#### Vorteile der automatisierten Gaschromatographie:

- ✓ hohe zeitliche Auflösung
- ✓ Tagesgänge können ermittelt werden; dadurch ist ein Vergleich mit bekannten Emissionsverläufen und damit ein Rückschluss auf Quellen möglich
- ✓ alle in der RL 2002/3/EG empfohlenen VOC können analysiert werden

#### Nachteile der automatisierten Gaschromatographie:

- ✓ Komplexität und hoher Datenanfall
- ✓ hohe Anforderung an die Qualitätssicherung
- ✓ geeignete Infrastruktur an der Messstation erforderlich

Diese Methode ist ideal für zusätzliche Messungen im Zuge von Messkampagnen (je nach Vorkenntnissen gesamtes Spektrum / Teilspektrum / erweitertes Spektrum aller in Anhang VI der RL 2002/3/EG empfohlenen VOC) z.B. im Zuge einer Zuordnung von Emissionsquellen zu Schadstoffkonzentrationen.

Beim Expertenworkshop „Measurement of Ozone Precursor Volatile Organic Compounds (VOCs)“ einberufen von der europäischen Kommission am 6. und 7. März 2003 in Ispra, wurde ein erhöhter Bedarf an Messungen von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen, vor allem von C<sub>2</sub> festgestellt.

Generell ist davon auszugehen, dass im niedermolekularen Bereich (C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub>) mengenmäßig die bedeutendsten VOC liegen, welche in erster Linie anthropogenen Ursprungs sind.

### 7.2.2 Probenahme mittels Kanister, thermische Desorption und gaschromatographische Analyse

Die Probenluft wird mittels Kanister gesammelt, getrocknet, kryofokussiert und anschließend gaschromatographisch analysiert. Eine sorgfältige Reinigung der Kanister ist Grundvoraussetzung für diese Methode.

Vorteile der Kanistermethode:

- ✓ Wiederverwendung der Kanister
- ✓ Mehrfachanalysen möglich
- ✓ Probenaufbewahrung möglich

Nachteile der Kanistermethode:

- ✓ Blindwertprobleme (Kanister sowie Probenahmesystem sind sehr schwer zu reinigen)
- ✓ Wandeffekte können zu verfälschten VOC-Ergebnissen führen

Die Kanistermethode wird vor allem in Frankreich eingesetzt, findet jedoch in Österreich nur wenig Anklang.

### **7.3 Methode zur Messung von Aldehyden**

Für die Analyse von Aldehyden erweist sich die Flüssigkeitschromatographie als vorteilhaft. Die aktive Probenahme wird mittels Dinitrophenylhydrazin-Kartuschen (DNPH-Röhrchen) durchgeführt. Durch die Reaktion mit Dinitrophenylhydrazin entstehen Hydrason-Derivate. Die Probenaufarbeitung erfolgt im Labor durch Lösemitteldesorption mit Acetonitril.

### **7.4 Messung von NMHC (Nicht-Methan Kohlenwasserstoff)**

Die Messung von NMHC umfasst alle Kohlenstoff (C) – hältigen Verbindungen, ausgenommen Methan ( $\text{CH}_4$ ), die mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) erfasst werden können. Die Trennung des  $\text{CH}_4$  von den anderen Kohlenwasserstoffen erfolgt entweder katalytisch oder durch einfache Chromatographie. Die Summenbildung liefert nur geringe Aussagekraft.



## 8 REFERENZMETHODEN FÜR DIE MESSUNG VON VOC

Für die Messung der VOC gibt es einige Referenzmethoden. Die meisten Referenzmethoden sind nur für einen Teil (nämlich den schwererflüchtigen Teil) der VOC konzipiert. Über die Messung der C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>- Kohlenwasserstoffe (Ethan, Ethen, Ethin, Propan und Propen) existieren keine Referenzmethoden.

Im Folgenden wird eine Liste der existierenden VOC-Referenzmethoden präsentiert:

### ISO/EN 16017-1,-2:

Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen / thermische Desorption / Kapillar-Gaschromatographie;

- Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe (November 2000)
- Teil 2: Probenahme mit Passivsammlern (Mai 2003)

Diese Norm ist anwendbar für die Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) in der Luft.

Es fehlen Daten über C<sub>2</sub>-Verbindungen, Validierungsdaten und Unsicherheitsberechnungen.

### ISO 16200-1,-2:

Diese Normen sind für die Arbeitsplatzatmosphäre konzipiert, der Anwendungsbereich könnte jedoch auf Außenluft ausgedehnt werden;

- Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe / Lösemitteldesorption
- Teil 2: Probenahme mit Passivsammler / Lösemitteldesorption

Auch bei diesen Referenzmethoden fehlen Daten über C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Verbindungen, Validierungsdaten und Unsicherheitsberechnungen.

### EN 14662:

Außenluftbeschaffenheit – Referenzverfahren zur Bestimmung von Benzolkonzentrationen, April 2003;

diese Referenzmethoden basieren auf den Referenzmethoden ISO 16017 und ISO 16200 und inkludieren Unsicherheitsberechnungen.

- Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe, gefolgt von Thermodesorption und Gaschromatographie
- Teil 2: Probenahme mit einer Pumpe gefolgt von Lösemitteldesorption und Gaschromatographie
- Teil 3: automatische Probenahme mit einer Pumpe mit gaschromatographischer In-situ-Bestimmung
- Teil 4: Diffusionsprobenahme, gefolgt von Thermodesorption und Gaschromatographie
- Teil 5: Diffusionsprobenahme, gefolgt von Lösemitteldesorption und Gaschromatographie

**VDI 2100-1, -2, -3, -4, -5:**

Messen gasförmiger Verbindungen in der Außenluft, Messen von Innenraumluftverunreinigungen, gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen, Juni 2001;

- Teil 1: Grundlagen (Juni 2001)
- Teil 2: aktive Probenahme durch Anreicherung auf Aktivkohle – Lösemittelextraktion (Juni 2001)
- Teil 3: aktive Probenahme durch Anreicherung auf Sorbentien – Thermodesorption (November 2002)
- Teil 4: Kalibrierverfahren als Maßnahme zur Qualitätssicherung (November 2003)
- Teil 5: Analyse von Ozonvorläufersubstanzen mittels Mehrphasensorptionsröhrchen, (inklusive C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe); beinhaltet auch Validierungsdaten und Unsicherheitsberechnungen

**US EPA method TO17 (1999):**

Bestimmung von giftigen organischen Komponenten in Außenluft; basierend auf der Referenzmethode ISO 16017-1; enthält einige Validierungsdaten;

## 9 VOC-MESSUNGEN 2003/2004

### 9.1 Aktive Probenahme und Lösemitteldesorption im Labor

Der erste Schritt des Messprogramms zur Umsetzung der Anforderungen der RL 2002/3/EG umfasst Messkampagnen mittels aktiver Probenahme an unterschiedlichen Standorten. Seit dem Sommer 2003 werden vom Umweltbundesamt Messungen an zwei Messstellen in Wien und an einer Messstelle in Illmitz durchgeführt.

Die aktive Probenahme erfolgt für jeweils 24 h auf Aktivkohleröhrchen Orbo 32 S bzw. Dräger Typ B/G mit einem Fluss von 800 ml/min.

Bei der aktiven Probenahme wird die zu untersuchende Luft mit Hilfe einer Pumpe (Firma Digital) durch das Probenröhrchen geleitet. Die in der Probenluft enthaltenen VOC werden von der Aktivkohle adsorbiert. Das Aktivkohleröhrchen ist aus 2 Sorptionschichten aufgebaut, einer Sammelschicht und einer Kontrollschicht. Bei der Probenahme werden die Röhrchen so an die Pumpe angeschlossen, dass die Luft zuerst durch die Sammelschicht geleitet wird. Ist die Sorptionskapazität der Sammelschicht erschöpft, gelangen die VOC in die Kontrollschicht. Man spricht von einem Durchbruch. Hat ein nennenswerter Durchbruch stattgefunden, so ist die Probe zu verwerfen.



Abbildung 4: Digital Pumpe zur aktiven Probenahme von Sorptionsröhrchen

Die auf der Aktivkohle angereicherten Substanzen werden im Labor mittels Schwefelkohlenstoff (an den Messstellen in Wien) bzw. ternärem Gemisch bestehend aus 5% Methanol, 35% Schwefelkohlenstoff und 60% Dichlormethan (an der Messstelle in Illmitz) eluiert. An der Messstelle in Illmitz wird als Lösemittel ternäres Gemisch verwendet, um auch den biogenen Kohlenwasserstoff Isopren zu erfassen.

Zu jeder Charge Proben werden Blindwerte und Wiederfindungen aufgearbeitet. Die Eluate werden mittels Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor analysiert.

Durch das gewählte Sorptionsröhrchen und die Analyse im Labor werden nur jene VOC erfasst, die eine C-Anzahl von 5 oder mehr aufweisen; die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe ( $C_2 - C_4$ ) können mit dieser Methode nicht detektiert werden.

Tabelle 11: VOC-Messprogramm 2003/2004

Alkane:	Alkene:	Aromaten:
iso-Pentan	1-Penten	Benzol
n-Pentan	2-Penten	Toluol
iso-Hexan	Isopren	m-,p-Xylol
n-Hexan		o-Xylol
n-Heptan		1,3,5-Trimethylbenzol
iso-Oktan		1,2,4-Trimethylbenzol
n-Oktan		1,2,3-Trimethylbenzol

Wie bereits erwähnt, wird das Isopren nur an der Hintergrundmessstelle in Illmitz analysiert, während alle anderen in der Tabelle aufgelisteten VOC an allen 3 Messstellen bestimmt werden.

Die VOC-Analysen werden an folgenden Messstellen bis Ende September / Anfang Oktober 2004 durchgeführt (siehe Tabelle 12):

Tabelle 12: Auflistung der Messstellen 2003/2004

Messstelle	Type / Topographie	Beginn	Ende
Illmitz	Hintergrundmessstelle / Ebene	01.06.2003	07.10.2004
Stephansplatz	städtische Hintergrundmessstelle / Ebene	08.08.2003	30.09.2004
Hietzinger Kai	verkehrsnahe Messstelle / Ebene am Rand von Hügelland	13.08.2003	23.09.2004

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 (siehe Abbildung 5).



Abbildung 5: Messstation Illmitz, Burgenland, Umweltbundesamt

In Wien wurden an 2 Messstellen VOC-Proben genommen.

Die Messstation am Stephansplatz im 1. Bezirk befindet sich im Stephansdom im Messnerhaus am Südturm in einer Seehöhe von 172 m. Bei dieser Messstation handelt es sich um städtisches Wohn- und Bürogebiet mit mäßig stark befahrenen Straßen (Fußgängerzone mit Zulieferverkehr am Vormittag, siehe auch Abbildung 6).

Die Messstation am Hietzinger Kai 1-3 im 13. Bezirk liegt in einem Kellerraum des magistratischen Bezirksamtes für den 13. und den 14. Bezirk direkt an einer stark befahrenen Einfallstrasse (Westeinfahrt, Einbahn Richtung Stadtzentrum) in einer Seehöhe von 195 m. Die Ansaugung erfolgt an der Hausfassade (siehe auch Abbildung 7).



Abbildung 6 und Abbildung 7: Messstationen am Stephansplatz (links) und am Hietzinger Kai (rechts), Wien, MA 22

Die Durchführung der Messungen in Wien wird dankenswerterweise durch die Bereitstellung der Messstellen am Stephansplatz und am Hietzinger Kai durch die MA 22 ermöglicht.

## 9.2 Maßeinheiten

In der Physik werden als Maßeinheiten für gasförmige Stoffe entweder die Massenkonzentrationen in [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] oder das Volumenmischungsverhältnis in [ppbv] verwendet. [ppbv] bedeutet **parts per billion by volume** und bezeichnet das Verhältnis des Volumens eines Gases pro Luftvolumen in der Größenordnung  $1/10^9$ . Meist bevorzugen die Institutionen, die in der Luftreinhaltung tätig sind, die Massenkonzentration. Dies hat ihren Grund vor allem in der besseren wirkungsspezifischen Aussagekraft dieser Größe.

Ein wesentlicher Vorteil der Angabe des Volumenmischungsverhältnisses wäre die Temperatur- und Druckunabhängigkeit dieser Größe.

Formel zur Umrechnung von Volumenmischungsverhältnis in Massenkonzentration:

$$\rho = (M * p) / (R * 10 * T) * X$$

$\rho$	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Massenkonzentration
X	[ppbv]	Volumenmischungsverhältnis
T	[K]	Lufttemperatur
M	[g/mol]	Molgewicht
p	[hPa]	Luftdruck
R	[J/K/mol]	Gaskonstante (8,3441 [J/K/mol])

Für Standardbedingungen ergibt sich:

$$\rho = M / V_{m0} * X$$

$V_{m0}$	molares Normvolumen	
wobei:	$V_{m0} = R * 10 * T_0 / p_0 = 22,4138 \text{ m}^3/\text{kmol} = 22,4138 \text{ l/mol}$	
mit:	$p_0 = 1013,25 \text{ hPa}, T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$	

Im vorliegenden Bericht wurden die Massenkonzentrationen als Maßeinheiten verwendet.

## 9.3 Monatsmittelwerte für alle Messstellen

Aus den Tagesproben wurden die Monatsmittelwerte für jede der flüchtigen organischen Substanzen berechnet und in Tabellenform und in graphischer Form dargestellt (siehe *Tabelle 13* bis *Tabelle 15*, *Diagramm 3* - *Diagramm 11*).

Tabelle 13: Monatsmittelwerte (1. Zeile) und minimale und maximale Tagesmittelwerte (2. Zeile) vom Juni 2003 bis Oktober 2004 an der Messstelle in Illmitz in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 

Substanz	Juni 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.6. - 30.6.03)	Juli 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.7. - 31.7.03)	August 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.8. - 31.8.03)	September 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.9. - 30.9.03)	Oktober 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.10. - 31.10.03)	November 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.11. - 30.11.03)
iso-Pentan	0,50 0,19 - 1,30	0,44 0,10 - 1,00	0,50 0,13 - 1,29	0,66 0,34 - 1,01	0,91 0,27 - 1,79	1,54 0,51 - 2,94
1-Penten	n.n. n.n.	n.n. n.n.	n.n. n.n. - <0,13	n.n. n.n. - <0,09	n.n. n.n. - <0,09	<0,09 n.n. - 0,12
n-Pentan	0,36 n.n. - 0,86	0,35 n.n. - 0,81	0,34 0,16 - 0,64	0,43 0,24 - 0,63	0,64 0,21 - 1,37	0,99 0,30 - 1,91
2-Penten	n.n. n.n.	n.n. n.n.	n.n. n.n. - <0,14	n.n. n.n. - <0,09	n.n. n.n.	n.n. n.n. - 0,13
Isopren	0,86 n.n. - 3,00	1,07 0,06 - 4,10	1,35 n.n. - 5,01	0,06 n.n. - 0,52	n.n. n.n. - 0,06	<0,04 n.n. - 0,06
iso-Hexan	0,26 n.n. - 0,64	0,22 0,09 - 0,45	0,20 <0,07 - 0,45	0,20 0,09 - 0,35	0,29 0,09 - 0,59	0,48 0,16 - 0,92
n-Hexan	0,17 n.n. - 0,39	0,14 n.n. - 2,00	0,19 n.n. - 0,58	0,16 n.n. - 0,29	0,32 <0,09 - 0,78	0,52 0,10 - 1,10
Benzol	0,43 0,26 - 0,71	0,33 0,16 - 0,57	0,40 0,19 - 0,78	0,60 0,27 - 1,29	1,47 0,32 - 2,40	1,97 0,61 - 3,87
iso-Oktan	0,06 <0,06 - 0,16	0,05 n.n. - 0,22	0,05 n.n. - 0,22	0,03 n.n. - 0,13	0,06 <0,03 - 0,09	0,12 0,04 - 0,24
n-Heptan	0,11 0,06 - 0,36	0,09 0,03 - 0,18	0,08 0,04 - 0,14	0,09 0,05 - 0,17	0,13 0,05 - 0,26	0,21 0,07 - 0,41
Toluol	0,65 0,39 - 1,80	0,52 0,25 - 0,91	0,60 0,32 - 1,12	0,68 0,37 - 1,28	1,03 0,34 - 1,62	1,61 0,58 - 2,79
n-Oktan	0,05 n.n. - 0,13	0,04 n.n. - 0,14	0,05 <0,04 - 0,08	0,06 0,03 - 0,10	0,06 <0,03 - 0,13	0,10 0,04 - 0,17
Ethylbenzol	0,14 0,07 - 0,25	0,11 0,05 - 0,20	0,13 0,06 - 0,24	0,14 0,07 - 0,26	0,21 0,06 - 0,33	0,34 0,12 - 0,75
m-, p-Xylol	0,32 0,14 - 0,57	0,26 0,10 - 0,49	0,27 0,13 - 0,51	0,31 0,15 - 0,53	0,43 0,16 - 0,66	0,75 0,30 - 1,56
o-Xylol	0,12 0,06 - 0,22	0,10 0,04 - 0,17	0,10 0,05 - 0,19	0,12 0,06 - 0,19	0,17 0,06 - 0,26	0,28 0,12 - 0,56
1,3,5-Trimethylbenzol	0,04 n.n. - 0,09	0,03 n.n. - 0,14	<0,05 n.n. - 0,05	<0,03 <0,03 - 0,05	0,03 <0,03 - 0,06	0,06 <0,03 - 0,12
1,2,4-Trimethylbenzol	0,14 0,07 - 0,31	0,11 0,05 - 0,52	0,09 0,05 - 0,15	0,10 0,05 - 0,16	0,13 0,05 - 0,19	0,23 0,10 - 0,49
1,2,3-Trimethylbenzol	0,03 n.n. - 0,08	<0,03 n.n. - 0,15	<0,05 n.n. - <0,05	<0,03 n.n. - 0,04	0,03 n.n. - 0,05	0,06 <0,03 - 0,13

n.n. nicht nachweisbar

&lt; Bestimmungsgrenze des Messverfahrens

Bei den Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  ist das Probenahmevolumen auf eine Temperatur von 293 K und einen Druck von 101,3 kPa zu normieren.

