

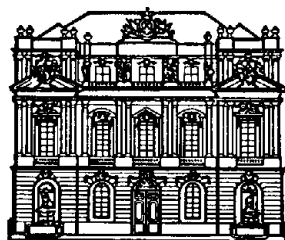
Flüchtige Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre - Entstehung, Verhalten und Wirkungen

Luftqualitätskriterien VOC

im Auftrag des

Bundesministeriums für Umwelt, Jugend und Familie

(GZ. 01 1800/4-I/7/94)



**ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
KOMMISSION FÜR REINHALTUNG DER LUFT**

Wien, Dezember 1996

MITGLIEDER DER KOMMISSION FÜR REINHALTUNG DER LUFT

emer.Univ Prof. Dr. Othmar Preining (Obmann)	Institut für Experimentalphysik Universität Wien
Univ.Prof. Dr. Helger Hauck (Obmannstellvertreter)	Institut für Umwelthygiene Universität Wien
Univ. Prof. Dr. Siegfried Bauer	Institut für Meteorologie und Geophysik Universität Graz
Univ.Prof. Dr. Axel Berner	Institut für Experimentalphysik Universität Wien
Univ Prof. Dr. Karl Burian	Institut für Pflanzenphysiologie Universität Wien
Univ.Prof. Dr. Manfred Grasserbauer	Institut für Analytische Chemie Technische Universität Wien
Univ.Prof. Dr. Albert Hackl	Institut für Verfahrens-, Brennstoff- und Umwelttechnik, Technische Universität Wien
Univ.Prof. Dr. Gottfried Halbwachs	Zentrum für Umwelt- und Naturschutz Universität für Bodenkultur Wien
Univ.Prof. Dr. Michael Hantel	Institut für Meteorologie und Geophysik Universität Wien
emer.Univ.Prof. DDr. Manfred Haider	Institut für Umwelthygiene Universität Wien
emer.Univ.Prof Dr. Otto Hittmair	Institut für Theoretische Physik Technische Universität Wien
emer.Univ.Prof. Dr. Edmund Hlawka	Institut für Analysis, Technische Mathe- matik und Versicherungsmathematik Technische Universität Wien
Univ.Prof. Dr. Helmuth Horvath	Institut für Experimentalphysik Universität Wien

emer.Univ.Prof. Dr. Josef Huber	Institut für Analytische Chemie Universität Wien
Univ.Prof. Dr. Helga Kromp-Kolb	Institut für Meteorologie und Physik Universität für Bodenkultur Wien
emer.Univ.Prof. Dr. Hanns Malissa	Institut für Analytische Chemie Technische Universität Wien
Univ. Prof. Dr. Manfred Neuberger	Institut für Umwelthygiene Universität Wien
Univ.Prof. Dr. Rudolf Pischinger	Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, Technische Universität Graz
Univ.Prof. Dr. Hans Puxbaum	Institut für Analytische Chemie Technische Universität Wien
Univ.Prof. Dr. Peter Steinhauser	Institut für Meteorologie und Geophysik Universität Wien
Univ.Prof. Dr. Friedrich Steininger	Institut für Paläontologie Universität Wien

VERZEICHNIS DER MITARBEITER

PROJEKTLEITUNG

emer.Univ.Prof. Dr. Othmar Preining Institut für Experimentalphysik
Universität Wien

Univ.Prof. Dr. Helger Hauck Institut für Umwelthygiene
Universität Wien

REDAKTION

Univ.Prof. Dr. Gottfried Halbwachs Zentrum für Umwelt- und Naturschutz
Universität für Bodenkultur Wien

Univ.Prof. Dr. Helger Hauck Institut für Umwelthygiene
Universität Wien

emer.Univ.Prof. Dr. Othmar Preining Institut für Experimentalphysik
Universität Wien

Univ.Prof. Dr. Hans Puxbaum Institut für Analytische Chemie
Technische Universität Wien

Prof. Dr. Susan Larson
(englische Kurzfassung) Department of Civil Engineering
University of Illinois, Urbana, USA

ARBEITSGRUPPEN

Kapitel 1: Einleitung

Univ.Prof. Dr. Albert Hackl Institut für Verfahrens-, Brennstoff- und
Umwelttechnik
Technische Universität Wien

emer.Univ.Prof. DDr. Manfred Haider Institut für Umwelthygiene
Universität Wien

emer.Univ.Prof. Dr. Othmar Preining Institut für Experimentalphysik

Universität Wien

Kapitel 2: Vorkommen

Dipl.-Ing. Marianne Haberbauer	Zentrum für Umwelt- und Naturschutz Universität für Bodenkultur
Univ.Prof. Dr. Albert Hackl	Institut für Verfahrens-, Brennstoff- und Umwelttechnik Technische Universität Wien
Univ.Prof. Dr. Gottfried Halbwachs	Zentrum für Umwelt- und Naturschutz Universität für Bodenkultur
Dr. Wolfgang Vitovec	Institut für Verfahrens-, Brennstoff- und Umwelttechnik Technische Universität Wien

Kapitel 3: Substanzeigenschaften

Univ.Prof. Dr. Manfred Grasserbauer	Institut für Analytische Chemie Technische Universität Wien
Dipl.Ing. Andreas Haunold	Institut für Analytische Chemie Technische Universität Wien
Univ.Prof. Dr. Hans Puxbaum	Institut für Analytische Chemie Technische Universität Wien

Kapitel 4: Chemisches Verhalten in der Troposphäre

Dipl.-Chemiker Achim Gahr	Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie Technische Universität München
Univ.Prof. Dr. Reinhard Nießner	Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie Technische Universität München

Kapitel 5: Analytik flüchtiger organischer Verbindungen in der Atmosphäre

Univ.Prof. Dr. Manfred Grasserbauer Institut für Analytische Chemie
Technische Universität Wien

Dipl.Ing. Christina Troyer Institut für Analytische Chemie
Technische Universität Wien

Kapitel 6: Wirkungen auf den Menschen

emer.Univ.Prof. DDr. Manfred Haider Institut für Umwelthygiene
Universität Wien

Dr. Thomas Haider Institut für Umwelthygiene
Universität Wien

Kapitel 7: Wirkungen auf Pflanzen

Dipl.-Ing. Marianne Haberbauer Zentrum für Umwelt- und Naturschutz
Universität für Bodenkultur Wien

Univ.Prof. Dr. Gottfried Halbwachs Zentrum für Umwelt- und Naturschutz
Universität für Bodenkultur Wien

Kapitel 8: Indoor-Problematik

Univ.Prof. Dr. Helger Hauck Institut für Umwelthygiene
Universität Wien

Kapitel 9: Klimawirkungen

Univ.Prof. Dr. Helga Kromp-Kolb Institut für Meteorologie und Physik
Universität für Bodenkultur Wien

Dr. Andreas Stohl Institut für Meteorologie und Physik
Universität für Bodenkultur Wien

Kapitel 15: Maßnahmen, Empfehlungen

Univ.Prof. Dr. Albert Hackl

Institut für Verfahrens-, Brennstoff- und
Umwelttechnik
Technische Universität Wien

Dr. Wolfgang Vitovec

Institut für Verfahrens-, Brennstoff- und
Umwelttechnik
Technische Universität Wien**Sekretariat und Organisation**

Mag. Gudrun Breschar

Graphikbearbeitung

Richard Hauck

INHALT

	KURZFASSUNG - DEUTSCH	0.1
	KURZFASSUNG - ENGLISCH	0.17
1	EINLEITUNG	1.1
2	VORKOMMEN	2.1
2.1	Einleitung	2.1
2.2	Anthropogene Emissionsquellen	2.3
2.2.1	Stationäre Verbrennung	2.4
2.2.1.1	Fossile Brennstoffe	2.6
2.2.1.2	Biogene (erneuerbare) Brennstoffe	2.10
2.2.1.3	Abfall- und Ersatzbrennstoffe	2.11
2.2.2	Industrie	2.14
2.2.2.1	Erdölindustrie	2.15
2.2.2.2	Metallherstellende und -bearbeitende Industrie	2.17
2.2.2.3	Chemische Industrie	2.19
2.2.2.4	Nahrungs- und Genußmittelherstellung	2.21
2.2.2.5	Kunststoff- und Gummiverarbeitung	2.24
2.2.2.6	Textil- und Lederindustrie	2.26
2.2.2.7	Holzverarbeitende Industrie	2.27
2.2.2.8	Papierindustrie	2.28
2.2.2.9	Mineralstoffindustrie	2.29
2.2.3	Gewinnung und Verteilung von fossilen Brennstoffen	2.29
2.2.3.1	Kohle	2.29
2.2.3.2	Mineralöle	2.30
2.2.3.3	Erdgas	2.34
2.2.4	Lösungsmittelanwendung	2.37

2.2.4.1	Lacke	2.37
2.2.4.2	Oberflächenbehandlung.....	2.38
2.2.4.3	Chemisch-Reinigungen	2.39
2.2.4.4	Graphisches Gewerbe und Druckereien	2.41
2.2.4.5	Klebstoffanwendungen.....	2.42
2.2.4.6	Konsumgüter	2.43
2.2.5	Verkehr und Transport	2.44
2.2.5.1	Straßenverkehr	2.52
2.2.5.1.1	Abgasemissionen.....	2.52
2.2.5.1.2	Verdunstungsemissionen.....	2.59
2.2.5.2	Nicht-straßengebundener Verkehr und Arbeitsmaschinen.....	2.61
2.2.5.2.1	PKW, LKW und Arbeitsmaschinen	2.61
2.2.5.2.2	Schienenverkehr	2.63
2.2.5.2.3	Schifffahrt.....	2.63
2.2.5.2.4	Luftfahrt	2.66
2.2.6	Abwasser	2.68
2.2.7	Sonstige Quellen	2.69
2.3	Biogene Quellen	2.71
2.3.1	Methanogene Bakterien.....	2.71
2.3.1.1	Feuchtlandschaften.....	2.71
2.3.1.2	Reisfelder	2.75
2.3.1.3	Abfall.....	2.79
2.3.1.3.1	Mülldeponien	2.79
2.3.1.3.2	Tierischer Abfall aus der Nutztierhaltung.....	2.81
2.3.1.4	Abwasser	2.82
2.3.1.5	Nutz- und Wildtiere.....	2.84
2.3.1.6	Termiten	2.85
2.3.1.7	Gewässer	2.86
2.3.1.7.1	Ozeane.....	2.86

2.3.1.7.2	Süßwasser	2.87
2.3.2	Wald- und Buschbrände	2.88
2.3.3	Vegetation	2.89
2.3.3.1	Waldökosysteme	2.94
2.3.3.2	Gräser und landwirtschaftliche Kulturpflanzen	2.99
2.3.4	Aquatische Ökosysteme	2.100
2.3.5	Böden	2.101
2.3.6	Photochemische Reaktionen in der Atmosphäre	2.101
2.4	Mengenmäßige Darstellung der Emissionen	2.102
2.4.1	Anthropogene Emissionen	2.103
2.4.1.1	Globale Emissionen.....	2.103
2.4.1.1.1	Methan.....	2.103
2.4.1.1.2	NMVOC	2.104
2.4.1.2	Emissionen in Österreich.....	2.105
2.4.1.2.1	Methan.....	2.105
2.4.1.2.2	NMVOC	2.107
2.4.2	Biogene Emissionen.....	2.114
2.4.2.1	Globale Emissionen.....	2.114
2.4.2.1.1	Methan.....	2.114
2.4.2.1.2	NMVOC	2.116
2.4.2.2	Emissionen in Österreich.....	2.117
2.4.2.2.1	Methan.....	2.117
2.4.2.2.2	NMVOC	2.119
2.5	Zukünftige Entwicklung der Emissionen.....	2.120

