

KfK - PEF 22  
März 1987

Projekt Europäisches Forschungszentrum  
für Maßnahmen zur Luftreinhaltung (PEF)  
KfK-PEF 22

Pilotstudie "Emissionskataster für flüchtige  
organische Verbindungen"

R. Friedrich, A. Obermeier, A. Voß

Institut für Kernenergetik und Energiesysteme (IKE)  
Universität Stuttgart

Die Arbeiten des Projektes Europäisches Forschungszentrum  
für Maßnahmen zur Luftreinhaltung werden mit Mitteln des  
Landes Baden-Württemberg und der Europäischen Gemeinschaft  
gefördert

Förderkennzeichen: 85/006/2

76 Seiten  
11 Abbildungen  
48 Literaturstellen

März 1987

## PEF-Berichte

Das Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung (PEF) des Kernforschungszentrums Karlsruhe GmbH fördert, koordiniert und betreut im Auftrag des Landes Baden-Württemberg und der Europäischen Gemeinschaft Forschungsvorhaben zur Ausbreitung und Umwandlung von Luftverunreinigungen sowie deren Einwirkungen auf Waldökosysteme und die menschliche Gesundheit. Darüberhinaus werden Forschungsvorhaben zur Entwicklung von Emissionsminderungsverfahren gefordert. Hierbei arbeitet es eng mit Unternehmen der gewerblichen Wirtschaft und Einrichtungen der Öffentlichen Hand zusammen. Die PEF-Projektleitung gibt die Schriftenreihe PEF-Berichte heraus.

Diese Schriftenreihe hat den Zweck, die im PEF-Programm erarbeiteten Erkenntnisse bekannt zu machen und ihre rasche und breite Anwendung und Nutzung in der Praxis zu unterstützen.

Verantwortlich für den Inhalt sind die Autoren. Das Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH übernimmt keine Gewähr insbesondere für die Richtigkeit, Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben, sowie die Beachtung privater Rechte Dritter.

Druck und Verbreitung

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

Printed in the Federal Republic of Germany



R. Friedrich, A. Obermeier, A. Voß

Pilotstudie "Emissionskataster für flüchtige organische Verbindungen"

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

März 1987

76 Seiten, 11 Abbildungen, 48 Literaturstellen

Flüchtige organische Verbindungen gewinnen in der anhaltenden Diskussion über Luftreinhaltung zunehmend an Bedeutung. Zur weiteren Erforschung dieser Schadstoffe in luftchemischen Umwandlungs- und Ausbreitungsmodellen ist die Kenntnis des zeitlichen und räumlichen Verlaufs der Emissionen notwendig.

In dieser Studie wird deshalb untersucht, welche Vorgehensweise bei der Berechnung der stündlichen Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen in den Gemeinden Baden-Württembergs zu wählen ist. Dazu werden zunächst diejenigen Substanzen und Substanzgruppen ausgewählt, welche in diesem Emissionskataster einzeln auszuweisen sind. Für wichtige Emittentengruppen werden Emissionsfaktoren und Angaben über die Zusammensetzung der Emissionen zusammengestellt. Die Gesamtemissionen flüchtiger organischer Verbindungen in Baden-Württemberg werden grob abgeschätzt. Für die verschiedenen Emittentengruppen werden Methoden zur Erstellung eines Emissionskatasters aufgezeigt.

R. Friedrich, A. Obermeier, A. Voß

Pilot study "Emission Inventory for Volatile Organic Compounds"

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

March 1987

76 Pages, 11 Figures, 48 References

Volatile organic compounds play a significant part in the discussion about air pollution control. Further investigations of these harmful substances in air chemistry models require data about the temporal and spatial allocation of the emissions.

Therefore methods for the calculation of daily emissions of volatile organic compounds in each community of Baden-Württemberg are investigated in this study. In a first step a list is drawn up which contains important volatile organic compounds to be reported separately by this inventory. Emission factors and composition data are compiled for major source categories. The overall emissions of volatile organic compounds in Baden-Württemberg are roughly estimated. Methods to be applied for calculation of emissions of volatile organic compounds in a high spatial, temporal and species resolution are developed.

## Übersicht

Flüchtige organische Verbindungen gewinnen in der anhaltenden Diskussion über Luftreinhaltung zunehmend an Bedeutung. Zur weiteren Erforschung dieser Schadstoffe in luftchemischen Umwandlungs- und Ausbreitungsmodellen ist die Kenntnis des zeitlichen und räumlichen Verlaufs der Emissionen notwendig.

In dieser Studie wird deshalb untersucht, welche Vorgehensweise bei der Berechnung der stündlichen Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen in den Gemeinden Baden-Württembergs zu wählen ist. Dazu werden zunächst diejenigen Substanzen und Substanzgruppen ausgewählt, welche in diesem Emissionskataster einzeln auszuweisen sind. Für wichtige Emittentengruppen werden Emissionsfaktoren und Angaben über die Zusammensetzung der Emissionen zusammengestellt. Die Gesamtemissionen flüchtiger organischer Verbindungen in Baden-Württemberg werden grob abgeschätzt. Für die verschiedenen Emittentengruppen werden Methoden zur Erstellung eines Emissionskatasters aufgezeigt.

## Summary

R. Friedrich, A. Obermeier, A. Voß

Pilot study "Emission Inventory for Volatile Organic Compounds"

Volatile organic compounds play a significant part in the discussion about air pollution control. Further investigations of these harmful substances in air chemistry models require data about the temporal and spatial allocation of the emissions.

Therefore methods for the calculation of daily emissions of volatile organic compounds in each community of Baden-Württemberg are investigated in this study. In a first step a list is drawn up which contains important volatile organic compounds to be reported separately by this inventory. Emission factors and composition data are compiled for major source categories. The overall emissions of volatile organic compounds in Baden-Württemberg are roughly estimated. Methods to be applied for calculation of emissions of volatile organic compounds in a high spatial, temporal and species resolution are developed.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
1 Einleitung	3
2 Einfluß der flüchtigen organischen Verbindungen auf luftchemische Vorgänge	5
2.1 Abgrenzung des Begriffes "flüchtige organische Verbindungen"	5
2.2 Reaktionen flüchtiger organischer Verbindungen in der Atmosphäre	6
2.2.1 Prozesse in der Troposphäre	6
2.2.2 Prozesse in der Stratosphäre	22
2.2.3 Schlußfolgerung	24
3 Auswahl flüchtiger organischer Verbindungen für das Emissionskataster	25
4 Emissionsquellen und Emissionsfaktoren	33
4.1 Wichtige Emissionsquellen	33
4.2 Emissionsfaktoren	35
4.2.1 Feuerungen	35
4.2.2 Verkehr	39
4.2.3 Produktion bzw. Verarbeitung chemischer Grundstoffe	45
4.2.4 Mineralölverarbeitung	47
4.2.5 Kraftstoffumschlag	48
4.2.6 Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln	49
4.2.7 Anwendung lösungsmittelhaltiger Verbrauchsmittel	49
4.2.8 Natürliche Emissionen	56
4.3 Abschätzung der jährlichen Emissionen in Baden-Württemberg	57
5 Methodik zur Erstellung eines Emissionskatasters	60
5.1 Emissionen aus Feuerungen	62
5.2 Emissionen aus dem Verkehrssektor	63
5.3 Emissionen aus der Industrie	64
5.4 Emissionen der Kleinverbraucher	65
5.5 Emissionen der Haushalte	66
5.6 Natürliche Emissionen	67
6 Zusammenfassung und Ausblick	68
Literaturverzeichnis	70



## 1 Einleitung

Nachdem sich in früheren Jahren die Diskussionen über Luftschadstoffe vorwiegend auf Schwefeloxide und Stickoxide konzentrierten, wird heute zunehmend der Einfluß flüchtiger organischer Verbindungen auf luftchemische Prozesse untersucht. Dieser Einfluß ist nicht ganz einfach zu charakterisieren, da unter dem Sammelbegriff "flüchtige organische Verbindungen" eine Vielzahl einzelner Spezies zu verstehen ist. Diese unterscheiden sich zum Teil erheblich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, ihren Reaktionsmöglichkeiten und Reaktivitäten.

Als weiterer Parameter der atmosphärischen Umwandlungsprozesse ist das Wellenlängenspektrum der einfallenden Sonnenstrahlung zu berücksichtigen. Dieses ist von der Höhe über Meeresniveau abhängig. Daher wird grob zwischen Reaktionen in der Troposphäre und der Stratosphäre unterschieden. Der Großteil der emittierten flüchtigen organischen Verbindungen reagiert bereits in der Troposphäre mit Stickoxiden unter Bildung sogenannter Photooxidantien. Als deren wichtigste Vertreter sind Ozon und Peroxiacetylnitrat (PAN) zu nennen. Den Photooxidantien, vielfach auch als sekundäre Luftschadstoffe bezeichnet, wird in der Diskussion über die Ursachen des Waldsterbens zunehmend Beachtung zuteil. Reaktionsträge Verbindungen, insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffe, werden erst durch die kurzweilige Strahlung in der Stratosphäre abgebaut. Dabei entstehen sehr reaktive Halogenradikale, welche in der Folge Ozonmoleküle spalten können. Da Ozonmoleküle ihrerseits kurzweilige Strahlung absorbieren, hat die Erniedrigung der Ozonkonzentration in der Stratosphäre eine Erhöhung des UV-Anteils der Sonnenstrahlung in der Troposphäre beziehungsweise auf der Erdoberfläche zur Folge. Über das Ausmaß und die Konsequenzen dieser stratosphärischen Vorgänge ist sich die Wissenschaft bis zum jetzigen Zeitpunkt allerdings noch nicht einig. Unbestritten ist jedoch, daß erhebliche Anstrengungen notwendig sind, um den Kenntnisstand auf dem Gebiet der organischen Luftschadstoffe entscheidend zu verbessern.

In dieser Studie wird zunächst der derzeitige Kenntnisstand auf dem Gebiet der Luftchemie unter besonderer Berücksichtigung der flüchtigen organischen Verbindungen skizziert. Mögliche Reaktionsabläufe werden dargelegt und entsprechende Folgeprodukte beziehungsweise Endprodukte ausgewiesen.

Daran anschließend wird eine Auswahl von Stoffen und Stoffgruppen vorgestellt, welche in einem Emissionskataster für flüchtige organische Verbindungen nach Möglichkeit getrennt angegeben werden sollten. Dadurch können die Katasterdaten als Eingabegrößen für luftchemische Umwandlungs- und Ausbreitungsmodelle eingesetzt werden.

Daraufhin werden die wichtigsten Emissionsquellen für flüchtige organische Verbindungen aufgeführt. Als Ergebnis umfangreicher Literaturrecherchen wird eine Auswahl von Emissionsfaktoren für verschiedene Emittentengruppen vorgestellt und diskutiert. Dabei wird auf fehlendes oder unzureichendes Datenmaterial hingewiesen. Anhand der zusammengetragenen Daten werden die Gesamtemissionen an flüchtigen organischen Verbindungen in Baden-Württemberg für das Bezugsjahr 1985 grob abgeschätzt.

Danach wird diskutiert, nach welchen Methoden ein Emissionskataster für flüchtige organische Verbindungen in Baden-Württemberg aufgestellt werden kann. Dabei ist auf eine feine zeitliche und räumliche Auflösung des Katasters hinzuwirken. Es wird diskutiert, ob stündliche Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen für jede Gemeinde angegeben werden können bzw. die Umrechnung der gewonnenen Ergebnisse auf verschiedene Rastergrößen möglich ist. Darüber hinaus sollten für die Vielzahl der verschiedenen Quellen möglichst detaillierte Angaben über die Zusammensetzung der Emissionen bereitgestellt werden. Vereinfachende Annahmen sowie plausible Modellvorstellungen müssen entwickelt werden. Zur Berechnung der Emissionen müssen adäquate Ersatzindikatoren wie zum Beispiel Brennstoffverbrauch, Einwohner- und Beschäftigtenzahlen, Produktionsindices, meteorologische Daten usw. herangezogen werden.

## 2 Einfluß der flüchtigen organischen Verbindungen auf luftchemische Prozesse

### 2.1 Abgrenzung des Begriffes "flüchtige organische Verbindungen"

Unter flüchtigen organischen Verbindungen sind in diesem Zusammenhang niedermolekulare Substanzen zu verstehen, welche im wesentlichen aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufgebaut sind. Sie können jedoch eine beträchtliche Zahl von Heteroatomen wie zum Beispiel Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Chlor, Fluor usw. enthalten. Aufgrund ihrer Molekülstruktur und der vergleichsweise niedrigen Molekulargewichte liegen diese Verbindungen unter Normalbedingungen ( $p = 1 \text{ bar}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ) entweder im gasförmigen Aggregatzustand vor, oder sie weisen zumindest eine hohe Verdunstungszahl auf.

Die in der Literatur oft verwendete Bezeichnung "Kohlenwasserstoffe" umfaßt also lediglich einen Teil der flüchtigen organischen Verbindungen. Der vielfach zitierte Ausdruck "Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe" schließt zudem das reaktionsträge Methan aus der Betrachtung aus. Oft ist auch von "Gesamtkohlenwasserstoffen" die Rede, wobei Methan ausdrücklich mitberücksichtigt ist. Es ist darauf hinzuweisen, daß die oben genannten Begriffe nicht selten im falschen Zusammenhang angewendet werden. Dies kann unter Umständen zu Verwirrungen und falschen Annahmen bezüglich der behandelten Substanzklassen führen. In diesem Bericht wird deshalb ausschließlich der Begriff "flüchtige organische Verbindungen" als Sammelbezeichnung verwendet.



## 2.2 Reaktionen flüchtiger organischer Verbindungen in der Atmosphäre

### 2.2.1 Prozesse in der Troposphäre

Im folgenden werden die Reaktionen flüchtiger organischer Verbindungen in der Troposphäre in qualitativer Form dargestellt. Die Ausführungen beschränken sich dabei auf eine Zusammenfassung der entsprechenden Literatur /1/ bis /17/, da eigene Untersuchungen den Rahmen dieses Projektes sprengen würden. Mögliche Reaktionswege in der homogenen Gasphase werden erläutert. Die dabei entstehenden Zwischen- und Endprodukte werden ausgewiesen.

Zunächst sind einige grundlegende Reaktionen in der Troposphäre zu diskutieren. Um die Ausführungen möglichst übersichtlich zu gestalten, soll dabei zwischen den maßgeblich beteiligten Hydroxylradikalen und der Chemie der Stickoxide unterschieden werden.

#### Bildung und Reaktionen der Hydroxylradikale

In nicht verunreinigter Atmosphäre wird die Bildung von Hydroxylradikalen durch die Photolyse von Ozon gemäß Reaktion (2.1) eingeleitet. Die dafür erforderliche Wellenlänge der Photonen liegt dabei zwischen 1200 nm und 315 nm.

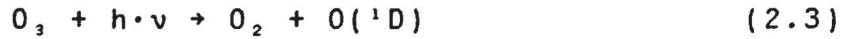


Das gebildete Sauerstoffatom befindet sich im elektronischen Grundzustand ( $^3P$ ) und reagiert nach Gleichung (2.2) rasch zurück.



In dieser trimolekularen Reaktion bezeichnet M einen Stoßpartner, welcher die abgegebene Bindungsenergie aufzunehmen vermag. Als Stoßpartner kommen zum Beispiel Sauerstoff- oder Stickstoffmoleküle in Frage. Bei Wellenlängen unter 315 nm wird Ozon unter Bildung eines elektronisch angeregten Sauerstoffatoms photolysiert (2.3).





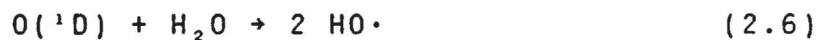
Der direkte Übergang des angeregten Sauerstoffatoms  $O(^1D)$  in den Grundzustand nach Gleichung (2.4) ist jedoch im physikalisch-chemischen Sinn verboten.



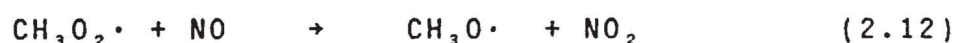
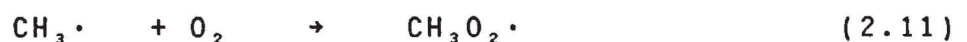
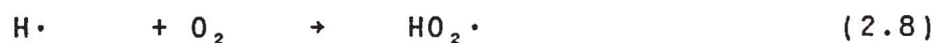
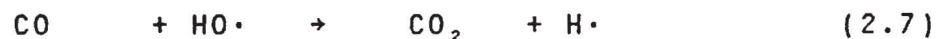
Deshalb besitzt das elektronisch angeregte Sauerstoffatom eine relativ hohe Lebensdauer von ca. 110 Sekunden. Als Relaxationsprozeß kommt in erster Linie ein strahlungsloser Übergang gemäß Reaktion (2.5) in Frage.



Möglich ist aber auch die Reaktion mit einem Wassermolekül unter Bildung zweier Hydroxylradikale (2.6).

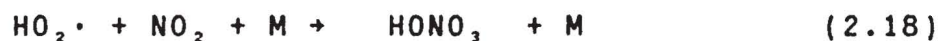


Die wichtigsten Reaktionen der OH-Radikale in unbelasteter Atmosphäre erfolgen mit Kohlenmonoxid bzw. Methan. Die nachstehenden Gleichungen (2.7) bis (2.9) sowie (2.9) bis (2.13) erläutern den Reaktionsablauf.

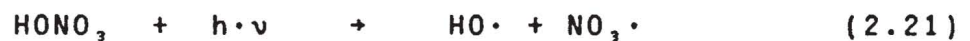


Bei beiden Prozessen handelt es sich um Kettenreaktionen. Es werden jeweils neue Hydroxylradikale gebildet, welche die einmal initiierten Reaktionen aufrecht erhalten. Daneben gibt es jedoch eine Reihe von Kettenabbruchreaktionen. Das Aufeinandertreffen

zweier Radikale führt dabei zu stabileren Verbindungen. Die Gleichungen (2.14) bis (2.19) stehen stellvertretend für eine Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten.