Fortsetzung Tabelle 13: Monatsmittelwerte (1. Zeile) und minimale und maximale Tagesmittelwerte (2. Zeile) vom Juni 2003 bis Okt. 2004 an der Messstelle in Illmitz in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Substanz	Dezember 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.12. - 31.12.03)	Jänner 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.1. - 31.1.04)	Februar 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.2. - 29.2.04)	März 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.3. - 31.3.04)	April 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.4. - 30.4.04)	Mai 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.5. - 31.5.04)
iso-Pentan	1,58 0,53 - 3,25	1,13 0,49 - 2,67	0,73 0,32 - 1,46	0,76 0,26 - 1,47	0,83 0,23 - 1,47	0,72 0,27 - 1,55
1-Penten	0,03 n.n. - 0,09	0,04 n.n. - 0,16	n.n. n.n. - <0,09	n.n. n.n. - 0,10	n.n. n.n. - <0,09	n.n. n.n. - <0,09
n-Pentan	1,00 0,32 - 2,02	0,80 0,31 - 1,44	0,54 0,19 - 1,18	0,60 0,25 - 1,04	0,37 0,16 - 0,67	0,27 <0,09 - 0,54
2-Penten	n.n. n.n. - <0,09	n.n. n.n. - 0,17	n.n. n.n. - <0,09	n.n. n.n. - 0,15	n.n. n.n. - <0,09	n.n. n.n. - 0,11
Isopren	n.n. n.n. - <0,04	n.n. n.n. - <0,04	n.n. n.n.	n.n. n.n. - <0,04	n.n. n.n. - 0,13	0,13 n.n. - 0,66
iso-Hexan	0,49 0,14 - 2,09	0,41 0,17 - 1,12	0,22 0,09 - 0,48	0,22 0,07 - 0,44	0,16 0,06 - 0,26	0,13 <0,04 - 0,34
n-Hexan	0,64 0,24 - 1,68	0,42 0,10 - 1,35	0,18 0,04 - 0,52	0,23 0,04 - 0,47	0,21 n.n. - 0,62	0,13 n.n. - 0,39
Benzol	2,56 0,59 - 6,11	2,05 0,87 - 4,53	1,27 0,63 - 3,81	1,27 0,52 - 2,46	0,78 0,39 - 1,36	0,40 0,24 - 0,75
iso-Oktan	0,11 <0,03 - 0,34	0,11 0,06 - 0,22	0,08 <0,03 - 0,31	0,06 <0,03 - 0,10	0,04 <0,03 - 0,14	0,05 n.n. - 0,31
n-Heptan	0,22 0,08 - 0,48	0,34 0,11 - 0,51	0,24 0,05 - 0,43	0,17 0,04 - 0,38	0,09 0,03 - 0,14	0,10 <0,03 - 0,16
Toluol	1,59 0,44 - 3,35	1,29 0,72 - 2,47	0,82 0,40 - 1,74	0,76 0,27 - 1,38	0,52 0,28 - 0,77	0,43 0,22 - 0,76
n-Oktan	0,10 0,04 - 0,25	0,10 0,04 - 0,18	0,06 0,03 - 0,11	0,06 <0,03 - 0,13	0,05 <0,03 - 0,08	0,03 <0,03 - 0,06
Ethylbenzol	0,32 0,09 - 0,74	0,25 0,12 - 0,56	0,17 0,07 - 0,38	0,15 0,05 - 0,32	0,11 0,06 - 0,16	0,09 0,04 - 0,16
m-, p-Xylol	0,66 0,18 - 1,53	0,48 0,24 - 0,90	0,33 0,13 - 0,90	0,28 0,11 - 0,64	0,22 0,11 - 0,33	0,18 0,07 - 0,33
o-Xylol	0,25 0,07 - 0,56	0,19 0,10 - 0,34	0,13 0,05 - 0,30	0,11 0,04 - 0,23	0,08 0,04 - 0,12	0,07 <0,03 - 0,12
1,3,5-Trimethylbenzol	0,05 <0,03 - 0,09	0,04 <0,03 - 0,06	<0,03 <0,03 - 0,07	<0,03 n.n. - 0,05	<0,03 n.n. - 0,04	<0,03 n.n. - 0,03
1,2,4-Trimethylbenzol	0,18 0,06 - 0,40	0,13 0,07 - 0,22	0,10 0,04 - 0,25	0,08 0,04 - 0,18	0,07 0,03 - 0,12	0,06 <0,03 - 0,11
1,2,3-Trimethylbenzol	0,04 <0,03 - 0,10	0,03 <0,03 - 0,06	<0,03 n.n. - 0,06	<0,03 n.n. - 0,05	n.n. n.n. - 0,03	n.n. n.n. - <0,03

n.n. nicht nachweisbar

< Bestimmungsgrenze des Messverfahrens

Bei den Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  ist das Probenahmevolumen auf eine Temperatur von 293 K und einen Druck von 101,3 kPa zu normieren.

Fortsetzung Tabelle 13: Monatsmittelwerte (1. Zeile) und minimale und maximale Tagesmittelwerte (2. Zeile) vom Juni 2003 bis Okt. 2004 an der Messstelle in Illmitz in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Substanz	Juni 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.6. - 30.6.04)	Juli 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.7. - 31.7.04)	August 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.8. - 31.8.04)	September 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.9. - 30.9.04)	Oktober 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.10. - 6.10.04)
iso-Pentan	0,57 0,17 - 1,32	0,29 0,15 - 0,42	0,49 0,24 - 0,94	0,54 0,24 - 0,87	0,90 0,75 - 1,29
1-Penten	n.n. n.n.	n.n. n.n.	n.n. n.n. - <0,09	n.n. n.n. - <0,09	n.n. n.n.
n-Pentan	0,22 <0,09 - 0,56	0,22 0,09 - 0,36	0,35 0,20 - 0,79	0,37 0,14 - 0,53	0,67 0,54 - 1,00
2-Penten	n.n. n.n.	n.n. n.n. - <0,09	<0,09 n.n. - 0,11	n.n. n.n. - 0,10	<0,09 <0,09
Isopren	0,43 n.n. - 1,68	0,64 0,05 - 1,70	0,75 0,08 - 1,58	0,30 <0,04 - 0,94	0,14 0,07 - 0,20
iso-Hexan	0,11 n.n. - 0,27	0,13 0,05 - 0,27	0,27 0,11 - 0,86	0,26 0,12 - 0,41	0,34 0,28 - 0,49
n-Hexan	0,08 n.n. - 0,28	<0,09 n.n. - 0,63	0,14 n.n. - 0,53	0,15 <0,09 - 0,24	0,28 0,20 - 0,42
Benzol	0,27 0,11 - 0,56	0,28 0,13 - 0,56	0,38 0,13 - 0,90	0,41 0,10 - 0,80	0,75 0,50 - 1,07
iso-Oktan	0,03 n.n. - 0,08	0,03 <0,03 - 0,08	0,04 <0,03 - 0,12	0,05 <0,03 - 0,10	0,07 0,06 - 0,09
n-Heptan	0,05 <0,03 - 0,11	0,06 0,03 - 0,13	0,06 <0,03 - 0,18	0,06 <0,03 - 0,09	0,09 0,06 - 0,13
Toluol	0,39 0,13 - 0,61	0,41 0,22 - 0,85	0,42 0,19 - 0,84	0,43 0,15 - 0,66	0,64 0,53 - 0,79
n-Oktan	<0,03 n.n. - 0,06	0,03 <0,03 - 0,07	0,04 n.n. - 0,09	0,03 n.n. - 0,05	0,04 0,03 - 0,06
Ethylbenzol	0,09 <0,03 - 0,17	0,09 0,04 - 0,20	0,10 0,04 - 0,24	0,09 0,04 - 0,16	0,14 0,12 - 0,19
m-, p-Xylol	0,18 0,04 - 0,39	0,20 0,09 - 0,37	0,19 0,08 - 0,38	0,20 0,08 - 0,30	0,29 0,23 - 0,39
o-Xylol	0,07 <0,03 - 0,13	0,07 0,04 - 0,13	0,07 0,03 - 0,16	0,07 0,03 - 0,12	0,11 0,09 - 0,15
1,3,5-Trimethylbenzol	<0,03 n.n. - 0,03	<0,03 n.n. - 0,04	<0,03 n.n. - 0,03	<0,03 n.n. - <0,03	<0,03 <0,03 - 0,03
1,2,4-Trimethylbenzol	0,06 n.n. - 0,09	0,06 <0,03 - 0,13	0,06 <0,03 - 0,11	0,06 <0,03 - 0,09	0,09 0,07 - 0,12
1,2,3-Trimethylbenzol	n.n. n.n. - <0,03	<0,03 n.n. - 0,05	<0,03 n.n. - 0,03	<0,03 n.n. - 0,03	<0,03 <0,03 - 0,04

n.n. nicht nachweisbar

< Bestimmungsgrenze des Messverfahrens

Bei den Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  ist das Probenahmevolumen auf eine Temperatur von 293 K und einen Druck von 101,3 kPa zu normieren.

Tabelle 14: Monatsmittelwerte (1. Zeile) und minimale und maximale Tagesmittelwerte (2. Zeile) vom August 2003 bis September 2004 an der Messstelle am Stephansplatz in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Substanz	August 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (8.8. - 30.8.03)	September 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.9. - 30.9.03)	Oktober 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.10. - 31.10.03)	November 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.11. - 30.11.03)	Dezember 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.12. - 31.12.03)	Jänner 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.1. - 31.1.04)	Februar 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.2. - 29.2.04)
iso-Pentan	3,12 0,70 - 8,98	2,52 0,93 - 6,09	1,87 0,68 - 4,88	2,84 1,20 - 6,44	2,83 1,00 - 7,09	2,11 0,98 - 5,86	1,52 0,62 - 3,56
1-Penten	0,12 <0,05 - 0,26	0,11 <0,05 - 0,27	0,08 <0,05 - 0,23	0,11 0,05 - 0,25	0,10 n.n. - 0,26	0,12 <0,05 - 0,31	0,06 <0,05 - 0,12
n-Pentan	1,17 0,35 - 3,04	1,21 0,48 - 2,83	1,12 0,41 - 2,99	1,62 0,78 - 3,70	1,34 0,55 - 2,54	1,07 0,53 - 2,72	0,74 0,35 - 1,41
2-Penten	0,19 0,06 - 0,41	0,20 0,06 - 0,65	0,15 0,06 - 0,48	0,20 0,08 - 0,63	0,16 <0,05 - 0,47	0,20 <0,05 - 0,59	0,09 0,03 - 0,31
iso-Hexan	0,92 0,20 - 2,04	0,83 0,33 - 2,04	0,64 0,25 - 1,54	0,96 0,41 - 2,28	0,81 0,32 - 1,83	0,68 0,29 - 2,11	0,44 0,16 - 1,11
n-Hexan	0,47 0,12 - 1,26	0,51 0,17 - 1,91	0,42 0,14 - 0,84	0,74 0,25 - 1,29	0,78 0,29 - 1,54	0,65 0,21 - 2,07	0,31 0,13 - 1,10
Benzol	0,82 0,34 - 1,46	1,09 0,48 - 2,23	1,44 0,55 - 2,76	1,94 0,75 - 3,08	2,67 0,82 - 5,65	2,26 0,92 - 5,75	1,38 0,64 - 2,97
iso-Oktan	0,21 0,04 - 0,47	0,17 0,05 - 0,51	0,17 0,07 - 0,67	0,18 0,10 - 0,34	0,17 0,06 - 0,34	0,11 0,04 - 0,30	0,09 <0,04 - 0,26
n-Heptan	0,47 0,12 - 1,14	0,42 0,16 - 1,01	0,38 0,16 - 1,00	0,55 0,24 - 1,26	0,49 0,19 - 1,57	0,40 0,16 - 1,13	0,28 0,10 - 0,61
Toluol	2,93 0,80 - 4,83	2,83 1,14 - 6,83	2,32 0,95 - 5,54	2,84 1,30 - 7,19	2,69 0,98 - 5,97	2,30 1,12 - 5,51	1,57 0,56 - 3,09
n-Oktan	0,22 0,08 - 0,39	0,21 0,09 - 0,41	0,18 0,08 - 0,40	0,25 0,09 - 0,57	0,22 0,10 - 0,52	0,21 0,08 - 0,57	0,14 0,05 - 0,27
Ethylbenzol	0,69 0,20 - 1,23	0,74 0,30 - 1,70	0,56 0,25 - 1,44	0,68 0,29 - 1,78	0,62 0,23 - 1,52	0,51 0,21 - 1,29	0,37 0,11 - 0,78
m-, p-Xylol	2,05 0,53 - 3,73	2,23 0,75 - 5,95	1,62 0,62 - 4,45	1,99 0,86 - 5,61	1,69 0,65 - 4,29	1,34 0,51 - 3,19	0,97 0,28 - 2,19
o-Xylol	0,73 0,22 - 1,26	0,76 0,28 - 1,77	0,56 0,25 - 1,54	0,69 0,30 - 1,88	0,61 0,24 - 1,47	0,49 0,20 - 1,13	0,34 0,11 - 0,74
1,3,5-Trimethylbenzol	0,25 0,12 - 0,42	0,25 0,12 - 0,55	0,17 0,06 - 0,54	0,48 0,09 - 2,72	0,21 0,08 - 0,77	0,14 0,06 - 0,30	0,10 0,04 - 0,23
1,2,4-Trimethylbenzol	0,87 0,36 - 1,51	0,88 0,33 - 2,00	0,63 0,23 - 1,93	1,09 0,32 - 4,09	0,66 0,26 - 1,46	0,49 0,19 - 1,07	0,35 0,11 - 0,80
1,2,3-Trimethylbenzol	0,25 0,13 - 0,40	0,23 0,11 - 0,48	0,16 0,06 - 0,46	0,21 0,08 - 0,52	0,16 0,07 - 0,37	0,13 0,05 - 0,27	0,09 <0,04 - 0,20

n.n. nicht nachweisbar

< Bestimmungsgrenze des Messverfahrens

Bei den Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  ist das Probenahmevolumen auf eine Temperatur von 293 K und einen Druck von 101,3 kPa zu normieren.

Fortsetzung Tabelle 14: Monatsmittelwerte (1. Zeile) und minimale und maximale Tagesmittelwerte (2. Zeile) vom August 2003 bis September 2004 an der Messstelle am Stephansplatz in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Substanz	März 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.3. - 31.3.04)	April 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.4. - 30.4.04)	Mai 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.5. - 31.5.04)	Juni 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.6. - 30.6.04)	Juli 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.7. - 31.7.04)	August 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.8. - 31.8.04)	September 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.9. - 29.9.04)
iso-Pentan	2,17 0,59 - 6,83	1,86 0,72 - 5,44	1,55 0,49 - 3,53	1,66 0,63 - 4,22	1,76 0,64 - 4,52	2,61 0,60 - 7,59	2,96 0,84 - 7,87
1-Penten	0,07 <0,05 - 0,23	0,07 <0,05 - 0,22	0,05 n.n. - 0,12	0,06 n.n. - 0,21	<0,14 <0,14 - 0,21	0,14 <0,14 - 0,29	<0,14 n.n. - 0,25
n-Pentan	0,91 0,23 - 2,28	0,80 0,38 - 1,72	0,62 0,23 - 1,44	0,70 0,30 - 1,57	0,83 0,38 - 1,80	1,01 0,39 - 2,22	1,05 0,42 - 2,42
2-Penten	0,13 0,03 - 0,45	0,14 0,06 - 0,48	0,10 n.n. - 0,21	0,12 n.n. - 0,34	0,19 <0,14 - 0,36	0,21 <0,14 - 0,43	0,19 <0,14 - 0,53
iso-Hexan	0,59 0,12 - 1,83	0,48 0,23 - 1,15	0,39 0,15 - 0,85	0,42 0,16 - 0,92	0,47 0,20 - 1,17	0,62 0,19 - 1,21	0,62 0,21 - 1,65
n-Hexan	0,36 0,05 - 1,24	0,25 0,09 - 0,57	0,17 0,08 - 0,36	0,22 0,08 - 0,79	0,39 0,16 - 1,28	0,39 0,07 - 0,80	0,35 0,11 - 1,24
Benzol	1,69 0,43 - 3,51	1,09 0,58 - 2,34	0,67 0,38 - 0,96	0,56 0,32 - 1,10	0,59 0,30 - 1,04	0,74 0,23 - 1,54	0,83 0,31 - 1,89
iso-Oktan	0,09 <0,04 - 0,20	0,07 <0,04 - 0,18	0,07 <0,04 - 0,14	0,07 <0,04 - 0,16	0,07 <0,04 - 0,14	0,08 <0,04 - 0,14	0,08 <0,04 - 0,19
n-Heptan	0,36 0,08 - 1,16	0,27 0,10 - 0,66	0,24 0,09 - 0,53	0,26 0,10 - 0,57	0,29 0,10 - 0,78	0,31 0,09 - 0,54	0,34 0,11 - 0,90
Toluol	2,08 0,58 - 6,11	1,61 0,74 - 4,36	1,55 0,57 - 3,57	1,61 0,71 - 3,61	1,67 0,71 - 3,66	1,74 0,52 - 4,15	1,86 0,73 - 5,05
n-Oktan	0,17 0,05 - 0,49	0,14 0,06 - 0,30	0,12 0,05 - 0,24	0,12 0,05 - 0,28	0,14 0,06 - 0,31	0,16 0,05 - 0,30	0,16 0,05 - 0,44
Ethylbenzol	0,45 0,11 - 1,36	0,39 0,19 - 1,25	0,35 0,11 - 0,75	0,36 0,13 - 0,81	0,41 0,15 - 0,95	0,47 0,13 - 0,82	0,52 0,18 - 1,51
m-, p-Xylol	1,22 0,29 - 3,94	1,09 0,49 - 3,81	0,96 0,29 - 2,12	1,05 0,34 - 2,38	1,18 0,39 - 2,82	1,31 0,36 - 2,48	1,52 0,48 - 4,47
o-Xylol	0,42 0,11 - 1,31	0,37 0,17 - 1,23	0,34 0,11 - 0,75	0,36 0,13 - 0,84	0,40 0,15 - 0,93	0,45 0,12 - 0,81	0,53 0,18 - 1,50
1,3,5-Trimethylbenzol	0,14 0,04 - 0,44	0,12 0,05 - 0,36	0,11 <0,04 - 0,26	0,12 0,04 - 0,27	0,13 0,05 - 0,36	0,14 0,04 - 0,30	0,17 0,05 - 0,46
1,2,4-Trimethylbenzol	0,45 0,11 - 1,51	0,39 0,16 - 1,30	0,37 0,11 - 0,88	0,41 0,14 - 0,95	0,46 0,16 - 1,20	0,51 0,13 - 1,04	0,61 0,18 - 1,71
1,2,3-Trimethylbenzol	0,12 0,05 - 0,37	0,10 0,04 - 0,31	0,09 <0,04 - 0,22	0,10 0,04 - 0,24	0,12 0,04 - 0,27	0,12 0,04 - 0,25	0,15 0,05 - 0,47

n.n. nicht nachweisbar

< Bestimmungsgrenze des Messverfahrens

Bei den Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  ist das Probenahmevolumen auf eine Temperatur von 293 K und einen Druck von 101,3 kPa zu normieren.