2.5.1	Anthropogene Emissionen	2.120
2.5.2	Biogene Emissionen	2.122
2.5.2.1	Methan.....	2.122
2.5.2.2	NMVOC	2.124
2.6	Literatur	2.124
3	SUBSTANZEIGENSCHAFTEN	3.1
3.1	Eigenschaften der Einzelkomponenten	3.1
3.2	Fachausdrücke	3.1
3.3	Substanzliste	3.16
3.3.1	Acetaldehyd.....	3.16
3.3.2	Benzol.....	3.17
3.3.3	Butadien	3.18
3.3.4	n-Butan	3.19
3.3.5	i-Butan.....	3.21
3.3.6	Ethan.....	3.22
3.3.7	Ethen.....	3.23
3.3.8	Formaldehyd.....	3.24
3.3.9	n-Heptan	3.25
3.3.10	n-Hexan	3.26
3.3.11	Isopren.....	3.28
3.3.12	Methan.....	3.29
3.3.13	n-Octan	3.30
3.3.14	n-Pentan.....	3.32
3.3.15	i-Pentan.....	3.33
3.3.16	a-Pinen dl-Form.....	3.34
3.3.17	Propan.....	3.35
3.3.18	Toluol	3.37
3.3.19	Xylole.....	3.39
3.4	Aerosole	3.41
3.4.1	Halbflüchtige - "Semivolatile" - VOCs (SVOCs).....	3.41

3.4.2	Organische Aerosolbildung durch luftchemische Reaktionen von VOCs	3.43
3.5	Literatur	3.44
4	CHEMISCHES VERHALTEN IN DER TROPOSPHÄRE	4.1
4.1	Allgemeine Reaktivitätsprinzipien	4.1
4.2	Reaktionen aliphatischer Verbindungen	4.7
4.2.1	Höhere Alkane außer Methan.....	4.9
4.2.2	Methan.....	4.12
4.3	Reaktionen nicht konjugierter Olefine	4.15
4.3.1	Allgemeine Reaktionswege	4.16
4.3.2	Kurzkettige Alkene.....	4.22
4.4	Reaktionen konjugierter Olefine und Terpene	4.27
4.5	Reaktionen von Aldehyden	4.37
4.5.1	Formaldehyd.....	4.38
4.5.2	Acetaldehyd.....	4.40
4.6	Reaktionen aromatischer Verbindungen	4.42
4.6.1	Primäre Umsetzungen von Benzol, Toluol und Xylolen.....	4.43
4.6.2	Umsetzungen von Reaktionsprodukten.....	4.47
4.7	Literatur	4.49
5	ANALYTIK FLÜCHTIGER ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN DER ATMOSPHÄRE	5.1
5.1	Gesamt-VOC-Messung	5.1

5.2	Gesamt-Nichtmethan-VOC (TNMVOC)-Messung	5.2
5.3	Einzelkomponentenanalytik	5.3
5.3.1	Bedeutung der Einzelkomponentenanalytik.....	5.3
5.3.2	Chromatographische Methoden	5.4
5.3.2.1	Probenahme und Probenvorbereitung	5.4
5.3.2.2	Gaschromatographie.....	5.19
5.3.2.3	Flüssigkeitschromatographie.....	5.25
5.3.3	Direkte spektroskopische Bestimmungsverfahren	5.25
5.3.3.1	Differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS).....	5.26
5.3.3.2	Infrarotspektroskopie (IR).....	5.27
5.4	Zukünftige Entwicklungen in der VOC-Analytik	5.29
5.5	Kalibration: Methoden zur Prüfgasherstellung	5.32
5.6	Qualitätssicherung in der VOC-Analytik	5.35
5.7	Literatur	5.43
6	WIRKUNGEN AUF DEN MENSCHEN	6.1
6.1	Einleitung	6.1
6.1.1	Kanzerogene Wirkungen.....	6.1
6.1.2	Kombinationswirkungen	6.5
6.1.3	Geruchswirkungen	6.8
6.2	Aliphaten	6.9
6.2.1	n-Hexan	6.9
6.2.1.1	Aufnahme, Verteilung, Metabolismus, Ausscheidung.....	6.9
6.2.1.2	Akute und chronische Toxizität	6.10
6.3	Olefine	6.12
6.3.1	1,3-Butadien	6.12

6.3.1.1	Akute und teratogene Wirkungen.....	6.12
6.3.1.2	Tierexperimentelle Untersuchungen zur Kanzerogenese	6.12
6.3.1.3	Experimentelle Studien zur Frage der Speziesunterschiede.....	6.13
6.3.1.4	Gentoxische Wirkungen	6.15
6.3.1.5	Epidemiologische Studien.....	6.18
6.3.2	Isopren.....	6.19
6.3.2.1	Allgemeines zur Toxikologie	6.19
6.3.2.2	Aufnahme, Verteilung, Metabolismus und Elimination.....	6.19
6.3.2.3	Akute und chronische Toxizität	6.20
6.3.2.4	Reproduktionstoxizität	6.21
6.3.2.5	Gentoxische Wirkungen	6.21
6.3.2.6	Kanzerogenitätsstudien	6.21
6.3.3	Ethen.....	6.22
6.3.3.1	Allgemeines zur Toxikologie	6.22
6.3.3.2	Aufnahme, Verteilung, Metabolismus, Elimination.....	6.22
6.3.3.3	Hämoglobin- und DNS-Adduktbildung	6.23
6.3.3.4	Untersuchungen zur gentoxischen Wirkung	6.25
6.3.3.5	Tierexperimentelle Untersuchungen zur kanzerogenen Wirkung.....	6.26
6.3.3.6	Epidemiologische Untersuchungen zur kanzerogenen Wirkung.....	6.26
6.3.4	Terpene.....	6.27
6.4	Aldehyde	6.29
6.4.1	Formaldehyd.....	6.29
6.4.1.1	Aufnahme, Verteilung, Metabolismus, Elimination.....	6.29
6.4.1.2	Akute und chronische Wirkungen.....	6.30
6.4.1.3	Gentoxische und zytotoxische Wirkungen.....	6.31
6.4.1.4	Tierexperimentelle Untersuchungen zur Kanzerogenität	6.33
6.4.1.5	Epidemiologische Studien zur kanzerogenen Wirkung	6.34
6.4.2	Acetaldehyd.....	6.36
6.4.2.1	Allgemeines.....	6.36

6.4.2.2	Aufnahme, Verteilung, Metabolismus, Elimination.....	6.36
6.4.2.3	Genotoxische Wirkungen	6.38
6.4.2.4	Akute und chronische Toxizität	6.38
6.4.2.5	Kanzerogenität.....	6.39
6.5	Aromaten.....	6.40
6.5.1	Benzol.....	6.40
6.5.1.1	Aufnahme, Verteilung, Metabolismus, Elimination.....	6.40
6.5.1.2	Akute und chronische Toxizität	6.43
6.5.1.3	Wirkungen auf das Knochenmark.....	6.44
6.5.1.4	Wirkungen auf das periphere Blutbild	6.45
6.5.1.5	Kanzerogene Wirkung.....	6.45
6.5.2	Toluol	6.47
6.5.2.1	Aufnahme, Verteilung, Metabolismus, Elimination.....	6.47
6.5.2.2	Akute und chronische Toxizität	6.48
6.5.2.3	Reproduktionstoxische Wirkungen	6.49
6.5.3	Xylol	6.49
6.6	Literatur.....	6.50
7	WIRKUNGEN AUF PFLANZEN	7.1
7.1	Einleitung.....	7.1
7.2	Direkte Wirkungen von VOCs.....	7.1
7.2.1	Aufnahme der VOCs	7.1
7.2.2	Aliphaten	7.2
7.2.3	Olefine.....	7.2
7.2.3.1	Ethen.....	7.3
7.2.3.1.1	Phytohormon	7.4
7.2.3.1.2	Stresshormon	7.5
7.2.3.1.3	Begasungsexperimente.....	7.7
7.2.3.2	Isopren und Terpene.....	7.13

7.2.3.3	Butadien	7.16
7.2.4	Aldehyde	7.16
7.2.4.1	Formaldehyd.....	7.16
7.2.4.2	Acetaldehyd.....	7.20
7.2.5	Aromaten.....	7.21
7.3	Schadstoffkombination	7.22
7.3.1	VOC und Ozon.....	7.22
7.3.2	VOC und NO ₂	7.23
7.3.3	VOC und SO ₂	7.23
7.3.4	VOC, SO ₂ und NO ₂	7.24
7.4	Indirekte Wirkungen	7.24
7.4.1	Treibhausproblematik.....	7.24
7.4.2	Bildung von Photooxidantien.....	7.26
7.5	Literatur.....	7.27
8	INDOOR - PROBLEMATIK.....	8.1
8.1	Einleitung.....	8.1
8.2	Quellen - Expositionssituation	8.2
8.3	Messung.....	8.4
8.4	Indoor-Konzentrationen, Meßwerte.....	8.6
8.5	VOCs und Sick Building Syndrom.....	8.15
8.6	Regelungen, Richtlinien und Grenzwerte	8.17
8.7	Literatur.....	8.18
9	KLIMAWIRKUNGEN.....	9.1

9.1	Das Klima und der Treibhauseffekt	9.1
9.2	Direkte Klimawirkungen von VOCs	9.8
9.2.1	Methan.....	9.8
9.2.2	NMVOCs	9.11
9.3	Indirekte Klimawirkungen von VOCs	9.11
9.3.1	Ozonbildung	9.11
9.3.2	Oxidationskapazität der Atmosphäre	9.12
9.3.3	Bildung von Kohlenstoffdioxid.....	9.12
9.3.4	Bildung von stratosphärischem Wasserdampf	9.13
9.3.5	Einfluß auf die stratosphärische Ozonzerstörung.....	9.14
9.3.6	Aerosolbildung.....	9.15
9.4	Literatur	9.15
10	IMMISSIONSSITUATION	10.1
10.1	Einleitung	10.1
10.2	Methan	10.2
10.2.1	Internationale Meßergebnisse.....	10.2
10.2.2	Meßergebnisse aus Österreich.....	10.3
10.3	Alkane C₂ bis C₈	10.4
10.3.1	Internationale Ergebnisse	10.4
10.3.2	Meßergebnisse aus Österreich.....	10.18
10.4	Alkene	10.18
10.4.1	Internationale Ergebnisse	10.18
10.4.2	Meßergebnisse aus Österreich.....	10.22
10.5	Aromaten	10.22
10.5.1	Internationale Ergebnisse	10.22