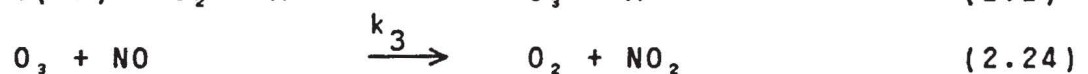
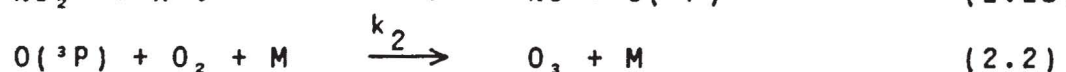
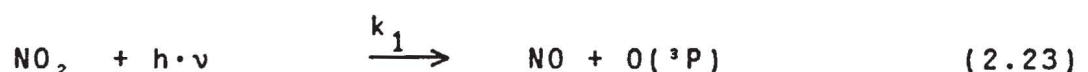
Die Effizienz dieser Reaktionen wird maßgeblich durch die Stickoxidkonzentration bestimmt. Zu beachten ist außerdem, daß diese Reaktionsprodukte ihrerseits photolytisch gespalten werden können. Als Beispiele seien die Gleichungen (2.20) bis (2.22) aufgeführt.



### Reaktionen der Stickoxide

Die Stickoxide NO und NO<sub>2</sub>, meist als NO<sub>x</sub> ausgewiesen, werden im wesentlichen bei Verbrennungsprozessen emittiert. Sie spielen eine entscheidende Rolle in der atmosphärischen Chemie. Sie beeinflussen sowohl die Reaktionen der Hydroxylradikale als auch die Bildung von Ozon.

Der Einfluß auf den Ozonhaushalt der Troposphäre ist gemäß den Reaktionsgleichungen (2.23), (2.2) und (2.24) zu charakterisieren.



NO<sub>2</sub> wird photolytisch in NO und ein Sauerstoffatom gespalten (2.23). Gemäß Gleichung (2.2) wird Ozon gebildet. Darüber hinaus

erfolgt eine Rückreaktion von Ozon mit NO nach Gleichung (2.24) unter Bildung von Sauerstoff und NO<sub>2</sub>. Es kommt also zu keinem unbegrenzten Anstieg der Ozonkonzentration. Vielmehr bildet sich ein photostationäres Gleichgewicht aus. Die Ozonkonzentration hängt dabei vom Verhältnis der NO<sub>2</sub>- und NO-Konzentrationen sowie dem Quotienten aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k<sub>2</sub> und k<sub>3</sub> ab. Gleichung (2.25) verdeutlicht diesen Zusammenhang.

$$[O_3] = \frac{k_1}{k_3} \cdot \frac{[NO_2]}{[NO]} \quad (2.25)$$

Zu einer Ozonanreicherung kann es bei entsprechender NO<sub>x</sub>-Konzentration nur kommen, wenn sich die NO<sub>2</sub>-Konzentration gegenüber der NO-Konzentration erhöht, ohne daß dabei Ozon verbraucht wird. Dies geschieht in der nicht verunreinigten Atmosphäre offensichtlich durch die Reaktionen (2.9) und (2.12). Es muß aber berücksichtigt werden, daß Ozon seinerseits zum Beispiel mit HO<sub>2</sub>-Radikalen zu reagieren vermag (2.26).



Somit ist die Ozonbilanz davon abhängig, welche der Reaktionen einen höheren Umsatz erzielt. Überwiegt z. B. Reaktion (2.9), kommt es zur Erhöhung der Ozonkonzentration. Dies ist besonders bei hohen NO-Konzentrationen der Fall. Erzielt dagegen Reaktion (2.26) den relativ höheren Umsatz, erniedrigt sich die Ozonkonzentration dementsprechend.

Wie aus den bisherigen Ausführungen bereits zu erkennen ist, beeinflussen die Stickoxide auch die Konzentrationen an OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen. OH-Radikale werden einerseits durch die Reaktion mit NO<sub>2</sub> gemäß Gleichung (2.16) unter Bildung von Salpetersäure den weiteren Reaktionszyklen entzogen. HO<sub>2</sub>-Radikale reagieren andererseits nach Gleichung (2.9) mit NO unter Bildung von OH-Radikalen. Da die Stickoxide NO und NO<sub>2</sub> ihrerseits im Gleichgewicht stehen, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale sowie der Stickoxide NO und NO<sub>2</sub>:

- Niedrige  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen bedingen eine niedrige Konzentration an OH-Radikalen, da das Gleichgewicht zwischen  $\text{HO}_2$ - und OH-Radikalen auf der Seite der  $\text{HO}_2$ -Radikale liegt.
- Hohe  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen haben ebenfalls niedrige Konzentrationen an OH-Radikalen zur Folge. Dies ist durch Reaktion (2.16) zu belegen.
- Die höchste OH-Konzentration ist somit bei mittleren  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen zu beobachten.

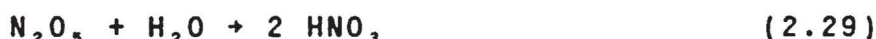
Neuere Untersuchungen zeigen, daß auch das Nitratradikal das Reaktionsgeschehen in der Atmosphäre mitbestimmt. Dessen Bildung erfolgt größtenteils durch die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit Ozon gemäß Gleichung (2.27):



Gleichung (2.28) beschreibt eine wichtige Reaktion, in welcher die Stickoxide  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  in einem stark temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen.



Das  $\text{N}_2\text{O}_5$  liefert gemäß Gleichung (2.29) eine weitere Möglichkeit zur Bildung von Salpetersäure.



Der Zerfall des Nitratradikals erfolgt vorwiegend durch Photolyse (2.30) sowie durch Reaktion mit NO bzw. CO gemäß den Gleichungen (2.31) und (2.32).



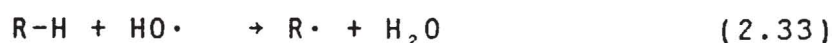
Auf der Basis der bisherigen Ausführungen in diesem Kapitel ist nun der Frage nachzugehen, in welcher Weise die flüchtigen organischen Verbindungen das Reaktionsgeschehen in der Troposphäre be-



einfließen. Die Abbaureaktionen werden dabei für einzelne Substanzgruppen getrennt betrachtet.

### Alkane und Cycloalkane

Sowohl Alkane als auch Cycloalkane reagieren vorwiegend mit Hydroxylradikalen und Sauerstoffatomen. Dabei werden Wasserstoffatome abstrahiert. Dies zeigen die Gleichungen (2.33) und (2.34). Reaktion (2.33) verläuft dabei in Analogie zu Gleichung (2.10).



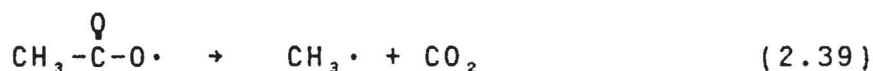
Die gebildeten Alkylradikale reagieren analog den Gleichungen (2.11) bis (2.13) nach folgendem Schema:



Gemäß Gleichung (2.37) entstehen dabei Carbonylverbindungen, d. h. Aldehyde bzw. Ketone. Deren Folgereaktionen seien am Beispiel des n-Butans kurz erläutert. Die Reaktionen (2.33) bis (2.37) erfolgen aufgrund der besseren Stabilisierungsmöglichkeiten der radikalischen Zwischenprodukte vorwiegend an einem sekundären Kohlenstoffatom. Man erhält demnach ein Methylethylketon. Dieses kann den Reaktionszyklus nochmals durchlaufen, wobei Dimethylglyoxal entsteht. Dieses wiederum kann nach Gleichung (2.38) leicht photolytisch gespalten werden.



Analog zu den Reaktionen (2.35) und (2.36) bilden sich in der Folge Acetylradikale. Diese zerfallen gemäß Gleichung (2.39) unter Bildung von CO<sub>2</sub> und Methylradikalen.



Das gebildete Methylradikal reagiert gemäß den Gleichungen (2.11) bis (2.13) zu Formaldehyd. Dieses reagiert nach den Gleichungen (2.40) und (2.41) unter Bildung von Kohlenmonoxid.



Weitere Reaktionen der als Zwischenprodukte des Kohlenwasserstoffabbaus auftretenden Carbonylverbindungen werden im entsprechenden Abschnitt diskutiert.

Die Reaktionen der Alkane und Cycloalkane mit Ozon bzw. Nitratradikalen verlaufen sehr langsam und besitzen deshalb keine große Bedeutung. Tabelle 2.1 bietet einen Überblick über die Reaktivitäten einzelner Alkane /2/.

	HO	NO <sub>3</sub>	HO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
Methan	8,0 · 10 <sup>-15</sup>	-	0,6 · 10 <sup>-16</sup>	1,4 · 10 <sup>-24</sup>
Ethan	2,7 · 10 <sup>-13</sup>	-	-	9,7 · 10 <sup>-24</sup>
Propan	1,2 · 10 <sup>-12</sup>	-	1,6 · 10 <sup>-16</sup>	7,9 · 10 <sup>-24</sup>
n-Butan	2,6 · 10 <sup>-12</sup>	2,0 · 10 <sup>-17</sup>	4,0 · 10 <sup>-16</sup>	-
2,3-Dimethyl- butan	6,3 · 10 <sup>-12</sup>	1,2 · 10 <sup>-16</sup>	-	-

Tab. 2.1: Reaktivitäten von Alkanen in der Atmosphäre  
[cm<sup>3</sup> · Molekül<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>]

## Alkene

### a) Reaktionen mit Hydroxylradikalen

Für die Reaktion von Hydroxylradikalen mit Alkenen gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zum einen kann ein Wasserstoffatom in Allylstellung abstrahiert werden. Abbildung 2.1 gibt eine Übersicht der Reaktionsfolge am Beispiel des Buten-1.

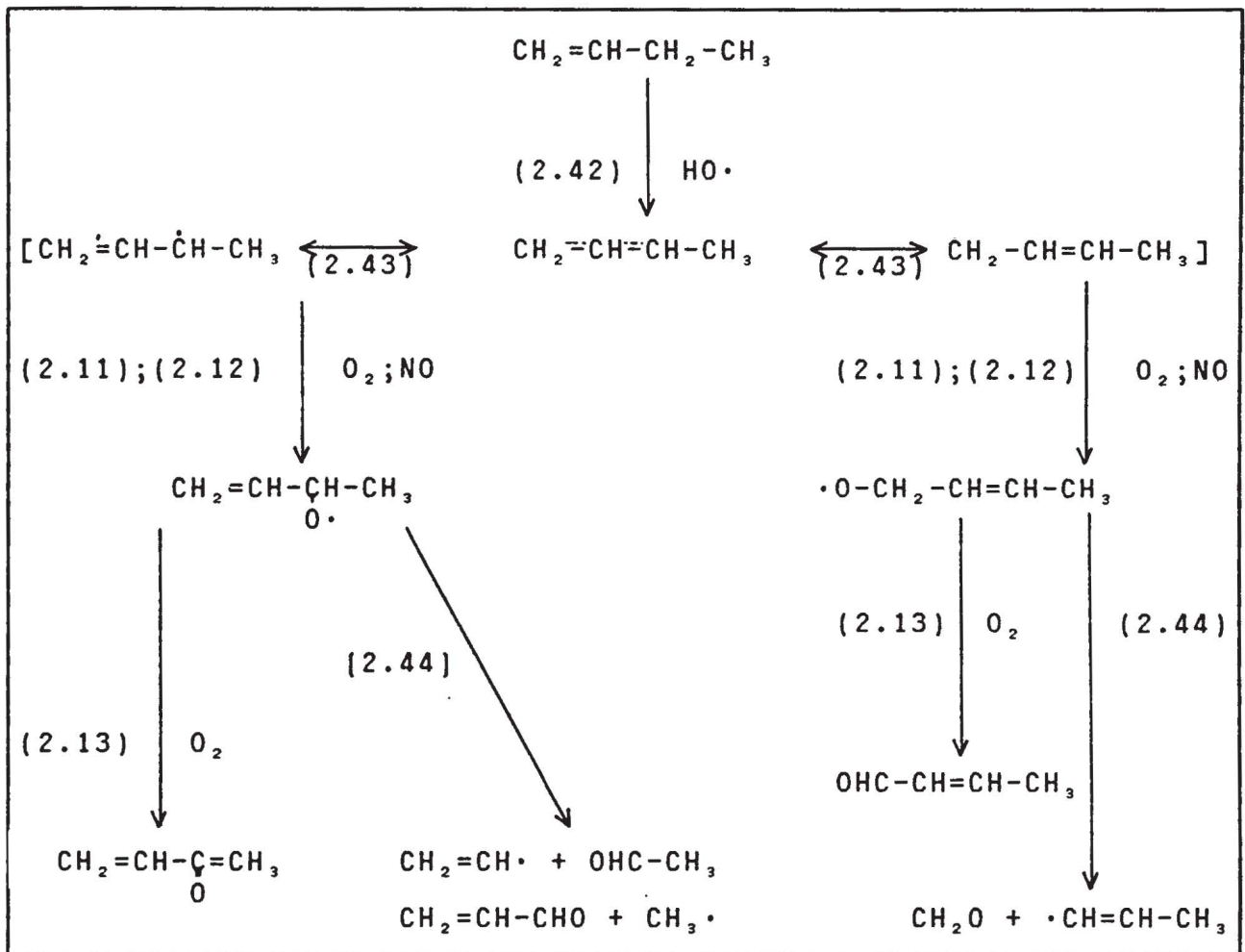
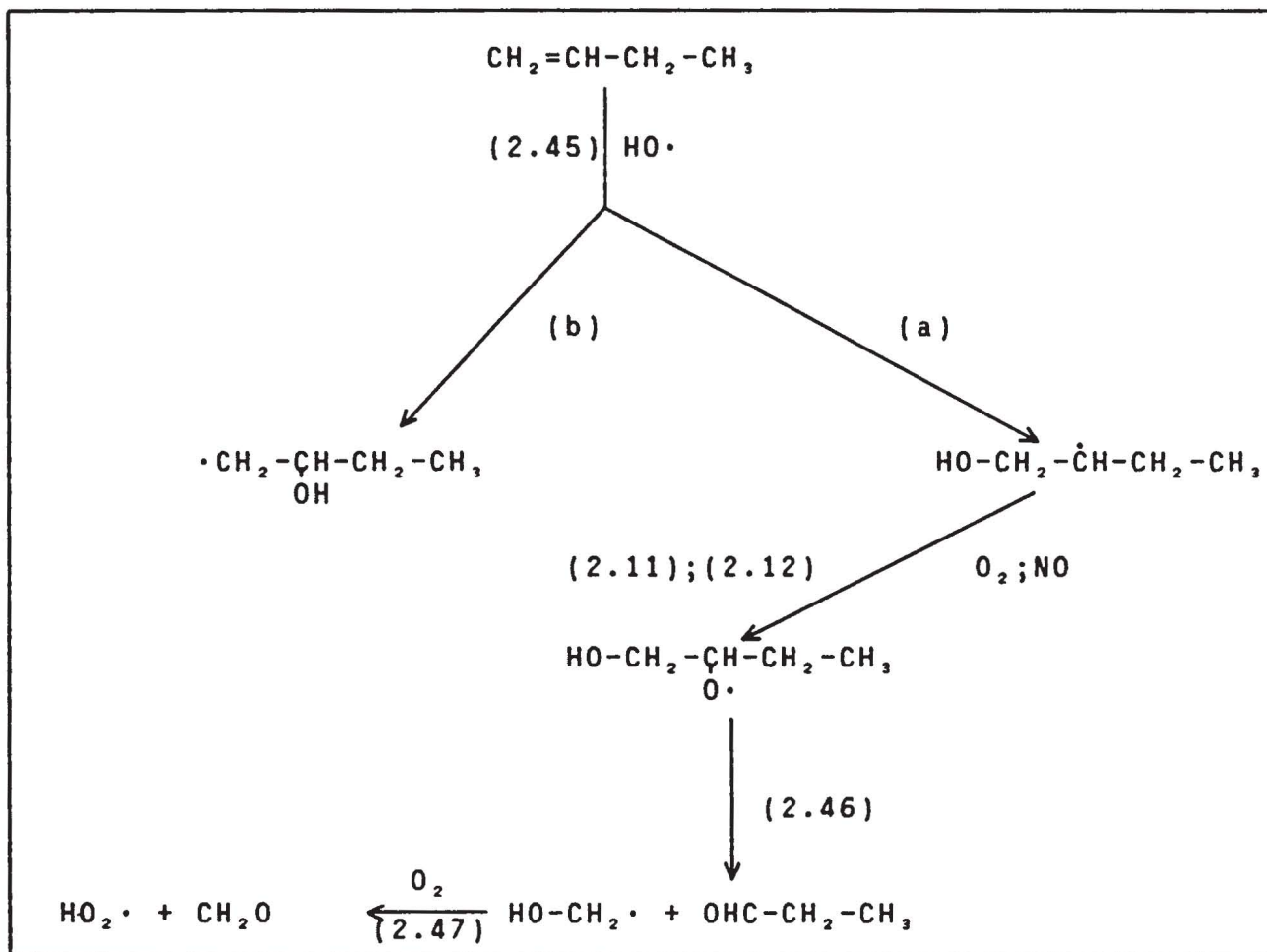


Abb. 2.1: Übersicht über mögliche Reaktionen der Alkene, ausgelöst durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms

Reaktionsgleichung (2.42) beschreibt die Abstraktion eines Wasserstoffatoms in  $\alpha$ -Stellung zur Doppelbindung durch ein Hydroxylradikal. Dadurch entsteht nach Gleichung (2.43) ein mesomeriestabilisiertes Allylradikal. Die beiden Grenzstrukturen reagieren analog zu den Gleichungen (2.11) und (2.12) mit Sauerstoff und NO. Die dabei entstehenden Alkoxyradikale reagieren zum einen analog Gleichung (2.13) mit Sauerstoff unter Bildung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden und Ketonen. Andererseits kann auch eine Dismutation gemäß Reaktion (2.44) unter Bildung von Aldehyden und weiteren Radikalen erfolgen.

Eine weitere Reaktionsfolge der Alkene wird durch die Addition von Hydroxylradikalen an die Doppelbindung eingeleitet. Abbildung 2.2 verdeutlicht den Reaktionsablauf am Beispiel des Buten-1.





**Abb. 2.2:** Addition von Hydroxylradikalen an die Doppelbindung des Alkens sowie mögliche Folgereaktionen

Reaktion (2.45) beschreibt die Addition des Hydroxylradikals an das Alken. Dabei wird der Reaktionsweg (a) bevorzugt, da für das entstehende Radikal bessere Stabilisierungsmöglichkeiten gegeben sind. Die Folgereaktionen verlaufen analog zu den bereits behandelten Prozessen. Zu erwähnen ist lediglich die intermediäre Bildung von Hydroxymethylradikalen. Diese spielen bei der Oxidation von Methanol eine wichtige Rolle.

**b) Reaktion mit Ozon**

Abbildung 2.3 zeigt den Ablauf der Reaktion von Alkenen mit Ozon wiederum am Beispiel des Buten-1.