Tabelle 15: Monatsmittelwerte (1. Zeile) und minimale und maximale Tagesmittelwerte (2. Zeile) vom August 2003 bis September 2004 an der Messstelle am Hietzinger Kai in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Substanz	August 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (13.8. - 30.8.03)	September 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.9. - 30.9.03)	Oktober 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.10. - 31.10.03)	November 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.11. - 30.11.03)	Dezember 03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.12. - 31.12.03)	Jänner 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.1. - 31.1.04)	Februar 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.2. - 29.2.04)
iso-Pentan	6,97 2,99 - 10,74	6,16 2,00 - 14,08	4,33 1,60 - 9,42	6,11 2,08 - 9,77	5,71 1,64 - 14,39	4,92 1,84 - 9,04	3,53 1,43 - 7,71
1-Penten	0,26 0,11 - 0,36	0,27 0,07 - 0,60	0,22 0,08 - 0,46	0,25 0,10 - 0,39	0,21 0,05 - 0,64	0,24 0,10 - 0,46	0,15 0,05 - 0,33
n-Pentan	2,43 1,00 - 3,67	2,53 0,96 - 6,16	1,95 0,74 - 3,87	2,42 0,91 - 3,69	1,77 0,79 - 3,57	1,37 0,69 - 2,53	0,98 0,47 - 1,73
2-Penten	0,58 0,26 - 0,83	0,62 0,13 - 1,47	0,47 0,16 - 1,01	0,53 0,20 - 1,00	0,45 0,09 - 1,39	0,48 0,17 - 1,09	0,27 0,10 - 0,67
iso-Hexan	2,02 0,90 - 3,00	2,04 0,58 - 4,72	1,53 0,57 - 3,30	2,13 0,74 - 3,21	1,76 0,49 - 4,09	1,46 0,52 - 2,67	0,92 0,39 - 2,04
n-Hexan	0,97 0,46 - 1,65	0,96 0,26 - 2,74	0,77 0,28 - 1,66	1,14 0,41 - 1,92	0,87 0,31 - 1,99	0,75 0,31 - 1,83	0,43 0,18 - 0,94
Benzol	2,16 1,09 - 2,94	2,58 0,97 - 5,06	2,63 0,98 - 5,85	4,07 1,30 - 6,32	4,04 1,10 - 7,54	3,68 1,33 - 7,36	2,21 0,93 - 4,61
iso-Oktan	0,37 0,17 - 0,57	0,38 0,11 - 0,80	0,28 0,12 - 0,60	0,38 0,16 - 0,54	0,35 0,07 - 0,81	0,25 0,08 - 0,43	0,20 0,09 - 0,43
n-Heptan	0,98 0,31 - 4,17	0,75 0,22 - 1,77	0,66 0,23 - 1,49	0,94 0,33 - 1,46	0,81 0,23 - 1,93	0,80 0,26 - 1,46	0,53 0,19 - 1,29
Toluol	8,58 3,14 - 31,06	7,05 2,00 - 16,21	5,75 1,88 - 13,02	7,82 2,58 - 11,42	6,37 1,39 - 13,28	5,86 1,89 - 10,88	3,71 1,39 - 8,72
n-Oktan	1,33 0,18 - 7,03	0,42 0,12 - 0,92	0,38 0,14 - 0,88	0,56 0,18 - 0,93	0,51 0,11 - 1,12	0,51 0,15 - 0,98	0,32 0,11 - 0,80
Ethylbenzol	2,26 0,92 - 4,32	2,12 0,57 - 4,78	1,73 0,60 - 3,84	2,12 0,67 - 3,12	1,70 0,33 - 3,51	1,58 0,50 - 3,08	0,99 0,34 - 2,44
m-, p-Xylol	6,97 2,75 - 13,67	6,35 1,64 - 14,46	5,17 1,80 - 11,79	6,33 2,00 - 9,54	4,99 0,91 - 10,54	4,52 1,34 - 9,25	2,82 0,94 - 7,24
o-Xylol	2,50 1,01 - 5,29	2,26 0,59 - 5,16	1,84 0,66 - 4,21	2,26 0,71 - 3,35	1,80 0,33 - 3,88	1,63 0,50 - 3,33	1,01 0,36 - 2,59
1,3,5-Trimethylbenzol	0,86 0,30 - 1,83	0,71 0,17 - 1,61	0,59 0,21 - 1,36	0,74 0,23 - 1,14	0,58 0,10 - 1,26	0,52 0,15 - 1,11	0,31 0,10 - 0,81
1,2,4-Trimethylbenzol	2,86 1,04 - 5,76	2,43 0,58 - 5,63	2,01 0,71 - 4,63	2,50 0,76 - 3,84	1,90 0,31 - 3,92	1,74 0,49 - 3,64	1,02 0,31 - 2,68
1,2,3-Trimethylbenzol	0,69 0,24 - 1,60	0,54 0,13 - 1,26	0,45 0,16 - 1,01	0,55 0,17 - 0,87	0,42 0,07 - 0,89	0,39 0,11 - 0,81	0,23 0,07 - 0,60

n.n. nicht nachweisbar

< Bestimmungsgrenze des Messverfahrens

Bei den Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  ist das Probenahmevolumen auf eine Temperatur von 293 K und einen Druck von 101,3 kPa zu normieren.

Fortsetzung Tabelle 15: Monatsmittelwerte (1. Zeile) und minimale und maximale Tagesmittelwerte (2. Zeile) vom August 2003 bis September 2004 an der Messstelle am Hietzinger Kai in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Substanz	März 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.3. - 31.3.04)	April 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.4. - 30.4.04)	Mai 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.5. - 31.5.04)	Juni 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.6. - 30.6.04)	Juli 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.7. - 31.7.04)	August 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.8. - 31.8.04)	September 04 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (1.9. - 22.9.04)
iso-Pentan	5,05 1,67 - 21,97	5,10 1,37 - 12,15	4,29 1,44 - 8,33	4,47 2,09 - 6,29	3,71 1,80 - 8,02	5,79 2,44 - 9,10	5,49 2,09 - 11,51
1-Pentan	0,17 0,05 - 0,64	0,18 <0,05 - 0,41	0,16 <0,05 - 0,32	0,17 0,05 - 0,25	0,21 <0,09 - 0,71	0,24 <0,09 - 0,64	0,13 n.n. - 0,35
n-Pentan	1,17 0,30 - 3,20	1,19 0,42 - 2,82	1,14 0,44 - 2,53	1,30 0,65 - 2,01	1,28 0,72 - 2,86	1,92 0,87 - 3,38	1,77 0,82 - 3,43
2-Pentan	0,40 0,11 - 2,06	0,43 0,10 - 0,98	0,37 0,12 - 0,68	0,36 0,16 - 0,52	0,40 0,16 - 0,90	0,54 0,26 - 0,86	0,50 0,21 - 1,01
iso-Hexan	1,06 0,32 - 4,26	1,08 0,31 - 2,53	0,98 0,34 - 1,82	1,00 0,44 - 1,55	1,18 0,45 - 2,99	1,72 0,72 - 2,46	1,66 0,74 - 3,00
n-Hexan	0,46 0,14 - 1,27	0,38 0,10 - 0,99	0,32 0,11 - 0,57	0,38 0,16 - 0,76	0,55 0,22 - 1,50	0,74 0,31 - 1,51	0,68 0,30 - 1,76
Benzol	2,50 0,74 - 4,59	2,07 0,70 - 4,01	1,62 0,63 - 2,58	1,50 0,67 - 2,22	1,30 0,65 - 2,45	2,00 0,86 - 2,71	2,20 0,91 - 3,66
iso-Oktan	0,20 0,06 - 0,52	0,19 0,06 - 0,42	0,19 0,07 - 0,38	0,22 0,10 - 0,31	0,19 0,09 - 0,35	0,24 0,11 - 0,33	0,24 0,10 - 0,39
n-Heptan	0,58 0,15 - 1,79	0,58 0,15 - 1,26	0,52 0,17 - 0,97	0,53 0,21 - 0,82	0,47 0,19 - 1,04	0,69 0,25 - 1,05	0,70 0,30 - 1,31
Toluol	4,31 1,27 - 11,68	4,70 1,25 - 9,17	4,22 1,35 - 7,71	4,06 1,70 - 6,47	3,69 1,43 - 7,53	5,36 2,12 - 8,04	5,77 2,07 - 9,87
n-Oktan	0,34 0,09 - 0,83	0,33 0,08 - 0,73	0,28 0,09 - 0,52	0,27 0,11 - 0,43	0,27 0,11 - 0,63	0,42 0,15 - 0,61	0,43 0,16 - 0,75
Ethylbenzol	1,11 0,32 - 2,60	1,28 0,33 - 2,48	1,23 0,39 - 2,22	1,11 0,46 - 1,78	1,04 0,39 - 2,17	1,65 0,61 - 2,65	1,75 0,61 - 2,95
m-, p-Xylol	3,14 0,89 - 7,46	3,65 0,85 - 7,17	3,41 1,02 - 6,09	3,16 1,27 - 5,17	2,92 1,04 - 6,15	4,69 1,70 - 7,89	5,19 1,68 - 8,83
o-Xylol	1,12 0,33 - 2,56	1,30 0,31 - 2,50	1,21 0,37 - 2,14	1,14 0,48 - 1,85	1,06 0,39 - 2,19	1,70 0,65 - 2,74	1,89 0,61 - 3,19
1,3,5-Trimethylbenzol	0,37 0,11 - 0,78	0,45 0,11 - 0,88	0,41 0,12 - 0,71	0,40 0,16 - 0,65	0,36 0,12 - 0,70	0,55 0,20 - 0,85	0,64 0,20 - 1,09
1,2,4-Trimethylbenzol	1,17 0,34 - 2,45	1,45 0,33 - 2,89	1,30 0,37 - 2,32	1,27 0,50 - 2,06	1,16 0,40 - 2,37	1,87 0,68 - 3,10	2,12 0,66 - 3,63
1,2,3-Trimethylbenzol	0,26 0,08 - 0,52	0,32 0,08 - 0,63	0,29 0,08 - 0,52	0,28 0,11 - 0,45	0,26 0,09 - 0,55	0,42 0,16 - 0,65	0,47 0,15 - 0,81

n.n. nicht nachweisbar

< Bestimmungsgrenze des Messverfahrens

Bei den Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  ist das Probenahmevolumen auf eine Temperatur von 293 K und einen Druck von 101,3 kPa zu normieren.

Somit liegen Messergebnisse von 3 unterschiedlichen Messstellentypen über den gleichen Zeitraum von ungefähr einem Jahr vor, aus deren Vergleich erste Schlussfolgerungen ausgearbeitet werden können. Die Ergebnisse aus den 3 Messstellen werden in die Weiterentwicklung der VOC-Strategie einbezogen.

Für 2004/2005 sind Messkampagnen mit einem kontinuierlichen Gaschromatographen zur Erfassung aller in Anhang VI der RL 2002/3/EG empfohlenen VOC (ab  $\text{C}_2$ ) geplant (siehe auch Kapitel 11).

#### **9.4 Arbeiten zur Qualitätssicherung**

- Von jeder Charge der gelieferten Aktivkohleröhrchen wird ein Blindwert bestimmt.
- Bei jeder Probenahme wird ein Feldblindwert durch Öffnen und Wiederverschließen von unbelasteten Aktivkohleröhrchen vor Ort gewonnen.
- Die Proben werden möglichst schnell ins Labor gebracht und sind keiner schadstoffbelasteten Atmosphäre ausgesetzt. Im Labor werden sie bei -70°C gekühlt gelagert.
- Vor der Probenaufarbeitung muss der Blindwert des Lösungsmittels festgestellt werden.
- Durch die Analyse der Kontrollschicht des Aktivkohleröhrchens (siehe auch Kapitel 9.1), wird ausgeschlossen, dass bei der Probenahme ein Durchbruch stattgefunden hat.
- Bei jeder Aufarbeitungsserie der Proben wird eine Wiederfindung, welche zur Ermittlung der Desorptionsrate der zu untersuchenden Substanz dient, hergestellt.
- Nach der Kalibration und während der Analyse der Proben bzw. der Wiederfindungen erfolgt in regelmäßigen Abständen eine Messung der Kalibrationsstandards.
- Zu jeder Messserie ist außerdem ein zusätzlicher von der Stammlösung unabhängiger Kontrollstandard herzustellen, um etwaige Fehler bei der Standardherstellung auszuschließen.

## 10 ERSTE VOC-MESSERGEBNISSE UND AUSWERTUNGEN

Im Folgenden werden Ergebnisse dargestellt und einige illustrative Auswertungen aufgezeigt. Für viele Diagramme wurde willkürlich der Monat September 2003 ausgewählt, die graphische Auswertung könnte jedoch auch mit allen anderen Monaten durchgeführt werden.

Die aromatischen Verbindungen spielen eine herausragende Rolle: Zum einen werden sie in hohen Mischungsverhältnissen vorgefunden, zum anderen sind insbesondere m-/p-Xylol, o-Xylol, 1,2,4-Trimethylbenzol und Toluol bezüglich des photochemischen Ozonpotentials bedeutsam. Die Komponente Benzol, die hinsichtlich des Mischungsverhältnisses ebenfalls einen wichtigen Platz einnimmt, ist bezüglich des Oxidationspotentials von geringer Bedeutung.

### 10.1 Illmitz

#### 10.1.1 Alkane

Die Monatsmittelwerte nehmen bei den n-Alkanen mit zunehmender Kettenlänge ab. Das ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass innerhalb einer Verbindungsklasse die Reaktivität mit der Kettenlänge zunimmt, d.h. das n-Pentan ist zum Beispiel weniger reaktionsfreudig als das n-Hexan. Grundsätzlich ergibt sich jedoch die Konzentration der einzelnen VOC aus einer Vielzahl von Komponenten, wie den Emissionen, der Ausbreitung, dem Abbau von Verbindungen etc.

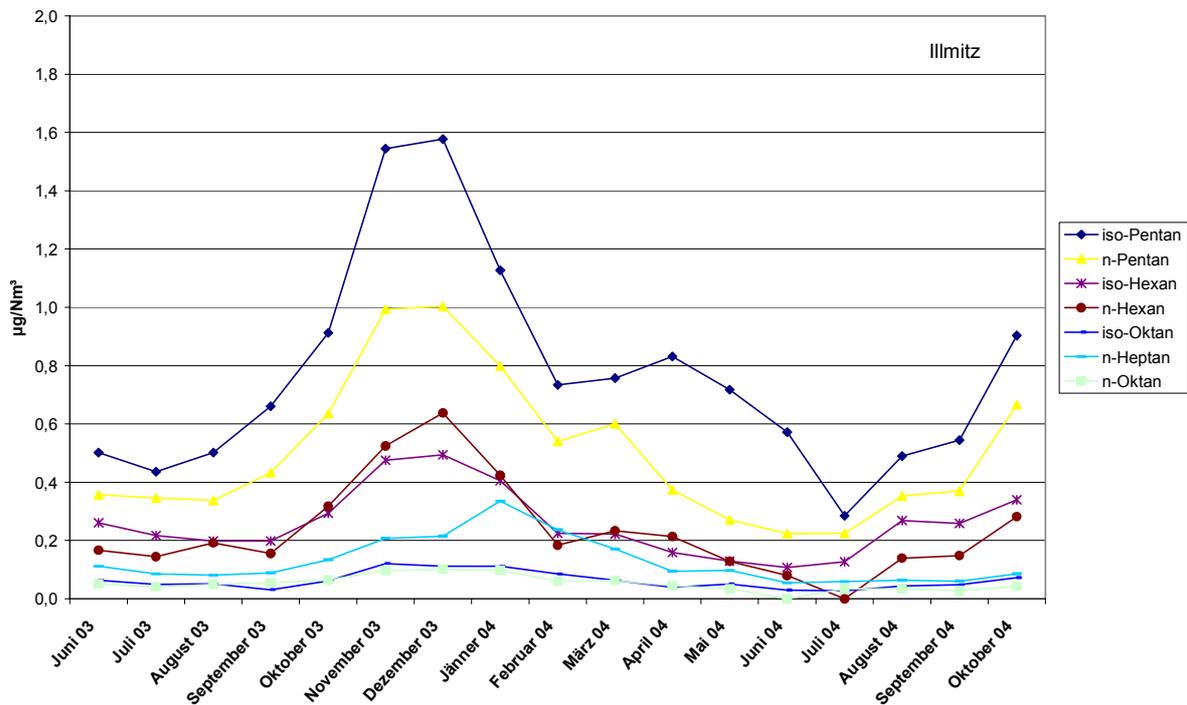
Die höchsten Konzentrationen werden bei den Alkanen in Illmitz im November und Dezember 2003 sowie im Jänner 2004 detektiert. Die saisonalen Schwankungen sind relativ stark ausgeprägt. In den Wintermonaten (November und Dezember 2003, Jänner 2004) kann man bei den n-Alkanen um einen Faktor 2-4 höhere Konzentrationen beobachten als im Sommer (Juni - Juli 2003, Juni - Juli 2004). Die jahreszeitlich bedingten Schwankungen können auf die unterschiedlichen Konzentrationen der OH-Radikale zurückzuführen sein, welche ihr Maximum im Sommer erreichen und die atmosphärische Lebensdauer der flüchtigen organischen Verbindungen bestimmen. Von zusätzlichem Einfluss auf den Jahresgang sind die Unterschiede in den Ausbreitungsbedingungen, insbesondere hinsichtlich der Höhe und der Häufigkeit von Inversionsschichten.

Die iso-Pentan-Konzentration ist deutlich höher als die n-Pentan-Konzentration. Besonders auffallend ist die sehr hohe n-Hexan-Konzentration am 11.07.2003 ( $0,74 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ), am 17.07.2003 ( $2,0 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) und am 31.07.2004 ( $0,63 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ). Iso-Hexan und n-Hexan liegen in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich. Die Konzentrationen von iso-Oktan und n-Oktan sind vernachlässigbar gering.

Die maximalen Tagesmittelwerte eines Monats liegen ca. um das 2-fache höher als die jeweiligen Monatsmittelwerte (siehe auch Tabelle 13).

Diagramm 3 zeigt den Jahresverlauf (Monatsmittelwerte) der Konzentrationen der Gruppe der Alkane in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  vom Juni 2003 bis zum Oktober 2004.

Diagramm 3: Jahresverlauf der Alkane für die Messstation Illmitz vom Juni 03 bis Oktober 04



### 10.1.2 Alkene

Bei 1-Penten und 2-Penten werden in Illmitz nur sehr geringe Konzentrationen, zum Großteil sogar unter der Nachweisgrenze des eingesetzten Messverfahrens detektiert. Dies kann dadurch begründet sein, dass die Alkene sehr reaktionsfreudig sind und durch die hohen Geschwindigkeitskonstanten eine geringe atmosphärische Lebensdauer aufweisen. Außerdem wird davon ausgegangen, dass die Emissionen von 1- und 2-Penten relativ gering sind.

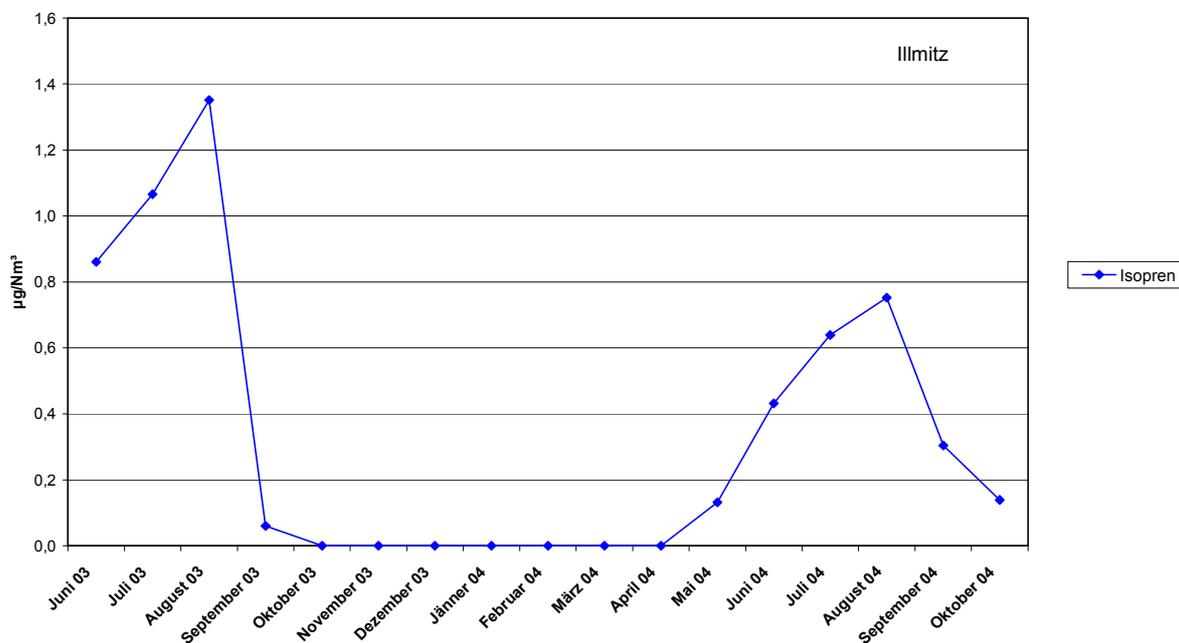
### 10.1.3 Isopren

Isopren, eine Substanz mit vorwiegend biogenem Ursprung, zeigt hohe Konzentrationen in den Sommermonaten (Juni - August 2003, Juni - August 2004). In den Herbst- und Wintermonaten ist Isopren nicht detektierbar.

Generell sind die biogenen Emissionen in der warmen Jahreszeit am höchsten. Diverse Untersuchungen haben gezeigt, dass die (Blatt-)Temperatur und die Sonneneinstrahlung zwei Faktoren sind, die die Emission biogener NMVOC entscheidend positiv beeinflussen.

Diagramm 4 zeigt den Jahresverlauf (Monatsmittelwerte) der Konzentration von Isopren in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  vom Juni 2003 bis zum Oktober 2004.