10.5.2	Meßergebnisse aus Österreich.....	10.28
10.6	Aldehyde.....	10.30
10.6.1	Internationale Ergebnisse	10.30
10.6.2	Meßergebnisse aus Österreich.....	10.31
10.7	TNMVOC.....	10.32
10.8	Ergebnisse von Stichprobenmessungen	10.33
10.8.1	FluMOB-Projekt (Berlin).....	10.34
10.8.2	Pannonisches Ozon-Projekt.....	10.36
10.8.3	Meßergebnisse aus Rörvik (Schweden)	10.37
10.8.4	VOC-Meßergebnisse aus Atlanta (USA)	10.37
10.8.5	Verteilungsmuster der flüchtigen organischen Verbindungen in der Stadtatmosphäre von Wien und Graz.....	10.43
10.8.6	Ergebnisse von Tunnelmessungen	10.45
10.8.7	Sonstige Meßergebnisse	10.47
10.9	Literatur.....	10.47
11	MODELLBERECHNUNGEN FÜR AUSBREITUNG UND CHEMISCHE UMWANDLUNG	11.1
11.1	Einleitung.....	11.1
11.2	Der Skalenbegriff	11.3
11.2.1	Skalendefinition	11.3
11.2.2	Skalenwechselwirkungen, subskalige Prozesse	11.3
11.3	Modellkonzeptionen.....	11.4
11.3.1	Datenorientierte statistische Modelle	11.5
11.3.2	Deterministische Modelle.....	11.5
11.3.2.1	Lagrange'sche Modelle.....	11.7
11.3.2.2	Euler'sche Modelle	11.8
11.3.3	Beispiele für chemische Transportmodelle	11.9

11.4	Meteorologische Inputdaten für chemische Transportmodelle	11.10
11.4.1	Datenquellen und Datenanalyse	11.11
11.4.2	Trajektorienberechnung.....	11.13
11.5	Modellphysik der chemischen Transportmodelle	11.13
11.5.1	Trockene Deposition	11.14
11.5.2	Nasse Deposition.....	11.16
11.5.3	Vertikale turbulente Diffusion.....	11.16
11.6	Emissionsinput in Modelle	11.17
11.7	Repräsentation der VOCs in chemischen Mechanismen	11.19
11.7.1	Grundlegende Aspekte der Reaktionskinetik	11.19
11.7.2	Chemische Mechanismen.....	11.22
11.7.3	Vergleich chemischer Mechanismen.....	11.27
11.8	Validierung chemischer Transportmodelle	11.34
11.8.1	Evaluierung des chemischen Mechanismus	11.32
11.8.2	Überprüfung der Inputdaten	11.33
11.8.3	Vergleich der Modellergebnisse mit Meßdaten	11.34
11.8.4	Modellquervergleiche.....	11.35
11.8.5	Sensitivitäts- und Unsicherheitsanalyse	11.36
11.9	Anwendungsmöglichkeiten chemischer Transportmodelle	11.38
11.10	Literatur	11.40
12	KRITERIEN UND STANDARDS	12.1
12.1	Einleitung	12.1
12.1.1	Luftqualitätskriterien	12.1
12.1.2	Wirkungsbezogene Immissionsgrenzkonzentrationen	

	(WIKs).....	12.2
12.1.3	Immissionsgrenzwerte (Ambient Air Quality Standards)	12.3
12.2	Luftqualitätskriterien und wirkungsbezogene Immissionsgrenzkonzentrationen	12.4
12.2.1	Schutz des Menschen	12.4
12.2.1.1	WHO	12.4
12.2.1.2	Deutschland	12.8
12.2.1.3	USA	12.9
12.2.1.4	Schweden	12.11
12.2.1.5	Niederlande	12.11
12.2.1.6	Zusammenfassung der Luftqualitätskriterien und WIKs	12.13
12.2.2	Kriterien und Richtwerte zum Schutz von Pflanzen	12.15
12.2.2.1	Einleitung	12.15
12.2.2.2	Ethen.....	12.16
12.2.2.3	Formaldehyd.....	12.16
12.3	Immissionsgrenzwerte	12.16
12.4	Regelungen über die Expositions am Arbeitsplatz	12.20
12.4.1	Maximale Arbeitsplatz Konzentration	12.20
12.4.2	Technische Richtkonzentration	12.24
12.4.3	BAT-Werte.....	12.25
12.4.4	Arbeitsplatzgrenzwerte in anderen Staaten	12.26
12.5	Anhang - Zusammenstellung gesetzlicher Bestimmungen	12.26
12.6	Literatur	12.34
13	WIRKUNGSBEZOGENE IMMISSIONSGRENZKONZENTRATIONEN FÜR MENSCHEN UND PFLANZEN UND WERTE ZUR BEGRENZUNG DES KREBSRISIKOS SOWIE MINDERUNGSZIELE FÜR INDIREKTE WIRKUNGEN (OZONBILDUNG, TREIBHAUSEFFEKT)	13.1
13.1	Direkte Wirkungen auf den Menschen	13.1

13.1.1	Allgemeines.....	13.1
13.1.2	Ethen.....	13.3
13.1.3	n-Hexan	13.3
13.1.4	Formaldehyd.....	13.4
13.1.5	Acetaldehyd.....	13.5
13.1.6	Benzol.....	13.5
13.1.7	Toluol	13.6
13.1.8	Xylole.....	13.7
13.1.9	Butadien	13.7
13.1.10	Zusammenfassung.....	13.9
13.2	Direkte Wirkungen auf Pflanzen	13.10
13.2.1	Ethen.....	13.10
13.2.2	Formaldehyd.....	13.11
13.2.3	Zusammenfassung.....	13.12
13.3	Indirekte Wirkungen	13.12
13.3.1	Allgemeine Bemerkungen zur Bedeutung der indirekten Wirkungen von VOCs.....	13.12
13.3.2	Minderungsziele für NMVOCs im Hinblick auf die Begrenzung der Bildung von troposphärischem Ozon.....	13.13
13.3.3	Minderung von CH ₄ im Hinblick auf den Treibhauseffekt.....	13.14
13.4	Literatur.....	13.14
14	MESS-STRATEGIEN FÜR VOCs IN DER ATMOSPHERE	14.1
14.1	Grundsätzliche Überlegungen.....	14.1
14.2	Umsetzung von wirkungsbezogenen Immissionsgrenzkonzentrationen (WIKs), Aktions- und Zielwerten in Grenzwerte	14.3
14.3	Messungen zur Überprüfung der Einhaltung von Immissionsgrenzwerten	14.4
14.3.1	Messung von humanhygienisch relevanten VOCs.....	14.4

14.3.1.1	Auswahl der Meßstellen.....	14.5
14.3.1.2	Anforderung an einzelne Meßstellen	14.6
14.3.1.3	Art der Messung	14.6
14.3.2	Messung von pflanzenphysiologisch relevanten VOCs	14.8
14.4	Untersuchung von VOCs im Rahmen von Oxidantienmeß- und modellervorhaben	14.9
14.4.1	Auswahl der zu messenden VOC-Spezies	14.10
14.4.2	Auswahl der Meßstellen.....	14.10
14.5	Messung von VOCs zur Abschätzung des Anteils individueller Verursacher.....	14.14
14.6	Messungen zur Ermittlung von Trends der Konzentration von Treibhausgasen.....	14.16
14.7	Literatur.....	14.16
15	MASSNAHMEN, EMPFEHLUNGEN	15.1
15.1	Maßnahmen der Emissionsverminderung.....	15.1
15.1.1	Ansätze zur Ermittlung von Reduktionszielen	15.2
15.1.2	Möglichkeiten der Emissionsverminderung.....	15.3
15.1.2.1	Organisatorische Maßnahmen	15.4
15.1.2.2	Stoffbezogene Maßnahmen	15.4
15.1.2.3	Verfahrensbezogene Maßnahmen	15.6
15.1.3	Maßnahmen zur Reduktion der Luftverschmutzung in Innenräumen.....	15.15
15.1.3.1	Produktseitige Minderungsmaßnahmen	15.15
15.1.3.2	Raumseitige Minderungsmaßnahmen	15.15
15.1.4	Maßnahmen für einzelne Sektoren anthropogener VOC-Emissionen	15.16
15.1.4.1	Lösungsmittelanwendungen.....	15.16

15.1.4.2	Stationäre Verbrennung, insbesondere Kleinfeuerungsanlagen	15.17
15.1.4.3	Verkehr und Transport	15.18
15.1.4.4	Sonstiges.....	15.19
15.1.5	Maßnahmen zur Reduktion biogener VOC-Emissionen.....	15.19
15.2	Österreichische Situation	15.20
15.2.1	Legistische Situation	15.22
15.2.2	Stoffliche und technische Umsetzung	15.25
15.3	Multilaterale Situation	15.30
15.3.1	Europäische Union	15.30
15.3.2	Vereinte Nationen, Europäische Wirtschaftskommission.....	15.33
15.4	Beispiele für nationale/regionale Programme	15.34
15.4.1	USA, Kalifornien, Region Los Angeles.....	15.34
15.4.1.1	Kurz- und mittelfristige Maßnahmen	15.36
15.4.1.2	Langfristige Maßnahmen	15.37
15.4.2	Schweiz	15.40
15.4.3	Deutschland.....	15.41
15.5	Schlußfolgerungen	15.42
15.6	Empfehlungen	15.44
15.7	Literatur	15.46
16	GLOSSAR	16.1

VORBEMERKUNG

Die Kommission für Reinhaltung der Luft der Österreichischen Akademie der Wissenschaften hat in den vergangenen Jahrzehnten Luftqualitätskriterien für Österreich für die mit der Umweltproblematik befaßten Ministerien erarbeitet. Die Basis dieser Arbeiten bildete jeweils ein Vertrag zwischen den Bundesministerien und der Österreichischen Akademie der Wissenschaften.

Im Zuge der Vorbereitung dieses Projektes wurde am 24./25. März 1994 mit Unterstützung des BMfUJF ein Workshop mit internationaler Beteiligung über „Flüchtige Kohlenwasserstoffe“ abgehalten.

Mit Vertragsabschluß 15. Oktober 1994 wurde von der Österreichischen Akademie der Auftrag übernommen, das Thema "Flüchtige Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre - Entstehung, Verhalten und Wirkungen" unter Angabe von wirkungsbezogenen Immissionsgrenzkonzentrationen, soweit möglich und sinnvoll, zu erarbeiten. In diesem Bericht sollte auch die Immissionssituation in Österreich und die Frage von Kriterien und Grenzwerten im Ausland behandelt werden. Die Erstellung dieser Beiträge hat das Bundesministerium für Umwelt übernommen.

Die Bearbeitung wurde auf einzelne Kapitel aufgeteilt und erfolgte von einer ad hoc zusammengesetzten Arbeitsgruppe, es mußten z.T. sehr umfangreiche Literaturrecherchen angestellt werden. Alle Beiträge wurden in gemeinsamen Beratungen der Mitarbeiter bearbeitet, sodaß letzten Endes alle Kapitel von allen Mitarbeitern mitgetragen werden können. Für nach lufthygienischen bzw. phytotoxischen Aspekten ausgewählte VOCs wurden wirkungsbezogene Immissionsgrenzkonzentrationen, für die kanzerogene Verbindung Benzol ein Aktions- und ein Zielwert angegeben. Die zusammenfassende Angabe von WIKs, Aktions- und Zielwerten erfolgte unter gemeinsamer Verantwortung des gesamten Autorenteam bzw. der Kommission für Reinhaltung der Luft, sodaß in diesem Fall - wie auch bei früheren Luftqualitätskriterien - keine Einzelautoren angegeben werden. Die abschließende Bearbeitung und Abstimmung der einzelnen Kapitel aufeinander besorgte ein Redaktionskomitee der KRL.

Dem Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie gebührt für die Ermöglichung dieses Projektes und für die wohlwollende Unterstützung während der Bearbeitung aufrichtiger Dank. Den Mitarbeitern an diesem Projekt sei für ihren großen Einsatz besonders gedankt.