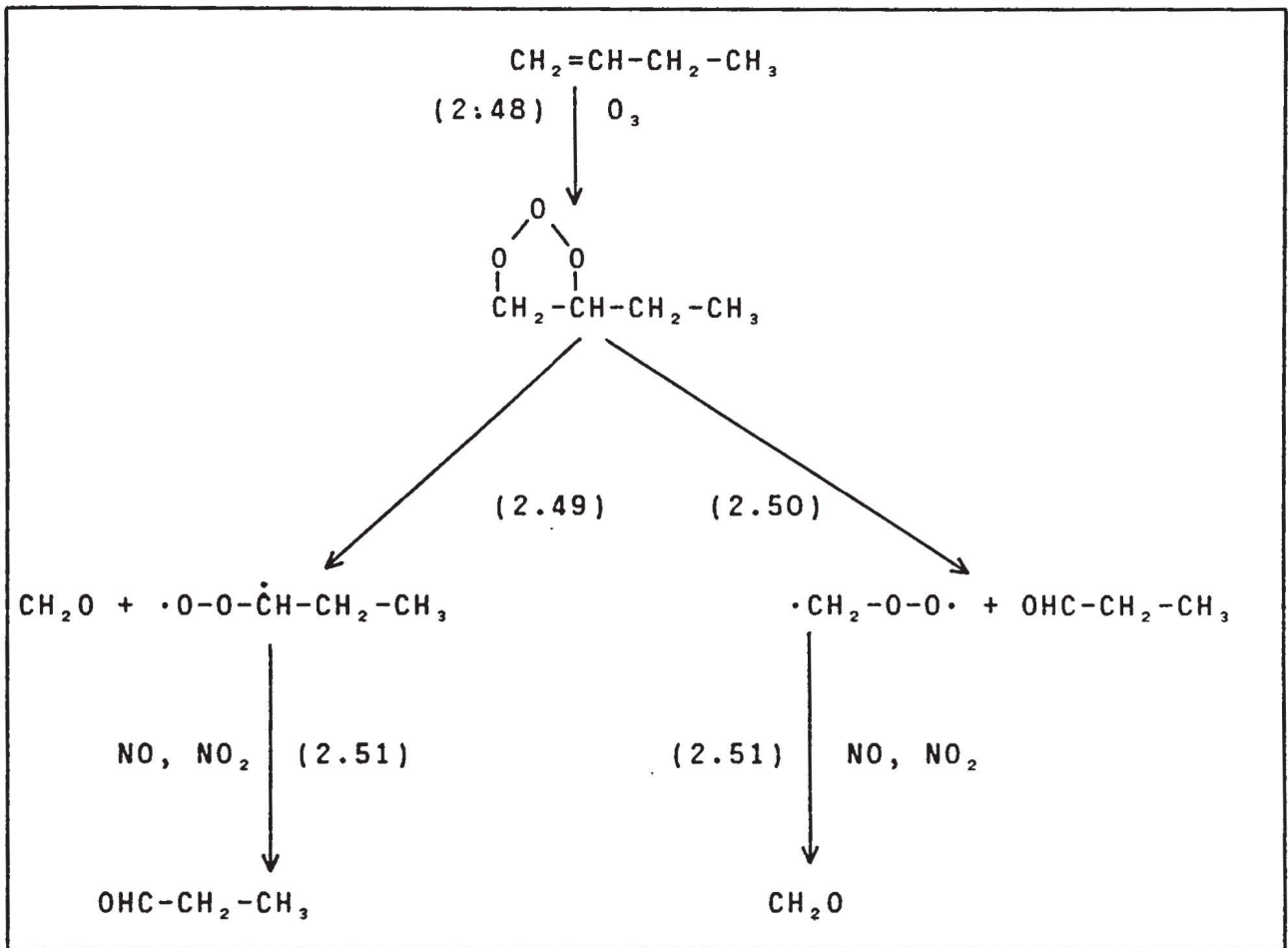


Abb. 2.3: Reaktion von Ozon mit Alkenen

Durch Reaktion (2.48) entsteht aus dem Alken unter Anlagerung von Ozon ein sogenanntes Ozonid. Dieses instabile Zwischenprodukt zerfällt spontan unter Bildung von Carbonylverbindungen und Biradikalen. Letztere werden nach Reaktion (2.51) ebenfalls in entsprechende Carbonylverbindungen umgewandelt. Die Reaktion von Alkenen mit Ozon läuft umso schneller ab, je höher das Alken substituiert ist. Zu beachten ist außerdem, daß es sich bei diesen Reaktionen um keine photolytischen Prozesse handelt. Dieser Mechanismus kann deshalb auch nachts ablaufen.

### C) Reaktion mit Nitratradikalen

Der Mechanismus der Addition von Nitratradikalen an Alkene ist bislang noch nicht vollständig geklärt. Aus diesem Grund soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Tabelle 2.2 zeigt einen Überblick über die Reaktivitäten der Alkene in der Atmosphäre /2/.

	OH	NO <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>	HO <sub>2</sub>
Ethylen	$9,0 \cdot 10^{-12}$	$6,0 \cdot 10^{-15}$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	$1,7 \cdot 10^{-17}$
Propylen	$3,0 \cdot 10^{-11}$	$4,2 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-17}$	-
Buten-1	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$5,4 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-17}$	-
trans-				
Buten-2	$7,0 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$	-
Isobuten	-	-	-	$1,7 \cdot 10^{-16}$

Tab. 2.2: Reaktivitäten von Alkenen in der Atmosphäre  
[cm<sup>3</sup>·Molekül<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>]

### Diene und Polyene

Diene und Polyene gehen prinzipiell die gleichen Reaktionen ein wie die Alkene. Liegen konjugierte Doppelbindungen vor, sind zudem noch sogenannte 1,4-Reaktionen möglich. Abbildung 2.4 zeigt das Schema der Isoprenoxidation /4/.

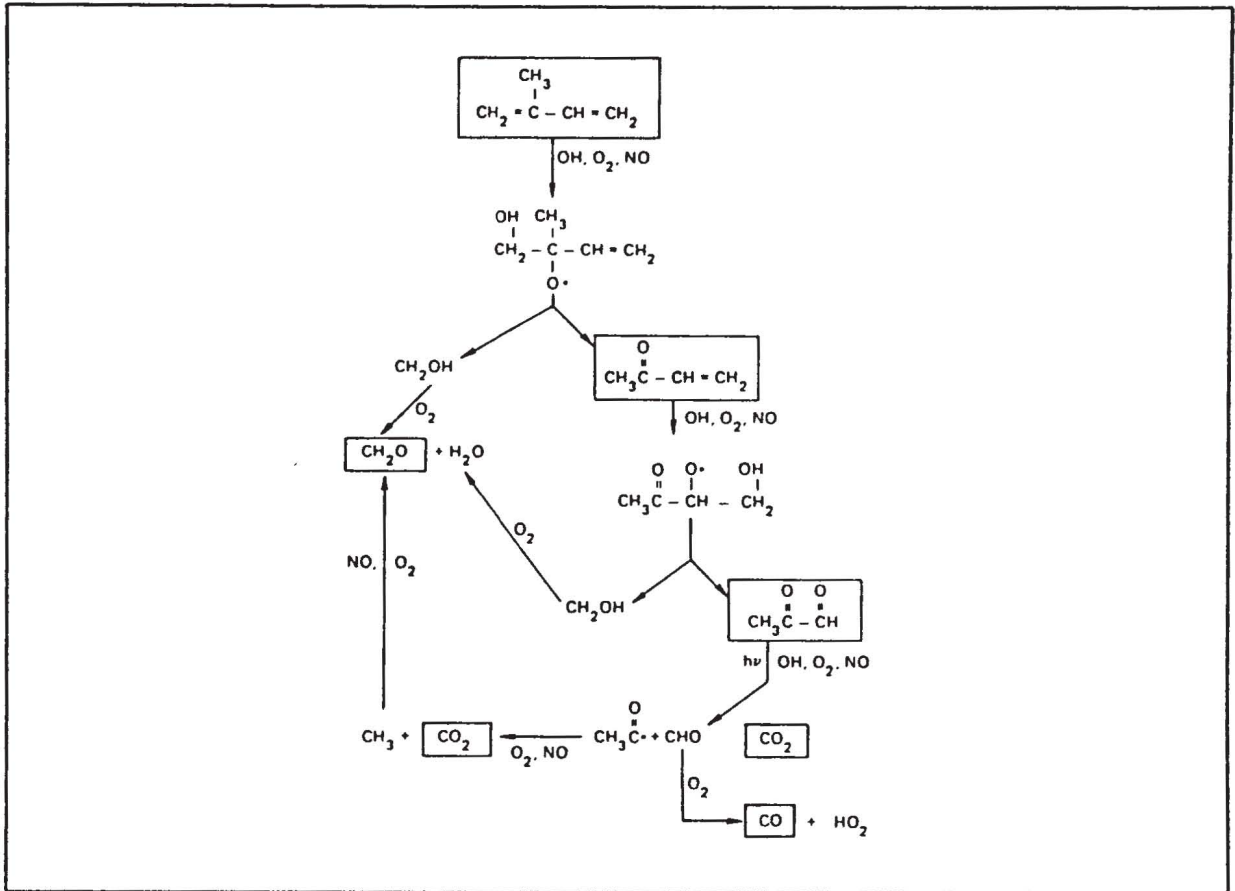


Abb. 2.4: Reaktionsschema der Oxidation von Isopren

Die Reaktivitäten einiger Diene sind in Tabelle 2.3 wiedergegeben /2/.

	OH	O <sub>3</sub>
1,3-Butadien	$6,9 \cdot 10^{-11}$	-
Isopren	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-17}$
1,5-Hexadien	$1,2 \cdot 10^{-10}$	-
1,3-Cyclohexadien	-	$1,9 \cdot 10^{-16}$
cis-2,trans-4-Hexadien	-	$3,1 \cdot 10^{-16}$
trans-2, trans-4-Hexadien	-	$3,7 \cdot 10^{-16}$

Tab. 2.3: Reaktivitäten von Dienen in der Atmosphäre  
[cm<sup>3</sup>·Molekül<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>]

Alkine

Die Reaktivitäten von Alkinen in der Troposphäre sind sehr gering. Sie spielen daher nur eine untergeordnete Rolle.

Aromaten

Die Reaktionsmöglichkeiten der Aromaten mit Hydroxylradikalen sollen anhand des Toluols beschrieben werden. Abbildung 2.5 verdeutlicht den Reaktionsablauf.

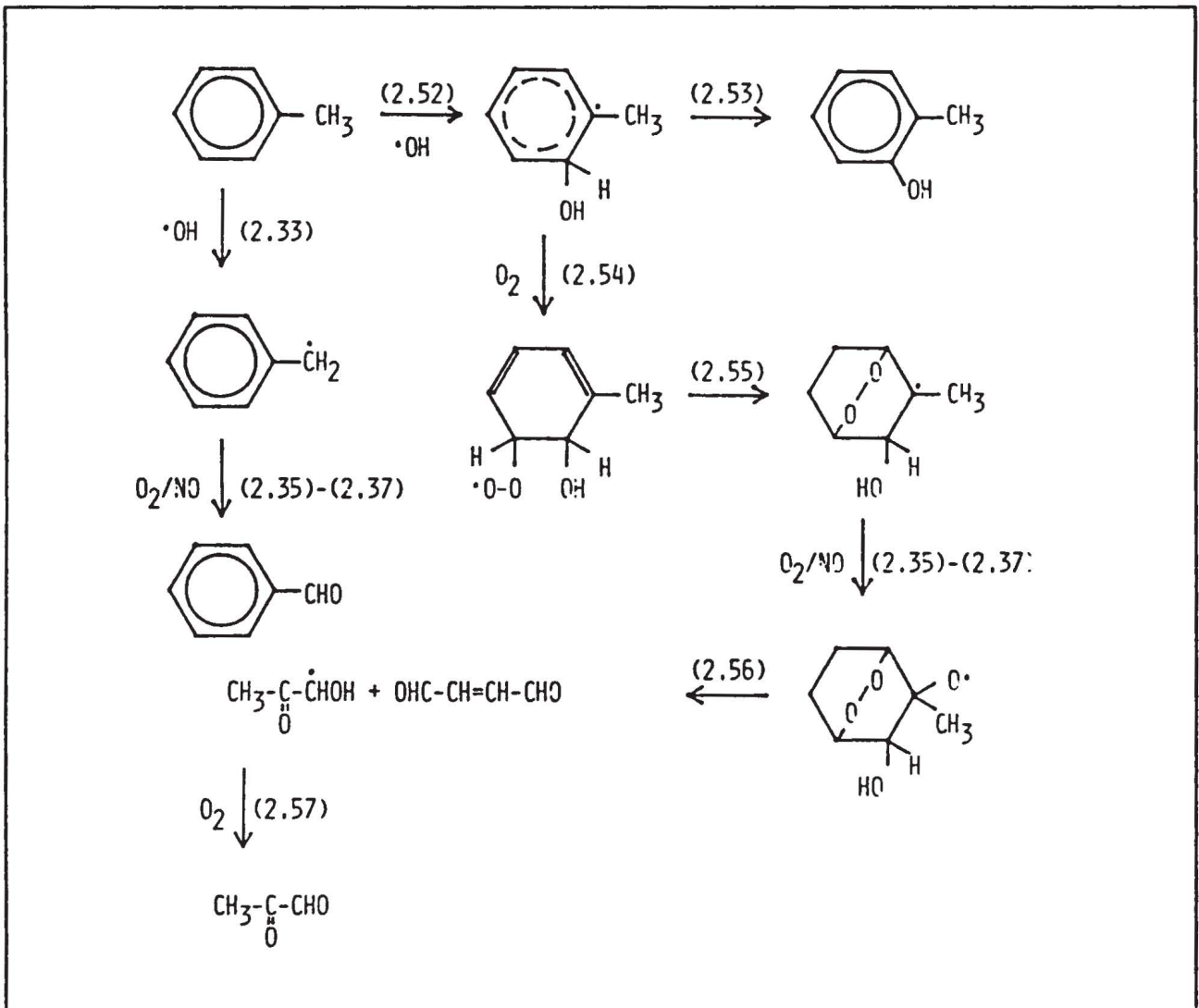


Abb. 2.5: Oxidation von Toluol in der Atmosphäre

Der Angriff von Hydroxylradikalen an Alkyлароматен erfolgt zum einen an der Seitenkette des Aromaten. Dabei wird das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom bevorzugt angegriffen. Analog den Reaktionen (2.33) bis (2.37) erhält man dabei aromatische Carbonylverbindungen. Im vorliegenden Fall ist dies Benzaldehyd. Andererseits ist eine Addition der Hydroxylradikale an den Kern möglich. Dies verdeutlicht Gleichung (2.52). Als Folgereaktion kommt zum einen die Bildung von Phenolderivaten nach Gleichung (2.53) in Betracht. Darüber hinaus ist die Spaltung des Aromaten gemäß den Reaktionsgleichungen (2.54) bis (2.57) zu beobachten. Dabei entstehen diverse Carbonylverbindungen, welche ihrerseits weiter abbaubar sind.

Reaktionen der Aromaten mit Ozon und Nitratradikalen erfolgen sehr langsam und spielen daher keine signifikante Rolle in der Luftchemie. Tabelle 2.4 gibt die Reaktivitäten von Aromaten in atmosphärischen Prozessen wieder /2/.

	OH	NO <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>
Benzol	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-17}$	$7,0 \cdot 10^{-23}$
Toluol	$6,4 \cdot 10^{-12}$	$2,0 \cdot 10^{-17}$	$1,5 \cdot 10^{-22}$
Ethylbenzol	$8,0 \cdot 10^{-12}$	-	$2,2 \cdot 10^{-21}$
m-Xylol	$2,4 \cdot 10^{-11}$	$7,6 \cdot 10^{-17}$	-
Cresol	-	$1,0 \cdot 10^{-11}$	-
o-Cresol	$4,1 \cdot 10^{-11}$	-	-
m-Cresol	$5,9 \cdot 10^{-11}$	-	-
p-Cresol	$4,5 \cdot 10^{-11}$	-	-
Trimethylbenzol	-	-	-

Tab. 2.4: Reaktivitäten von Aromaten in der Atmosphäre  
[cm<sup>3</sup>·Molekül<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>]

### Alkohole und Äther

Die Oxidation von Alkoholen wird durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms eingeleitet. Reaktion (2.58) verdeutlicht dies am Beispiel des Methanols.





Hierbei entsteht ein Hydroxymethylradikal. Dessen Reaktion mit Sauerstoff zu Formaldehyd ist in Gleichung (2.47) bereits dargestellt. Die nachfolgende Oxidation des Formaldehyds zu Ameisensäure wird im nächsten Abschnitt behandelt. Daneben sind Reaktionsmechanismen bekannt, welche ausgehend von Hydroxymethylradikalen direkt zur Bildung von Ameisensäure führen.

Über die Reaktionsmöglichkeiten der Äther in der Atmosphäre liegen bislang kaum Erkenntnisse vor. Ihnen wird keine große Bedeutung beigemessen.

### Carbonylverbindungen

#### a) Photolyse

Die Photolyse von Carbonylverbindungen erfolgt im nahen UV-Bereich. Je nach Struktur der Verbindungen sind verschiedene Prozesse möglich. Diese werden auch NORRISH-Prozesse genannt. Große Bedeutung besitzt dabei Reaktion (2.59), da hier zwei neue Radikale gebildet werden.



Weitere Reaktionsmöglichkeiten geben die Gleichungen (2.60) bzw. (2.61) und (2.62) an.

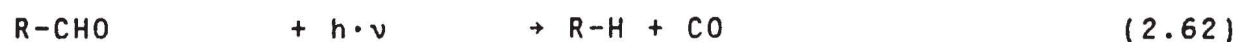
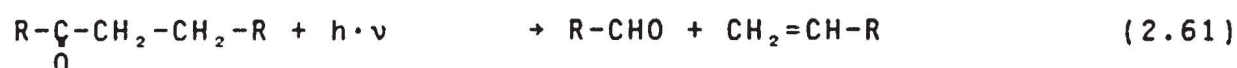
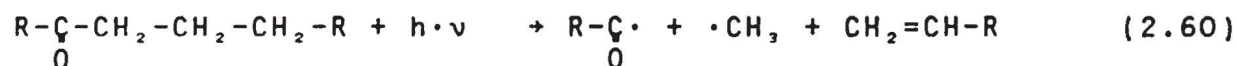


Tabelle 2.5 führt die Photolyseraten einiger Carbonylverbindungen auf /1/.