Diagramm 4: Jahresverlauf von Isopren für die Messstation Illmitz vom Juni 03 bis Oktober 04



#### 10.1.4 Aromaten

Die höchsten Konzentrationen von Benzol werden in den Wintermonaten (November – Dezember 2003 und Jänner 2004), die niedrigsten Konzentrationen in den Sommermonaten (Juni – August 2003, Mai – September 2004) detektiert.

Auch das Toluol, Ethylbenzol und die Xylole zeigen ausgeprägte Jahrgänge mit deutlich erhöhten Konzentrationen in den Wintermonaten und niedrigeren Konzentrationen in den Sommermonaten.

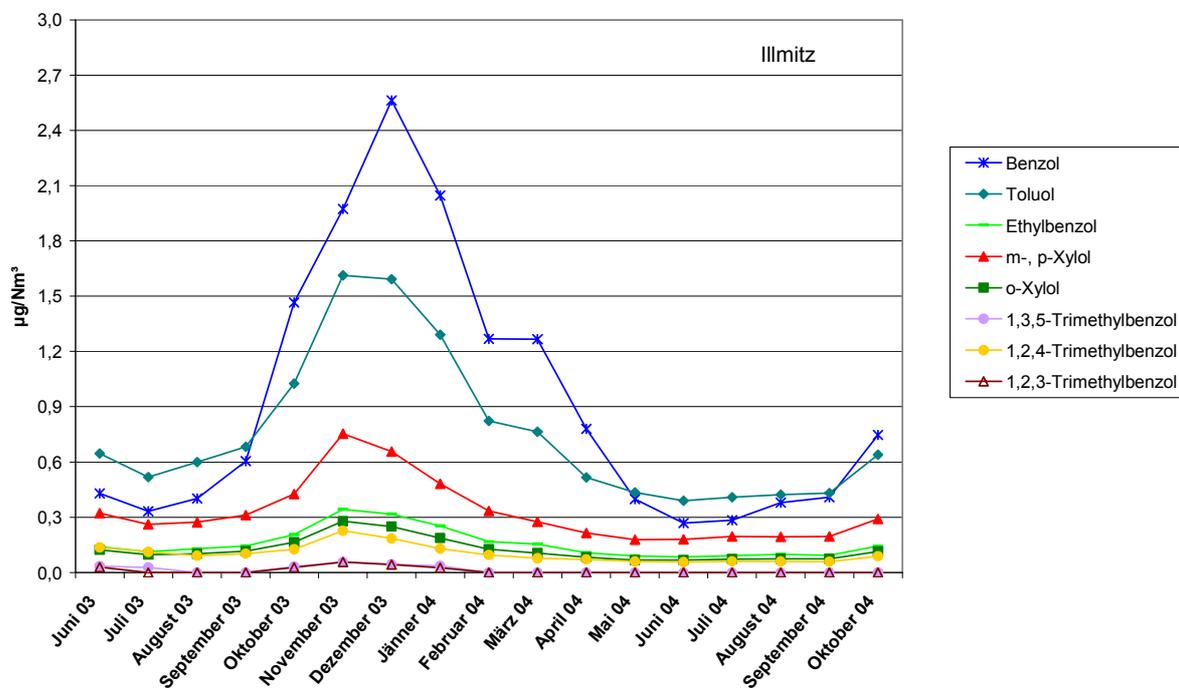
Das Toluol-zu-Benzol-Verhältnis liegt in Illmitz vom Oktober 2003 bis zum April 2004 und im Oktober 2004 unter 1 (typisch für Hintergrundgebiete), d.h. die Konzentrationen von Benzol liegen bei diesen Monatsmittelwerten höher als jene von Toluol. Mit zunehmendem Alter der Luftmasse kommt es durch die höhere chemische Stabilität des Benzols zu einer kontinuierlichen relativen Anreicherung dieser Komponente.

Die Trimethylbenzole zeigen keine ausgeprägten jahreszeitlichen Schwankungen. Bei den Trimethylbenzolen ist das 1,2,4-Trimethylbenzol dasjenige, welches höhere Konzentrationen aufweist.

Die maximalen Tagesmittelwerte eines Monats liegen ca. um das 2-fache höher als die jeweiligen Monatsmittelwerte (siehe auch *Tabelle 13*).

Diagramm 5 zeigt den Jahresverlauf (Monatsmittelwerte) der Konzentration der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe in µg/Nm³ vom Juni 2003 bis zum Oktober 2004.

Diagramm 5: Jahresverlauf der aromatischen KW für die Messstation Illmitz vom Juni 03 bis Okt. 04



Im Folgenden werden die 10 Verbindungen mit den höchsten Konzentrationen vom Juni 2003 bis Oktober 2004 an der Messstelle in Illmitz in fallender Reihenfolge aufgelistet:

1. Benzol
2. Toluol
3. iso-Pentan
4. Isopren
5. n-Pentan
6. m-,p-Xylol
7. iso-Hexan
8. n-Hexan
9. Ethylbenzol
10. n-Heptan

## 10.2 Stephansplatz

### 10.2.1 Alkane

Die Monatsmittelwerte nehmen bei den n-Alkanen mit zunehmender Kettenlänge ab (siehe auch Punkt 10.1.1).

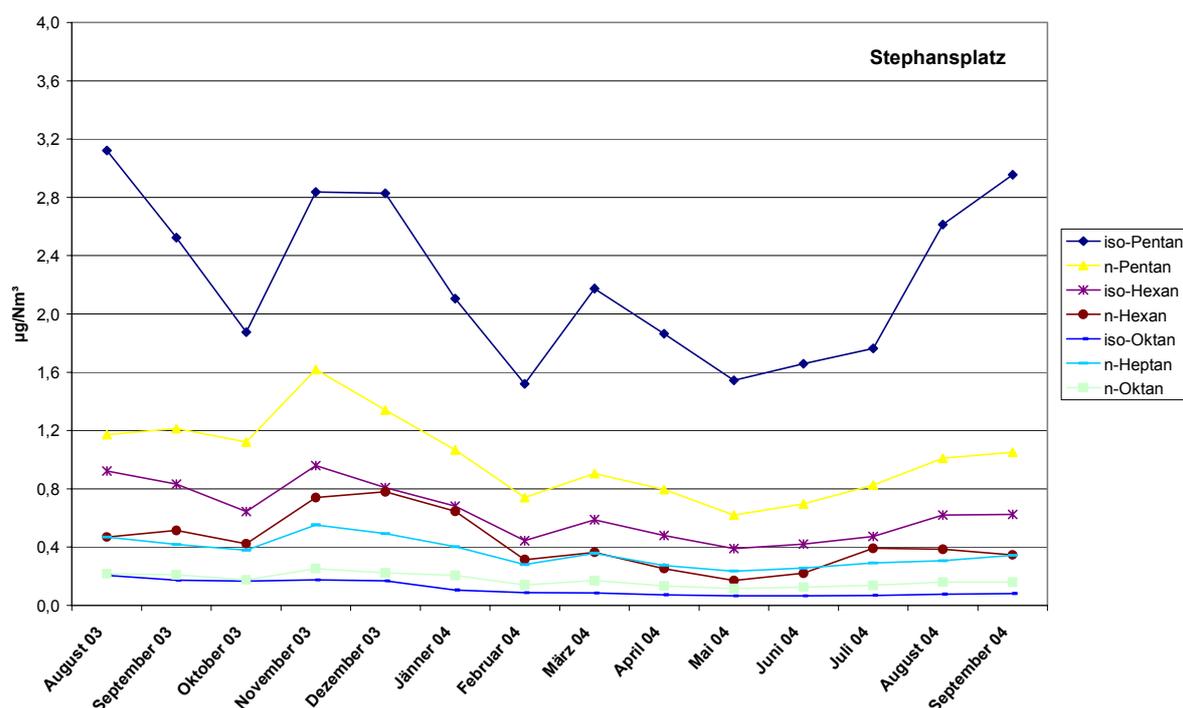
Die höchsten Konzentrationen werden bei den Alkanen am Stephansplatz im August 2003, November 2003 und im Dezember 2003 detektiert. Die saisonalen Schwankungen sind jedoch nicht sehr ausgeprägt.

Die iso-Pentan-Konzentration beträgt ungefähr das Doppelte der n-Pentan-Konzentration, auch die iso-Hexan-Konzentration ist deutlich höher als die n-Hexan-Konzentration. Die Konzentrationen von iso-Oktan und n-Oktan sind vernachlässigbar gering.

Die maximalen Tagesmittelwerte eines Monats liegen ca. um das 2- bis 3-fache höher als die jeweiligen Monatsmittelwerte (siehe auch *Tabelle 14*).

Diagramm 6 zeigt den Jahresverlauf (Monatsmittelwerte) der Konzentration der Gruppe der Alkane in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  vom August 2003 bis zum September 2004.

Diagramm 6: Jahresverlauf der Alkane für die Messstation Stephansplatz vom August 03 bis September 04

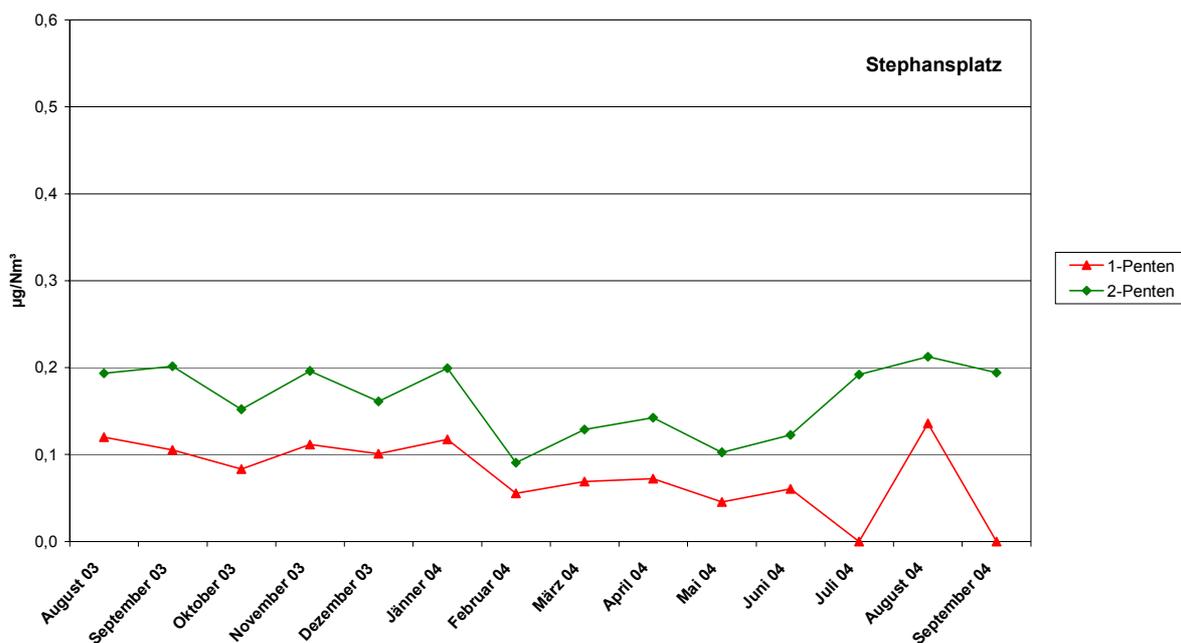


### 10.2.2 Alkene

Bei den Alkenen werden am Stephansplatz nur sehr geringe Konzentrationen, teilweise sogar unter der Nachweisgrenze des eingesetzten Messverfahrens detektiert (siehe auch Kapitel 10.1.2).

Diagramm 7 zeigt den Jahresverlauf (Monatsmittelwerte) der Konzentration der Gruppe der Alkene in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  vom August 2003 bis zum September 2004.

Diagramm 7: Jahresverlauf der Alkene für die Messstation Stephansplatz vom August 03 bis September 04



### 10.2.3 Aromaten

Die höchsten Konzentrationen von Benzol werden in den Wintermonaten detektiert (November – Dezember 2003 und Jänner 2004). In den Sommermonaten fallen die Werte von Benzol auf ca. ein Drittel der Winterkonzentrationen ab. Ein ausgeprägter Jahresgang mit hohen Konzentrationen im Winter und niedrigen Konzentrationen im Sommer ist zu beobachten.

Die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe zeigen keine ausgeprägten jahreszeitlichen Schwankungen. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen (ausgenommen Benzol) liegen die Konzentrationen im Jahre 2003 um ca. 1/3 höher verglichen mit dem Jahr 2004.

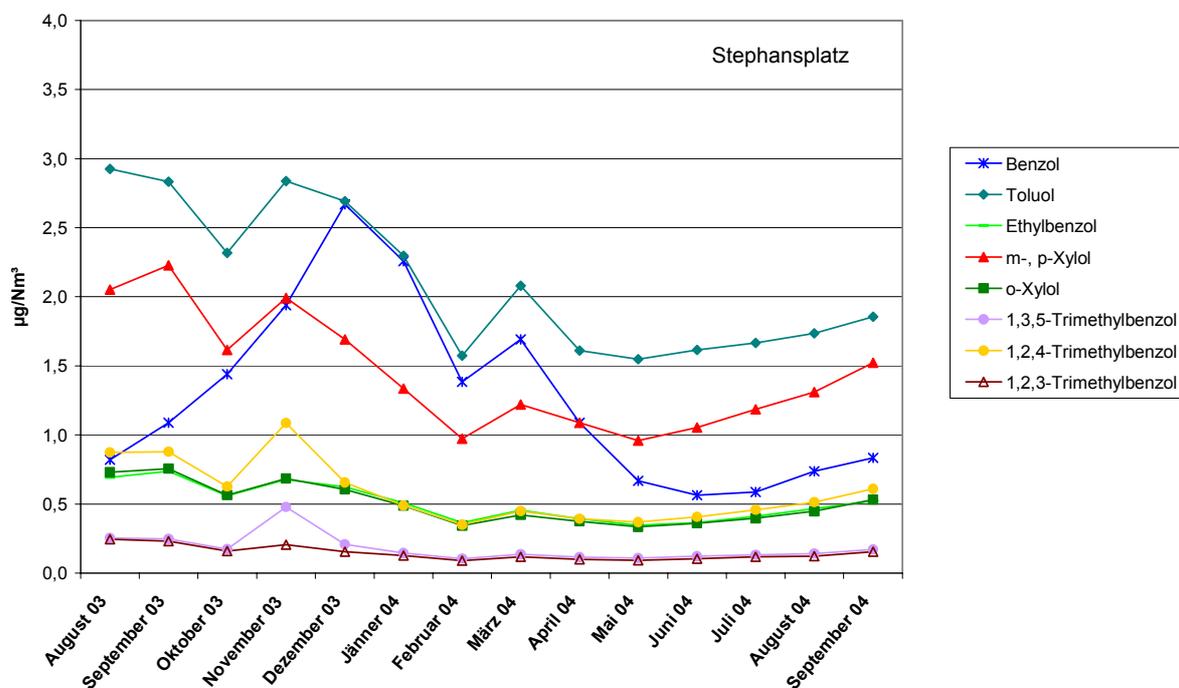
Die Konzentrationen von Toluol liegen bei allen Monatsmittelwerten höher als jene von Benzol. Im Sommer (August – Oktober 2003, Juni – September 2004) ist die Toluolkonzentration ungefähr um einen Faktor 2 - 3 höher verglichen mit der Benzolkonzentration.

Bei den Trimethylbenzolen ist das 1,2,4-Trimethylbenzol dasjenige, welches die höchsten Konzentrationen aufweist.

Die maximalen Tagesmittelwerte eines Monats liegen ca. um das 2-fache höher als die jeweiligen Monatsmittelwerte, in einigen Fällen auch um das 4- bis 5-fache (siehe auch Tabelle 14).

Diagramm 8 zeigt den Jahresverlauf (Monatsmittelwerte) der Konzentration der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  vom August 2003 bis zum September 2004.

Diagramm 8: Jahresverlauf der aromat. KW für die Messstation Stephansplatz vom Aug. 03 – Sept. 04



Im Folgenden werden die 10 Verbindungen mit den höchsten Konzentrationen vom August 2003 bis September 2004 an der Messstelle Stephansplatz in abfallender Reihenfolge aufgelistet:

1. iso-Pentan
2. Toluol
3. m-,p-Xylol
4. Benzol
5. n-Pentan
6. iso-Hexan
7. 1,2,4-Trimethylbenzol
8. Ethylbenzol
9. o-Xylol
10. n-Hexan

## 10.3 Hietzinger Kai

### 10.3.1 Alkane

An den ersten beiden Messstellen (Stephansplatz und Illmitz) nehmen bei der Substanzgruppe der Alkane die Monatsmittelwerte mit zunehmender Kettenlänge ab (siehe auch Punkt 10.1.1). Am Hietzinger Kai ist das nur teilweise der Fall (September – Dezember 2003 und Juli – August 2004). Vom Jänner – Juni 2004 ist die Konzentration an n-Heptan deutlich höher als die des n-Hexans. Da die Reaktivität mit zunehmender Kettenlänge innerhalb einer Verbindungsklasse zunimmt, ist davon auszugehen, dass in diesem Zeitraum die Emissionen an n-Heptan deutlich höher waren als die des n-Hexans. Im September 2004 wurden ungefähr gleiche Konzentrationen an n-Hexan und n-Heptan detektiert.

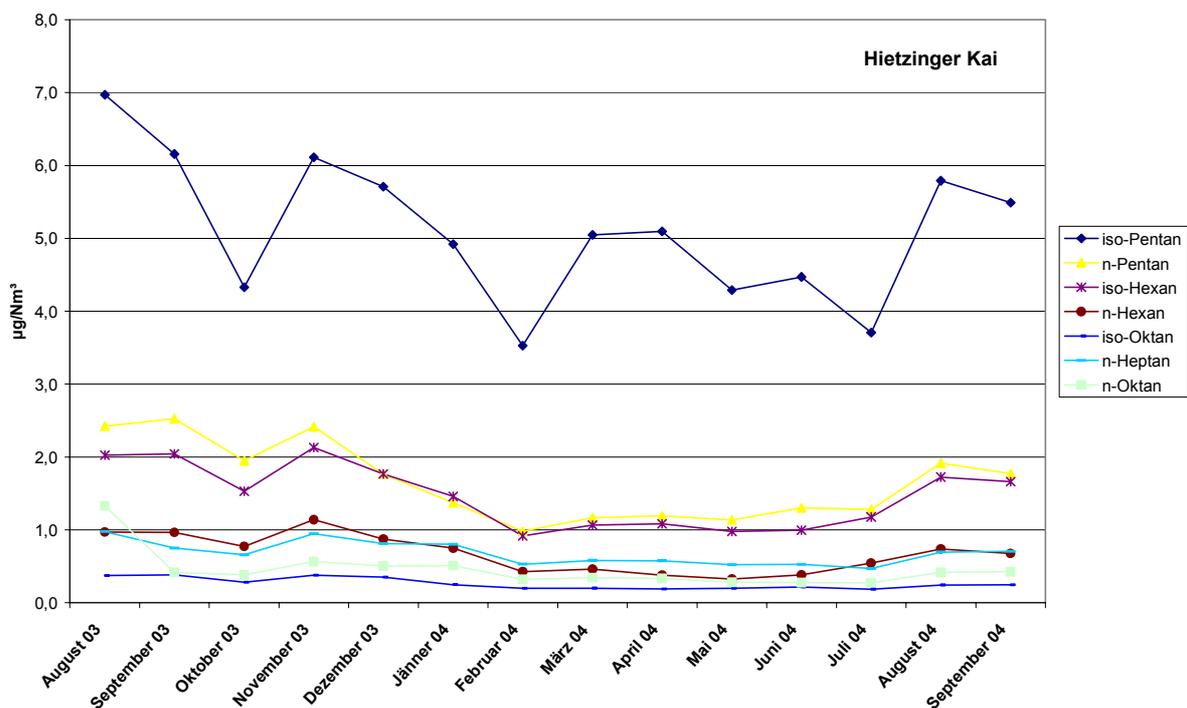
Sehr hohe Konzentrationen werden bei den Alkanen am Hietzinger Kai im August 2003 und tlw. auch im September 2003 gemessen. Dies könnte auf eine vermehrte Verdunstung von Treibstoff durch lang anhaltende sehr hohe Temperaturen zurückzuführen sein. Es können keine ausgeprägten saisonalen Schwankungen festgestellt werden.