H.Hauck

O.Preining

KURZFASSUNG

Vorkommen:

VOCs werden sowohl von anthropogenen als auch von biogenen Quellen emittiert. Die wichtigsten Bereiche anthropogener Quellen sind die stationäre Verbrennung, der Lösungsmittelleinsatz, mobile Quellen sowie eine Reihe industrieller Quellen. Zu den biogenen Quellen zählen unter anderem Wälder, Wiesen, Feuchtlandschaften, Wasserflächen und Wildtiere sowie Wald- und Wiesenbrände. Biogene Quellen, auf die allerdings der Mensch starken Einfluß ausübt, sind landwirtschaftlich genutzte Flächen, Nutztiere, Abwasserbehandlung, Deponien sowie Brandrodungen.

Die VOC-Emissionen von anthropogenen und von biogenen Quellen liegen in Österreich in ähnlicher Größenordnung, unterscheiden sich jedoch durch das zeitliche Emissionsverhalten und die emittierten Verbindungsklassen.

Wichtigste anthropogene Quelle in Österreich für Methan ist die Gewinnung und Verteilung von Erdgas. Mengenmäßig wichtig sind Methanemissionen bei der Verbrennung biogener Brennstoffe. Der Kohlebergbau ist zwar in Österreich eine zu vernachlässigende Quelle, hat aber global gesehen Bedeutung.

Für anthropogene NMVOC-Emissionen ist eine Vielzahl von Quellen verantwortlich. In Reihenfolge ihrer Bedeutung sind dies die Lösungsmittelverdunstung, die Verbrennung von Biomasse und Kohle in Kleinf Feuerungsanlagen und Emissionen aus dem Straßenverkehr. Organische Lösungsmittel werden in vielen Produkten wie Lacken, Klebstoffen, Reinigungsmitteln, Konsumartikeln eingesetzt. Weiters kommt es zu Emissionen von organischen Lösungsmitteln bei der Entfettung von Metallen, bei der Kleiderreinigung und in Druckereien. Bei Kleinf Feuerungsanlagen 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. Die VOC-Emissionen von Kraftwerken und industriellen Feuerungsanlagen sind gering. Beim Straßenverkehr entstehen VOC-Emissionen durch unvollständige

Verbrennung im Motor und durch Benzinverdunstung. Industrielle Prozesse, die zu VOC-Emissionen führen, sind unter anderem die Verarbeitung von Erdöl, die Kunststoffherstellung, die Nahrungsmittelherstellung, die Koksherstellung und die Erzsinterung bei der Stahlerzeugung, die Herstellung von Textilien und Leder, die Herstellung von Holzspanplatten und die Papierherstellung. Die Erdölverarbeitung liefert den größten Anteil industrieller VOC-Emissionen. Weiters gibt es eine Reihe kleinerer NMVOC-Quellen wie der nicht-straßengebundene Verkehr (z.B. Baumaschinen, landwirtschaftliche Maschinen) und kleine Arbeitsgeräte (z.B. Rasenmäher, Motorsägen).

Die Emissionsmengen einzelner VOCs lassen sich nur mit hohen Unsicherheiten abschätzen, da die Zusammensetzung der Emissionen mancher Quellen wenig bekannt und zusätzlich starken Schwankungen unterworfen ist. Hauptquellen für Benzolemissionen sind der Straßenverkehr und die Verbrennung von biogenen Brennstoffen in Kleinf Feuerungsanlagen. Toluol wird etwa zu gleichen Teilen durch Lösungsmittelverdunstung und mit Automobilabgasen emittiert, die dritt wichtigste Quelle sind Kleinf Feuerungsanlagen. Ethen wird, außer bei der Polyethylenherstellung, bei der Erdölverarbeitung, aus Kraftfahrzeugen und aus Kleinf Feuerungsanlagen emittiert. Formaldehyd und Acetaldehyd werden vor allem bei der Biomasseverbrennung frei und sind auch Bestandteil von Automobilabgasen.

Vor allem wegen der Wirkung der VOCs als Ozonvorläufersubstanzen erfolgen in Österreich starke Bemühungen, die Emissionen zu senken, um die Reduktionsziele des Ozongesetzes zu erreichen.

Biogene VOC-Emissionen von Methan entstehen bei der anaeroben Zersetzung von organischem Material. Doch nicht die gesamte Menge an produziertem Methan gelangt in die Atmosphäre, da Methan auf dem Weg dorthin teilweise durch verschiedene Prozesse schon vorher oxidiert wird. Als wichtige biogene Methanquellen gelten Feuchtlandschaften (z.B. Moore, Sümpfe, Marschen, Überschwemmungsgebiete), Reisanbaugebiete, die Nutztierhaltung sowie Mülldeponien und Abwässer, in geringem Ausmaß auch Sedimente von Gewässern. Global

gesehen sind die Feuchtlandschaften die größten natürlichen Methanquellen. Bei den anthropogen induzierten biogenen Methanquellen ist die Landwirtschaft (Nutztierhaltung und Reisanbau) die größte Quelle gefolgt von Wald- und Buschbränden v.a. in den Tropen und Subtropen im Zuge von Brandrodungen. In Österreich sind die Landwirtschaft und die Deponien die größten anthropogen induzierten biogenen Methanemittenten. Da die Methanbildung sehr stark von lokalen Gegebenheiten abhängt und dadurch wenig gesicherte Emissionsfaktoren vorliegen, ist die Erstellung von Emissionsinventuren schwierig. Eine noch weitgehend ungeklärte Frage ist die Reaktion einerseits der Methanhydrate (Methanreserven in Ozeanen und Permafrostböden), und andererseits der Feuchtlandschaften auf eine Klimaänderung. Ein Temperaturanstieg könnte ein Schmelzen der Methanhydrate verursachen und dadurch Methan freisetzen, Änderungen der Emissionen von Feuchtlandschaften sind nicht vorhersehbar.

Als biogene Quellen für NMVOCs gelten die Vegetation, Böden und marine Ökosysteme, wobei die Pflanzen den Großteil der VOCs an die Atmosphäre abgeben. Global sind Wälder die größten biogenen NMVOC-Quellen, in Österreich vor allem der Nadelwald (46% der Gesamtfläche Österreichs sind mit Wald bedeckt, davon 70% Nadelwald). Hauptemissionsprodukte der Wälder sind Isopren und Monoterpene. Daneben werden auch sauerstoffhaltige organische Verbindungen (BOVOCs) emittiert, zu denen Aldehyde, Alkohole, Ketone, Ether und Ester zählen. BOVOCs werden v.a. von Gräsern und landwirtschaftlichen Kulturpflanzen emittiert. Auch bei den Emissionsfaktoren von NMVOCs treten große Unsicherheiten auf. Neuere Untersuchungen in Europa zeigen, daß die amerikanischen Emissionsfaktoren nicht direkt auf europäische Wälder übertragbar sind.

Chemisches Verhalten in der Troposphäre:

Die in der Troposphäre als primäre Emissionen vorliegenden leichtflüchtigen organischen Verbindungen gehen sehr komplexe (Foto-)chemische, meist radikalisch ablaufende Umwandlungsreaktionen ein und setzen so zahlreiche sekundäre Luftverunreinigungen frei. Als Reaktionspartner kommen v.a. die äußerst reaktiven OH-Radikale, NO₃-Radikale sowie das Spurengas Ozon in Betracht. Die

Bildung von OH-Radikalen beruht einerseits auf der Photodissoziation von O_3 , HNO_2 und HNO_3 , und andererseits auf der sehr bedeutenden Umsetzung von HO_2 -Radikalen mit NO. Die Bildung von O_3 ist überwiegend auf die Photolyse von NO_2 und die anschließende Umsetzung des O-Atoms mit Luftsauerstoff zurückzuführen. Bei kleinem NO/ NO_2 -Verhältnis und abnehmender Sonnenlichtintensität gewinnt die Bildung von NO_3 -Radikalen durch die Reaktion von NO_2 mit O_3 an Bedeutung. Die Berechnung der atmosphärischen Lebensdauern aus den jeweiligen Radikalkonzentrationen und den bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß allgemein die Reaktivität der Verbindungsklassen in der Reihenfolge Alkane, Aldehyde und Aromaten, Alkene, Isopren, Terpene ansteigt. Innerhalb homologer Reihen nimmt gewöhnlich die Reaktivität mit der Kettenlänge zu.

Beim Abbau von Alkanen durch OH- und NO_3 -Radikale werden v.a. Aldehyde sowie weitere Radikale gebildet. Die Umsetzung von Peroxiradikalen mit NO führt zur Bildung von organischen Nitraten.

Im Vergleich zu den Alkanen ist das Reaktionsgeschehen von Alkenen wesentlich komplexer. Die einleitenden Reaktionen von OH- und NO_3 -Radikalen sowie von O_3 finden überwiegend als Addition an die olefinische Doppelbindung statt. Im Falle von Ethen führt die Reaktion mit OH-Radikalen zu Glykol- und Formaldehyd, im Falle von Propen zu Acet- und Formaldehyd. Die Addition von O_3 führt zum entsprechenden Ozonid, das in einer Zerfallsreaktion neben zwei Carbonylverbindungen stets zwei elektronisch angeregte Criegee-Biradikale liefert. Letztgenannte werden stabilisiert, isomerisieren oder zerfallen unimolekular und eröffnen so, insbesondere bei langkettigen Alkenen, eine außerordentliche Reaktions- und Produktvielfalt. Beispielsweise ergeben sich aus der Ozonolyse von Propen die Produkte CO, CO_2 , Form- und Acetaldehyd sowie Essigsäure, während Ethen überwiegend zu CO, CO_2 , Formaldehyd und Ameisensäure reagiert.

Konjugierte Olefine, von denen v.a. das 1,3-Butadien und das Isopren atmosphärenchemisch relevant sind, reagieren analog zur Alkenchemie mit OH-Radikalen durch Addition an die endständige Doppelbindung. So entstehen aus 1,3-Butadien

Formaldehyd sowie Acrolein und aus Isopren Formaldehyd, Methacrolein sowie Methylvinylketon. Der weitere Abbauweg der gebildeten α,β -ungesättigten Carbonyle umfaßt Reaktionen mit OH- und NO_3 -Radikalen und die Oxidation durch O_3 . Der NO_3 -induzierte Chemismus spielt sich hauptsächlich während der Nacht ab und trägt zur Aufrechterhaltung des nicht photochemischen Abbaus bei, da intermediär gebildete HO_2 -Radikale OH-Radikale liefern. Als Reaktionsprodukte werden zahlreiche organische Nitrat-Verbindungen gebildet. Aus der Umsetzung konjugierter Alkene mit O_3 resultiert ein im Vergleich zur Ozonolyse von Ethen oder Propen noch komplexeres Produktgemisch, zumal die Addition von O_3 prinzipiell an beide Doppelbindungen erfolgen kann.

Aliphatische Aldehyde werden in der Troposphäre beim Abbau von Alkanen und Alkenen gebildet. Die wichtigen Abbaumechanismen sind Reaktionen mit OH- und NO_3 -Radikalen sowie die direkte Photolyse, die aber mit zunehmender Kettenlänge immer unbedeutender wird. So ist bei Formaldehyd der photolytische Abbau zu Kohlenstoffmonoxid bedeutender als die Oxidation durch OH-Radikale. Die wesentlichsten Abbauprodukte von Acetaldehyd sind CH_4 , CO und Formaldehyd sowie bei hoher Luftfeuchtigkeit Essigsäure. In Folgereaktionen wird Peroxyacetylnitrat (PAN) gebildet.