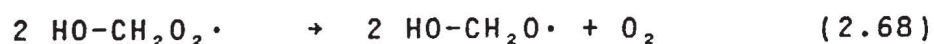
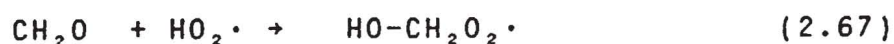
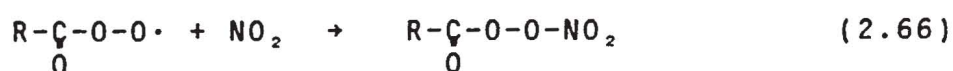
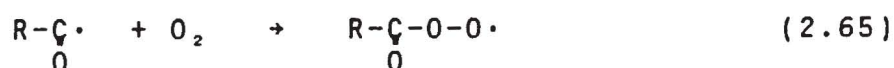
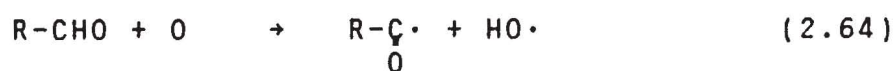
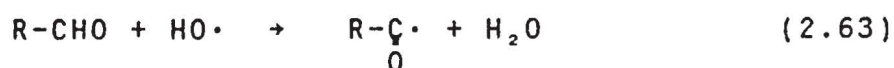


Formaldehyd	$8,0 \cdot 10^5$
Acetaldehyd	$2,3 \cdot 10^5$
Propionaldehyd	$3,2 \cdot 10^5$
Butanal	$2,7 \cdot 10^5$
Aceton	$1,4 \cdot 10^5$
Butanon	$1,4 \cdot 10^5$

Tab. 2.5: Photolyseraten von Carbonylverbindungen [ $s^{-1}$ ]

b) Radikalreaktionen der Carbonylverbindungen

Die Gleichungen (2.63) bis (2.69) geben einen Überblick über die Reaktionsmöglichkeiten von Formaldehyd bzw. anderen Aldehyden.



Die Reaktionen (2.67) bis (2.69) beschreiben dabei die Oxidation von Formaldehyd zu Ameisensäure. Eine wichtige Reaktion, die Bildung von Peroxyacylnitrat (PAN) aus Peroxylacylradikalen und  $NO_2$  ist in Gleichung (2.66) beschrieben. Peroxyacylnitrate sind thermisch instabil. Desgleichen können sie leicht photolysiert werden. Dabei werden neue Radikale gebildet, welche den Fortgang

der Radikalreaktionen unterstützen. Tabelle 2.6 gibt die Reaktivitäten einiger Aldehyde wieder /2/.

	HO	HO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>
Formaldehyd	1,1·10 <sup>-11</sup>	4,5·10 <sup>-14</sup>	3,2·10 <sup>-16</sup>
Acetaldehyd	1,6·10 <sup>-11</sup>	1,0·10 <sup>-17</sup>	1,4·10 <sup>-15</sup>
Butyraldehyd	2,5·10 <sup>-11</sup>	-	-
Benzaldehyd	1,2·10 <sup>-11</sup>	-	-

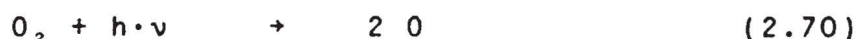
Tab. 2.6: Reaktivitäten von Aldehyden in der Atmosphäre  
[cm<sup>3</sup>·Molekül<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>]

### Organische Sulfide und Amine

Die Photooxidation dieser Verbindungen führt im allgemeinen ebenfalls zur Bildung von Carbonylverbindungen. Die Reaktionsmechanismen laufen dabei gemäß den bisherigen Erläuterungen ab.

### 2.2.2 Prozesse in der Stratosphäre

Die Chemie der Stratosphäre unterscheidet sich grundlegend von den Vorgängen in der Troposphäre. Dies liegt zum einen an der exponentiellen Abnahme des Luftdrucks mit der Höhe. Zum anderen steigt mit der Höhe auch der Anteil der kurzwelligeren Strahlung des solaren Spektrums. Im folgenden sollen einige Aspekte stratosphärischer Prozesse kurz aufgegriffen werden. Zunächst ist dabei die Bildung von Ozon gemäß den Reaktionsgleichungen (2.70) und (2.71) zu betrachten.



Bei einer Wellenlänge kleiner 240 nm wird dabei molekularer Sauerstoff photolysiert. Unter Mitwirkung eines Stoßpartners, zum Beispiel eines Sauerstoff- oder Stickstoffmoleküls, wird Ozon gebil-

det. Wie bereits erwähnt, absorbiert das Ozon seinerseits kurzwellige Strahlung nach Gleichung (2.72).



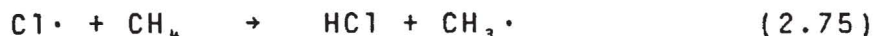
Die Reaktionen (2.71) und (2.72) bilden somit ein photochemisches Gleichgewicht. Ein weiterer Schlüsselprozeß ist die Reaktion nach Gleichung (2.73), welche ebenfalls zum Abbau von Ozon führt.



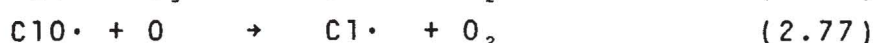
Aufgrund der relativ hohen Aktivierungsenergie bedarf diese Reaktion der Katalyse durch geeignete Radikale. Bei diesen Radikalen handelt es sich insbesondere um Hydroxylradikale, Stickoxide sowie Halogenatome. Gebildet werden diese Radikale aus Verbindungen, welche in der Troposphäre aufgrund ihrer geringen Reaktivität kaum abgebaut werden. Sie können somit in die Stratosphäre aufsteigen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich hauptsächlich um Methan, Distickstoffmonoxid sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe. Reaktion (2.74) zeigt die photolytische Bildung von Chloratomen aus Trichlorfluormethan.



Das gebildete Dichlorfluormethanradikal kann in der Folge weitere Chloratome freisetzen. Ein großer Teil der gebildeten Chloratome reagiert nach Gleichung (2.75) mit Methan unter Bildung von Salzsäure.



Daneben gibt es noch eine Reihe weiterer Zyklen, an denen Chloratome beteiligt sind /18/. In diesem Zusammenhang soll jedoch nur die Katalyse von Reaktion (2.73) erwähnt werden.



Wie die Gleichungen (2.76) und (2.77) belegen, handelt es sich um eine Kettenreaktion. Ein einzelnes Chloratom kann dabei mehrere Tausend Ozonmoleküle spalten.

Auf weitere Einzelheiten der Chemie in der Stratosphäre soll in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden, da die Bedeutung der Kettenreaktion nach den Gleichungen (2.76) und (2.77) gegenüber anderen Prozessen noch nicht vollständig geklärt ist.

### 2.2.3 Schlußfolgerung

Wie die Ausführungen in Kapitel 2.2.1 zeigen, tragen die meisten flüchtigen organischen Verbindungen in Verbindung mit Stickoxiden zur Bildung von Photooxidantien in der Troposphäre bei. Zu nennen sind vor allem die gesättigten Kohlenwasserstoffe, Alkene und Polyene, Aromaten, Aldehyde und Ketone, sowie organische Sulfide und Amine. Die Abbaumechanismen dieser Verbindungen in der Atmosphäre sind äußerst komplex. Dementsprechend groß ist die Zahl der verschiedenen Zwischenprodukte. Die einzelnen Reaktionsketten enden mit der Bildung von Kohlenmonoxid und Wasser.

In Kapitel 2.2.2 wurde der Einfluß der unter stratosphärischen Bedingungen wenig reaktiven Halogenkohlenwasserstoffe auf den Abbau von Ozon in der Stratosphäre diskutiert.

Den bisherigen Ausführungen in Kapitel 2 ist zu entnehmen, daß viele Details in der Wirkungskette von Luftschadstoffen, vor allem der flüchtigen organischen Verbindungen, bislang ungeklärt sind. Um das Ausmaß der Umweltschädigungen besser beurteilen, sowie Anhaltspunkte für notwendige Minderungsmaßnahmen geben zu können, sind weitergehende Untersuchungen über atmosphärische Reaktionsprozesse dringend notwendig. Die Kenntnis der Menge an emittierten Schadstoffen in Abhängigkeit vom Ort und der Zeit für ein begrenztes Gebiet bildet dazu eine notwendige Grundlage.



### 3 Auswahl flüchtiger organischer Verbindungen für das Emissionskataster

Wie aus Kapitel 2 hervorgeht, ist es wenig sinnvoll, in einem Emissionskataster nur einen Summenwert für flüchtige organische Verbindungen anzugeben. Die erheblichen Unterschiede in den Reaktivitäten und den Reaktionsmöglichkeiten machen eine detailliertere Angabe der Emissionen einzelner Substanzen bzw. Substanzgruppen unumgänglich. Somit ist der Frage nachzugehen, welche Verbindungen in einem Emissionskataster neben dem sicherlich erforderlichen Summenwert einzeln auszuweisen sind. Folgende Kriterien sind für die Aufnahme von Substanzen bzw. Substanzklassen in ein Emissionskataster für flüchtige organische Verbindungen zu berücksichtigen.

- a) Die Reaktivitäten der Substanzen und deren Folgeprodukte in der Atmosphäre.
- b) Die entsprechenden Verweilzeiten in der Atmosphäre.
- c) Die toxischen Wirkungen bzw. die Umweltgefährdungen, welche von den emittierten Stoffen und deren Abbauprodukten ausgehen.
- d) Die Anteile der jeweiligen Verbindungen an den Gesamtemissionen

Nachfolgend werden diese Kriterien eingehender diskutiert sowie die jeweils relevanten Stoffgruppen herausgestellt.

#### Reaktivitäten der Substanzen und deren Folgeprodukte in der Atmosphäre

Wie die Tabellen 2.1 bis 2.6 belegen, besitzen viele flüchtige organische Verbindungen hohe Reaktivitäten gegenüber Hydroxylradikalen. Es läßt sich folgende Abstufung, beginnend mit den reaktivsten Verbindungen, grob angeben:

- Diene und Polyene
- Carbonylverbindungen
- Organische Sulfide und Amine
- Aromaten
- Alkane und Cycloalkane
- Alkohole und Ether
- Alkine
- Halogenkohlenwasserstoffe

Die letzten drei Substanzgruppen sowie das reaktionsträge Methan spielen bei der Betrachtung troposphärischer Prozesse keine bedeutende Rolle. Insbesondere für die Halogenkohlenwasserstoffe ist jedoch zu beachten, daß sie unter den in der Stratosphäre vorherrschenden Reaktionsbedingungen photolysiert werden können, wobei sehr reaktive Radikale entstehen.

Da die Carbonylverbindungen vorwiegend als Abbauprodukte der Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre auftreten, läßt sich daraus ableiten, daß die Reaktivitäten der Folgeprodukte in der Größenordnung der emittierten Ausgangsverbindungen liegen. Im Falle der Alkane sind die Folgeprodukte sogar deutlich reaktiver.

Die Reaktivitäten der organischen Verbindungen gegenüber  $\text{HO}_2$ -Radikalen, Nitratradikalen sowie Ozon liegen im Vergleich zu den OH-Radikalen mehrere Größenordnungen niedriger. Bemerkenswert sind jedoch die Reaktionsmöglichkeiten von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Ozon bei Nacht.

Zu erwähnen ist weiterhin, daß die Unterschiede in den Reaktivitäten einer homologen Reihe mit zunehmender Molekülmasse immer kleiner werden. Deshalb erscheint es im Sinne luftchemischer Betrachtungen gerechtfertigt, die höhere Homologen einer Substanzklasse entsprechend zusammenzufassen.

#### Verweilzeiten in der Atmosphäre

Die Verweilzeiten der einzelnen Verbindungen in der Atmosphäre sind größtenteils eng mit den entsprechenden Reaktivitäten verknüpft. Als wichtigste Senke gasförmiger Kohlenwasserstoffe ist

der chemische bzw. photochemische Abbau in der Atmosphäre anzusehen. Die nasse Deposition kommt unter Berücksichtigung der Wasserlöslichkeit nur für Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester und Carbonsäuren in Frage. Über die Möglichkeiten der trockenen Deposition liegen noch keine gesicherten Erkenntnisse vor. Allgemein läßt sich somit sagen, daß die Abbauprodukte meist geringere Verweilzeiten in der Atmosphäre aufweisen als die primären Emissionen. Die Verweilzeiten reaktiver Verbindungen liegen zwischen wenigen Minuten und einigen Stunden. Bei niedrigen Windgeschwindigkeiten legen sie dabei Wegstrecken zurück, welche unter einem Kilometer liegen können. Für eine sinnvolle Beurteilung der Umweltbelastungen ist deshalb eine feine räumliche und zeitliche Auflösung der erfaßten Emissionen unbedingt erforderlich. Hingegen liegt die Lebensdauer der wenig reaktiven Halogenkohlenwasserstoffe sowie des Methans bei einigen Jahren. Ihnen kommt daher vorwiegend globale Bedeutung zu. Auch wenn der zeitliche und räumliche Verlauf dieser Emissionen demnach weniger wichtig erscheint, könnten die Halogenkohlenwasserstoffe hinsichtlich direkter toxischer Einwirkung auf Pflanzen von Bedeutung sein. Davon soll im nächsten Abschnitt die Rede sein.

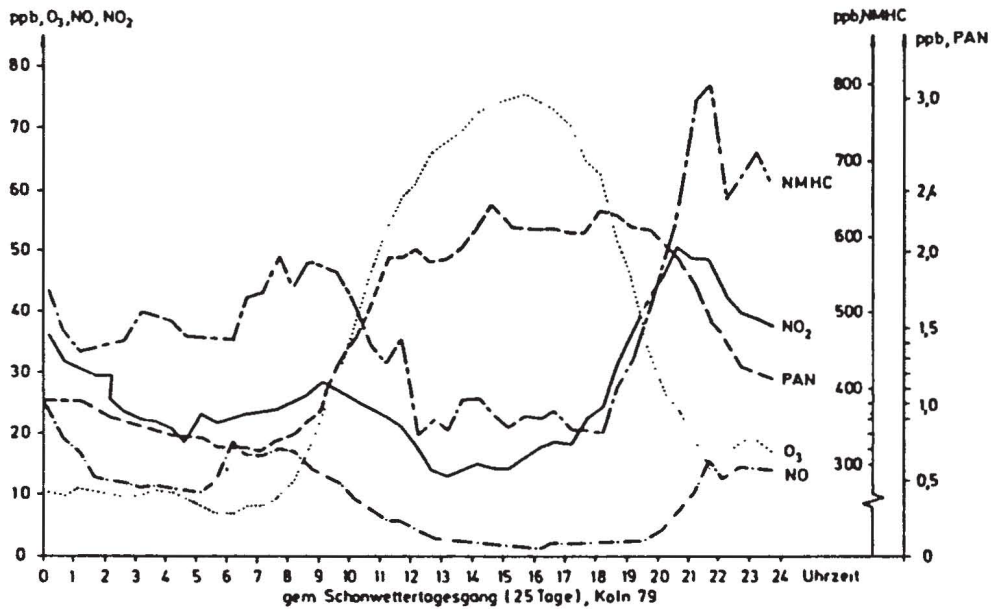
#### Toxische Wirkungen der emittierten Stoffe und deren Folgeprodukte

Die toxischen Wirkungen von organischen Verbindungen auf den Organismus waren bzw. sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Es können Reizungen der Atemwege und der Haut bis hin zu krebsfördernden und krebserzeugenden Wirkungen auftreten. Eine Schädigung der Gesundheit geht dabei von den Aromaten, insbesondere Benzol, einigen chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie von Formaldehyd aus. Über pflanzenschädigende Wirkungen von Halogenkohlenwasserstoffen liegen ebenfalls erste Anhaltspunkte vor. Hierbei wird vor allem die fettlösende Wirkung dieser Substanzklasse als mögliche Ursache für eine Schädigung der Blatt- bzw. Nadeloberfläche diskutiert.

Als toxische Folgeprodukte stehen insbesondere das Ozon sowie die Peroxyacylnitrate (PAN) im Mittelpunkt des Interesses. Der Einfluß von organischen Verbindungen auf die Bildung von Oxidantien wurde bereits in Kapitel 2.2.1 eingehend erläutert. Abbildung 3.1 verdeutlicht anhand eines typischen Tagesganges der Konzentrationen



von Oxidantien und deren Vorläufersubstanzen nochmals die Zusammenhänge /3/.



**Abb. 3.1:** Typischer Tagesgang von Oxidantien (O<sub>3</sub> und PAN) sowie Vorläuferstoffen (NO, NO<sub>2</sub> und Nichtmethankohlenwasserstoffe) bei sommerlicher Schönwetterlage

Deutlich zu erkennen sind die Maxima der Oxidantienkonzentrationen sowie die Minima der Vorläuferkonzentrationen in den Nachmittagsstunden. Die Oxidantienbildung hängt dabei sowohl von den absoluten Konzentrationen der Vorläuferstoffe als auch dem Konzentrationsverhältnis von NO<sub>x</sub> und organischen Verbindungen ab. Abbildung 3.2 verdeutlicht diesen Zusammenhang. In diesem Isoplethendiagramm sind die Linien gleicher Oxidantienkonzentration in Abhängigkeit von den Vorläuferkonzentrationen dargestellt /3/. Die gestrichelte Linie gibt das optimale Verhältnis der Vorläuferkonzentrationen für die Oxidantienbildung wieder.