Die iso-Pentan Konzentration beträgt ungefähr das Dreifache der n-Pentan Konzentration, die iso-Hexan Konzentration das 2- bis 3-fache der n-Hexan Konzentration. Umgekehrt ist die n-Oktan Konzentration deutlich höher als die iso-Oktan Konzentration. Besonders auffallend ist die hohe Konzentration an n-Oktan am Hietzinger Kai im August 2003.

Die maximalen Tagesmittelwerte eines Monats liegen bei den meisten Komponenten ca. um das 2-fache höher als die jeweiligen Monatsmittelwerte (siehe auch Tabelle 15).

Diagramm 9 zeigt den Jahresverlauf (Monatsmittelwerte) der Konzentrationen der Gruppe der Alkane in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  vom August 2003 bis zum September 2004.

Diagramm 9: Jahresverlauf der Alkane für die Messstation Hietzinger Kai vom August 03 bis Sept. 04



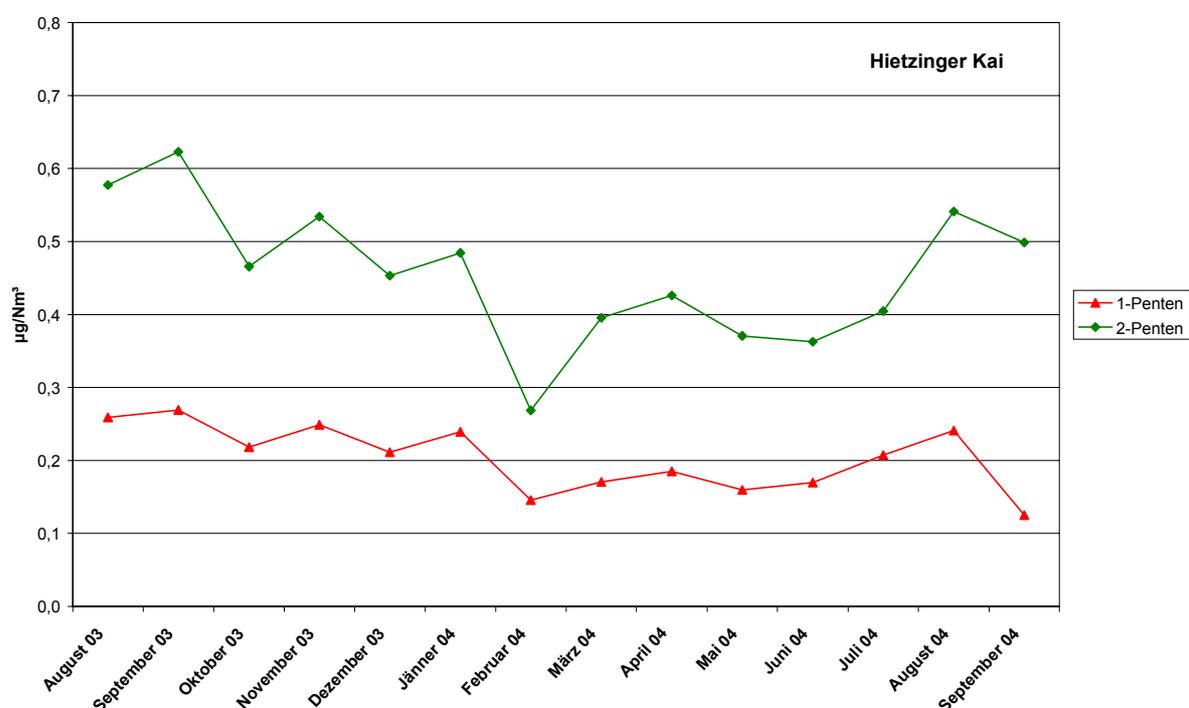
### 10.3.2 Alkene

Die Substanzgruppe der Alkene weist relativ niedrige Konzentrationen verglichen mit den Alkanen auf (siehe auch Kapitel 10.1.2). Die Konzentration an 2-Penten beträgt ungefähr das Doppelte der 1-Pentenkonzentration.

Die maximalen Tagesmittelwerte eines Monats liegen meist um einen Faktor 2 höher als die jeweiligen Monatsmittelwerte (siehe auch Tabelle 15).

Diagramm 10 zeigt den Jahresverlauf (Monatsmittelwerte) der Konzentrationen der Gruppe der Alkene in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  vom August 2003 bis zum September 2004.

Diagramm 10: Jahresverlauf der Alkene für die Messstation Hietzinger Kai vom August 03 bis Sept. 04



### 10.3.3 Aromaten

Wie an der Messstation am Stephansplatz zeigt das Benzol einen Jahresgang mit hohen Benzol-Konzentrationen im Winter (November – Dezember 2003 und Jänner 2004) und niedrigeren Benzol-Konzentrationen im Sommer.

Alle anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe zeigen vom August 2003 – September 2004 keinen ausgeprägten Jahresgang. Spitzen mit erhöhten Konzentrationen werden im August 2003 und November 2003, sowie im August 2004 und September 2004 detektiert.

Die Konzentrationen von Toluol liegen bei allen Monatsmittelwerten höher als jene von Benzol. Im Sommer (August – September 2003, Juli – September 2004) ist die Toluolkonzentration um einen Faktor 2-4 höher verglichen mit der Benzol-Konzentration, im Winter (November – Dezember 2003 und Jänner 2004) um einen Faktor 1-2. Im Nahbereich von Kfz-Emissionen, besonders während Belastungsspitzen, liegt das Toluol-zu-Benzol-Verhältnis normalerweise bei über 2. Dies ist vor allem dadurch begründet, dass Kfz-

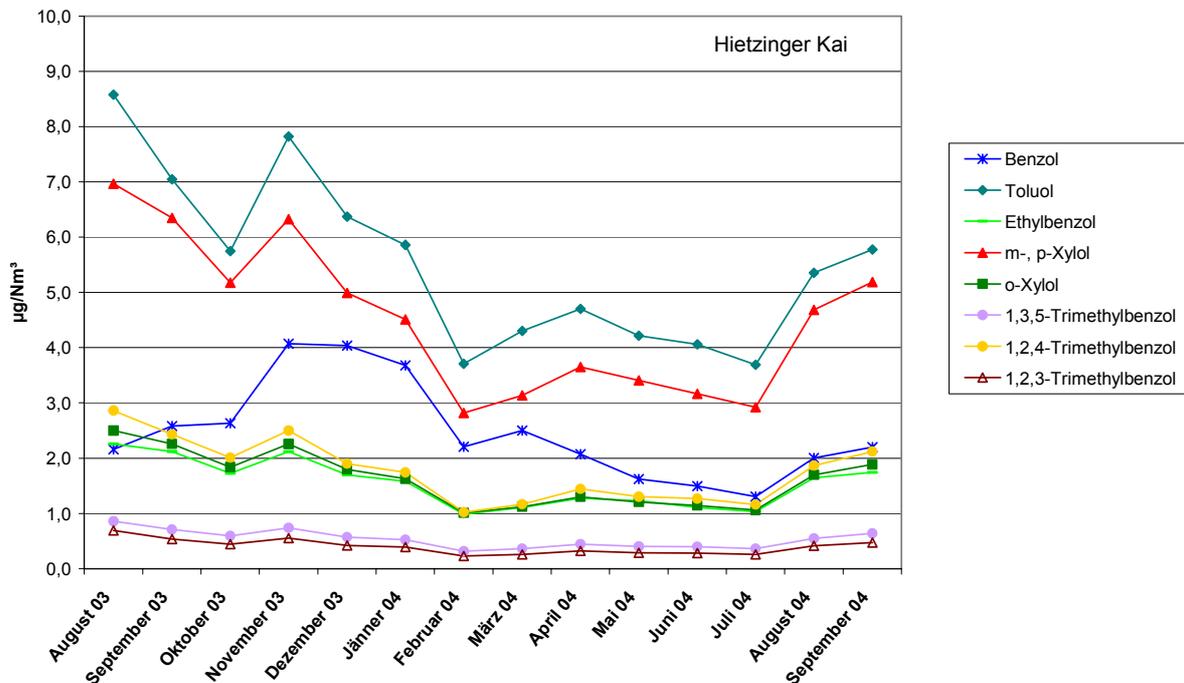
Emissionen mindestens doppelt soviel Toluol wie Benzol enthalten. Das am Hietzinger Kai erhaltene Toluol-zu-Benzol-Verhältnis deutet somit auf frische Luftmasse (emittentennah) hin und liefert Kenngrößen, wie sie von einer verkehrsnahen Messstelle erwartet werden.

Bei den Trimethylbenzolen ist das 1,2,4-Trimethylbenzol dasjenige, welches die höchsten Konzentrationen aufweist.

Die maximalen Tagesmittelwerte eines Monats liegen ca. um das 1 bis 2 - fache höher als die jeweiligen Monatsmittelwerte (siehe Tabelle 15).

Diagramm 11 zeigt den Jahresverlauf (Monatsmittelwerte) der Konzentrationen der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  vom August 2003 bis zum September 2004.

Diagramm 11: Jahresverlauf der arom. KW für die Messstation Hietzinger Kai (Aug. 03 bis September 04)



Im Folgenden werden die 10 Verbindungen mit den höchsten Konzentrationen vom August 2003 bis September 2004 an der Messstelle Hietzinger Kai in abfallender Reihenfolge aufgelistet:

1. Toluol
2. iso-Pentan
3. m-,p-Xylol
4. Benzol
5. 1,2,4-Trimethylbenzol
6. n-Pentan
7. o-Xylol
8. Ethylbenzol
9. iso-Hexan
10. n-Heptan

## 10.4 Vergleich der einzelnen Messstellen untereinander

### 10.4.1 Alkane

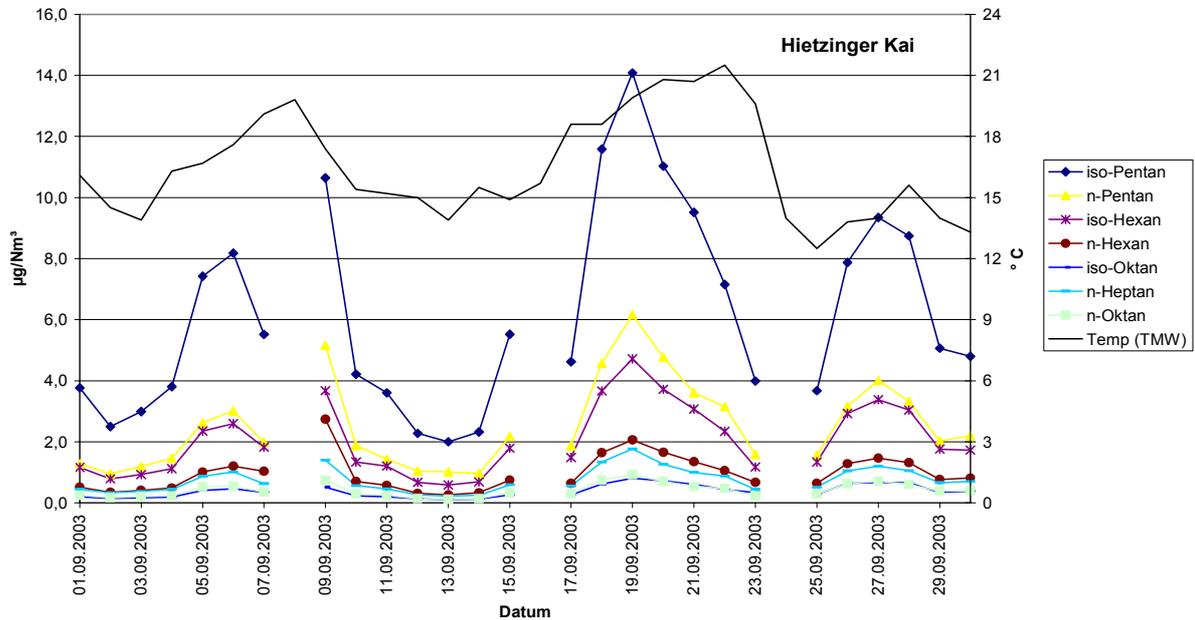
Die folgenden Diagramme (Diagramm 12 bis Diagramm 14) zeigen die Substanzgruppe der Alkane an den Messstellen am Hietzinger Kai, am Stephansplatz und in Illmitz im September 2003. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die gleiche Skalierung für alle drei Messstellen verwendet. Für die Diagramme wurde willkürlich der Monat September 2003 ausgewählt.

Die verkehrsnahen Messstelle am Hietzinger Kai weist bei den Alkanen die höchsten Konzentrationen auf, an der städtischen Hintergrundmessstelle am Stephansplatz werden bereits um einen Faktor 2 niedrigere Konzentrationen detektiert und an der Hintergrundmessstelle in Illmitz werden nur mehr Spuren an Alkanen festgestellt.

Grundsätzlich liegen am Hietzinger Kai die Konzentrationen der Alkane im Sommer meist um einen Faktor 5 bis 10 höher als in Illmitz und im Winter um einen Faktor 2 bis 5.

Zusätzlich wurde auch der Verlauf der Temperatur (Tagesmittelwerte in °C) vom September 2003 in den Diagrammen aufgezeigt. Bei einem Temperaturanstieg wird ebenfalls ein Ansteigen der Konzentrationen der Alkane beobachtet.

Diagramm 12: Alkane u. Temperatur (Gaudenzdorf, TMW) Hietzinger Kai, September 2003



Die fehlenden Daten am Hietzinger Kai begründen sich dadurch, dass die MA 22 jeden 8. Tag die Aktivkohleröhrchen zur BTEX-Analyse verwendet.

Diagramm 13: Alkane und Temperatur (Gaudenzdorf, TMW), Stephansplatz, September 2003

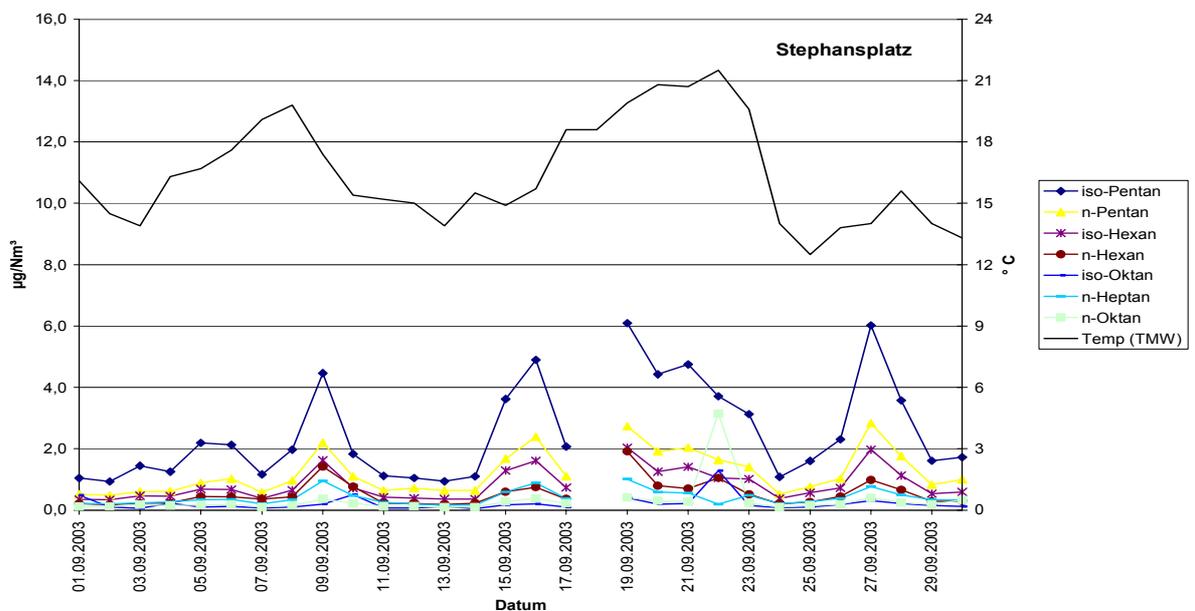
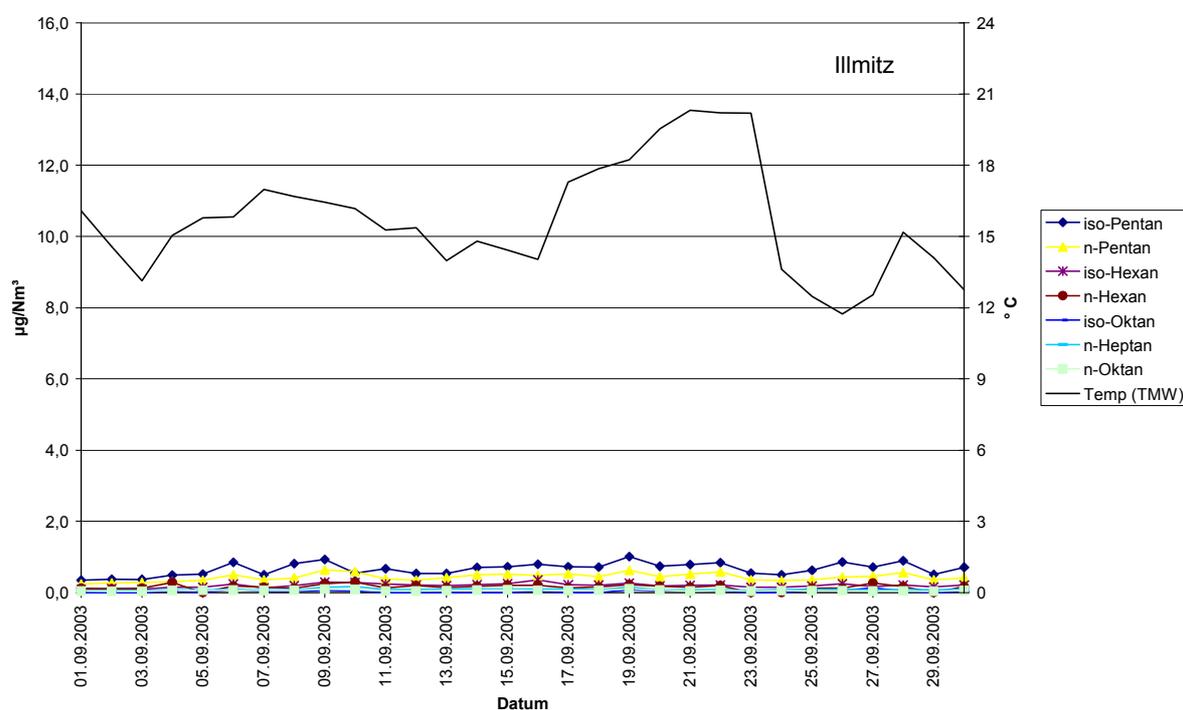


Diagramm 14: Alkane und Temperatur (Illmitz, TMW), Illmitz, September 2003



Am Hietzinger Kai und am Stephansplatz ist beim Jahresverlauf das Muster der verschiedenen Alkane zueinander ähnlich. An diesen beiden Standorten ist auch kein ausgeprägter Jahrgang ersichtlich. In Illmitz dagegen folgen die Alkane einem ausgeprägten Jahrgang mit höheren Konzentrationen im Winter und niedrigeren im Sommer.