Der Abbau aromatischer Verbindungen wird hauptsächlich durch OH-Radikale eingeleitet. Durch weitere Reaktionen mit NO, NO_2 und O_2 werden zahlreiche Produkte wie aromatische Carbonyl-, Nitro- und Hydroxyverbindungen sowie nicht aromatische Verbindungen gebildet. Ein wichtiges Zwischenprodukt ist Benzaldehyd, dessen Reaktion mit OH-Radikalen zu Peroxybenzoylnitrat, dem zu PAN analogen aromatischen Photooxidans, und weiteren Reaktionsprodukten führt.

Analytik flüchtiger organischer Verbindungen in der Atmosphäre:

VOCs stellen ein komplexes Substanzgemisch dar, für welches keine einzelne Analysenmethode existiert, die sämtliche Komponenten des Gemisches zu bestimmen vermag. Demnach ist eine Reihe von Techniken zur Analyse von VOCs in der Atmosphäre in Anwendung. Häufig ist es erforderlich, den Probenahme- und

Analysenschritt zu trennen. Die Gesamtluftprobenahme in Kanistern (oder bei höheren Konzentrationen auch Gasbeuteln) mit anschließender Vorkonzentration und gaschromatographischer Trennung im Labor wird für Spurengase niedriger bis mittlerer Polarität und ausreichender chemischer Stabilität (z.B. Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe) verwendet. Aktive oder passive Probenahme auf kohlenstoffhaltigen Adsorbentien oder porösen Polymeren werden mit nachfolgender Lösemitteldesorption oder Thermodesorption mit Kryofokussierung eingesetzt. Aufgrund ihrer leichten Automatisierbarkeit eignet sich die kryogene Probenahme gut für on-line Messungen in Verbindung mit Gaschromatographie. Automatisierte und tragbare Gaschromatographen sind für Feldstudien im Einsatz. Für polare und reaktive organische Substanzen (z.B. Carbonyle, organische Säuren und Peroxide) wird die Probenahme mittels Derivatisierung oder Absorption und die Trennung mittels Flüssigkeitschromatographie durchgeführt. Neuere direkt-spektroskopische Methoden (z.B. DOAS, FTIR, TDL) erlauben die schnelle in situ Messung über lange Absorptionsstrecken, sind aber hinsichtlich Nachweisstärke bzw. Langzeiteinsatz noch in Entwicklung. Zunehmende Bedeutung dürfte auch der direkt messenden Massenspektrometrie zukommen. Neue weitere Methoden wie z.B. Sensor-Arrays, Hochgeschwindigkeits-Gaschromatographie, Mikrochip-Gaschromatographie, Membran-Extraktion und Direct-Sampling könnten ebenfalls zukünftig an Bedeutung gewinnen. Zur Kalibrierung werden Prüfgase und Permeationsröhrchen eingesetzt. Sie sind teilweise kommerziell erhältlich. Zur Qualitätssicherung sind bestimmte Referenzmaterialien erhältlich; weiters werden laufend durch verschiedene Institutionen Ringversuche abgehalten.

Wirkungen auf den Menschen:

Hinsichtlich der qualitativen und quantitativen Auswirkungen auf die Gesundheit durch die Exposition gegenüber flüchtigen organischen Verbindungen werden folgende VOCs besprochen: n-Hexan, Butadien, Isopren, Ethen und Terpene, Formaldehyd und Acetaldehyd, Benzol, Toluol und Xylol. Zur Bewertung der einzelnen Substanzen werden die Toxikokinetik, die akute und chronische Toxizität sowie die genotoxische Wirkung berücksichtigt. Zur Bewertung der kanzerogenen Wirkung werden Ergebnisse aus tierexperimentellen und epidemiologischen Studien

herangezogen. Im Hinblick auf die Erstellung von Luftqualitätskriterien erweisen sich bei einzelnen Substanzen und Substanzgruppen bestimmte Wirkungen als besonders relevant. Für n-Hexan sind dies chronisch neurotoxische Wirkungen, für die Aldehyde Schleimhautreizungen, für Benzol kanzerogene Wirkungen (Leukämie) und für Toluol und Xylole Wirkungen auf das Zentralnervensystem. Zusätzlich spielt das mögliche kanzerogene Potential für die Risikoeinschätzung von Formaldehyd, Acetaldehyd, Ethen und Butadien eine Rolle.

Wirkungen auf Pflanzen:

Die vorliegenden Versuchsergebnisse zur Wirkung von VOCs auf Pflanzen zeigen deutlich, daß die indirekten Wirkungen die wesentliche Bedeutung der VOCs darstellen (Bildung von Photooxidantien, Klimaänderung). Für Ethen liegen einige Untersuchungen vor, welche eindeutig die direkte phytotoxische Wirkung dieser Verbindung nachweisen. Ethen nimmt aber unter den VOCs insofern eine Sonderstellung ein, als es von den Pflanzen selbst als Phytohormon gebildet wird und so zahlreiche physiologische Prozesse wie Wachstum, Entwicklung und Seneszenz steuert. Einer der bekanntesten Effekte ist die Stimulation der Fruchtreife. Ethen wird auch nach verschiedenen Streßsituationen von Pflanzen selbst vermehrt gebildet und kann dadurch Schädigungen noch verstärken. Als charakteristische Schadbilder nach Einwirkung erhöhter Ethenkonzentrationen treten Epinastie der Blätter, Wachstumshemmung, Verkürzung der Internodien, Absterben der Terminalknospen, vorzeitiges Vergilben der Blätter, Seneszenz und Abscission der Blüten, sowie Chlorosen und Nekrosen auf. Für Formaldehyd gibt es nur wenige Untersuchungen zu den direkten Wirkungen auf Pflanzen. Als typische Schädigungssymptome einer Formaldehydbelastung treten Spitzen- und Randnekrosen, Chlorosen, Vergilbung der älteren Blätter und Interkostalnekrosen auf. Eine noch nicht gelöste Frage ist die langfristige Beeinflussung der Keimfähigkeit verschiedener Pflanzenarten mit Ansteigen der Formaldehydkonzentration. In einigen Studien wurde jedenfalls eine verringerte Keimung bei erhöhten Formaldehydkonzentrationen nachgewiesen. Formaldehyd kann von einigen Pflanzenarten, wie z.B. Grünstilbe, auch entgiftet werden, indem es von der Pflanze aus der Umgebung aufgenommen und zu unschädlichen Verbindungen metabolisiert wird.

Indoor-Problematik:

Die Luftqualität in Innenräumen wurde erst in den letzten Jahren in ihrer humanhygienischen Bedeutung erkannt. Insbesondere verschiedene Kohlenwasserstoffe werden durch Bau- und Einrichtungsmaterialien sowie durch menschliche Aktivitäten freigesetzt. Diese Quellen in Verbindung mit dem Austausch mit der Außenluft und deren Schadstoffbelastung bestimmen die Innenraumkonzentrationen. Benzol und weitere Aromaten sowie Aldehyde zählen zu den wichtigsten Verbindungen, wobei Konzentrationen bis zu einigen 100 mg/m^3 gefunden werden.

In den letzten Jahren wurden z.B. im Bereich der EU einschlägige Meßstrategien und Bewertungsrichtlinien entwickelt, so daß eine einheitliche Beurteilung der Belastungssituationen in Innenräumen erleichtert wird. In neu errichteten bzw. ausgestatteten Räumen findet sich oft eine Vielzahl verschiedener VOCs, die mit dem Sick Building Syndrom (SBS) in Zusammenhang gebracht werden. Insbesondere Benzol ist aufgrund seiner kanzerogenen Eigenschaften eine stark beachtete Substanz, die auch in Fahrzeugen und verkehrsbelasteten Räumlichkeiten in relativ hohen Konzentrationen auftreten kann. Rauchen ist eine weitere wichtige Schadstoffquelle in Innenräumen, da dadurch eine Vielzahl von VOCs emittiert wird.

Klimawirkungen:

Treibhausgase in der Atmosphäre bewirken, daß die langwellige Abstrahlung der Erdoberfläche durch die Atmosphäre vermindert wird. Dies bewirkt eine Änderung des komplizierten Strahlungshaushalts und führt zu einer zusätzlichen Erwärmung der Erdoberfläche. Eine Zunahme der Konzentrationen von Treibhausgasen aufgrund anthropogener Emissionen verstärkt den Treibhauseffekt und kann damit eine weitere Erwärmung der bodennahen Atmosphäre bedingen.

Von den VOCs ist Methan das weitaus wichtigste Treibhausgas. Die Konzentration von Methan hat sich gegenüber dem vorindustriellen Niveau mehr als verdoppelt. Auf Molekülbasis hat es ein um den Faktor 21 höheres Treibhauspotential als Kohlenstoffdioxid. Damit läßt sich sein derzeitiger Anteil am zusätzlichen Treib-

hauseffekt mit ca. 1/5 gegenüber dem vorindustriellen Niveau abschätzen (gegenüber CO₂ mit mehr als 1/2).

Neben der direkten Beeinflussung des Strahlungshaushalts verursachen VOCs auch indirekte Klimawirkungen. Diesbezügliche Effekte sind die photochemische Bildung von troposphärischem Ozon sowie die Bildung von Aerosolen und stratosphärischem Wasserdampf.

Immissionssituation:

Auf Grund von Meßprogrammen wie EMEP und EUROTRAC (TOR-Projekt) liegen für europäische Meßstellen mehrjährige Meßreihen für einzelne VOCs vor. Für Österreich beschränken sich repräsentative Meßreihen bislang auf Methan, TNMVOCs und die Aromaten Benzol, Toluol und Xylol (BTX). Immissionsmeßdaten für andere VOCs liegen nur sehr spärlich vor.

Die verfügbaren Meßreihen zeigen, daß die Konzentrationen einzelner VOCs einen charakteristischen Jahresgang aufweisen, der von Verbindung zu Verbindung unterschiedlich ist und vor allem durch zeitliche Änderungen in der Emission, den zeitlichen Verlauf der OH-Radikalkonzentration und zeitlichen Schwankungen der Ausbreitungsbedingungen (synoptische Situation) bedingt wird. So treten die Maximalkonzentrationen vieler Alkane, Alkene und Alkine in den Wintermonaten auf, von Isopren in den Sommermonaten. Aldehyde und Ketone zeigen keinen ausgeprägten Jahresgang.

Methan ist die VOC-Verbindung mit der weitaus höchsten Konzentration von derzeit 1,72 ppmv als globales Jahresmittel. Für Ethan kann ein entsprechender Mittelwert von 0,86 ppbv angegeben werden, wobei ausgeprägte Unterschiede zwischen Nord- und Südhemisphäre bestehen. Für Propan wurde für weite Bereiche der nördlichen Hemisphäre (gültig bis zu einer Breite von ca. 50°) eine Konzentration von 0,25 ppbv und von Butan von ca. 0,1 ppbv ermittelt. Mittlere Hintergrundkonzentrationen weiterer VOCs liegen darunter.

Betrachtet man urbane Ballungsgebiete, liegen die Konzentrationen vieler VOCs um mehr als eine Größenordnung über den globalen Hintergrundkonzentrationen. Besonders ausgeprägt sind die Konzentrationsunterschiede für reaktive Verbindungen. Einige Alkane (wie Ethan, Propan, i-Pentan, i-Oktan), Ethen, Ethin, manche Aromaten (Benzol, Toluol, Xylole) und Formaldehyd, Aceton, Methanol und Ethanol erreichen Konzentrationen bis zu einigen 10 ppbv an stark belasteten Meßstellen. Die meisten anderen VOCs liegen in ihren Konzentrationen auch in Ballungsgebieten meist unter 1 ppbv. Je nach Herkunft der VOCs (städtische, ländliche oder maritime Luftmassen) werden unterschiedliche Verbindungs- und Konzentrationsmuster beobachtet.