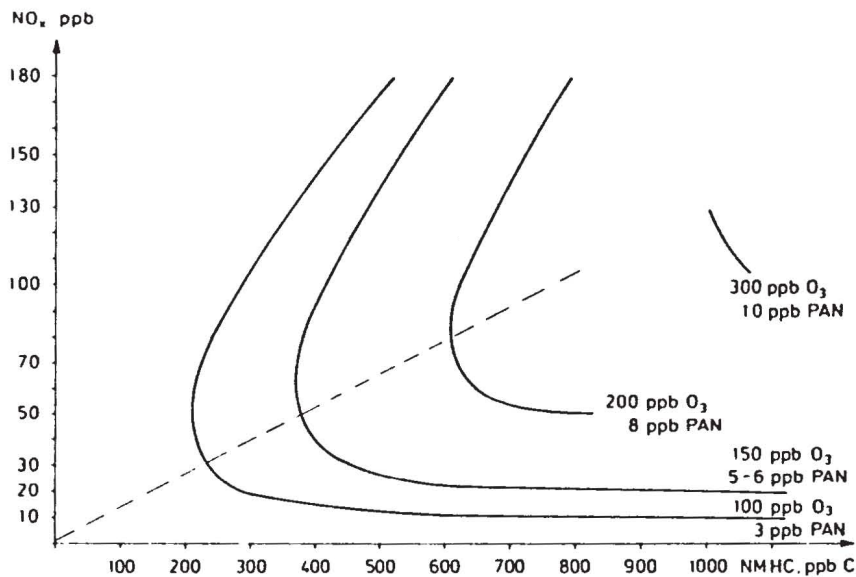


Abb. 3.2: Isoplethendiagramm für die Bildung von Oxidantien

Weiterhin ist, wie bereits erläutert, die Reaktivität der organischen Verbindungen für die Oxidantienbildung von Bedeutung. Demnach tragen alle Verbindungen, mit Ausnahme der reaktionsträgen Spezies der Alkine, Halogenkohlenwasserstoffe sowie Methan, zur Bildung von Oxidantien bei.

Bezüglich der toxischen Wirkungen photochemischer Oxidantien steht zunehmend die Schädigung von Pflanzen, insbesondere der Blätter und Nadeln, im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Folgende Wirkungen von Oxidantien werden dabei beobachtet /19/:

- Veränderung der Semipermeabilität der Zellmembran
- Oxidation von Fettsäuren, Aminosäuren und Proteinen
- Beeinflußung des Stoffwechsels und der Enzymaktivitäten
- Erhöhte Ethylenproduktion gestresster Pflanzen
- Erhöhte Blattatmung
- Vorzeitige Alterung.

Der Abbau von Ozon in der Stratosphäre durch Halogenkohlenwasserstoffe führt, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, außer der Bildung

von Salzsäure, zu keinen direkt toxisch wirkenden Verbindungen. Die mögliche Erhöhung des energiereichen Anteils der solaren Strahlung in Bodennähe kann jedoch zur Schädigung von Organismen und Pflanzen führen.

Als Endprodukt des Abbaus organischer Verbindungen in der Atmosphäre bleibt zuletzt das Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid zu erwähnen. Dessen Einfluß auf die Umwelt bzw. die globalen Klimaverhältnisse ist bislang noch sehr umstritten. Die mögliche Temperaturerhöhung erdnaheer Luftschichten durch den sogenannten Treibhauseffekt konnte bisher nicht direkt gemessen werden, da sie im Bereich statistischer Schwankungen liegt.

#### Anteile der einzelnen Verbindungen an den Gesamtemissionen

Den Hauptanteil an gasförmigen organischen Emissionen stellen jeweils die einfach aufgebauten Vertreter der in Kapitel 2 aufgeführten Substanzklassen. Dies liegt unter anderem daran, daß deren Siedepunkte im Vergleich zu den höheren Homologen tiefer liegen. Kompliziert aufgebaute Verbindungen treten zudem meist nur bei ganz bestimmten Emissionsvorgängen auf.

Außerdem ist zu berücksichtigen, welche Anteile die einzelnen Substanzklassen an den Gesamtemissionen aufweisen. Besonders hervorzuheben sind die Kohlenwasserstoffe, d. h. Alkane, Alkene, Polyene und Aromaten. Diese Verbindungen werden durch nahezu alle Emissionsquellen in meist erheblichem Umfang freigesetzt. Weiterhin sind die Carbonylverbindungen und die Halogenkohlenwasserstoffe mengenmäßig von Bedeutung. Alle anderen Substanzklassen spielen für sich genommen keine große Rolle. Sie sollen daher nur, soweit möglich, in der Summe aller Emissionen erfaßt werden.

#### Auflistung der zu erfassenden Substanzen und Substanzklassen

Die bisherigen Ausführungen zeigen, daß eine sinnvolle Beurteilung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen nur dann möglich ist, wenn zumindest zwischen einzelnen Substanzgruppen, d. h.



Alkanen, Alkenen etc. unterschieden wird. Dies ist aufgrund der erheblichen Unterschiede in den Reaktivitäten und Reaktionsmöglichkeiten notwendig. Daraus abgeleitet ergeben sich gleichfalls Unterschiede in den toxischen Eigenschaften, wie z. B. die einzelnen Anteile verschiedener Substanzgruppen an der troposphärischen Ozonbildung. Die Alkine können unter diesen Gesichtspunkten von einer weiteren Betrachtung aufgrund ihrer geringen Reaktivitäten ausgeklammert werden. Wendet man als weiteres Auswahlkriterium die jeweiligen Mengen der Emissionen an, können die organischen Sulfide und Amine ebenfalls unberücksichtigt bleiben. Diese drei Substanzgruppen werden, soweit Daten vorhanden sind, unter den sonstigen Verbindungen geführt. Da es anzustreben ist, die Resultate eines Emissionskatasters einer Anwendung in luftchemischen Umwandlungs- und Transportmodelle zugänglich zu machen, sollte eine weitere Unterteilung der einzelnen Substanzgruppen erfolgen. Dadurch werden auch Beurteilungsgrundlagen für die zeitliche und räumliche Verteilung toxischer Stoffe wie z. B. Benzol geschaffen. In Tabelle 3.1 werden die ausgewählten Substanzklassen dementsprechend weiter unterteilt. Es werden vorwiegend diejenigen Verbindungen einzeln ausgewiesen, welche maßgeblichen Anteil an den Emissionen der verschiedenen Substanzklassen haben. In der Reihe der Alkane sind sowohl n-Alkane also auch die entsprechenden iso-Alkane zu erfassen.

<u>Alkane</u>	<u>Alkene</u>	<u>Aromaten</u>	<u>Alkohole</u>
Methan	Ethylen	Benzol	Methanol
Ethan	Propylen	Toluol	Ethanol
Propan	Isopren	Alkylbenzole	Sonstige
Butan	Terpene	Sonstige	
Pentan	Sonstige		
Hexan			
Sonstige			
<u>Aldehyde</u>	<u>Ketone</u>		<u>Ester</u>
Formaldehyd	Aceton		Gesamt
Acetaldehyd	Methylethylketon		
Sonstige	Sonstige		
<u>Halogenkohlenwasserstoffe</u>		<u>Sonstige Verbindungen</u>	
Fluorchlorkohlenwasserstoffe		Gesamt	
Chlorierte Methane			
Chlorierte Ethane			
Chlorierte Ethylene			
Sonstige			

Tab. 3.1: Auflistung der in einem Emissionskataster für flüchtige organische Verbindungen auszuweisenden Substanzen und Substanzgruppen



Die in Tabelle 3.1 gewählte Einteilung bietet somit eine ausreichende Basis für die Verwendung als Eingabedaten in luftchemischen Umwandlungsmodellen. Als Beispiel zeigt Tabelle 3.2 die im RADM-Mechanismus (Regional Acid Deposition Model) verwendeten organischen Verbindungen /16/. Die benötigten Daten können durch Zusammenfassung der in Tabelle 3.1 aufgeführten Substanzen ermittelt werden.

Methan	CH <sub>4</sub>
Ethan	ETH
Sonstige Alkane	HC
Ethylen	OL2
Propylen	OL3
Sonstige Alkene	OL4
Langsame Aromaten	TOL
Schnelle Aromaten	XYL
Formaldehyd	HCHO
Sonstige Aldehyde	ALD

Tab. 3.2: Organische Verbindungen und deren Abkürzungen im RADM-Mechanismus

## 4 Emissionsquellen und Emissionsfaktoren

Die Berechnung von Emissionen für eine Vielzahl von Emissionsquellen erfolgt vornehmlich durch Multiplikation von emissionsverursachenden Stoffmengen mit sogenannten Emissionsfaktoren, welche die Menge der auftretenden Emissionen pro verursachender Stoffmenge angeben. Im folgenden soll auf die wichtigsten Quellen organischer Emissionen sowie die entsprechenden Emissionsfaktoren eingegangen werden. Danach wird eine Abschätzung der jährlichen Emissionen in Baden-Württemberg vorgenommen.

### 4.1 Wichtige Emissionsquellen

Während sich die Emissionsquellen für die Luftschadstoffe  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  auf die Verbrennung fossiler Brennstoffe eingrenzen lassen, sind für die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen eine Vielzahl weiterer Quellen zu berücksichtigen. Um die große Zahl der verschiedenen Emittenten sinnvoll handhaben zu können, sind diese in geeigneter Weise zu unterteilen. Zunächst kann zwischen Verbrennungsprozessen, sonstigen anthropogenen Prozessen sowie natürlichen Emissionsvorgängen unterschieden werden. Die Verbrennungsprozesse umfassen zum einen stationäre Feuerungen in Kraftwerken bzw. Heizkraftwerken, Industriefeuerungen, sowie Feuerungen in den Sektoren der Kleinverbraucher und Haushalte. Die Kleinverbraucher umfassen dabei kleingewerbliche Betriebe, öffentliche Einrichtungen sowie andere Institutionen, die im Sektor Industrie oder bei den privaten Haushalten nicht erfaßt sind. Daneben sind die mobilen Quellen zu erfassen. Diese beinhalten insbesondere den Straßenverkehr, daneben den landwirtschaftlichen Verkehr, die Binnenschifffahrt sowie den Schienen- und Luftverkehr.

Die sonstigen anthropogenen Prozesse beinhalten die Umwandlung, Verarbeitung sowie Verteilung von Mineralölprodukten, die Gewinnung bzw. die Synthese von chemischen Grundstoffen, deren Weiterverarbeitung zu entsprechenden Endprodukten, sowie Herstellungsprozesse in der Nahrungs- und Genußmittelindustrie. Weiterhin ist die Anwendung bzw. der Verbrauch von Lösungsmittelhaltigen Substanzen von Bedeutung. Dies beinhaltet Farben und Lacke, entspre-

chende Verdünnungsmittel, Entfettungs- und sonstige Reinigungsmittel, Extraktionsmittel, Klebstoffe sowie Aerosoltreibgase. Dabei ist zu beachten, daß die Anwendung der Lösungsmittelhaltigen Stoffe sowohl in zahlreichen Branchen des Verarbeitenden Gewerbes, als auch in den Sektoren der Kleinverbraucher und Haushalte erfolgt. Dadurch erhöht sich die Zahl der Emissionsquellen beträchtlich. Darüber hinaus sind die natürlichen Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen zu berücksichtigen.

Nachstehend sind die wichtigsten Emissionsquellen aufgeführt, wobei diese Liste keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann.

#### Feuerungen

Kraftwerke, Heizkraftwerke und Müllverbrennungsanlagen  
Industrie  
Kleinverbraucher  
Haushalte

#### Verkehr

Straßenverkehr

#### Gewerbliche Tätigkeiten

Produktion bzw. Verarbeitung chemischer Grundstoffe  
Mineralölverarbeitung  
Kraftstoffumschlag  
Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln

#### Anwendung lösungsmittelhaltiger Verbrauchsartikel

Lacke, Anstrichmittel und Verdünnungen  
Entfettungs- und sonstige Reinigungsmittel  
Klebstoffe  
Chemische Reinigungen  
Druckereien und Folienveredlungsanlagen  
Sonstige Anwendungen

#### Natürliche Emissionen

Wälder

## 4.2 Emissionsfaktoren

Die Emissionen, welche durch eine Vielzahl heterogener Quellen verursacht werden, lassen sich durch Multiplikation von emissionsverursachenden Energie- bzw. Stoffmengen mit den darauf bezogenen Emissionsfaktoren ermitteln.

Die Emissionsfaktoren müssen dabei durch Untersuchungen bzw. Messungen möglichst exakt bestimmt werden. Nachfolgend wird für die in Kapitel 4.1 ausgewiesenen Emittentengruppen eine Reihe von Emissionsfaktoren für flüchtige organische Verbindungen zusammengestellt, welche bei der Erstellung eines Emissionskatasters angewendet werden sollen. Zudem werden Hinweise auf weiterführende Literaturquellen gegeben. Viele Emissionsfaktoren beziehen sich lediglich auf die Summe aller flüchtigen organischen Verbindungen. Um die Emissionen einzelner Verbindungen berechnen zu können, sind zusätzliche Informationen über deren Anteile an den Summenwerten notwendig.

Die im Rahmen dieser Studie ausgewerteten Untersuchungen zeigen, daß für einige der Emittentengruppen das vorhandene Datenmaterial für detaillierte Emissionsberechnungen nur bedingt ausreicht. In diesen Bereichen sollte der derzeitige Kenntnisstand durch weitere Untersuchungen verbessert werden.

### 4.2.1 Feuerungen

Die Feuerungsanlagen sind, entsprechend ihrer Feuerungswärmeleistung, in verschiedene Gruppen einzuteilen.

#### Feuerungen in Kraftwerken, Heizkraftwerken und Müllverbrennungsanlagen

Eine Übersicht über die Emissionsfaktoren der größeren Feuerungsanlagen (> 50 MW) in Kraftwerken, Heizkraftwerken und Müllverbrennungsanlagen gibt Tabelle 4.1. Die Werte sind aus /20/ und /21/ entnommen. Sie beziehen sich jeweils auf die Summe aller flüchtigen organischen Verbindungen.



Brennstoff	Emissionsfaktoren	
	Bandbreite	Mittelwerte
Steinkohle	2 - 16	3,4
Braunkohle	2 - 16	3,4
Heizöl S	2 - 14	6,8
Gas	0,1 - 40	0,45
Müll (in kg/t Müll)	170 - 230	200

Tab. 4.1: Emissionsfaktoren für Feuerungsanlagen > 50 MW in kg/TJ Brennstoffeinsatz bzw. kg/t Müll

Über die Zusammensetzung der Emissionen aus Großfeuerungsanlagen liegen bislang keine Angaben vor. Da diese Emittentengruppe nur unwesentlich zu den Gesamtemissionen beiträgt, spielt diese Tatsache bei der Erstellung eines Emissionskatasters keine entscheidende Rolle.

Genehmigungsbedürftige Feuerungen der Industrie und Kleinverbraucher

In dieser Gruppe sind Feuerungen zu berücksichtigen, welche nach 4. BImSchV genehmigungsbedürftig sind, im wesentlichen also Anlagen mit einer Feuerungswärmeleistung von mehr als 1 bzw. 5 MW. Ausgenommen sind die öffentlichen Kraftwerke und Heizkraftwerke.

Einen Überblick über mittlere Emissionsfaktoren für flüchtige organische Verbindungen für diese Feuerungen gibt Tabelle 4.2. Dabei wird zwischen verschiedenen Brennstoffen unterschieden /20/.

Steinkohle	30
Koks	30
Braunkohle	30
Heizöl S	8
Heizöl EL	8
Gas	2

Tab. 4.2: Mittlere Emissionsfaktoren in kg/TJ Brennstoffeinsatz für genehmigungsbedürftige Feuerungen aus den Bereichen Industrie und Kleinverbraucher

Für diese Feuerungsanlagen liegen zur Zeit keine Angaben über die Zusammensetzung der Emissionen vor.

#### Nicht genehmigungsbedürftige Feuerungsanlagen von Kleinverbrauchern und Haushalten

Die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aus den nicht genehmigungsbedürftigen Feuerungsanlagen der Kleinverbraucher sowie der Haushalte übersteigen die Emissionen größerer Feuerungsanlagen erheblich. Dies wird bereits durch die in Tabelle 4.3 angegebenen Emissionsfaktoren deutlich /22/.

Steinkohle/-briketts	350
Braunkohlebriketts	500
Koks	20
Torf	500
Holz	900
Heizöl	20
Gas	40
LPG	0

Tab. 4.3: Emissionsfaktoren für Feuerungsanlagen der Kleinverbraucher und Haushalte in kg/TJ Brennstoffeinsatz

In dieser Tabelle sind die Methanemissionen mitberücksichtigt. Mit Ausnahme der Gasfeuerungen dürfte deren Anteil jedoch nicht über 20 % liegen. Die Auswertung zahlreicher weiterer Untersuchungen zeigt, daß die Streuung der jeweils angegebenen Emissionsfaktoren sehr groß ist. In einigen Fällen differieren die Angaben um den Faktor 5. Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, daß die Höhe der Emissionen sehr stark vom Wartungszustand der Feuerungsanlagen abhängt. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Emissionen während des Anbrennvorganges um den Faktor 10 höher liegen können, als dies in der Durchbrandphase der Fall ist. Darüber hinaus ist die Höhe der Emissionen aus Einzelfeuerungen lastabhängig. Dies zeigt Tabelle 4.4 anhand der Benzolemissionen einer Öl-Einzelfeuerung /23/.

Öldurchflußmenge:	niedrig	590
	mittel	47,7
	hoch	5,94

Tab. 4.4: Benzolemissionen einer Öl-Einzelfeuerung in mg/kg Brennstoffeinsatz in Abhängigkeit von der Last

Die Lastabhängigkeit dürfte sich auch auf die Zusammensetzung der Emissionen auswirken. Bei den ausgewerteten Untersuchungen werden meist nur die Konzentrationen polycyclischer Verbindungen sowie einzelner Aromaten gemessen. Diese Daten ergeben jedoch kein geschlossenes Bild von der Zusammensetzung der Emissionen. Tabelle 4.5 gibt einige abgeschätzte Werte für verschiedene Brennstoffe wieder /24/.

	Methan	Alkane	Alkene	Aromaten	Aldehyde
Erdgas	75	20	3	-	2
Propan/ Butan	10	70	20	-	-
Heizöl	10	65	10	5	10
Steinkohle	10	50	10	10	20

Tab. 4.5: Abgeschätzte Zusammensetzung der Emissionen aus kleinen Feuerungen (Hausbrand) in Gew.-% in Abhängigkeit vom eingesetzten Brennstoff

Die durchgeführten Recherchen zeigen, daß der Kenntnisstand über die Emissionen sowie deren Zusammensetzung aus Feuerungsanlagen der Kleinverbraucher und Haushalte einer Verbesserung bedarf.

#### 4.2.2 Verkehr

Bezüglich der Emissionsfaktoren für flüchtige organische Verbindungen sind für den Sektor Straßenverkehr die detailliertesten Daten verfügbar. Diese Feststellung ist insofern von Bedeutung, als der Straßenverkehr den höchsten Anteil an der Summe der anthropogenen Emissionen hat. Auf die Emissionen des Schienen- und Luftverkehrs sowie der Binnenschifffahrt wird nicht näher eingegangen, da deren Anteil an den Gesamtemissionen unbedeutend ist. Dies wird durch Tabelle 4.26 in Kapitel 4.3 belegt.