Auffallend ist auch, dass in Illmitz die iso- und n-Hexan Konzentrationen meist in ähnlicher Größenordnung liegen, währenddessen am Stephansplatz das iso-Hexan schon deutlich höhere Werte aufweist verglichen mit dem n-Hexan. Am Hietzinger Kai beträgt die iso-Hexan Konzentration ca. das Doppelte von der n-Hexan Konzentration. Möglich wäre ein Zusammenhang mit der Verkehrsbelastung, die am Hietzinger Kai sehr stark ausgeprägt ist. Am Stephansplatz ist das Verkehrsaufkommen durch den Zulieferverkehr am Vormittag definiert, in Illmitz treten keine lokalen verkehrsbedingten Emissionen auf.

#### 10.4.2 Alkene

Die Konzentrationen der Alkene 1-Penten und 2-Penten liegen an der Messstelle am Stephansplatz um den Faktor 2 bis 3 unter den Konzentrationen am Hietzinger Kai. In Illmitz sind die Alkene kaum nachweisbar.

#### 10.4.3 Aromatische Kohlenwasserstoffe

Diagramm 15 bis Diagramm 17 zeigen die Konzentrationen der aromatischen Kohlenwasserstoffe an den 3 verschiedenen Messstellen im September 2003. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die gleiche Skalierung für alle drei Messstellen verwendet. Für die Diagramme wurde willkürlich der Monat September 2003 ausgewählt.

Die verkehrsnahen Messstelle am Hietzinger Kai weist bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen die höchsten Konzentrationen auf.

Zusätzlich wurde auch der Verlauf der Temperatur (Tagesmittelwerte in °C) vom September 2003 in den Diagrammen aufgezeigt. Bei einem Ansteigen der Temperatur steigen am Hietzinger Kai auch die Konzentrationen der aromatischen VOC.

Die fehlenden Daten am Hietzinger Kai begründen sich dadurch, dass die MA 22 jeden 8. Tag die Aktivkohleröhrchen zur BTEX-Analyse verwendet.

Diagramm 15: arom. KW und Temperatur (Gaudenzdorf, TMW), Hietzinger Kai, September 2003

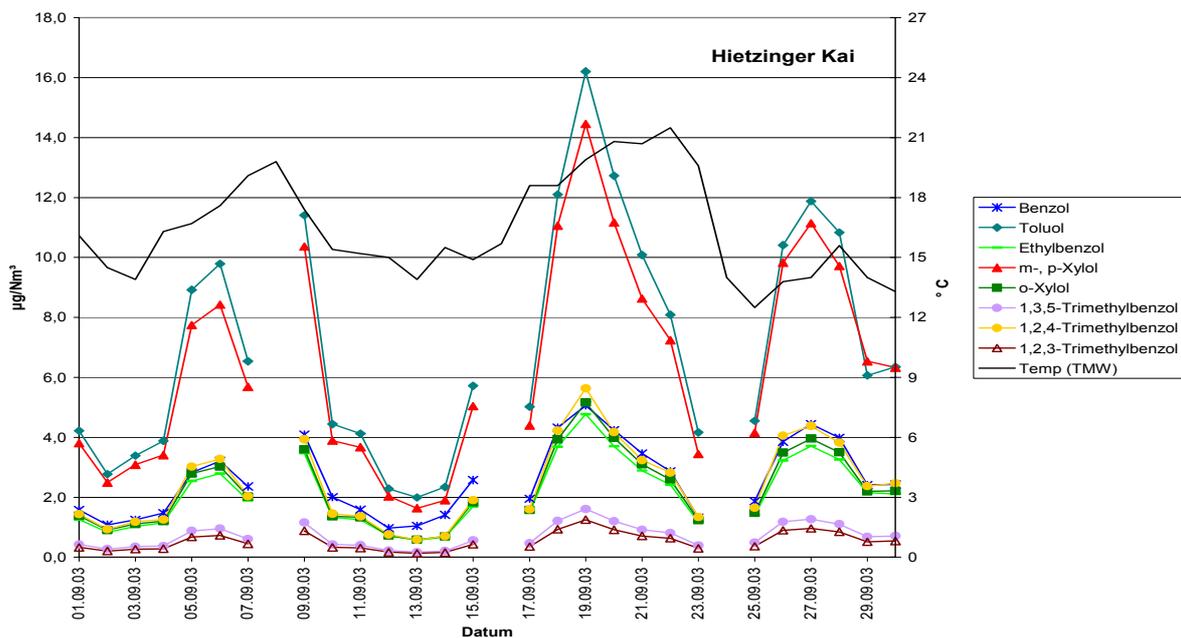


Diagramm 16: arom. KW und Temperatur (Gaudenzdorf, TMW), Stephansplatz, September 2003

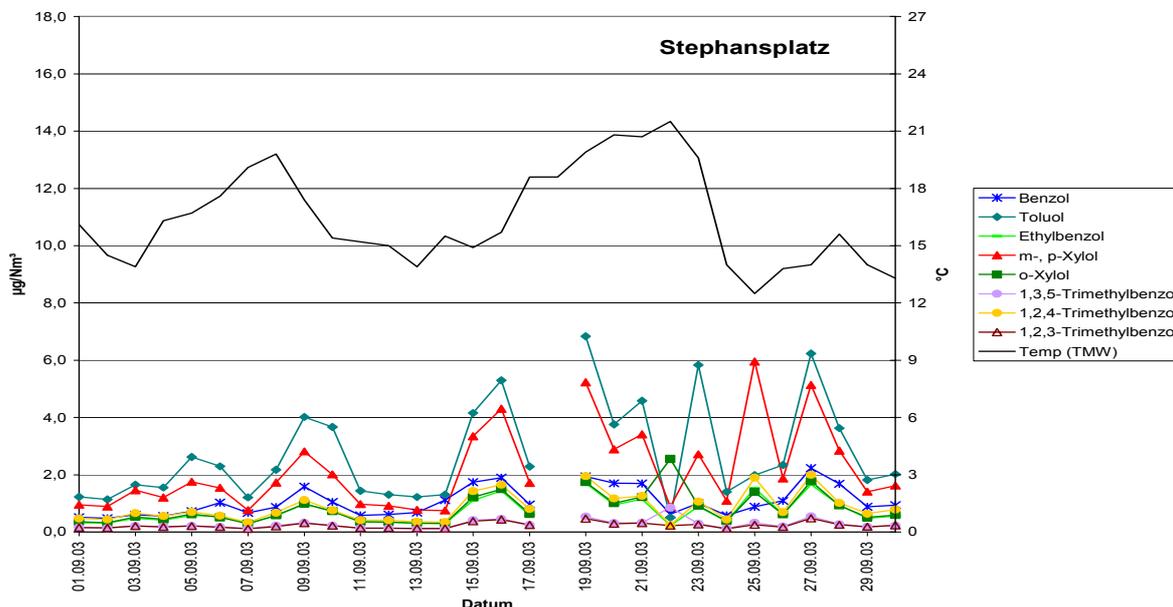
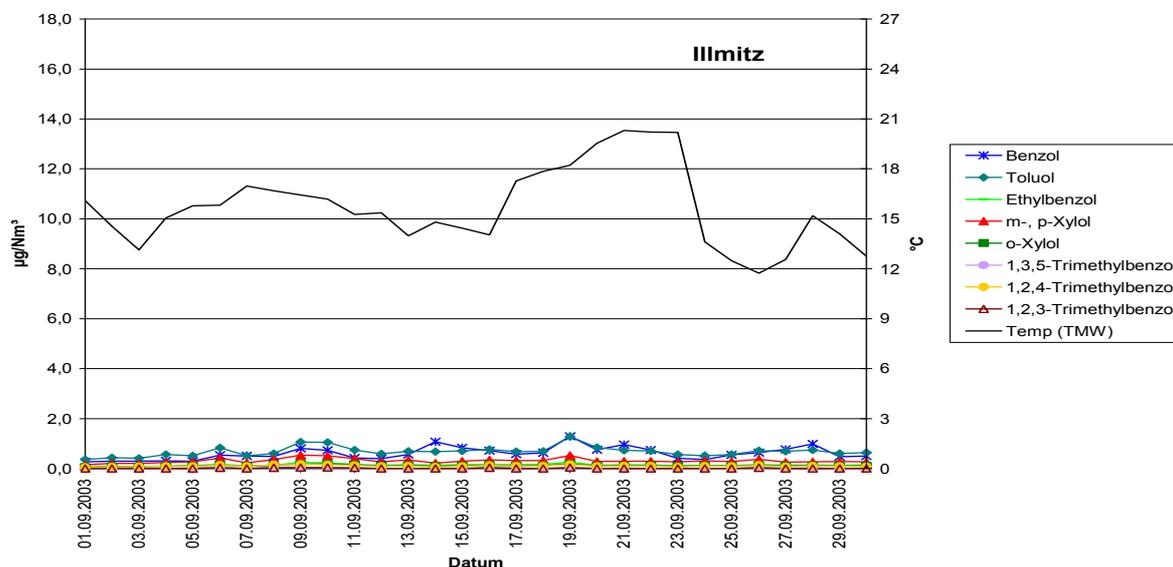


Diagramm 17: arom. KW und Temperatur (Illmitz, TMW), Illmitz, September 2003



Beim Vergleich der 3 Messstellen (Monatsmittelwerte) zeigt das Benzol immer einen Jahresgang mit höheren Konzentrationen in den Wintermonaten und niedrigeren Konzentrationen im Sommer. Die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe zeigen diesen Jahresgang nur an der Messstelle in Illmitz, an den beiden anderen Messstationen werden keine jahreszeitlichen Schwankungen festgestellt. Die Konzentrationen der aromatischen Kohlenwasserstoffe (ausgenommen Benzol) liegen im Jahr 2003 tendenziell höher verglichen mit dem Jahr 2004.

Die Konzentrationen von Benzol sind in Illmitz und am Stephansplatz im Winter in einer ähnlichen Größenordnung, im Sommer werden am Stephansplatz um einen Faktor 2 höhere Konzentrationen beobachtet. Am Hietzinger Kai findet man 2 - 5 mal so hohe Benzolwerte verglichen mit Illmitz.

Die Konzentrationen aller anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind an der Hintergrundmessstelle in Illmitz um ein Vielfaches (Faktor 5 bis 30) niedriger als an der verkehrsnahen Messstelle am Hietzinger Kai. Besonders in den Monaten August und September 2003 und August und September 2004 beobachtet man enorme Konzentrationsunterschiede bei den einzelnen Messstellen.

Besonders hervorzuheben ist das unterschiedliche Toluol-zu-Benzol-Verhältnis an den verschiedenen Messstellen. Eine Erklärung dafür wurde bereits in den vorhergehenden Kapiteln gegeben.

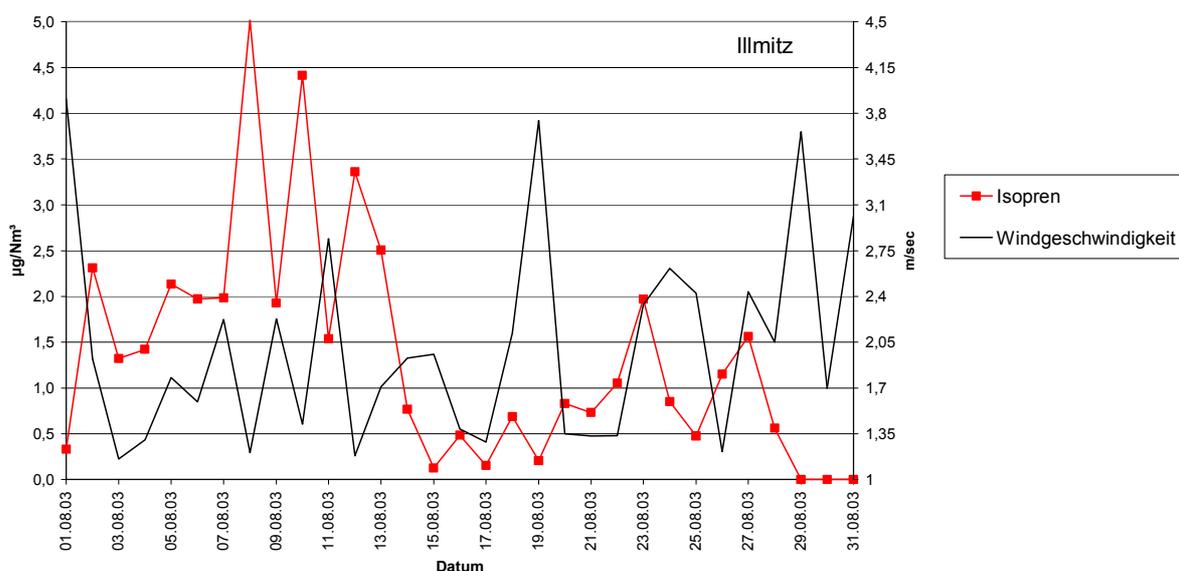
## 10.5 Vergleich von Isopren-Konzentrationen mit meteorologischen Kenngrößen

### 10.5.1 Isopren und mittlere Windgeschwindigkeit

Das Diagramm 18 zeigt die Konzentrationen des biogenen Kohlenwasserstoffes Isopren im August 2003 in Illmitz und den Verlauf der Tagesmittelwerte der mittleren Windgeschwindigkeit in m/sec. Der Monat August 2003 wurde ausgewählt, weil in diesem Monat besonders hohe Isopren-Konzentrationen detektiert wurden.

Bei hoher Windgeschwindigkeit sinken die Konzentrationen an Isopren durch vermehrte Luftdurchmischung. Höhere Windgeschwindigkeiten haben auch ein Absinken der Temperaturen zur Folge, welches auch mit dem Abfall der Isopren-Konzentrationen korrelieren könnte.

Diagramm 18: Isopren und mittlere Windgeschwindigkeit, Illmitz, August 2003



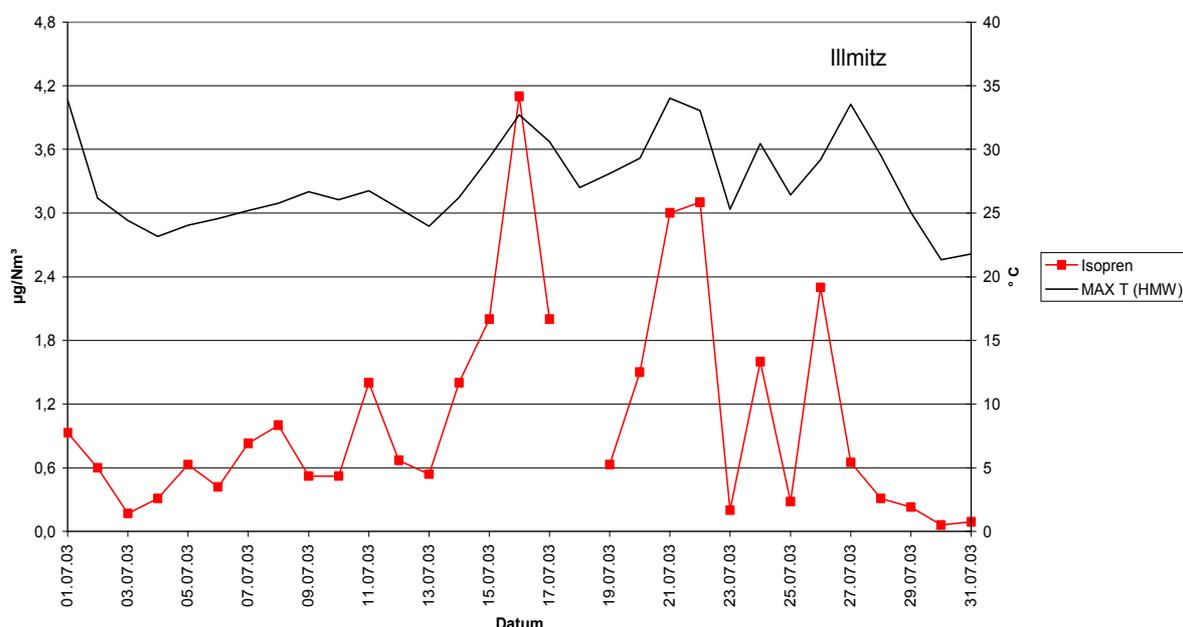
### 10.5.2 Isopren und maximale Temperatur (HMW)

Generell sind die biogenen Emissionen in der warmen Jahreszeit am höchsten. Deswegen wurden in Illmitz auch nur in den Monaten Juni – August 2003, sowie im Juni – September 2004 erwähnenswerte Isopren-Konzentrationen detektiert.

Im folgenden Diagramm (Diagramm 19) wird der Verlauf der Tagesmittelwerte der Isopren-Konzentrationen an der Messstation in Illmitz (Juni 2003) mit der maximalen Temperatur als Halbstundenmittelwert (HMW) verglichen. Der Monat Juni 2003 wurde ausgewählt, weil in diesem Monat besonders hohe Isopren-Konzentrationen detektiert wurden.

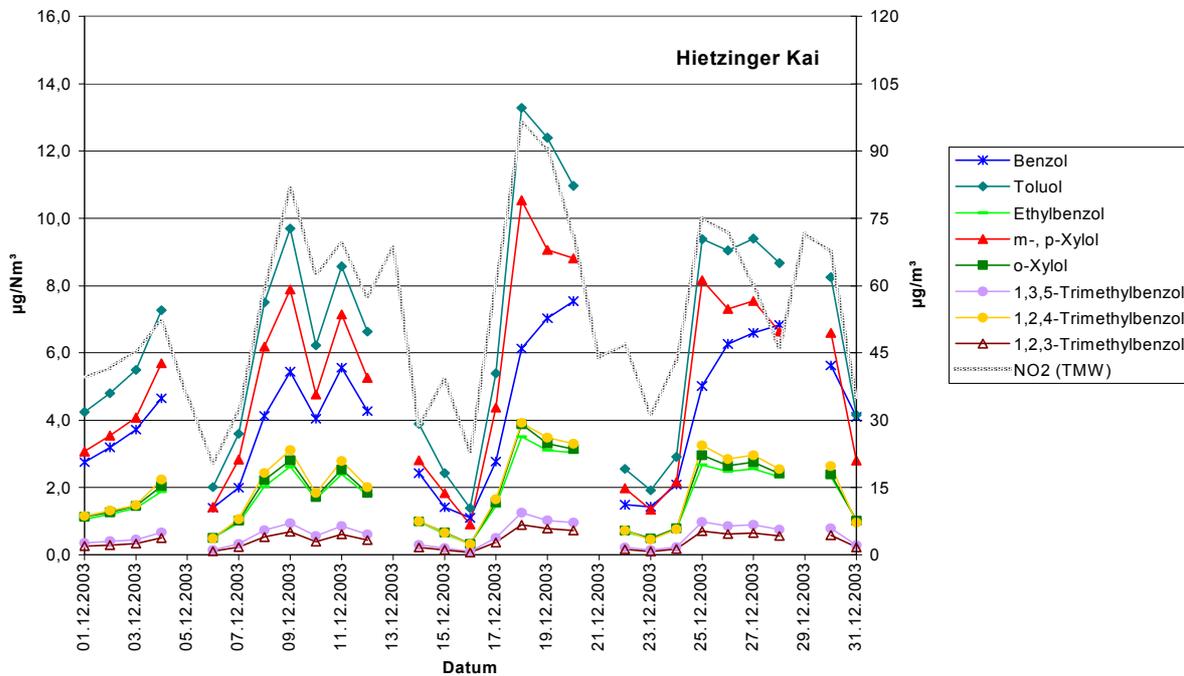
Mit steigender Temperatur wird auch vermehrt Isopren emittiert; die Konzentration an Isopren steigt an.