Der Messung von TNMVOCs kommt in Sonderfällen, wenn höhere zeitliche Auflösung gefordert ist, eine gewisse Bedeutung zu. Die selektive Messung einzelner VOCs bzw. der Konzentrationsmuster erfolgt wegen des großen Meßaufwandes meist im Rahmen von Meßkampagnen. Derartige Meßergebnisse liegen auch für manche Gebiete in Österreich vor.

Ausbreitung und Modelle:

Das luftchemische Verhalten von VOCs wird vor allem im Zuge von Oxidantienmodellen simuliert. Die explizite Berücksichtigung aller VOCs in den Modellen würde die Simulation hunderter Spezies mit tausenden Reaktionsgleichungen erfordern, wozu einerseits die Kenntnis der entsprechenden reaktionskinetischen Parameter sowie der Reaktionsgleichungen, als auch über den heutigen Stand weit hinausgehende Rechnerkapazitäten notwendig wären. Daher werden bei der Entwicklung chemischer Mechanismen in der Regel sich ähnlich verhaltende Verbindungen zu Gruppen zusammengefaßt. Für die Modellierung von Ozon wird derzeit meist nur eine grobe Unterteilung der VOCs vorgenommen. Da bei den Modellen der 1. und 2. Generation die Ozonsimulation im Vordergrund stand, sind die derzeit verfügbaren chemischen Mechanismen im Regelfall nicht explizit genug, um das atmosphärische Verhalten einzelner VOCs zu simulieren. Der wissenschaftliche Trend (Modelle der 3. Generation) geht aber in Richtung möglichst expliziter Berücksichtigung der Reaktionen der organische Verbindungen.

Die Modellierung der VOCs stößt derzeit auch aufgrund der mangelnden Aufschlüsselung in den verfügbaren Emissionsinventaren an ihre Grenzen. VOC-Emissionen sind oft nur in Summenform bekannt. Vielfach kann davon ausgehend lediglich ein grober VOC-Split durchgeführt werden. Daher müssen gleichzeitig mit den Verbesserungen in der Simulation der chemischen Umsetzungen bzw. Reaktionskinetik auch verbesserte Emissionsinventare für VOCs erstellt werden. Da dies auch für die Modellierung von Ozon nicht unerheblich ist, sind auch hier schon wesentliche Arbeiten im Gange.

Kriterien und Standards:

Im allgemeinen ist die Datenlage betreffend Luftqualitätskriterien für flüchtige organische Verbindungen eher dürftig und nicht immer als ausreichend für die Erstellung von Wirkungsbezogenen Immissionsgrenzkonzentrationen (WIKs) anzusehen. Von den in der Studie behandelten Substanzen existieren vor allem für die Aldehyde (Form- und Acetaldehyd), die Aromaten (Benzol, Toluol und Xylole), n-Hexan, Ethen und Butadien Luftqualitätskriterien.

Zusammenfassende Angaben, aus denen Grenzwerte abgeleitet werden können, finden sich in Arbeiten der WHO. Rechtlich verbindliche Regelungen wurden bisher in Westeuropa für die meisten in dieser Studie behandelten Substanzen nicht festgelegt. Immissionsgrenzwerte existieren in einigen Staaten z.B. für Toluol, Formaldehyd und Acetaldehyd. Für Benzol gibt es darüber hinaus in einigen Ländern Empfehlungen sowie Ziel- und Prüfwerte, die langfristig zur Reduktion des Gesundheitsrisikos durch diese Substanz führen sollen.

Demgegenüber ist in den meisten Staaten die Exposition gegenüber VOCs am Arbeitsplatz umfangreich geregelt, in Österreich durch die sogenannten Maximalen Arbeitsplatz-Konzentrationen.

Darüber hinaus existieren in einigen Staaten Grenzwerte, welche die Gesamt-VOC-Konzentration und damit die Oxidantienbildungskapazität der bodennahen Luftschicht beschränken.

Wirkungsbezogene Immissionsgrenzkonzentrationen für Menschen und Pflanzen und Werte zur Begrenzung des Krebsrisikos:

Wirkungsbezogene Immissionsgrenzkonzentrationen bilden eine Basis, um die menschliche Gesundheit vor schädlichen Einflüssen zu schützen und Beeinflussungen für Gesundheit und Wohlbefinden nach dem derzeitigen Stand des Wissens, auch für besonders empfindliche Gruppen, zu vermeiden.

Diese WIKs gehen im wesentlichen von Schadstoffdosen (Konzentrationen) aus, welche keine schädigenden Effekte bewirken (NOAEL-No observed adverse effect level). Um Unsicherheiten zu berücksichtigen, werden zusätzlich numerische Faktoren, insbesondere zum Schutz empfindlicher Personen, zur Einbeziehung chronischer Effekte und bei Übertragung von Werten aus Tierversuchen auf den Menschen eingesetzt.

Als WIKs für den Menschen ergeben sich damit folgende Werte (gerundet):

	HMW		TMW	
n-Hexan	-	-	0,20 mg/m ³	0,06 ppmv
Formaldehyd	0,05 mg/m ³	0,04 ppmv	-	-
Acetaldehyd	0,10 mg/m ³	0,05 ppmv	-	-
Toluol	-	-	0,30 mg/m ³	0,08 ppmv
Xylole	-	-	0,35 mg/m ³	0,08 ppmv

Die Krebsrisikobetrachtung geht von Ableitungen für das Lebenszeitrisiko (unit risk) aus. Diese Risiken werden bei den einzelnen behandelten Stoffen beschrieben. Für Benzol werden auf dieser Basis Langzeitwerte (JMW) zur Begrenzung des Krebsrisikos wie folgt angegeben:

10 µg/m³ (3 ppbv) als Aktionswert und 2,5 µg/m³ (0,8 ppbv) als Zielwert

Durch Maßnahmen zur Emissionsreduktion sollte der Aktionswert ehestmöglich

erreicht werden. Längerfristig sollte die Einhaltung des Zielwertes angestrebt werden.

Für Formaldehyd und Acetaldehyd werden keine eigenen Werte zur Begrenzung des Krebsrisikos angesetzt, weil durch Einhaltung der vorgeschlagenen WIKs nach dem derzeitigen Stand des Wissens zusätzliche Krebserkrankungen vermieden werden.

Basierend auf dem heutigen Wissensstand können zum umfassenden Schutz der Vegetation nur für Ethen und Formaldehyd Wirkungsbezogene Immissionsgrenzkonzentrationen festgelegt werden, da bei den anderen VOCs keine direkten phytotoxischen Wirkungen nachgewiesen wurden, bzw. das derzeit vorliegende Datenmaterial zu dürftig ist, um eine konkrete Aussage zu treffen.

Als WIKs zum Schutz der Pflanzen ergeben sich folgende Werte (gerundet):

	JMW	
Ethen	0,01 mg/m ³	0,009 ppmv
Formaldehyd	0,02 mg/m ³	0,016 ppmv

Von wesentlicher Bedeutung für Pflanzen sind die möglichen indirekten Wirkungen der VOCs (Photooxidantien, Klimaänderung). Daher muß eine Abnahme der Konzentration der gesamten VOCs angestrebt werden.

Meßstrategien für VOCs in der Atmosphäre:

VOC - Meßvorhaben werden vor allem infolge Fehlens ausgereifter kontinuierlicher Meßsysteme in der Regel zeitlich und räumlich beschränkt sein. Dies bedingt - zum Zwecke der Überwachung der Einhaltung von Grenzwerten - eine statistische Meßplanung. Bei den Messungen muß berücksichtigt werden, daß der Meßwert auch durch großräumige Einflüsse (Langstreckentransport) beeinflusst werden kann. Die Meßstellen sollten möglichst repräsentativ für die Belastung der untersuchten Region sein und primär in Ballungsgebieten eingerichtet werden. Insbesondere für Benzol werden in Österreich Überwachungsmessungen, für Acetaldehyd und

Formaldehyd Vorerkundungsmessungen erforderlich sein. Die Überwachungsmessungen sollten vor allem in Wohngebieten durchgeführt werden, jedoch auch mit Einbeziehung von Hintergrundmeßstellen. Für Benzol, für welches die Grenzwerte als JMW definiert sind, kann die Messung auch mit integrierenden Methoden erfolgen. Für die Aldehyde, bei welchen die WIKs als HMW angegeben sind, muß die Messung auch mit der entsprechenden zeitlichen Auflösung durchgeführt werden. Bei der Messung von VOCs im Rahmen von Oxidantienmeß- und modellier Vorhaben richtet sich die Auswahl der Meßstellen und der zu erfassenden Einzelkomponenten nach dem jeweiligen Projektziel. Dabei können auch Untersuchungen zur Kontrolle der Qualität von Emissionskatastern durchgeführt werden.

Maßnahmen, Empfehlungen:

VOC-Emissionen können durch organisatorische, stoffbezogene und verfahrensbezogene Maßnahmen vermindert werden. Organisatorische Maßnahmen haben vor allem im Verkehrsbereich Bedeutung, wo Sie zur Optimierung und Reduzierung des Verkehrsflusses beitragen sollen. Im industriellen Bereich können durch organisatorische Maßnahmen Verfahrensabläufe optimiert und dadurch VOC-Emissionen reduziert werden. Stoffbezogenen Maßnahmen umfassen den Ersatz organischer Lösungsmittel durch wäßrige Systeme bzw. lösungsmittelfreie Systeme bei Produkten (z.B. Lacke, Klebstoffe, Reinigungsmittel, Pflanzenschutzmittel, Konsumartikel) und bei industriellen bzw. gewerblichen Tätigkeiten (z.B. Metalloberflächenentfettung, chemische Kleiderreinigung). Verfahrensbezogene Maßnahmen sind die Umstellung auf emissionsarme Verfahren und die sekundäre Abgasreinigung. Emissionsarme Verfahren sind grundsätzlich vorzuziehen, Sie sind aber oft mit hohen Kosten verbunden. Häufig eingesetzt wird daher die sekundäre Abgasreinigung, für die verschiedene technische Verfahren, wie Absorption, Adsorption, Kondensation, Permeation, Nachverbrennung, katalytische und biologische Verfahren zur Verfügung stehen. Die Abscheidegrade dieser Verfahren betragen je nach Einsatzzweck bis über 90%.

Bei Kleinfeuerungsanlagen können die VOC-Emissionen, die vor allem bei Verfeuerung von biogenen Brennstoffen und von Kohle entstehen, durch den

Einsatz neuer, emissionsarmer Feuerungen, durch Wartung und richtiger Bedienung der Feuerungsanlagen, sowie durch Verwendung von Brennstoffen geeigneter Qualität reduziert werden. Weitere Reduktionspotentiale liegen in der Verbesserung des Wirkungsgrades der Heizsysteme und in der Reduktion des Energieverbrauches z.B. durch Verbesserung der thermischen Qualität von Gebäuden.

Für den Bereich Straßenverkehr können die Emissionen mit unterschiedlichen Strategien reduziert werden: Durch weitere Verschärfung der Emissionsgrenzwerte, durch Beeinflussung und Optimierung des Verkehrsgeschehens, durch Einsatz von Elektrofahrzeugen. Zu prüfen wäre die Auswirkung bei Einsatz von modifiziertem Benzin ('reformulated gasoline') und alternativen Treibstoffen (z.B. Flüssiggas, komprimiertes Erdgas, Methanol) sowie bei Dampfdruckabsenkung bei Benzin.