Auf die Wiedergabe der recherchierten Einzelergebnisse zahlreicher Tests zur Bestimmung der Abgas-Emissionen aus Kraftfahrzeugen wird hier, um die Übersichtlichkeit zu erhalten, verzichtet. Es werden lediglich repräsentative Daten angegeben. Tabelle 4.6 gibt die Abgas-Emissionsfaktoren für Personen- und Kombinationskraftwagen mit Ottomotor in Abhängigkeit von den Fahrmodi wieder /25/. Die Emissionen werden als  $C_1H_{1,85}$  ausgewiesen.

Fahrmodus	mittl. Geschw. [km/h]	Emissionsfaktor [g $C_1H_{1,85}$ /km]
-	konst. 100	1,07
2	60	1,37
3	42,5	1,79
4	26	2,51
0	19,5	2,99
5	13,5	3,80
6	6	6,31
7	1	27,02

**Tab. 4.6:** Abgas-Emissionsfaktoren für flüchtige organische Verbindungen für Personenkraftwagen und Kombinationskraftwagen mit Ottomotor für das Bezugsjahr 1980

Für Kraftfahrzeuge mit Ottomotor, welche mit einem geregelten 3-Wege-Katalysator ausgerüstet sind, kann eine Emissionsminderung von 70 bis 90 % angenommen werden. Beim Einsatz unregelter Katalysatoren werden die Emissionen nur um ca. 50 % gemindert. Die



Abgas-Emissionsfaktoren für Personenkraftwagen und Kombinationskraftwagen mit Dieselmotor liegen allgemein um den Faktor 3 niedriger als die in Tabelle 4.6 angegebenen Werte. Tabelle 4.7 gibt die Abgas-Emissionsfaktoren für leichte Nutzfahrzeuge wieder /26/.

Fahrmodus	mittlere Geschw. [km/h]	Emissionsfaktor [g C <sub>1</sub> H <sub>1,85</sub> /km]	
		Ottomotor	Dieselmotor
-	konst. 85	0,86	0,11
2	60	1,73	0,55
3	42,5	2,46	0,90
4	26	3,47	1,34
0	19,5	4,12	1,60
5	13,5	5,24	1,99
6	6	8,72	3,32
7	1	39,4	14,3

Tab. 4.7: Abgas-Emissionsfaktoren für leichte Nutzfahrzeuge für das Bezugsjahr 1980

Tabelle 4.8 stellt die Abgas-Emissionsfaktoren für Nutzfahrzeuge über 3,5 t zulässiger Gesamtmasse dar /26/. Dabei wird zwischen den Fahrzeugkategorien Solofahrzeuge, Lastzüge sowie Busse unterschieden. Darüber hinaus werden verschiedene Massenklassen getrennt angegeben.

Massenklasse [t]	Fahrmodus	Emissionsfaktoren [g C <sub>1</sub> H <sub>1,85</sub> /km]		
		Solofahrzeuge	Lastzüge	Busse
3,5 - 7	K 85	1,26		
	2	1,02		
	3	1,62		
	0	2,22		
	6	6,47		
7 - 10	K 85	4,72		
	2	3,01		
	3	3,79		
	0	8,26		
	6	25,95		
10 - 14	K 85	1,83		1,84
	2	2,68		2,89
	3	3,56		3,72
	0	11,42		8,83
	6	37,47		29,57
14-16	K 85	2,26		1,84
	2	3,40		2,89
	3	4,73		3,72
	0	11,42		8,83
	6	37,47		29,57
16 - 22	K 85	2,46		
	2	3,60		
	3	5,53		
	0	12,94		
	6	42,18		
22 - 32	K 85		1,89	
	2		2,79	
	3		4,02	
	0		9,32	
	6		32,80	
32 - 38	K 85		2,77	
	2		3,90	
	3		5,84	
	0		14,17	
	6		46,93	

Tab. 4.8: Abgas-Emissionsfaktoren für Nutzfahrzeuge über 3,5 t zulässiger Gesamtmasse

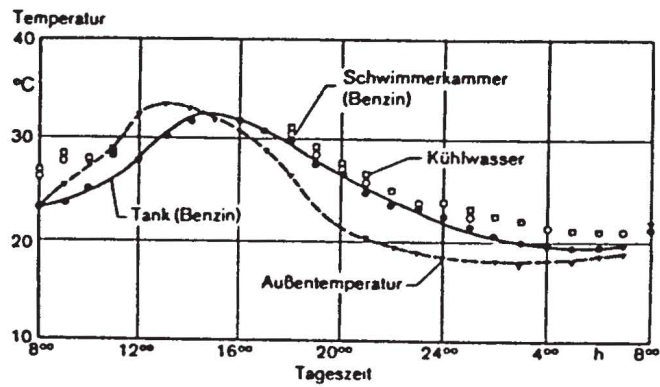
Über die Emissionen von motorisierten Zweirädern liegen nur wenige Angaben vor. Tabelle 4.9 gibt die Größenordnung der Emissionen wieder /27/.

	Stadtverkehr	Bundes-/Landstraße	Autobahn
Motorräder			
2-Takt-Motor	10	5	3
4-Takt-Motor	2	0,8	0,6
Kleinkrafträder	4	2	-

Tab. 4.9: Abgas-Emissionsfaktoren für motorisierte Zweiräder in g/km

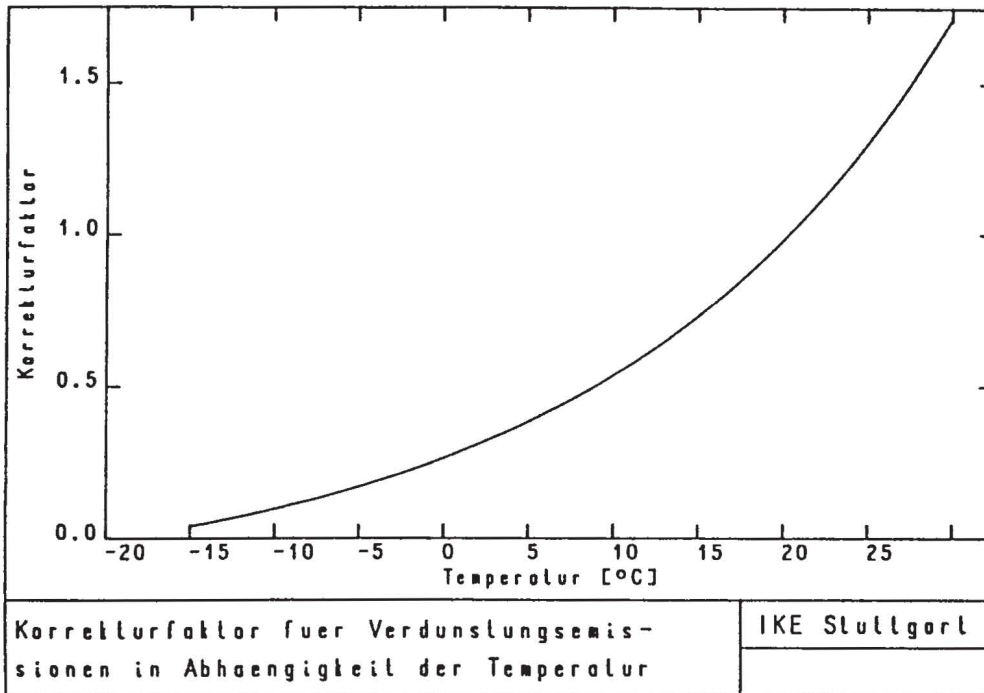
Darüber hinaus wird in /27/ die Abhängigkeit der Abgas-Emissionsfaktoren von der Außentemperatur sowie der Einfluß der Kaltstartphase auf die Gesamtemissionen diskutiert.

Neben den Abgasemissionen von Kraftfahrzeugen sind die Verdunstungsemissionen aus den Kraftstofftanks der Fahrzeuge zu berücksichtigen. Da die Komponenten von Dieselmotoren wesentlich weniger flüchtig sind als dies bei Ottomotoren der Fall ist, werden in erster Näherung nur die Verdunstungsemissionen aus Fahrzeugen mit Ottomotor berücksichtigt. Ein Emissionsfaktor von 7,4 g Kraftstoff je Fahrzeug und Tag wird in /28/ angegeben. In /29/ wird auf wesentlich höhere Werte verwiesen. Danach können Verdunstungsemissionen in Höhe von 16 kg Kraftstoff je Fahrzeug und Jahr auftreten. Dies entspricht einem Emissionsfaktor von mehr als 40 g Kraftstoff je Fahrzeug und Tag. Daraus ist zu ersehen, daß noch erhebliche Unsicherheiten bei der Beurteilung der Verdunstungsemissionen bestehen. Die Höhe der Verdunstungsemissionen ist im wesentlichen von der Kraftstofftemperatur abhängig. In Abbildung 4.1 ist der Einfluß der Außentemperatur auf die Kraftstofftemperatur wiedergegeben /29/. Hieraus wird die zeitliche Verschiebung der Temperaturänderungen von Aussenluft und Kraftstoff deutlich.



**Abb. 4.1:** Temperaturmessung der Außenluft, des Kraftstoffes sowie des Kühlwassers bei kaltem Motor

In Abbildung 4.2 sind Korrekturfaktoren zur Berechnung der Verdunstungsemissionen in Abhängigkeit von der Außentemperatur angegeben /27/. Die Referenztemperatur beträgt 20 °C.



**Abb. 4.2:** Einfluß der Außentemperatur auf die Verdunstungsemissionen für Fahrzeuge mit Ottomotor

Tabelle 4.10 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung von Ottokraftstoffen sowie über die Anteile einzelner Komponenten in den Kraftfahrzeugabgasen und in der Dampfphase /30/.



Komponente	Anteil in Gew.-% im		
	Benzin	Abgas	Benzindampf
Ethan	-	1,4	-
Propan	0,1	0,1	1,5
n-Butan	2,9	2,1	18,7
iso-Butan	1,2	1,0	11,1
n-Pentan	6,0	3,0	10,7
iso-Pentan	10,6	4,8	25,4
n-Hexan	3,5	1,9	1,9
n-Heptan	1,6	0,8	0,3
n-Oktan	0,7	0,4	-
n-Nonan	0,3	0,2	-
n-Decan	0,4	0,4	-
2-M-Pentan	4,9	2,3	3,5
3-M-Pentan	3,2	1,6	2,2
2,2-Di-M-Pentan	0,5	0,3	0,6
2,3-Di-M-Butan	1,3	0,6	1,1
2-M-Hexan	2,9	1,5	0,7
3-M-Hexan	2,3	1,2	0,5
2,4-Di-M-Pentan	0,7	0,3	0,2
2,2,4-Tri-M-Pentan	2,1	1,0	0,4
Weitere C <sub>9</sub> -Alkane	7,1	3,2	0,6
Weitere C <sub>9</sub> -Alkane	2,1	1,7	-
Weitere C <sub>10</sub> -Alkane und Aromaten	1,2	0,9	-
C <sub>11</sub> /C <sub>12</sub> -Alkane und Aromaten	4,2	3,6	-
Cyclopentan	0,5	0,4	0,6
M-Cyclopentan	1,9	1,0	0,9
Cyclohexan	0,8	0,6	0,3
M-Cyclohexan	1,1	0,6	0,2
C <sub>7</sub> -Cycloalkane	0,6	0,3	0,1
Ethylen	-	11,2	-
Propylen	-	5,0	-
1-Buten, iso-Buten	0,2	2,3	1,6
trans-2-Buten	0,6	0,6	3,7
cis-2-Buten	0,5	0,5	0,9
1-Penten	0,3	0,2	0,7
trans-2-Penten	0,8	0,3	1,5
cis-2-Penten	0,5	0,3	0,9
2-M-1-Buten	0,6	0,3	1,3
2-M-2-Buten	1,6	0,5	2,6
1-Hexen	0,4	0,3	0,3
Weitere C <sub>6</sub> -Alkene	1,6	0,7	1,0
Acetylen	-	8,7	-
M-Acetylen	-	0,4	-
Benzol	2,6	5,0	0,9
Toluol	9,6	10,2	1,0
Ethyl-Benzol	1,6	1,9	0,1
m-,p-Xylol	6,5	6,5	0,2
o-Xylol	2,3	2,5	0,1
n-,iso-Propyl-Benzol	0,6	0,6	-
1,2,4-Tri-M-Benzol	1,8	1,9	-
1,3,5-Tri-M-Benzol	0,7	0,7	-
O-,m-,p-Ethyl-Toluol	2,3	2,6	-

Tab. 4.10: Anteile einzelner Komponenten in Ottokraftstoffen, dessen Dampfphase sowie in Kraftfahrzeugabgasen (M=Methylgruppe)

Über die Zusammensetzung der Abgasemissionen von Nutzfahrzeugen und motorisierten Zweirädern liegen bisher keine repräsentativen Angaben vor. Hier sind somit weitere Untersuchungen erforderlich.

#### 4.2.3 Produktion bzw. Verarbeitung chemischer Grundstoffe

Tabelle 4.11 gibt einen Überblick über die Emissionsfaktoren, welche für die Berechnung von Emissionen aus der Produktion bzw. Verarbeitung chemischer Grundstoffe von Bedeutung sind /20/. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die Faktoren auf die Menge der hergestellten Produkte.

Produktion (P) Weiterverarbeitung (W)	Emittierte Substanz	Emissionsfaktor [kg/t Produkt]
Olefine (P)	$C_2H_4/C_3H_6$	2
Chlormethane (P)	$CH_3Cl$	10
	$CH_2Cl_2$	10
	$CHCl_3$	18
	$CCl_4$	18
	Chlormethane (W)	$CH_3Cl$
chlorierte Ethane/ Ethene (P)	$CH_2Cl_2$	10
	$CHCl_3$	8
	$CCl_4$	12
	1,2-Dichlorethan	2,9
	1,1,1-Trichlorethan	3
	Trichlorethylen	4
	Tetrachlorethylen	4
Methanol (P)	Methanol	0,07
	Methan	0,01
	Ether	0,01
Phenol (P) -Cumolverfahren	flüchtige organ. Verbb.	3,5
	Aceton	0,73
	Benzol	0,2
	Cumol	1
	Phenol	0,16
Ethylenglykol (P)	2-Butanol	0,05
	Ethylenoxid	0,002
	Ethylen	0,005
Epichlorhydrin (P)	Acetaldehyd	0,002
	Allylchlorid	4
Propylenoxid (P) - Chlorhydrin-Ver- fahren	Epichlorhydrin	1,5
	Ethan	8,5
	Butan	8,5
	Propylen	8,5
	Propylenoxid	4,1

Tab. 4.11: Emissionsfaktoren für die Produktion bzw. Weiterverarbeitung chemischer Grundstoffe

Produktion (P) Weiterverarbeitung (W)	Emittierte Substanz	Emissionsfaktor [kg/t Produkt]
- Indirekte Oxidation	iso-Butan	4
	n-Butan	0,5
	Propen	10
	Toluol	1
	Ethylenoxid	2
Formaldehyd (P)	Formaldehyd	0,22
- Silberkontaktver- fahren	Methanol	0,54
- Formoxverfahren	Formaldehyd	0,27
	Methanol	0,54
Acetaldehyd (P)		
- Veba-Verfahren	Methan	1,9
- Wacker-Höchst-Ver- fahren	Chlorkohlenwasserstoffe	0,45
Polyvinylchlorid (P)		
- Masse-PVC-Verfahren	Vinylchlorid	0,01
- Suspensions-Ver- fahren	Vinylchlorid	0,1
- S-Copolymerisat- verfahren	Vinylchlorid	0,4
- Emulsions-Verfahren	Vinylchlorid	1,0
Polystyrol (P)	Styrol	15
	Benzol	0,15 kg/t Benzol
Acrylnitril (P)		
- Sohio-Verfahren	Acrylnitril	0,28
- Transport u. Lagerung	Acrylnitril	0,14
Acrylnitril (W)		
- Polymerisation	Acrylnitril	1,93
- Faserproduktion	Dimethylformamid	44 kg/t Acryl- faser
Polyurethanschaum- stoff (P)		
- offene Weichschäume	CCl <sub>3</sub> F	12,5-15 g/m <sup>3</sup> Abluft
- geschlossene Weich- schäume	CCl <sub>3</sub> F	6-11,5 g/m <sup>3</sup> Abluft
Kautschuk (W)	flüchtige organ. Verbb.	0,5-33

Tab. 4.11: Emissionsfaktoren für die Produktion bzw. Weiterverarbeitung chemischer Grundstoffe (Fortsetzung)

#### 4.2.4 Mineralölverarbeitung

Tabelle 4.12 gibt die Emissionsfaktoren für verschiedene Raffineriebereiche wieder /31/.

Verarbeitung	0,005
Öl-Abscheider	0,01
Lagertanks	0,02
Gesamt	0,035

Tab. 4.12: Emissionsfaktoren für verschiedene Raffineriebereiche in Gew.-% bezogen auf den Rohöldurchsatz

Wie diese Aufstellung zeigt, trägt die Lagerung von Mineralölprodukten wesentlich zu den Gesamtemissionen in diesem Sektor bei. Tabelle 4.13 enthält weitere Angaben über Emissionsfaktoren für den Bereich der Lagerung von Mineralölprodukten /32/.

	Verdrängungs- verluste [kg/m <sup>3</sup> ]	Atmungs- und Entnahmeverluste [g/Tag·m <sup>3</sup> ]
Rohöl	0,52	18
Benzin	1,0	42
Kerosin	0,0024	0,84
Heizöl EL	0,0021	0,7
Heizöl S	0,00054	0,014

Tab. 4.13: Emissionsfaktoren für die Lagerung von Mineralölprodukten in Festdachtanks (5000 m<sup>3</sup>)

Die Zusammensetzung der Emissionen aus Raffinerien hängt von der Beschaffenheit des Rohöls sowie von den Verarbeitungsprozessen ab. Tabelle 4.14 gibt die Zusammensetzung von Luftproben wieder, welche in der Nähe zweier Raffinerien gesammelt wurden /33/.



	Raffinerie A	Raffinerie B
Ethan	14,8	2,4
Propan	13,7	14,5
sonstige Alkane	55,9	68,9
Ethen	3,3	0,5
Sonstige Alkene	8,3	0,4
Benzol	1,8	2,6
Toluol	2,2	5,7
Xylol	-	5,0

Tab. 4.14: Zusammensetzung von Luftproben aus der Umgebung zweier Raffinerien in Gew.-%

#### 4.2.5 Kraftstoffumschlag

Für die Verteilung von Ottokraftstoffen sind in /20/ entsprechende Emissionsfaktoren ausgewiesen. Diese sind in Tabelle 4.15 angegeben.