Diagramm 19: Isopren und maximale Temperatur (HMW), Illmitz, Juli 2003



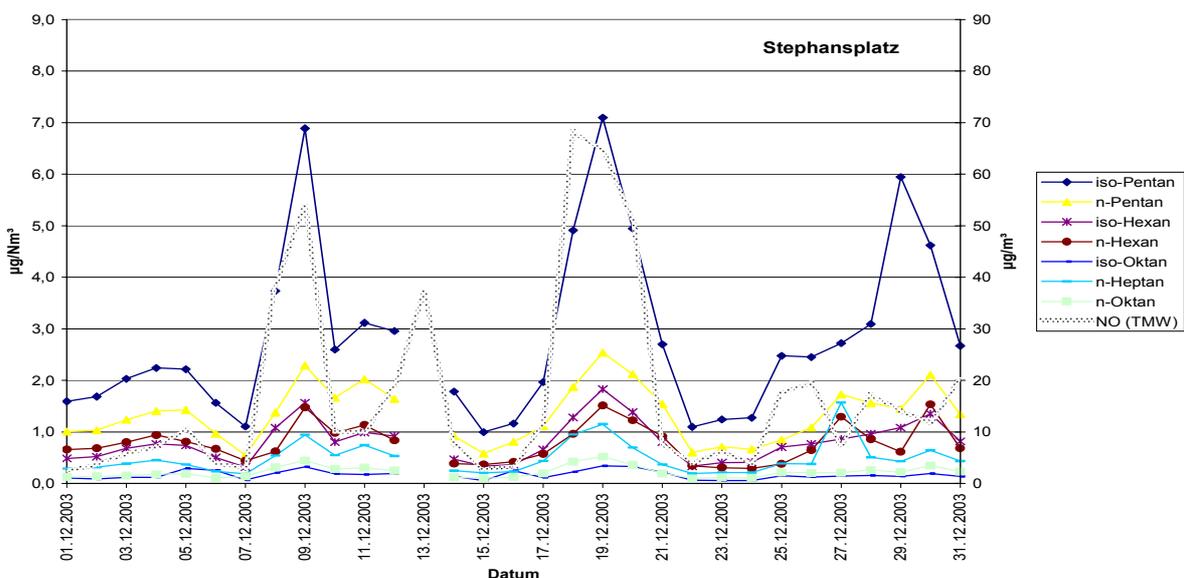
### 10.6 Vergleich verschiedener VOC-Daten mit anderen Schadstoffen

Für die folgenden Diagramme wurde willkürlich der Monat Dezember 2003 ausgewählt, da die Wintermonate die höchsten Konzentrationen an aromatischen Kohlenwasserstoffen aufweisen. Im Diagramm 20 werden am Hietzinger Kai die Tagesmittelwerte der Substanzklasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  mit den  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  verglichen. Der Verlauf der  $\text{NO}_2$ -Konzentration wurde im Diagramm als schwarze strichlierte Linie dargestellt. Festzustellen ist, dass mit steigenden Stickstoffdioxid-Konzentrationen auch die VOC-Konzentrationen ansteigen.

Diagramm 20: arom. KW und NO<sub>2</sub>-Konzentration am Hietzinger Kai, Dezember 2003

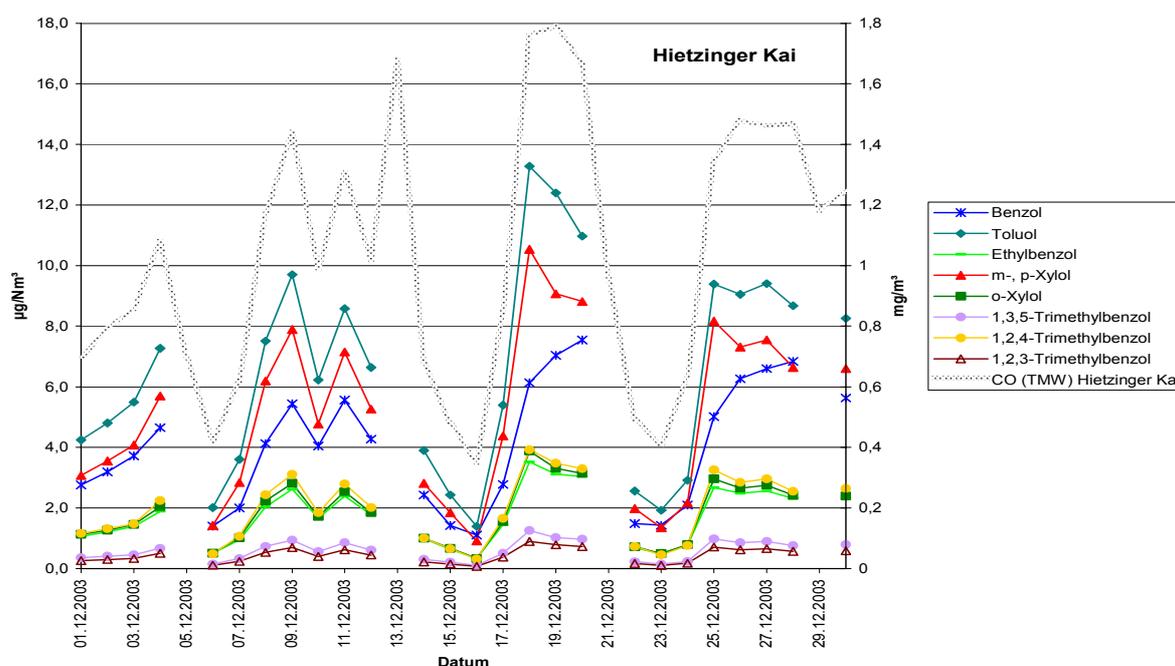
Ebenso gute Korrelationen sind auch beim Vergleich der Tagesmittelwerte anderer VOC-Substanzgruppen (Alkane) mit dem Verlauf der Stickstoffmonoxid (NO) -Konzentrationen zu beobachten (siehe Diagramm 21).

Diagramm 21: Alkane und NO-Konzentration am Stephansplatz, Dezember 2003



Hohe VOC - Konzentrationen korrelieren weiters auch mit erhöhten Kohlenmonoxid (CO) – Konzentrationen. Dies zeigt das Diagramm 22, in dem der Monatsverlauf (Tagesmittelwerte) der aromatischen Kohlenwasserstoffe in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  und die Konzentrationen von CO in  $\text{mg}/\text{m}^3$  an der Messstation am Hietzinger Kai für den Monat Dezember 2003 aufgezeigt werden.

Diagramm 22: aromatische Kohlenwasserstoffe und CO, Dezember 2003, Hietzinger Kai



In den beiden nächsten Diagrammen (Diagramm 23 und Diagramm 24) wird ein Zusammenhang von VOC-Konzentrationen in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  mit dem Verlauf der Tagesmittelwerte von Ozon in ppb dargestellt. Die Daten stammen aus den VOC-Messungen am Stephansplatz vom August und Dezember 2003. Diese beiden Monate wurden ausgewählt, um eventuell auftretende jahreszeitliche Unterschiede aufzuzeigen. Besonders im Winter sinken die Konzentrationen der Alkene und aromatischen Kohlenwasserstoffe mit zunehmender Ozonkonzentration. Diese Anti-Korrelation ist im Sommer (August 2003) nicht so stark ausgeprägt.

Grund der Anti-Korrelation sind die vermehrt auftretenden Inversionswetterlagen (=austauscharme Wetterlagen) im Winter, bei denen die kältere Luft unten, die wärmere Luft oben ist und bei der kein oder fast kein Wind geht. Es findet also nur geringe Luftdurchmischung statt. Die Schadstoffe (VOC,  $\text{NO}_x$ , CO) reagieren mit Ozon, sodass im Falle von hohen Ozonwerten niedrigen VOC-Konzentrationen beobachtet werden.

Diagramm 23: aromatische Kohlenwasserstoffe und Ozon, Dezember 2003, Stephansplatz

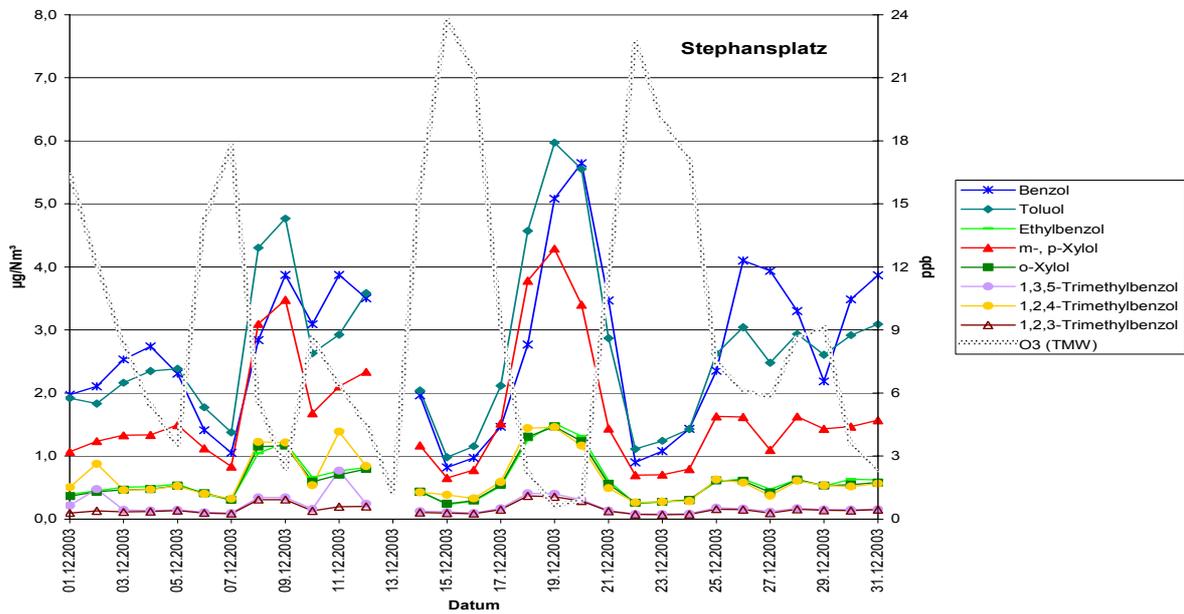
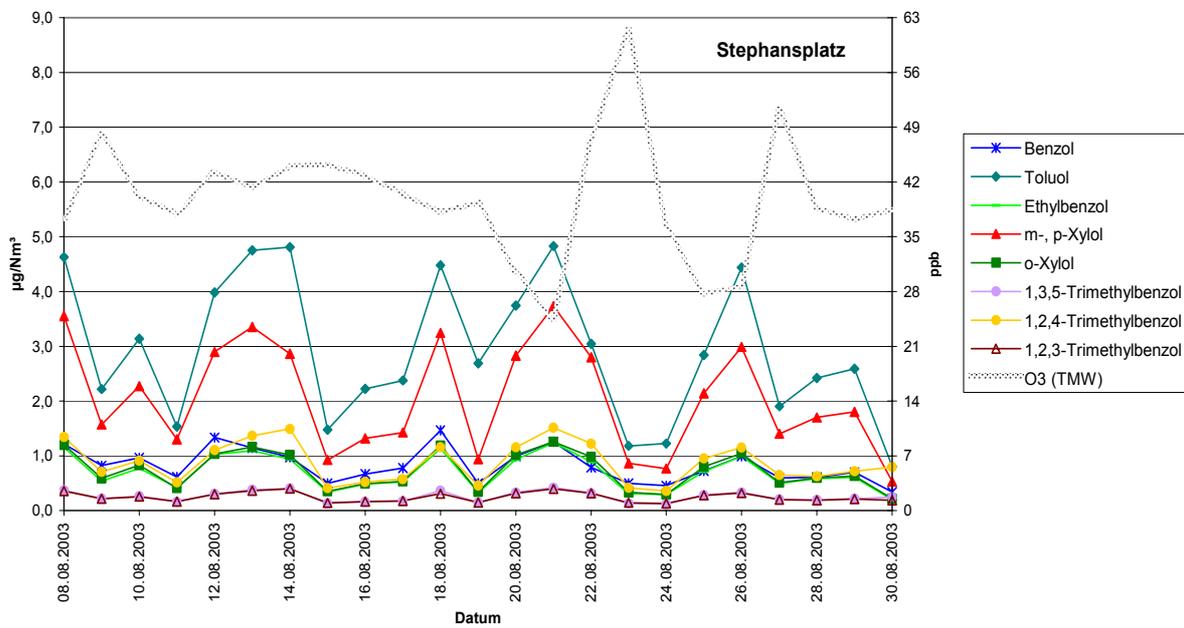


Diagramm 24: aromatische Kohlenwasserstoffe und Ozon, August 2003, Stephansplatz



## 11 AUSBLICK AUF WEITERFÜHRENDE MESSUNGEN

Eine Durchführung aller wünschenswerten Messungen (siehe auch Kapitel 2) überschreitet die personellen, technischen und finanziellen Ressourcen des Umweltbundesamtes bei weitem. Darum ist es wichtig in einem ersten Schritt Prioritäten zu setzen und ein geeignetes Konzept für die nächsten Jahre auszuarbeiten, welches nach Erhalt von diversen Messergebnissen immer wieder ergänzt und weitergeführt werden kann.

Um erste Einblicke in das räumliche und zeitliche Verhalten (Jahresgang, Wochengang, Tagesgang) einiger VOC-Spezies zu erhalten, sollten die Messungen bei unterschiedlichen meteorologischen und topographischen Gegebenheiten, aber auch in unterschiedlichen Siedlungsstrukturen und bei unterschiedlichen Emissionsquellen vorgenommen werden.

Österreichische Emissionen tragen am ehesten im Nahbereich bzw. in der Abgasfahne von Ballungsgebieten zur Ozonbildung bei. Daraus ergibt sich, dass Messungen sowohl im Ozonüberwachungsgebiet 1 vorgenommen werden sollten, als auch in anderen Ballungsräumen, in denen die Einwohner- bzw. Emissionsdichte hoch ist (Graz, Linz).

Die drei Ballungsgebiete Wien, Graz und Linz weisen stark unterschiedliche topographische und meteorologische Gegebenheiten auf. Durch die unterschiedlichen Industriezweige sind sowohl Messungen von der für dieses Gebiet speziellen VOC-Emittentengruppe, als auch Parallel-Messungen in einem Stadtteil, der als überwiegend genutztes Wohngebiet ausgewiesen ist, vorgesehen. Messstellen im Industriegebiet können Aufschluss über außerordentliche Belastungen im Nahbereich individueller Emittenten liefern. Sinnvoll ist eine Eingrenzung bzw. Erweiterung der in der RL 2002/3/EG vorgeschlagenen Substanzen, die für diese Gebiete tatsächlich von Relevanz sind.

Mittelfristig wäre es wünschenswert, an einer Waldmessstelle die biogenen Spezies zu erfassen.

### 11.1 VOC-Messungen mittels aktiver Probenahme

#### 11.1.1 Graz

Mit Ende des Jahres 2004 sind mittels aktiver Probenahme folgende Langzeitmessungen über ein Jahr geplant (siehe Tabelle 16):

Tabelle 16: Auflistung der Messstellen 2004/2005

Ort	Emissionscharakteristik	Messstellen-Type / Topographie	Beginn
Graz nahe Magna-Werk	Autofertigung inklusive Lackiererei	Gewerbegebiet / halboffenes Becken am Gebirgsrand	November 2004
Graz-Süd	Locker verbautes Wohngebiet, landwirtschaftliche Nutzfläche	städtischer Hintergrund / halboffenes Becken am Gebirgsrand	November 2004

Durch das gewählte Sorptionsmittel und die Analyse im Labor werden nur jene VOC erfasst, die eine C-Anzahl von 5 oder mehr aufweisen; die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe (C<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>) können mit dieser Methode nicht detektiert werden (siehe auch Anhang 2).

Die Auswahl der Messstellen in Graz erfolgt durch die Unterstützung und in Zusammenarbeit mit dem Amt der Steiermärkischen Landesregierung und ist in Hauptwindrichtung (Süd-Südost) vom Werk geplant. In einer Geruchserhebung an mehreren Standorten rund um das Magna-Werk wurden teilweise erhebliche Geruchsbelastungen festgestellt. Die häufigsten Beschwerden wurden in nordwestlicher Richtung vom Werk gemeldet.

Von besonderer Bedeutung ist die Auswahl der zu messenden Komponenten. Um alle relevanten VOC-Komponenten zu erfassen werden vor dem Beginn der Langzeitmessungen Testläufe durchgeführt, um das Messprogramm, welches in der RL 2002/3/EG vorgeschlagen wird, bei Bedarf zu erweitern. Zusätzlich sollen Informationen über die verwendeten Lösemittel von der Firma Magna eingeholt werden.

Ziel der Messungen in Graz ist es, Unterschiede im VOC-Fingerprint zu den Messstellen in Wien herauszuarbeiten, die zum Beispiel durch die verschiedenen topographischen Verhältnisse begründet sein können.

Weiters wäre es wünschenswert, Aussagen über quellspezifische Fingerprints (Autofertigung inklusive Lackiererei) treffen zu können.

### **11.1.2 Linz**

Je nach Schwerpunktsetzung und Fragestellung sind nach 2005 weiterführende Messungen in Linz (nahe einer metallverarbeitenden / chemischen Industrieanlage) geplant. Zum Vergleich sind zusätzliche Messungen an einer Messstelle im Wohngebiet vorgesehen.

Diese Messungen werden voraussichtlich mit aktiver Probenahme (Tagesproben) durchgeführt.

## **11.2 VOC-Messungen mittels kontinuierlicher Gaschromatographie**

### **11.2.1 Wien und Illmitz**

In Wien (Hietzinger Kai) und Illmitz sind Messkampagnen mit einem automatischen Gaschromatographen geplant. Da an beiden Messstellen schon VOC-Messergebnisse ab C<sub>5</sub> über 1 Jahr mit aktiver Probenahme (Tagesproben) vorliegen, ist besonders die Messung der leichtflüchtigen VOC (C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub>) von Interesse. Durch die hohe zeitliche Auflösung der kontinuierlichen Geräte können Tagesgänge ermittelt und somit zusätzliche wichtige Informationen gewonnen werden.

### **11.2.2 Graz**

Bei Bedarf wird in Graz nahe dem Magna-Werk noch eine zusätzliche Messkampagne mit einem kontinuierlichen Analysengerät mit hoher zeitlicher Auflösung angeschlossen, um Tagesgänge zu ermitteln und das gesamte VOC-Spektrum, wie es in der RL 2002/3/EG empfohlen wird, zu erfassen.

### **11.2.3 Weitere VOC-Messkampagnen mittels kontinuierlicher Gaschromatographie**

Von großem Interesse wäre der VOC-Fingerprint industrieller Quellen wie der Petrochemie in Schwechat, der chemischen Industrie in Krems, der Papierindustrie in Lenzing oder der Tanklager in der Lobau und in St. Valentin.

Eine Durchführung zusätzlicher Messungen, zum Beispiel inwieweit sich der Ferntransport von VOC aus Bratislava (Raffinerie) auf die Konzentration und die Zusammensetzung der VOC im Nordburgenland (Illmitz oder Kittsee) auswirkt, ist anzustreben.

Die Entscheidung, welche VOC gemessen werden sollen, hängt von den jeweiligen Industrieanlagen ab und sollte von Fall zu Fall getroffen werden. Dafür sind Messkampagnen mit einem kontinuierlichen Analysengerät mit hoher zeitlicher Auflösung notwendig.

### **11.3 Auswahl und erste Messungen an der Trendmessstelle**

Nach Erhalt und Interpretation der ersten Messergebnisse und in Zusammenarbeit mit anderen Fachabteilungen des Umweltbundesamtes, sowie der Bundesländer muss eine Entscheidung getroffen werden, an welchem Messpunkt die vorgeschriebene Trendmessstelle zu betreiben ist.

Die Trendmessstelle sollte an einem Standort errichtet werden, der für die Erfassung des Trends der Emission von Vorläuferstoffen und für die Ozonbildung möglichst repräsentativ ist. Der Standort sollte sich vorzugsweise in einer (vor)städtischen Umgebung z.B. im Großraum Wien befinden, jedoch nicht unter dem direkten Einfluss starker lokaler Emissionsquellen wie Verkehr oder großer Industrieanlagen stehen.