Wichtige Maßnahmen zur Verminderung der VOC-Belastung im Indoor-Bereich sind die Prävention von Emissionen und die optimierte Entlüftung. Erstgenanntes kann durch Verwendung gering emittierender Materialien erreicht werden. Die Vermeidung von VOC-emittierenden Tätigkeiten im Innenbereich (Rauchen; Verwendung von Lacken, Klebstoffen, Sprays) kann ebenfalls zur Verbesserung der Raumluftqualität beitragen.

Die Verminderung von biogen entstandenen VOC-Emissionen bei Deponien ist durch Reduktion des organischen Anteils im Müll (Vermeidung, Verbrennung der Reststoffe) sowie Erfassung und Entsorgung der Deponiegase möglich. Bei der Abwasserbehandlung stehen Techniken zur Verfügung, durch die geringere VOC-Emissionen frei werden bzw. durch die entstandene Emissionen erfaßt und entsorgt werden können.

SHORT VERSION

Sources of VOCs:

VOCs are emitted from anthropogenic and biogenic sources. The most important anthropogenic sources are stationary combustion, solvent use, mobile sources, and a number of industrial processes. Biogenic sources include forests, grassland, wetlands, waters, and wild animals as well as forest and grassland fires. Biogenic sources influenced by humans include agriculture (crops and animals), waste water, landfills, and burning of woodlands.

In Austria, VOC emissions of anthropogenic and biogenic origin are comparable in order of magnitude. They differ, however, in type and toxicity of the hydrocarbons emitted. VOCs can be classified into methane and non methane compounds (NMVOCs). These are described below.

The most important anthropogenic sources for methane in Austria are leaks during exploration, production, and distribution of natural gas. A significant amount of methane is emitted from small-scale biomass combustion in Austria. Coal mining is an important methane source on a global scale but is not important in Austria.

A large number of sources is responsible for anthropogenic NMVOC emissions. These include in order of their importance evaporation of solvents, combustion of biomass and coal in small-scale combustors, and vehicle emissions. VOC emissions from small-scale combustion of solid fuels are mainly due to incomplete combustion because of poor construction and control especially of older combustors. Organic solvents are used in a number of products like paints, glues, cleaning agents, and consumer products, as well as in surface degreasing, dry cleaning, and printing. VOC emissions from power plants and industrial combustors are low. The main sources of VOC emissions from vehicles are motor exhaust and gasoline evaporation. Industrial VOC emitting processes include refining of crude oil, food processing, iron and steel production especially from sinter plants and coke ovens,

manufacturing of polymers, textiles and leather, fiberboard and paper. The petroleum industry is the most important industrial source of VOC emissions. In addition a number of small NMVOC sources, such as off-road vehicles (e.g., construction and agricultural machinery) and small gasoline engines (e.g., lawn mowers and chain saws) contribute to VOC emissions.

The estimated VOC emission inventory shows high uncertainties because of the poor information on emissions and considerable variation in the VOC composition of most sources. The most important sources for benzene are road traffic and small-scale solid fuel combustion. Similar amounts of toluene are emitted from solvent use and motor exhaust. The next important toluene source is small-scale solid fuel combustion. In order of their importance the main ethene sources are polyethylene production, petroleum refining, mobile sources, and small-scale solid fuel combustion. Formaldehyde and acetaldehyde are emitted by small-scale biomass combustion and are also part of automotive exhaust.

VOCs are important ozone precursors. The Austrian government has made a commitment to reduce ozone levels and consequently took measures to reduce VOC emissions.

Biogenic methane emissions result from anaerobic decomposition of organic material. A portion of the methane thus produced is emitted to the atmosphere, and another portion of it is decomposed through oxidation. Important sources for methane include wetlands (e.g., marshes, swamps, and flood plains), rice fields, farm animals, landfills and waste water treatment plants; a less important source are sediments in waters. The biggest natural contribution of methane on a global scale comes from wetlands. Another significant source is biomass burning to increase the area of agricultural land in tropical and subtropical regions. In Austria, agriculture and landfill sites are the most important biogenic methane sources. Methane formation is strongly influenced by local parameters. This results in considerable uncertainty in emission factors, hence, methane emission inventories are unreliable. Other problems not yet solved include the behavior of methane hydrates in oceans

and permafrost areas and the response of wetlands to potential climate changes. A global temperature increase could cause the methane hydrates to melt and to release methane into the atmosphere, the methane emissions from wetlands as a function of temperature cannot be predicted.

Biogenic sources of NMVOCs are vegetation, soil, and marine ecosystems. Plants are major sources of NMVOCs. Globally, forests are the most important sources of biogenic NMVOCs. 46% of Austria is covered by forests, 70% of these are conifers. In addition to isoprene and monoterpenes, forests emit oxygenated organic compounds (BOVOCs), e.g., aldehydes, alcohols, ketones, ethers and esters. BOVOCs are also emitted by grass and agricultural crops. Inventories of BOVOC emissions are quite inaccurate. Recent studies in Europe show that American emission factors cannot be applied to European forests.

Chemical behavior in the troposphere:

Primary emissions of VOCs undergo in the troposphere complex chemical chain-reactions which are usually initiated by photochemical processes. Resulting from these reactions are secondary products such as ozone, formaldehyde and other organic reactive species. Important inorganic reactive intermediates are OH-, HO₂-, and NO₃-radicals. The formation of OH-radicals originates from photo dissociation of O₃ and HNO₂ as well as from the reaction of HO₂ with NO. The formation of O₃ is due to the photolysis of NO₂ where NO and molecular triplet oxygen are formed. In the subsequent reaction molecular oxygen combines with O₂ forming O₃. For a low ratio NO/NO₂ and decreasing light intensity the formation of NO₃-radicals through reaction of NO₂ and O₃ gains importance. The estimation of atmospheric lifetimes of organic species by the reaction with OH-radicals shows that reactivities of various classes of compounds increase in the following order: alkanes, aldehydes and aromatics, alkenes, isoprene, terpenes. Within homologous chains the reactivities decrease with increasing chain lengths.

During the degradation of alkanes with OH- and NO₃-radicals aldehydes and other radicals are predominantly formed. Organic nitrates are formed in the reactions of

peroxiradicals and NO.

Compared to alkanes atmospheric reactions of alkenes are more complex. Initializing addition reactions with OH- and NO₃-radicals or O₃ take place at the olefine double bonds. In the case of ethene the reaction with OH-radicals leads to glycolaldehyde and formaldehyde; in the case of propene to acetaldehyde and formaldehyde. By the addition of O₃ an ozonide is formed, which decays forming carbonyls and excited Criegee biradicals. The biradicals become stabilized, isomerized and undergo a unimolecular decay. This sequence leads to a large variety of intermediates and more stable products. For example, during ozonolysis of propene the main products formed are CO, CO₂, formaldehyde, acetaldehyde, and acetic acid. CO, CO₂, formaldehyde, and formic acid are predominantly obtained from ozonolysis of ethene.

Conjugated olefines, e.g., 1,3-butadiene or isoprene, react similarly to alkenes by addition of OH-radicals to the double bonds. Main products of the 1,3-butadiene reactions with OH are formaldehyde and acrolein. Isoprene reaction with OH forms formaldehyde, methacrolein and methyl-vinyl-ketone. The further decomposition of α , β -unsaturated carbonyls includes reactions with OH- and NO₃-radicals as well as with O₃. The NO₃-induced chemistry takes place predominantly at night and sustains a non-photochemical radical chain involving OH and HO₂. Among the reaction products are numerous organic nitrate-compounds. In the reaction of conjugated alkenes with O₃ more complex products are formed compared to those formed from alkenes because the addition of O₃ may occur on either or both double bonds.

Aliphatic aldehydes are formed in the troposphere during many of the radical reactions with alkanes and alkenes. Destruction of aldehydes takes place via reactions with OH- and NO₃-radicals as well as via photolysis. Photolysis, however, decreases in importance for aldehydes with increasing chain length. For example, for formaldehyde photolysis yielding CO is more important than the reaction with OH-radicals. The main products from acetaldehyde, photolysis and reaction with OH are CH₄, CO, formaldehyde, and under high humidity acetic acid. In subsequent

reactions peroxyacetyl nitrate (PAN) is formed.

The atmospheric breakdown of aromatic compounds is initiated predominantly by reactions with the OH-radical. By subsequent reactions with NO, NO₂ and O₂ numerous products such as carbonyls, nitro- and hydroxy-compounds as well as nonaromatic compounds are formed. An important byproduct is benzaldehyde which may further react with OH and NO₂ forming peroxybenzoyl nitrate, the aromatic compound analogous to PAN.

Analytics of VOCs in the atmosphere:

VOCs are a very complex mixture of various species. No single analytical method, therefore, is capable of determining all components. Various techniques are used for sampling and analysis. Frequently, these two steps have to be performed separately. Grab sampling followed by gas chromatographic separation in combination with preconcentration in the laboratory can be used for trace gases of low or moderate polarity and sufficient chemical stability (e.g., for hydrocarbons and halocarbons). Active and passive sampling on carbonaceous sorbents or porous polymers with subsequent solvent desorption or thermodesorption with cryotrapping is also widely used. Because cryogenic sampling is readily automated, it is especially suited for online measurements in combination with gas chromatography. Field studies often require automated and portable instruments. Polar and reactive organic substances (e.g., carbonyls, organic acids or peroxides) are collected by derivatisation or absorption; analysis is done by liquid chromatography. Direct spectroscopic methods (e.g., DOAS, FTIR, TDL) permit rapid in situ measurements using long path absorption. These methods may have limitations with regard to detection limits and routine applications. Direct sampling mass spectrometry seems to be a promising future method. Alternative methods like sensor-arrays, high-speed GC, microchip GC, membrane extraction might gain more importance in the future. For calibration, standard gas mixtures and permeation tubes, available commercially for most applications, are suitable tools. For quality assurance reference standards are available. In addition, round-robin comparisons are organized by various institutions.

Effects on human health:

Qualitative and quantitative health effects due to exposure of selected VOCs (n-hexane, butadiene, isoprene, ethene and terpenes, formaldehyde and acetaldehyde, benzene, toluene and xylenes) are discussed. For use in risk assessment toxicokinetic data, acute and chronic toxicity as well as genotoxic data are considered. For evaluation of cancerogenic effects data from animal experiments as well as from epidemiologic studies are considered. For setting air quality guidelines specific health effects for each group of VOCs are particularly relevant. Among these are chronic neurotoxic effects by n-hexane, irritation of mucous membranes by aldehydes, cancerogenic effects of benzene (leukemia) and effects on the central nervous system by toluene and xylenes. In addition, the possible cancerogenic potentials of formaldehyde, acetaldehyde, ethene and butadien are evaluated for application in risk assessment.

Effects on vegetation:

The results of experiments dealing with the effects of VOCs on plants clearly show that indirect effects of VOCs are most relevant, e.g., formation of photo oxidants, climate change.

Some experimental investigations indicate that ethene has direct phytotoxic effects on plants. Ethene is of special interest, because it is produced by many plants as a phytohormone influencing a variety of physiological processes, such as growth, differentiation and senescence. One of its best known effects is the stimulation of fruit ripening. However, various stresses (e.g., drought, flooding, wounding, pathogens and gaseous air pollutants) enhance the biosynthesis of ethene, which acts to intensify the stress. Typical symptoms are epinasty of leaves, growth inhibition, internode shortening, abnormal bud withering, premature discoloration and yellowing of leaves, senescence and abscission of flowers, chlorosis and necrosis.