Raffinerieabsatz, Beladung von Tankwagen	0,61
Depotfüllung, Lagerung in Festdachtanks	
- Verdrängung	1,4
- Tankatmung und Entnahme	0,2
Depotabsatz, Tankwagenbeladung	0,55
Tankstellenbefüllung, -lagerung, -entnahme	1,7
Kraftfahrzeug-Betankung	1,75

Tab. 4.15: Emissionsfaktoren für die Verteilung von Ottokraftstoffen in kg/t Kraftstoff

#### 4.2.6 Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln

Tabelle 4.16 gibt einige Emissionsfaktoren aus dieser Branche wieder, welche aus /20/ entnommen sowie aus /34/ abgeleitet sind.

	Emittierte Verbindungen	Emissionsfaktor [kg/t Produkt]
Kaffeerösterei	Aldehyde, organ. Säuren	2
Räuchereien	organ. Säuren	0,15
Brauerei, Mälzerei	Alkohole, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,024
Öl- und Fettextraktion	Hexan	14
Weinherstellung		
- Rotwein	Ethanol	0,9 - 1,2
- Weißwein	Ethanol	0,1 - 0,3

Tab. 4.16: Emissionsfaktoren aus verschiedenen Bereichen der Nahrungs- und Genußmittelindustrie

#### 4.2.7 Anwendung lösungsmittelhaltiger Verbrauchsartikel

In diesem Kapitel sind Daten zusammengetragen, welche sich mit der Anwendung von Lösungsmitteln und den sich daraus ergebenden Emissionen beschäftigen. Lösungsmittel sind in Lacken, Farben, sonstigen Anstrich- und Beschichtungsmitteln, Verdünnungen, Entfettungs- und Reinigungsmitteln, Klebstoffen sowie in Aerosoltreibgasen enthalten.

Emittiert werden diese Verbindungen insbesondere in Lackieranlagen, Chemischen Reinigungen, Entfettungsanlagen, Druckereien und Folienveredlungsanlagen, sowie bei verschiedenen Klebstoffanwendungen. Zudem treten diese Emissionen im Bereich nicht industrieller Anwendungen, insbesondere im Sektor Haushalte auf.

Der Anteil der emittierten Lösungsmittel aus dem Gesamtlösungsmittelgehalt der verschiedenen Verbrauchsartikel beträgt zumeist etwa 100 %. Lediglich unter Anwendung von Minderungsmaßnahmen läßt sich dieser Faktor reduzieren. Für die katastermäßige Erfassung der Emissionen ist somit die Frage von Bedeutung, welche Mengen an lösungsmittelhaltigen Verbrauchsartikeln für einen bestimmten Arbeitsvorgang notwendig sind.

Wie in /35/ festgestellt wird, liegen umfassende Angaben über die Verteilung dieser Lösungsmittel auf einzelne Anlagenarten und Produkte für die Bundesrepublik Deutschland oder Baden-Württemberg noch nicht vor. Diese Feststellung wird durch die in dieser Studie durchgeführten Recherchen bestätigt. Angesichts des hohen Anteils der Lösungsmittellemissionen an den gesamten anthropogenen Emissionen sollte der Kenntnisstand auf diesem Gebiet unbedingt erweitert werden.

Weiterhin werden in /35/ die Anteile einzelner Stoffgruppen an der gesamten Lösungsmittelverwendung in der Bundesrepublik Deutschland angegeben. Tabelle 4.17 gibt diese Aufstellung wieder.

Kohlenwasserstoffe	30 %
Halogenkohlenwasserstoffe	21 %
Alkohole	21 %
Ether und Etheralkohole	12 %
Ester	8 %
Ketone	5 %
Sonstige	3 %

Tab. 4.17: Verteilung der gesamten Lösungsmittelverwendung auf einzelne Stoffgruppen in der Bundesrepublik Deutschland für 1982

Über die Verteilung der gesamten Lösungsmittelverwendung auf einzelne Anlagen und Produkte sind lediglich aus den USA Angaben vorhanden /35/. Die Aufstellung für das Bezugsjahr 1978 zeigt Tabelle 4.18.

Endverbrauch in Anlagen: 83 %, davon:	
Industrielle Lackierung	33 %
Industrielle Reinigung. Be- und Entfettung	12 %
Industrielles Kleben und Kaschieren	8 %
Chemischreinigungen	5 %
Kunststoffherstellung	5 %
Druckindustrie	5 %
Gummiherstellung und -verarbeitung	4 %
Kunsthharzherstellung und -verarbeitung	4 %
Textilindustrie	4 %
Nahrungsmittelindustrie (Extraktion)	4 %
Sonstige chemische Industrie	4 %
Endverbrauch in Produkten: 17 %, davon:	
Lacke und Anstrichstoffe	30 %
Aerosole	30 %
Haushalt (Reinigungsmittel u. ä.)	20 %
Kosmetika u. ä.	10 %
Windschutzscheibenreinigungsmittel	5 %
Polituren und Wachse	4 %
Klebstoffe	3 %
Raumdesodorierung	2 %
Schädlingsbekämpfung	1 %

Tab. 4.18: Verteilung der gesamten Lösungsmittelverwendung in den USA auf einzelne Anlagenarten und Produkte für 1978

Aufgrund vergleichbarer Wirtschaftsstrukturen können diese Angaben in erster Näherung auf die deutschen Verhältnisse übertragen werden.

Nachfolgend werden die verfügbaren Daten über die Mengen und Zusammensetzungen der gehandhabten Lösungsmittel in den einzelnen Anwendungsbereichen aufgeführt.



Anwendung von Lacken, Anstrichmittel und Verdünnungen

Tabelle 4.19 führt zunächst den Lösungsmittelgehalt verschiedener Lacke, Anstrichstoffe und Verdünnungen auf /20/.

	Lösungsmittelgehalt in Gew.-%		
	min.	max.	durchschnittlich
Wasserverdünnbare Anstrichstoffe			15
- Dispersionen, Kunststoffputz	5	40	15
- Wasserlacke	0	40	15
Konventionelle Lacke			50
- Öl und Alkydharzlacke	8	50	40
- Kunstharzlacke	40	80	60
-- High solids	10	35	30
- Celluloselacke	40	80	70
- Bitumenfarben			35
- Metallfarben			80
Sonstige			
- Spachtelmassen	0	20	10
- Pulverlacke			0
- Wasserfarben			0
- Silikatfarben			0
Anstrichstoffe insgesamt			ca. 30
Verdünnungen			100

Tab. 4.19: Lösungsmittelgehalt verschiedener Lacke, Anstrichstoffe und Verdünnungen

Der prozentuale Anteil der wichtigsten Lösungsmittel in konventionellen Lacken ist in Tabelle 4.20 wiedergegeben /20/.

Aromaten	54 %
Alkane	8,5 %
Glykole und Alkohole	23 %
Ester und Ketone	12 %
Sonstige Verbindungen	2,5 %

Tab. 4.20: Anteile der in konventionellen Lacken enthaltenen Lösungsmittel

Weitere Angaben über Inhaltsstoffe und Einsatzgebiete verschiedener Lacke sind in /36/ vorhanden.

Angaben für die Bestimmung der verbrauchten Lackmenge je Produkt-einheit können aus der Größe der Beschichtungsfläche und der Stärke der aufgetragenen Lackschicht ermittelt werden. Außerdem ist der für den Lackiervorgang geltende Beschichtungswirkungsgrad zu berücksichtigen. Der Beschichtungswirkungsgrad ist als Quotient aus der Naßfilmmenge und der eingesetzten Lackmenge definiert. Tabelle 4.21 gibt den Wirkungsgrad verschiedener Beschichtungsverfahren wieder /20/.

Beschichtungsverfahren	Beschichtungswirkungsgrad in %		
	groß	klein	durchbrochen
Spritzen mit Druckluft	65	20-50	20-50
Spritzen, airless	80	40-70	40-60
Spritzen, elektrostatisch	90	70-85	60-70
Tauchlackierung	90	80	75
Streichen, Rollen	98	98	98

Tab. 4.21: Wirkungsgrad verschiedener Beschichtungsverfahren in Abhängigkeit von der zu beschichtenden Fläche

In /36/ wird ausführlich auf die verschiedenen Verarbeitungstechnologien eingegangen. Eine Zusammenstellung wichtiger Beschichtungsverfahren in einzelnen Anwendungsgebieten zeigt Tabelle 4.22.

Anwendungsgebiet	Beschichtungsverfahren
Stahlhochbau	Streichen, Rollen
Serienlackierung (Automobile)	Spritzen mit Luftzerstäubung
Möbelindustrie	Gießen
Grundieren von Massenartikeln	Tauchlackierung, Elektrotauchlackierung
Kleine Massenartikel	Wirbelsintern, Trommeln Zentrifugieren
Industrielle Lackierung	Spritzen mit Luftzerstäubung, Heißspritzen, Airmix-Lackierung
Schiffs- und Stahlbau	Spritzen, airless

Tab. 4.22: Wichtige Beschichtungsverfahren in verschiedenen Anwendungsgebieten

Exakte Daten über die Anwendung von Lacken, Anstrichmitteln und Verdünnungen im nichtindustriellen Bereich, insbesondere in Haushalten, müssen in weiteren Recherchen ermittelt werden.

Anwendung von Entfettungs- und sonstigen Reinigungsmitteln

Nach /20/ werden in der Bundesrepublik Deutschland ca. 100 000 Anlagen zum Entfetten bzw. zum Trocknen von Metallen und Kunststoffen betrieben. Tabelle 4.23 gibt abgeschätzte Werte für die Anteile der wichtigsten Lösungsmittel am Gesamtverbrauch wieder /20/.

Tetrachlorethylen	60,3 %
Trichlorethylen	29,4 %
1,1,1-Trichlorethan	2,9 %
Dichlormethan	7,4 %

Tab. 4.23: Anteile verschiedener Entfettungsmittel am Gesamtverbrauch

Anwendung von Klebstoffen

Tabelle 4.24 gibt den Lösungsmittelgehalt verschiedener Klebstoffe sowie deren Anwendungsbereiche wieder /20/.

Klebstoff	Anwendung	Lösungsmittelgehalt in Gew.-%
wässrige Klebstoffe	Holz, Papier	-
Schmelzkleber in Dispersionsform	Holz	50
Sonstige Klebstoffe	Kunststoffe, Metalle	70-80
Spritzkleber	Kunststoffe, Metalle	90

Tab. 4.24: Lösungsmittelgehalt von Klebstoffen in verschiedenen Anwendungsbereichen

Chemische Reinigungen

In Chemischen Reinigungen kommt neben einigen Fluorkohlenwasserstoffen überwiegend Tetrachlorethylen zur Anwendung. Ein Emissionsfaktor von 30 bis 50 g Lösungsmittel je kg gereinigter Textilien wird in /20/ angegeben. Emissionsmindernde Maßnahmen sehen neben der Abluftreinigung mit Aktivkohlefiltern in neuerer Zeit die Einrichtung von Umluftanlagen vor. Dabei werden die in der Umluft enthaltenen Lösungsmittel an Kühlflächen kondensiert. Abbildung 4.3 verdeutlicht den Wirkungsgrad solcher Anlagen /20/.

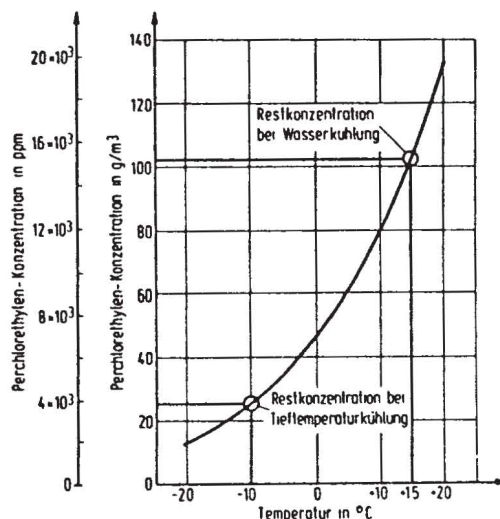


Abb. 4.3: Sättigungskonzentration von Tetrachlorethylen in Abhängigkeit von der Temperatur



### Druckereien und Folienveredlungsanlagen

Die in diesem Bereich angewendeten Lösungsmittel sind für die einzelnen Drucktechniken sehr verschieden. Beim Rollenoffsetdruck werden z.B. höhersiedende Kohlenwasserstoffe eingesetzt /20/. Die Emissionskonzentrationen schwanken dabei zwischen 100 und 3000 mg/m<sup>3</sup> Abluft. Beim Illustrationstiefdruck wird vorwiegend Toluol eingesetzt, welches meist zurückgewonnen wird. Die Emissionskonzentrationen betragen ca. 20 mg/m<sup>3</sup> Abluft. Beim Flexo- bzw. Spezialtiefdruck werden überwiegend Gemische aus Ethanol und Essigsäureethylester eingesetzt. Die Abluftkonzentrationen betragen bis zu 3000 mg/m<sup>3</sup>. Bei der Veredlung von Folien kommen ebenfalls meist Lösungsmittelgemische aus Ethanol und Essigsäureethylester zum Einsatz.

### Sonstige Anwendungen lösungsmittelhaltiger Stoffe

Angaben über den Gehalt von Halogenkohlenwasserstoffen in Spraydosen sowie den Lösungsmittelgehalt in Gummi-, Kunststoff- und Harzlösungen sind bisher nicht verfügbar.

#### 4.2.8 Natürliche Emissionen

Unter den natürlichen Emissionen sind die Emissionen von Isopren und einer Reihe von Terpenen von besonderer Bedeutung. Diese Verbindungen werden in Wäldern in erheblichen Mengen emittiert und können zur Bildung von Photooxidantien beitragen. Während die Nadelbäume in erster Linie nur Terpene emittieren, wird für Laubbäume ein mittlerer Anteil von 40 Gew.-% Isopren sowie von 60 Gew.-% Terpenen an den Emissionen angenommen /34/. Die Höhe der Emissionen hängt insbesondere von der Umgebungstemperatur, der Sonneneinstrahlung, sowie weiteren meteorologischen Parametern ab. Der Temperatureinfluß kann unter Anwendung von Gleichung (4.1) berücksichtigt werden.

$$\log E = a \cdot T + b \quad (4.1)$$

E: Emissionsrate

T: Umgebungstemperatur

Wird der Einfluß der Sonneneinstrahlung in Gleichung 4.1 einbezogen, kann der Korrekturfaktor  $a$  für Nadelbäume mit  $0,05 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  und für Laubbäume mit  $0,01 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  angegeben werden /34/.

Tabelle 4.25 gibt Emissionsfaktoren an, welche sich auf eine Referenztemperatur von  $30 \text{ } ^\circ\text{C}$  beziehen.

	Nadelwald	Laubwald
Nacht	5,5	2,7
Tag	6,5	6,7

Tab. 4.25: Emissionsfaktoren für Wälder [ $\text{kg}/\text{km}^2 \cdot \text{h}$ ]

Die angegebenen Werte wurden aus Untersuchungen an amerikanischen Baumbeständen ermittelt. Da aus dem europäischen Raum keine entsprechenden Werte vorliegen, kann nicht überprüft werden, inwieweit die Daten übertragbar sind. Deshalb sind zur Überprüfung dieser Vorgehensweise weitere Forschungsvorhaben erforderlich.

### 4.3 Abschätzung der jährlichen Emissionen in Baden-Württemberg

Anhand des zusammengetragenen Zahlen- und Datenmaterials wird eine Abschätzung der jährlichen Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen in Baden-Württemberg für das Jahr 1985 vorgenommen.

Tabelle 4.26 führt die abgeschätzten Werte auf.

	Emissionen in 1000 t	Anteil in %
Feuerungen	10,7	4,0
Kraftwerke	0,5	
Industrie	2,1	
Kleinverbr./Haushalte	8,1	
Verkehr	113,3	42,9
Straßenverkehr		
- Abgase	89,0	
- Tankatmung	22,7	
Sonstige Transportmittel	1,6	
Industrie/Kleinverbraucher	27,4	10,4
Raffinerien	6,2	
Verteilung v. Ottokraftstoff	20,4	
Nahrungsmittel (Wein, Bier)	0,3	
Spanplattenherstellung	0,5	
Lösungsmittelverbrauch (gesamt)	113,0	42,7
Summe anthropogener Emissionen	264,4	100
Natürliche Emissionen (Wälder)	133,0	
Gesamtemissionen	397,4	

Tab. 4.26: Abschätzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen in Baden-Württemberg für das Bezugsjahr 1985

Die Abschätzung in Tabelle 4.26 ist noch nicht vollständig. Insbesondere die Emissionen aus Chemiebetrieben sind nicht berücksichtigt. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß sich bei einer vollständigen Abschätzung die prozentuale Verteilung der Emissionen auf die Sektoren wesentlich ändert.

Wie diese Aufstellung zeigt, werden mehr als 80 % der anthropogenen Emissionen durch den Verkehr und die Anwendung von Lösungsmitt-

teilen verursacht. Die Lösungsmittellemissionen sind dabei für die Sektoren Industrie, Kleinverbraucher und Haushalte zusammengefaßt. Die restlichen anthropogenen Quellen tragen nur unwesentlich zu den Gesamtemissionen bei. Einen bedeutenden Beitrag zu den Gesamtemissionen liefern die natürlichen Quellen. Da die bisher zur Verfügung stehenden Emissionsfaktoren für Laub- und Nadelbäume eine beträchtliche Streuung aufweisen, kann der angegebene Wert von den tatsächlichen Gegebenheiten stark abweichen. Eine qualitative Beurteilung der einzelnen Sektoren ist anhand dieser Abschätzung dennoch möglich. Tabelle 4.27 gibt einen groben Überblick über die Zusammensetzung der flüchtigen organischen Emissionen in den einzelnen Sektoren.