Vorerhebungen mittels kontinuierlicher Gaschromatographie sind notwendig.

Wenn an der ausgewählten Messstelle der Fingerprint bekannt ist, kann entschieden werden, ob eine aktive Probenahme mit einer Einschränkung der Anzahl an Komponenten und einer geringen zeitlichen Auflösung ohne großem Informationsverlust möglich ist.

Ein wesentliches Ziel des VOC-Monitoring sind die Langzeit-Messungen an der ausgewählten Trendmessstelle.

### **11.4 Messung von Aldehyden mit Flüssigkeitschromatographie**

Es sind sowohl Daten über Formaldehydkonzentrationen aus verkehrsnahen Messstellen, als auch Messungen von Aldehyden an biogenen Messstellen von großem Interesse. Da diese Messungen (aktive Probenahme mit DNPH-Röhrchen, Lösemitteldesorption mit Acetonitril, Flüssigkeitschromatographie) sehr zeit- und kostenintensiv sind, ist eine exakte Planung und Durchführung der Messkampagnen unerlässlich. Ein Probennehmer für die automatische Probenahme ist vorhanden.

In Tabelle 17 werden alle weiterführenden Messungen, die für die nächsten Jahre (2003 – 2006) geplant sind, zusammengefasst. Die blauen Pfeile kennzeichnen die Messungen mittels aktiver Probenahme, die bereits abgeschlossen sind; die gelben Pfeile stehen für Messkampagnen mittels kontinuierlicher Analysengeräte, die nur bei Bedarf bzw. je nach personellen und finanziellen Ressourcen des Umweltbundesamtes durchgeführt werden.



## **ANHANG 1: GESETZLICHE VORGABEN**

### **Ozon international**

#### **RL 2002/3/EG über den Ozongehalt der Luft**

Gefordert wird, dass mindestens 1 Messstation / Mitgliedstaat zur Erfassung der Konzentrationen der in Anhang VI empfohlenen Ozonvorläuferstoffe errichtet und betrieben werden muss. Anhang VI der RL 2002/3/EG ist mit „Messung von Ozonvorläuferstoffen“ titulierte, überlässt es aber praktisch jedem Mitgliedstaat seine Prioritäten (Zahl und Standorte der VOC-Stationen) selbst zu setzen.

#### **Berichtspflicht an die Kommission:**

Jahresbericht: für jedes Kalenderjahr bis zum 30. September des Folgejahres: Jahresmittelwert der Konzentrationen der in Anhang VI empfohlenen Ozonvorläuferstoffe

Die Umsetzung hatte bis spätestens 09.09.2003 zu erfolgen.

#### **Entscheidung der Kommission vom 19.03.2004 über Leitlinien für die Umsetzung der Richtlinie 2002/3/EG über den Ozongehalt der Luft**

Im Einklang mit Artikel 9 Absatz 3 der Richtlinie 2002/3/EG legt die Kommission den Mitgliedstaaten Leitlinien für eine angemessene Strategie zur Messung der Ozonvorläuferstoffe in der Luft vor (Anhang III).

### **Ozon national**

#### **Ozongesetz: BGBl. Nr. 210 / 1992**

#### **Änderung des Ozongesetzes im BGBl. I Nr. 34 / 2003**

§6. Zum Schutz der menschlichen Gesundheit vor akuten hohen Ozonbelastungen

#### **Anlage 1:**

⇒ Informationsschwelle: 180 µg/m<sup>3</sup> als Einstundenwert

⇒ Alarmschwelle: 240 µg/m<sup>3</sup> als Einstundenwert

Bei den Konzentrationsangaben in µg/m<sup>3</sup> ist das Volumen auf eine Temperatur von 293 K und einen Druck von 101,3 kPa zu normieren.

Zum Schutz der menschlichen Gesundheit und zum Schutz der Vegetation gelten Zielwerte (Anlage 2) und die langfristigen Ziele (Anlage 3).

#### **Anlage 2:**

Zielwerte für Ozon ab dem Jahr 2010

#### **Zielwert für den Schutz der menschlichen Gesundheit:**

120 µg/m<sup>3</sup> als höchster Achtstundenmittelwert eines Tages; dürfen im Mittel über drei Jahre an nicht mehr als 25 Tagen pro Kalenderjahr überschritten werden.

#### **Zielwert für den Schutz der Vegetation:**

AOT40 von 18000 µg/m<sup>3</sup>.h, berechnet aus den Einstundenmittelwerten von Mai bis Juli, gemittelt über 5 Jahre.

Bei den Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ist das Volumen auf eine Temperatur von 293 K und einen Druck von 101,3 kPa zu normieren. Der Achtstundenmittelwert ist gleitend aus Einstundenmittelwerten zu berechnen; jeder Achtstundenmittelwert gilt für den Tag, an dem der Mittelungszeitraum endet. AOT40 bedeutet die Summe der Differenzen zwischen den Konzentrationen über  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als Einstundenmittelwerte und  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  unter ausschließlicher Verwendung der Einstundenmittelwerte zwischen 8 und 20 Uhr MEZ.

### Anlage 3:

Langfristige Ziele für Ozon für das Jahr 2020

#### Langfristiges Ziel für den Schutz der menschlichen Gesundheit:

$120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als höchster Achtstundenmittelwert eines Tages innerhalb eines Kalenderjahres.

#### Langfristiges Ziel für den Schutz der Vegetation:

AOT40 von  $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ , berechnet aus den Einstundenmittelwerten von Mai bis Juli.

Bei den Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ist das Volumen auf eine Temperatur von 293 K und einen Druck von 101,3 kPa zu normieren. Der Achtstundenmittelwert ist gleitend aus Einstundenmittelwerten zu berechnen; jeder Achtstundenmittelwert gilt für den Tag, an dem der Mittelungszeitraum endet. AOT40 bedeutet die Summe der Differenzen zwischen den Konzentrationen über  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als Einstundenmittelwerte und  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  unter ausschließlicher Verwendung der Einstundenmittelwerte zwischen 8 und 20 Uhr MEZ.

Die Emissionen der Ozonvorläufersubstanzen sind etappenweise zu reduzieren, wobei bis 31.12.1996 eine Reduktion um mindestens 40%, bis 31.12.2001 um mindestens 60% und bis 31.12.2006 um mindestens 70%, bezogen auf die Emission von  $\text{NO}_x$  im Jahr 1985 und von VOC im Jahr 1988, zu erreichen ist.

Ozonvorläufersubstanzen sind Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ) und anthropogene flüchtige organische Verbindungen ausgenommen Methan (VOC).

Berichtspflicht: alle 3 Jahre ab 2003 des Bundesministeriums an den Nationalrat

Maßnahmen zur Einhaltung der Zielwerte und der langfristigen Ziele müssen gesetzt werden. Diese Programme und Pläne werden von der Bundesregierung (Koordination Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft) ausgearbeitet. Die Landeshauptleute sind um Vorschläge für entsprechende Maßnahmen zu ersuchen.

Die Bundesregierung hat geeignete Maßnahmen zur Umsetzung der Programme und Pläne zu ergreifen.

Der Landeshauptmann hat einen Aktionsplan für Sofortmaßnahmen zu erstellen, wenn das Risiko einer Überschreitung der Alarmschwelle gemäß Anlage 1 für mindestens 3 aufeinander folgende Stunden besteht und ein nennenswertes Potential zur Verringerung dieses Risikos oder zur Verringerung der Dauer oder des Ausmaßes einer Überschreitung der Alarmschwelle gegeben ist. Die Erstellung eines Aktionsplanes kann entfallen, wenn nachgewiesen wird, dass die Maßnahmen kein nennenswertes Potential besitzen, um das Risiko, die Dauer bzw. das Ausmaß der Überschreitung der Alarmschwelle zu reduzieren.

Der Aktionsplan hat Maßnahmen zur Reduktion der Emissionen von Ozon-Vorläufersubstanzen zu enthalten.

**Ozon-Messkonzept-Verordnung BGBl. II Nr. 99 / 2004**

Messungen von Ozonvorläufersubstanzen gemäß Anhang VI der Richtlinie 2002/3/EG an mindestens einer Messstelle / Bundesgebiet; die Durchführung der Messungen obliegt dem Umweltbundesamt.

**Emissionshöchstmengen international****RL 2001/81/EG über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe**

Umsetzung: spätestens per 27.11.2002

**Emissionshöchstmengen national****Emissionshöchstmengengesetz-Luft, EG-L (BGBl. I Nr. 34 / 2003)**

Ziel: Begrenzung der Emissionen von Luftschadstoffen durch Festlegung nationaler Emissionshöchstmengen (Anlage 1 des EG-L), um den Schutz der Umwelt und der menschlichen Gesundheit zu verbessern.

Erstellung von nationalen Programmen um die geforderten Emissionshöchstmengen bis Ende 2010 einzuhalten oder zu unterschreiten.

Die Umsetzung hatte bis spätestens 11.6.2003 zu erfolgen.

Aktualisierung und Überarbeitung des Programms bis spätestens 1.10.2006

**RL 2004/42/EG über die Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aufgrund der Verwendung organischer Lösemittel in bestimmten Farben und Lacken und in Produkten der Fahrzeugreparaturlackierung sowie zur Änderung der Richtlinie 1999/13/EG**

Zweck dieser Richtlinie ist es, den Gesamtgehalt an VOC in bestimmten Farben und Lacken sowie Produkten der Fahrzeugreparaturlackierung zu begrenzen (siehe Anhang II der Richtlinie), um die aus dem Beitrag der VOC zur Bildung von bodennahem Ozon resultierende Luftverschmutzung zu vermeiden oder zu verringern.

Umsetzung: bis 30. Oktober 2005



## ANHANG 2: SUBSTANZENAUF LISTUNG

Substanzgruppen	Substanzen	Richtlinie 2002/3/EG	EMEP (erforderlich +, gewünscht +)	Messung mit Aktivkohleröhrchen (TMW) (im Messprogramm +, ebenso möglich +)	Messung mit aimoVOC (HMW) kontinuierliche Messungen	Summen- formel
Alkane	Ethan	+	+		+	C2H6
	Propan	+	+		+	C3H8
	i-Butan	+	+		+	C4H10
	n-Butan	+	+		+	C4H10
	i-Pentan	+	+	+	+	C5H12
	n-Pentan	+	+	+	+	C5H12
	i-Hexan	+	+	+	+	C6H14
	n-Hexan	+	+	+	+	C6H14
	i-Heptan		+	+	+	C7H16
	n-Heptan	+	+	+	+	C7H16
	i-Octan	+		+	+	C8H18
n-Octan	+	+	+	+	C8H18	
Alkene	Ethen	+	+		+	C2H4
	Propen	+	+		+	C3H6
	1-Buten	+	+		+	C4H8
	trans-2-Buten	+	+		+	C4H8
	cis-2-Buten	+	+		+	C4H8
	1,3-Butadien	+	+		+	C4H6
	1-Penten	+	+	+	+	C5H10
	2-Penten	+	+	+	+	C5H10
	Isopren	+	+	+	+	C5H8
Alkine	Ethin (Acetylen)	+	+		+	C2H2
Aromaten	Benzol	+	+	+	+	C6H6
	Toluol	+	+	+	+	C7H8
	Ethylbenzol	+	+	+	+	C8H10
	m-,p-Xylol	+	+	+	+	C8H10
	o-Xylol	+	+	+	+	C8H10
	1,2,4-Trimethylbenzol	+	+	+	+	C9H12
	1,2,3-Trimethylbenzol	+	+	+	+	C9H12
	1,3,5-Trimethylbenzol	+	+	+	+	C9H12
	Styrol		+	+	+	C8H8
	n-Propylbenzol		+	+	+	C9H12
	2-Ethyltoluol		+	+	+	C9H12
	3-Ethyltoluol		+	+	+	C9H12
	4-Ethyltoluol		+	+	+	C9H12
Aldehyde	Formaldehyd	+	+	+		CH2O
	Acetaldehyd		+	+		C2H4O
	Propionaldehyd		+	+		C3H6O
Ketone	Aceton		+	+		C3H6O
	Methylethylketon		+	+		C4H8O
	Methylisopropylketon		+	+		C4H8O
NMHC	NMHC	+				

\* mit DNP-H-Röhrchen und HPLC (eigene Probenahme notwendig)



## ANHANG 3: MESSMETHODEN

### Aktive Probenahme, Lösemitteldesorption im Labor, gaschromatographische Analyse

#### Probenahme:

Adsorptionsröhrchen: ORBO 32 S Aktivkohleröhrchen bzw. Dräger Typ B/G Aktivkohle-  
röhrchen

Probenahmezeit: 24 Stunden

Probenahmefluss: 800 ml/min

#### Probenaufarbeitung:

mittels ternärem Gemisch (60% Dichlormethan, 35% Schwefelkohlenstoff, 5% Methanol)  
oder Schwefelkohlenstoff

Lösungsmittelmenge: 2 ml

Interner Standard: n-Hexan d<sub>14</sub>, Benzol d<sub>6</sub>, Chlorbenzol

Desorptionsdauer: mindestens 30 Minuten

#### Gaschromatographische Analyse mit massenselektivem Detektor:

Trägergas: Helium

Trennsäule: HP-5 (60 m x 0,32 mm x 1 µm)

Temperaturprogramm: 35°C für 7 min  
10°C / min auf 180°C  
180°C für 2 min  
20°C / min auf 250°C  
250°C für 3 min

Zeitprogramm: 30 min

Injektortemperatur: 240°C

Einspritzvolumen: 1 µl / split

Detektortemperatur: 280°C

Acquisition Mode: SIM

## kontinuierliche Gaschromatographie

Hersteller: Airmotec

2 Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektoren (1 GC für C<sub>2</sub> – C<sub>6</sub> – Modul 1,  
1 GC für C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub> – Modul 2)

Probensammelzeit: 10 min

Probenfluss: Modul 1 (C<sub>2</sub> – C<sub>6</sub>): 12 ml/min  
Modul 2 (C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>): 60 ml/min

Massenflussregler: kritische Düse

Kühlung durch VORTEX Effekt

Trennsäulen:

Modul 1 (C<sub>2</sub> – C<sub>6</sub>): PLOT Kapillarsäule [Phase Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]  
Länge: 25 m  
Innendurchmesser: 0,53 mm  
Filmdicke: 10 µm  
Modul 2 (C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>): Metall-Kapillarsäule [Phase MXT-30CE]  
Länge: 30 m  
Innendurchmesser: 0,28 mm  
Filmdicke: 1,0 µm

Rauschabstand (slope): 10 Einheiten / sec

Basissteigung (drift): Modul 1: 100 Einheiten / sec  
Modul 2: 50 Einheiten / sec

Minimale Integrationsfläche: 50 Flächeneinheiten (bei Außenluft)

Trägergas: H<sub>2</sub>

Temperaturprogrammierung:

C<sub>2</sub> – C<sub>6</sub>: 38°C 2°C/min 40°C  
40°C 15°C/min 195°C  
9 min isotherm bei 195°C

C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>: 38°C 2°C/min 40°C  
40°C 2°C/min 50°C  
50°C 10°C/min 80°C  
80°C 15°C/min 195°C  
7 min isotherm bei 195°C

Trap:

Modul 1 (C<sub>2</sub> – C<sub>6</sub>): Länge: 8 cm, Innendurchmesser: 1,5 mm  
(Carboxen: 30 mm, Carbopack B: 10 mm, Carbotrap C: 10 mm)

Modul 2 (C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>): Länge: 8 cm, Innendurchmesser: 1,5 mm  
(Carbotrap C)

Detektor: FID

Kalibration mit zertifizierten Primärstandards der Firma NPL

Software: VistaChrom V1.4.2a

## ANHANG 4: LITERATUR

- ANDERL, M.; GAGER, M.; GUGELE, B. et al. (2004): Luftschadstoff-Trends in Österreich 1980 – 2002, Band 108, Umweltbundesamt, Wien.
- ATKINSON, R. (1990): Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds: A Review, Atmos. Environ. 24A, 1-41.
- BAUMANN, R. et al. (1997): Pannonisches Ozonprojekt, Zusammenfassender Endbericht, ÖFZS-A-4136, Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf, Seibersdorf.
- Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie (1997): Flüchtige Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre, Luftqualitätskriterien VOC, Band 1 und 2.
- DERWENT, R.G., JENKIN, M.E., SAUNDERS, S.M. (1996): Photochemical Ozone Creation Potentials for a Large Number of Reactive Hydrocarbons under European Conditions, Atmos. Environ. 30, 181-199.
- EMEP-Co-operative Programme for monitoring and evaluation of the long-range transmissions of air pollutants in Europe (<http://www.emep.int>).
- FABIAN, P., RAPPENGLÜCK, B. (1996): Erfassung verschiedener Kohlenwasserstoffe als Vorläufersubstanzen für human-biometeorologisch relevante Photooxidantien (Projekt KOVOX), Abschlußbericht zum Teil II, Universität München.
- FRIEDRICH, R., REIS, S. (2004): Emissions of Air Pollutants, Measurements, Calculations and Uncertainties, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- HARLEY, R.A., CASS, G.R. (1995): Modelling the atmospheric concentrations of individual volatile organic compounds, Atmos. Environ. 29, 905-922.
- LARSEN, B.R. (2004): Measurement of Ozone Precursor Volatile Organic Compounds (VOCs), Proceedings of the International Expert Meeting, Casa Don Guanella, Barca D'Ispra.
- ORTHOFER, R.; LOIBL, W.; PIECHL, T.; URBAN, G. & CABELA, E. (1991): Flüchtige Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe in Österreich: Regionalisierte Emissionsinventur und Strategien der Emissionsminderung, Bericht OEFZS-A-2065, Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf, Seibersdorf, 228 ff.
- SCHNEIDER, J. (1999): Messung von biogenen VOC in Ostösterreich, Bericht BE-134, Umweltbundesamt, Wien.
- SLEMR, J. et al. (2002): Accurate Measurements of Hydrocarbons in the Atmosphere (AMOHA): Three European intercomparisons, J. of Geophysical Research, Vol. 107, No. D19, 4409.

- SOLBERG, S.; DYE, C.; ROEMER, M. & SCHMIDBAUER, N. (2001): VOC measurements 1999, EMEP Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe.
- SOLBERG, S. (2004): VOC measurements 2002, EMEP Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe.
- UBA (1995): Pannonisches Ozon-Projekt (POP), Teilprojekt „Daten und Experimente“, Dokumentation der im Sommer 1994 durchgeführten Messungen und deren Ergebnisse, UBA-95-120, Umweltbundesamt, Wien.
- UBA (1996): Pannonisches Ozon-Projekt (POP), Teilprojekt „Daten und Experimente“, Dokumentation der im Sommer 1995 durchgeführten Messungen und deren Ergebnisse, UBA-96-137, Umweltbundesamt, Wien.
- UN-ECE (1991): United Nations - Economic Commission for Europe: Classification of volatile organic compounds (VOCs) based on their photochemical ozone creation potential (POCP), in Protocol concerning the control of emissions of volatile organic compounds or their transboundary fluxes, Annex IV.
- WINDSPERGER, A. & SCHÖRNER, G. (2002): Abgleich Top-down / Bottom-up Ansatz für Lösungsmittel in der Luftschadstoff-Emissionsinventur (Zusatzstudie Lösungsmittel 2010), Endbericht, Wien / St.Pölten.
- WINIWARTER, W. (1996): Aktualisierung und Neuerstellung einer Emissionsinventur von NO<sub>x</sub>, NMVOC und CO für Österreich im Rahmen des Pannonischen Ozonprojektes, Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf (OEFZS), Seibersdorf.
- WINIWARTER, W. & FISTER, G. (1997): Emissionen aus dem Sektor „Natürliche Quellen“ (CORINAIR SNAP Code 11) in Österreich, Endbericht 7.