Only few experimental data are available about formaldehyde's direct phytotoxic effects. Characteristic injury symptoms after formaldehyde exposure are necrosis of

tips and margins of leaves, chlorosis, yellowing and discoloration of older leaves and intercostal necrosis. A still open issue is whether or not formaldehyde concentrations influence the germination of various plants on a long term basis. Several experiments have demonstrated a decrease in germination at elevated formaldehyde concentrations. Chamber studies indicate that some species, in particular the spider plants (*Chlorophytum comosum*), significantly reduce the concentration of gaseous formaldehyde. Apparently, the plant detoxifies formaldehyde by oxidation and subsequent metabolic processes.

Indoor problems:

The importance of indoor air quality for human health was not well recognized until recently. Among other pollutants hydrocarbons are emitted by modern construction materials, furniture and household agents as well as by human activities. Indoor emission rates, air exchange rates and concentrations of outdoor pollutants are some of the parameters which determine the resulting indoor concentrations. Benzene and other aromatics, as well as aldehydes are considered the most important compounds and may be found in concentrations up to some 100 mg/m³.

Within the last years specific monitoring strategies and guidelines were developed, e.g., by the EU, to enable a comparable evaluation of indoor pollution. In new or recently renovated buildings many different VOCs can be detected and are frequently related to the Sick Building Syndrome (SBS). Specifically benzene is known to be an important pollutant due to its cancerogenicity. It is found in relatively high concentrations in vehicles and traffic related areas. Tobacco smoke contains a great number of different VOCs and hence is another important source of indoor pollution.

Effects on climate:

Natural greenhouse gases hinder the long-wave terrestrial radiation leaving the atmosphere, thereby heating the earth surface (greenhouse effect). An increase of the concentrations of greenhouse gases due to anthropogenic emissions amplifies the greenhouse effect thus possibly causing stronger radiative heating.

Among VOCs methane is the most important greenhouse gas. Its concentration has more than doubled since preindustrial times. On a molecule basis, the greenhouse potential of methane is 21 times higher than that of carbon dioxide. It is estimated that approximately one fifth of the increased radiative forcing since preindustrial times is due to methane (compared to more than one half due to CO₂).

Besides the direct influence on the radiative balance of the atmosphere, VOCs may also cause additional climatic effects. For example, VOCs may form aerosols, which may change cloud properties. Furthermore tropospheric ozone formed through VOCs acts as a greenhouse gas. VOCs also affect climate by influencing the amount of stratospheric water vapor.

Current ambient VOC concentrations:

As a result of scientific projects like EMEP and EUROTRAC (TOR-project) continuous monitoring data of individual VOCs over several years are available for European sites. For Austria to date such records are only available for methane, TNMVOCs and the aromatics benzene, toluene and xylenes (BTX). Ambient air concentration data for other VOCs are still very scarce.

The existing data show a characteristic annual pattern for various VOCs mainly driven by the time dependence of the emissions and of the OH-radical concentration as well as by the meteorological synoptic conditions. Thus, the maximum concentrations of many alkanes, alkenes and alkynes have been detected during winter and of isoprene during summer. Aldehydes and ketones show fairly constant background concentrations through the year.

Methane is by far the VOC with the highest global mean concentration (1.72 ppmv at present). The equivalent concentration for ethane is 0.86 ppbv with significant differences between northern and southern hemisphere. For large parts of the northern hemisphere (up to a latitude of 50°) propane shows an average background concentration of 0.25 ppbv and butane one of 0.1 ppbv. Average background concentrations of other VOCs are lower.

In urban areas the concentrations of many VOCs are higher by at least one order of magnitude compared to global background. Some alkanes (e.g., ethane, propane, i-pentane, i-octane), ethene, ethane, some aromatics (benzene, toluene, xylenes) and formaldehyde, acetone, methanol, and ethanol may show concentrations up to several 10 ppbv at heavily polluted sites. The concentrations of other identified VOCs are below 1 ppbv in urban areas. Depending on the origin of the air masses (urban, rural, maritime regions) different VOC compositions and concentration patterns can be observed.

Measurements of TNMVOCs may be important for research projects requiring high time resolution. Due to the complex analytical methods measurements of individual VOCs usually are conducted only during intensive campaigns. Such campaigns have also been made in some areas of Austria.

Dispersion modeling:

Concentrations of tropospheric VOCs are estimated within meteorological-chemical models designed to predict oxidant concentrations. The explicit representation of all VOCs in such models would require the simulation of hundreds of species within thousands of chemical reactions. This is infeasible: VOC reaction equations and kinetics are often poorly known and furthermore such descriptions would be too computer intensive. Therefore, the modeling of chemical mechanisms is based on simplifications, i.e. reactions are implicitly modeled by grouping similarly reacting species. For the simulation of ozone, e.g., a simplified VOC representation is often used. The simulation of ozone was the main goal of first and second generation meteorological chemical models. Many chemical mechanisms available at present are not capable to simulate single VOC species. However, much effort is taken today to develop mechanisms which are as explicit as possible in third generation photochemical models.

VOC modeling is limited by the availability of speciated VOC emission inventories. Only total VOC emissions are usually known. Hence, only a limited speciation is possible. Any improvement requires more detailed emission inventories for VOCs.

Some progress has already been made in this area through studies of ozone production under VOC limiting conditions.

Air quality criteria and standards :

In general, data supporting air quality criteria for VOCs are scarce. Hence sufficient information to set up guidelines is lacking in many cases. Among the substances mentioned in this study comprehensive air quality guidelines already exist for the following: formaldehyde, acetaldehyde, benzene, toluene, xylene, n-hexane, ethene and 1,3-butadiene.

Comprehensive health and environmental data supporting the derivation of standards can be found in the publications of WHO. No legally obligatory standards exist in Western European countries for most of the substances discussed in this study. However, in some countries standards for toluene, formaldehyde and acetaldehyde have been set. In addition, to reduce health risks from benzene exposures guidelines and action values have been proposed.

In contrast to ambient air quality, occupational exposure to VOCs is extensively regulated within most countries. In Austria this is regulated by maximum workplace concentrations (Maximale Arbeitsplatz Konzentrationen).

In some countries air quality standards for TNMVOCs have been established to reduce the ozone formation capacity in the troposphere.

Air quality criteria to protect human health and vegetation and reduction goals to limit cancer risks :

Air Quality Guidelines (Wirkungsbezogene Immissionsgrenz-Konzentrationen - WIKs) establish a base to protect human health from adverse influences and avoid disturbances of health and well-being (even for sensitive groups) according to the current scientific knowledge.

These guideline values (WIKs) are essentially derived from the No Observed

Adverse Effect Levels (NOAEL). These levels are adjusted for protection of sensitive groups and to account for chronic effects as well as for uncertainties in transferring results from animal models to humans.

The following guideline values (WIKs) resulted:

	half hour mean		daily mean	
n-Hexane	-	-	0.20 mg/m ³	0.06 ppmv
Formaldehyde	0.05 mg/m ³	0.04 ppmv	-	-
Acetaldehyde	0.10 mg/m ³	0.05 ppmv	-	-
Toluene	-	-	0.30 mg/m ³	0.08 ppmv
Xylenes	-	-	0.35 mg/m ³	0.08 ppmv

Risk estimates for cancer are based on unit risks. These risks are discussed for each substance separately. To limit the cancer risk for benzene an

action value of 10 µg/m³ (3 ppbv) and a target value of 2.5 µg/m³ (0.8 ppbv)

on a long term basis (annual mean) is proposed.

By enforcing reductions of benzene emissions the action value should be reached as soon as possible. The target value is to be taken as long-term goal.

For formaldehyde and acetaldehyde no target values to limit the cancer risk are proposed, since it appears that additional cancers would be avoided by observing the guideline values (WIKs).

Based on present knowledge guidelines (WIKs) can be established for ethene and formaldehyde for protection of vegetation. No direct phytotoxic effects are evident for other VOCs based on the data currently available.

The following guideline values thus are established:

	annual mean	
Ethene	0.01 mg/m ³	0.009 ppmv
Formaldehyde	0.02 mg/m ³	0.016 ppmv

Plants are also affected by VOCs' role in photo oxidant formation and climate change. Hence, reducing VOCs is highly desirable.

Measuring strategies for VOCs in the atmosphere:

Because of the lack of reliable continuous measuring systems, VOC measurements are generally performed in campaigns with limited time scales at a limited number of sites. For a long term survey of air quality, a measurement strategy based on statistical principles is required. For such measurements the influence of large scale effects such as long range transport must be considered. The measurement sites should be representative for the region under survey and should be situated primarily in densely populated locations. In light of the proposed action values for benzene a long-term survey of benzene concentrations appears to be necessary for Austria. In addition, a preliminary data set should be obtained for aldehyde concentrations. The surveys should be conducted primarily in residential areas. However, regional background sites should also be included. Passive sampling is an option for benzene, since the limiting value is defined as an annual mean. In contrast, the limiting values for aldehydes are expressed as half hour means; therefore these measurements should be performed with an appropriate time resolution.

Measurements of VOCs within the framework of the many photo oxidant projects need to be defined according to the respective goals of the projects. Measurements of VOCs and specifically the ratio of VOCs to other pollutants such as CO or NO_x can be used for quality checks of emission inventories.

Measures and recommendations:

There are three general ways to reduce VOC emissions: organizational, product-oriented and process-oriented measures. Organizational measures such as optimization and reduction of traffic are critical to reduce emissions from mobile sources. Organizational measures can also improve industrial product transfer and handling. Product-oriented measures include the reduction or substitution of organic solvents (e.g., in paints, glues, cleaning agents, plant-protective agents, consumer products) and the reduction of solvent use in production (e.g., degreasing, dry cleaning). Process-oriented measures involve more substantial changes in production, e.g., the introduction of low-emission processes or secondary gas cleaning. In principle, low emission processes should be given preference but are frequently more costly. Therefore, secondary gas cleaning is often implemented. A number of cleaning methods are in use and well established: adsorption, absorption, condensation, permeation, combustion, catalytic combustion and biological treatment. The efficiencies of these methods, depending on the specific system can be as high as 90%.

VOC emissions of small-scale biomass and coal combustors can be reduced using new combustors with improved low emission design, careful maintenance, proper operation, and use of appropriate fuel. However, significant reduction in VOC emissions can be achieved by improved efficiency of combustors and highly effective thermal insulation of buildings.

Applicable methods to reduce VOC emissions of road transport include more stringent emission standards, reduction of gasoline vapor pressure, optimization and reduction of traffic, and use of zero-emission vehicles (electric vehicles). Effects of the use of reformulated gasoline or alternative fuels (e.g., liquid petroleum gas, compressed natural gas, methanol) should be investigated.

Important measures to reduce VOCs in the indoor environment are preventing or reducing emissions and optimizing ventilation. The first goal can be achieved by using low-emitting materials and products. Avoiding VOC emitting activities indoors (e.g., smoking, use of paint, glues and sprays) may significantly improve

indoor air quality.

Biogenic VOC emissions from waste dumps can be reduced by limiting the organic fraction (waste reduction or combustion) and by collecting and appropriately treating the gases. VOC emissions from waste water treatment can be achieved by different water treatment technologies and/or collection and appropriate treatment of the gases.