Stoff- gruppen	Natürliche Emissionen (Wälder)	Feuerungen	Verkehr	
			Abgase	Tankatmung
Methan	-	10	5	-
Alkane	-	50-65	21	82
Olefine	ca. 100	3-20	31	16
Aromaten	-	0-10	41	2
Aldehyde	-	0-20	2	-
Lösungsmittel				
Kohlenwasserstoffe	30			
Halogenkohlen- wasserstoffe	21			
Alkohole	21			
Ether	12			
Ester	8			
Ketone	5			
Sonstige	3			

Tab. 4.27: Übersicht über die Zusammensetzung der flüchtigen organischen Emissionen in verschiedenen Sektoren in Gew.-%



## 5 Methodik zur Erstellung eines Emissionskatasters

Im folgenden sind die Möglichkeiten und Methoden zur Erstellung eines Katasters der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen für Baden-Württemberg zu diskutieren. Dieses Kataster soll den stündlichen Verlauf der Emissionen zumindest auf Gemeindeebene erfassen. Außerdem ist zu untersuchen, inwieweit Emissionsangaben für einzelne Substanzen bzw. Substanzgruppen möglich sind. Zunächst sollen jedoch einige bisher durchgeführte bzw. geplante Emissionserhebungen kurz skizziert werden.

Hochaufgelöste und detaillierte Emissionserhebung wurden bisher lediglich für kleinere Gebiete, wie z. B. die Rheinschiene bzw. Teile des Ruhrgebietes erstellt /37, 38, 39/. Die nichtmobilen Quellen, insbesondere der Industriesektor wurden dabei größtenteils einzeln erfaßt. Dadurch konnten Angaben über die Freisetzung zahlreicher Einzelsubstanzen gesammelt werden. Der zeitliche Verlauf der Emissionen wurde jedoch nicht untersucht, so daß lediglich Jahresmittelwerte angegeben werden konnten.

Derzeit sind einige Projekte in Bearbeitung bzw. in der Planung, welche sich mit der großräumigen Erfassung von Luftschadstoffen beschäftigen /40, 41, 42/. Die räumliche Auflösung der Emissionskataster beträgt dabei bestenfalls 30 km x 30 km. Neben der Berücksichtigung einiger Großemittenten werden die berechneten Gesamtemissionen jedes Landes vorwiegend anhand der Bevölkerungsstruktur in den einzelnen Rasterelementen verteilt. Die zeitliche Auflösung beträgt gleichfalls nur 1 Jahr. Abbildung 5.1 gibt beispielhaft die organischen Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland für das Bezugsjahr 1980 wieder /42/.

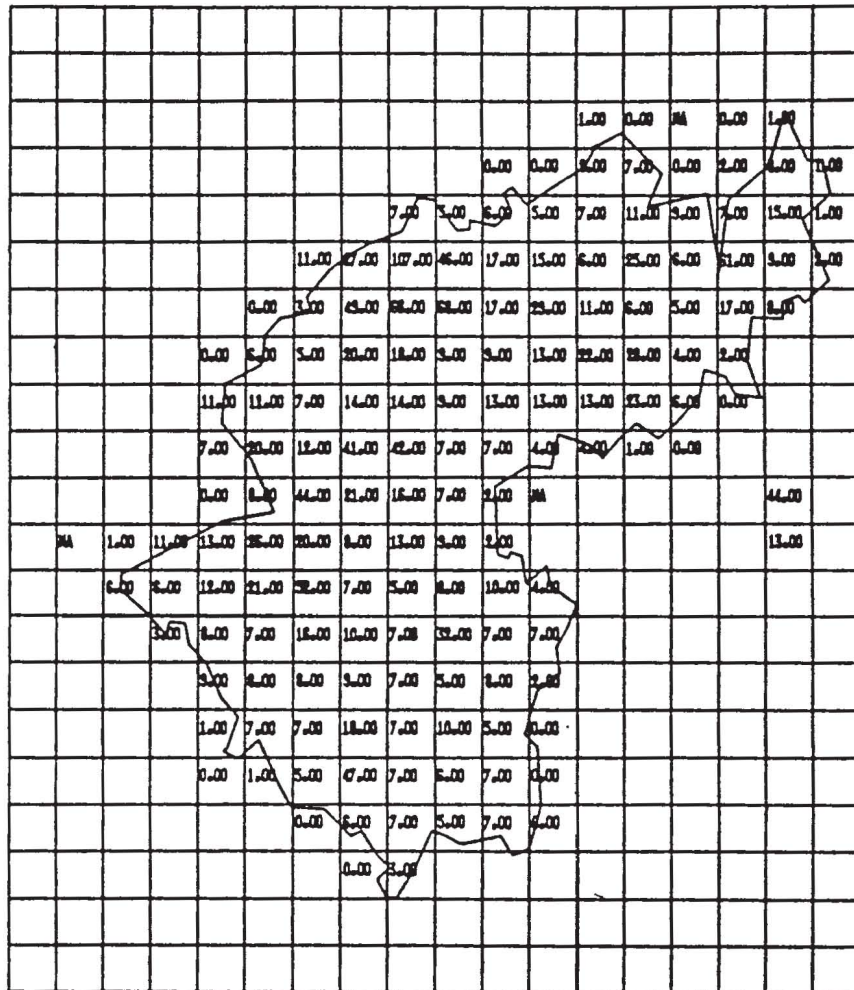


Abb. 5.1: Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen in der Bundesrepublik Deutschland im Raster 50 km x 50 km. Angaben für das Bezugsjahr 1980 in 1000 t

Weiterhin ist zu erwähnen, daß in amerikanischen Studien bereits allgemeine Verfahrensweisen entwickelt wurden, welche bei der katasterförmigen Erhebung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen zu berücksichtigen sind /43, 44/. Dabei wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, diese Verfahrensweisen den länderspezifischen Gegebenheiten anzupassen.

Auf der Basis der bisher vorliegenden Erkenntnisse sollen nun für die einzelnen Quellgruppen in Baden-Württemberg Möglichkeiten zur Berechnung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen

besprochen werden. Bei fortschreitendem Erkenntnisstand können diese Methoden entsprechend geändert oder erweitert werden.

### 5.1 Emissionen aus Feuerungen

Am Institut für Kernenergetik und Energiesysteme (IKE) wurden bereits Verfahren und Modelle entwickelt, welche die Bestimmung der stündlichen  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Emissionen in Baden-Württemberg während der TULLA-Meßkampagne vom 18.3.1985 bis 29.3.1985 in einer räumlichen Auflösung von 1 km x 1 km erlauben /45/. Dazu wurden sämtliche Betreiber von Feuerungsanlagen mit einer thermischen Feuerungsleistung von mehr als 10 MW über ihre stündlichen Brennstoffverbräuche bzw. ihre stündlichen Emissionen während dieses Zeitraums befragt. Unter Verwendung anlagenspezifischer Emissionsfaktoren ließen sich damit die jeweiligen Emissionen berechnen. Für kleinere Feuerungsanlagen wurden Modelle entwickelt, welche anhand geeigneter Indikatoren die Bestimmung der  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Emissionen für den genannten Zeitraum ermöglichen. In einem weiteren Vorhaben werden diese Berechnungsmöglichkeiten derart weiterentwickelt, daß Angaben über die  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Emissionen für beliebige, also auch zukünftige Zeiträume gemacht werden können /46/. Aufgrund der zeitlichen und räumlichen Übereinstimmung zwischen dem Brennstoffverbrauch und der Entstehung von Emissionen, können für den Bereich der Feuerungsanlagen diese Methoden auf die Bestimmung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen übertragen werden. Dazu sind für die Berechnungen der Summe der flüchtigen organischen Verbindungen brennstoff- bzw. anlagenspezifische Emissionsfaktoren einzusetzen. Darüber hinaus müssen noch entsprechende Angaben über die Zusammensetzung der Emissionen berücksichtigt werden. In Kapitel 4.2 wurde bereits darauf hingewiesen, daß der Kenntnisstand über die benötigten Emissionsfaktoren verbessert werden sollte. Die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aus Feuerungsanlagen liefern andererseits, wie in Kapitel 4.3 deutlich wird, keinen bedeutenden Beitrag zu den Gesamtemissionen. Aus diesem Grund werden die unzureichenden Emissionsfaktoren kaum zu einer schwerwiegenden Fehleinschätzung der Gesamtemissionen führen.



## 5.2 Emissionen aus dem Verkehrssektor

Im vorigen Abschnitt wurde bereits auf die im Rahmen des TULLA-Projektes entwickelten Berechnungsmethoden der  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Emissionen, sowie deren Weiterentwicklung eingegangen /45, 46/. Darin integriert sind Modelle, welche die Berechnung der Schadstoffemissionen aus dem Sektor Straßenverkehr in der zuvor erwähnten hohen zeitlichen und räumlichen Auflösung zulassen. Da der Anteil des Schadstoffausstosses der Kraftfahrzeuge an den gesamten Emissionen des Verkehrssektors weit über 90 % beträgt, können die Emissionen aus dem Luft- und Schienenverkehr sowie der Binnenschifffahrt in guter Näherung vernachlässigt werden. Betrachtet man nun den Teil der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, welcher bei der Kraftstoffverbrennung während des Betriebs der Fahrzeuge entsteht, gibt es, analog zu Emissionen aus Feuerungsanlagen, gleichfalls keine grundsätzlichen Unterschiede in den Berechnungsmethoden der  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Emissionen bzw. der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen. Deshalb können die erwähnten Methoden auch der Berechnung der organischen Emissionen zugrunde gelegt werden. Im Vergleich zu den anderen Sektoren kann der Kenntnisstand über die benötigten Emissionsfaktoren als relativ gut bezeichnet werden.

Aufgrund des bedeutenden Anteils der Kraftfahrzeugabgase an den gesamten anthropogenen Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen können jedoch selbst kleinere Fehler in den Emissionsfaktoren sowie ungenaue Angaben über die Zusammensetzung der Emissionen zu erheblichen Fehleinschätzungen der Gesamtemissionen führen.

Zusätzlich zu den Abgasemissionen müssen im Kraftfahrzeugsektor die Verdunstungsverluste aus den Kraftstofftanks der Fahrzeuge berücksichtigt werden. Da der Anteil an leichtflüchtigen Komponenten im Ottokraftstoff deutlich höher liegt, als dies für Dieselmotorkraftstoff der Fall ist, sollten sich die Betrachtungen auf Fahrzeuge mit Ottomotor konzentrieren. Der zeitliche Verlauf der Verdunstungsemissionen ist im wesentlichen durch meteorologische Parameter bestimmt. Dies ist zum einen die Umgebungstemperatur und



andererseits die Intensität der direkt auf das Kraftfahrzeug einfallenden solaren Strahlung. Für die Berechnung der räumlichen Verteilung der Verdunstungsemissionen ist zu berücksichtigen, daß das Verhältnis von Betriebszeit zu Parkzeit der Fahrzeuge im Mittel sehr klein ist. Demnach erfolgen die Verdunstungsemissionen vorwiegend innerhalb von Siedlungsflächen und nicht auf den Linienquellen des außerörtlichen Verkehrs. Es ist somit ein Modell zu entwickeln, welches diese Emissionen mit den entsprechenden Siedlungsstrukturen und Einwohnerzahlen der Gemeinden korreliert.

### 5.3 Emissionen aus der Industrie (ohne Feuerungen)

Im Gegensatz zu den Emissionen aus Industriefeuerungen wird in diesem Zusammenhang nur ein Teil der dort erfaßten Branchen berücksichtigt. Dabei handelt es sich um diejenigen Branchen, welche in nennenswertem Umfang organisch-chemische Stoffe entweder herstellen, vertreiben, weiterverarbeiten oder anwenden. Die wichtigsten Emissionsquellen sind in Kapitel 4.1 bereits aufgeführt.

Zunächst ist für jede Branche festzulegen, welche hergestellten bzw. verbrauchten Stoffe als Grundlagen für Emissionsberechnungen heranzuziehen sind. Für diese "emissionsverursachende Stoffe" sind Gesamtproduktionszahlen, Gesamtumsätze bzw. Gesamtverbräuche für die Branchen oder Teilbranchen zu ermitteln. Dies geschieht anhand veröffentlichter Materialien des Statistischen Landesamtes Baden-Württemberg /47/, anderen Statistiken wie z. B. /48/, oder durch Rückfragen bei entsprechenden Institutionen und Verbänden. Für die Berechnung der Emissionen aus Branchen, welche Lösungsmittel verbrauchen, ist es wichtig zu wissen, welche Mengen an lösungsmittelhaltigen Substanzen insgesamt eingesetzt werden. Sind solche Angaben nicht direkt zu erhalten, müssen sie entsprechend berechnet werden. Dazu werden die Produktionsmengen an Lösungsmitteln in Baden-Württemberg erfaßt, und die Importe addiert sowie die Exporte subtrahiert. Der Umfang der emissionsverursachenden Herstellung bestimmter Produkte ist somit nicht notwendigerweise gleich dem

Umfang der emissionsverursachenden Weiterverarbeitung oder Anwendung dieser Produkte. Schließlich ist der Anteil des industriellen Lösungsmittelverbrauches zu bestimmen.

In Kapitel 4.2 sind einige Emissionsfaktoren aufgeführt. In welchem Detaillierungsgrad diese eingesetzt werden können, hängt letztlich davon ab, wie detailliert die Angaben über die Produktionsprozesse je Gemeinde vorliegen. Da z. B. auf Gemeindeebene nicht zwischen der Herstellung verschiedener Kunststoffe unterschieden werden kann, sind die zur Verfügung stehenden Emissionsfaktoren zu mitteln. Dabei wird der Mittelwert nach den Anteilen der verschiedenen Kunststoffe an der gesamten Kunststoffproduktion gewichtet.

Bei der räumlichen Gliederung der Emissionen einzelner Branchen bzw. Teilbranchen ist der jährliche Produktionsumfang von Großemittenten, wie z. B. mineralölverarbeitenden Betrieben oder Lackieranlagen in der Automobilindustrie, nach Möglichkeit einzeln zu erfassen. Die Erfassungsgrenze der Punktquellen ist dabei so festzulegen, daß sich der erforderliche Aufwand der Datenerhebung innerhalb eines vertretbaren Rahmens bewegt. Die Emissionen der verschiedenen Punktquellen sind von den ermittelten Gesamtemissionen jeder Branche abzuziehen. Der übrige Anteil ist dann mittels geeigneter Indikatoren auf die Flächenquellen zu verteilen. Dazu gehören Angaben über Beschäftigtenzahlen und Energieverbräuche der Branchen auf Gemeindebasis.

Der zeitliche Verlauf der Emissionen ist ebenfalls durch entsprechende Indikatoren zu charakterisieren. Dies sind vorwiegend die branchenüblichen Arbeitszeiten sowie die auf den Konjunkturverlauf Einfluß nehmenden Parameter. Weiterhin ist zu untersuchen, inwieweit der zeitliche Verlauf des Energiebedarfs mit diesen Emissionen korreliert werden kann.

#### 5.4 Emissionen der Kleinverbraucher (ohne Feuerungen)

In diesem Sektor sind ebenfalls nur diejenigen Branchen zu berücksichtigen, welche neben dem Betrieb von Feuerungsanlagen weitere

Emissionen organischer Verbindungen verursachen. Die wichtigsten Emittenten unter den Kleinverbrauchern sind, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, die Tankstellen, Chemischen Reinigungen sowie Betriebe mit Lackieranlagen. Für jede der Branchen bzw. Teilbranchen ist von einer spezifischen Zusammensetzung der Emissionen auszugehen.

Anhand der umgesetzten bzw. eingesetzten Menge an emissionsverursachenden Substanzen sind wiederum die Gesamtemissionen jedes Gewerbezweiges getrennt zu berechnen. Als Punktquellen könnten z.B. die Autobahntankstellen in Frage kommen. Deren Zahl in Baden-Württemberg ist begrenzt, ebenso sind die genauen Standorte bekannt. Zudem sind sie ganztägig geöffnet und haben einen vergleichsweise hohen Kraftstoffumsatz. Ansonsten ist die räumliche Verteilung der entstehenden Emissionen nach den Beschäftigtenzahlen den Produktionsindizes sowie den branchenbezogenen Energieverbräuchen vorzunehmen. Eine zeitliche Auflösung ergibt sich durch die Berücksichtigung der Arbeits- und Öffnungszeiten.

#### 5.5 Emissionen der Haushalte (ohne Feuerungen)

Die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen in Haushalten, welche nicht durch Feuerungsanlagen verursacht werden, basieren ausschließlich auf der Anwendung lösungsmittel- und treibgashaltiger Verbrauchsartikel. Dies sind insbesondere Farben, Lacke, Verdünnungen, Reinigungsmittel, Klebstoffe und Spraydosen. Die jährlichen Gesamtemissionen leiten sich aus den Verkaufszahlen sowie den Inhaltsstoffen der entsprechenden Produkte ab. Es ist davon auszugehen, daß die flüchtigen Inhaltsstoffe vollständig emittiert werden. Die räumliche Verteilung der Emissionen auf die Gemeinden erfolgt unter Berücksichtigung der Einwohnerzahlen. Der zeitliche Verlauf der Emissionen wird durch das Verbraucherverhalten vorgegeben. Dieses richtet sich nach der Jahreszeit, dem Wochentag sowie der Tageszeit. Ebenso spielen meteorologische Parameter eine Rolle. Entsprechende Modelle sind zu entwickeln und anhand von Stichproben und Plausibilitätsbetrachtungen zu überprüfen.



## 5.6 Natürliche Emissionen

Die Vielfalt der Quellen natürlicher Emissionen ist überaus groß. Sie reicht von Gräsern über Bäume bis hin zu den Abbauprodukten der Mikroorganismen. Entsprechend groß ist das Spektrum der emittierten Verbindungen. Als bedeutende Quelle reaktiver organischer Verbindungen sind die Laub- und Nadelbäume zu betrachten. Dabei werden insbesondere Isopren und eine Reihe von Terpenen emittiert. Als Grundlage für eine räumliche Auflösung der Emissionen dient der Waldbestand jeder Gemeinde. Über eine Korrektur der flächenbezogenen Emissionsfaktoren, welche den Einfluß der Temperatur, der Sonneneinstrahlung sowie der Jahreszeit berücksichtigen, ist die Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der Emissionen möglich. Der bedeutende Beitrag der natürlichen Emissionen zu den gesamten Freisetzungen flüchtiger organischer Verbindungen erfordert die Kenntnis möglichst exakter Emissionsfaktoren. Diese Bedingung ist nach Kapitel 4.2 bisher nicht ausreichend erfüllt, jedoch sind derzeit verschiedene Forschungsvorhaben für diesen Bereich geplant.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Studie wurde untersucht, ob die vorhandenen Daten und Kenntnisse über Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen die Erstellung eines zeitlich und räumlich hochauflösenden Emissionskatasters für Baden-Württemberg erlauben, und welche Methoden dabei anzuwenden sind. Dazu wurden zunächst wichtige luftchemische Prozesse erläutert. Es zeigte sich, daß flüchtige organische Verbindungen zur Bildung von Photooxidantien in der Troposphäre bzw. zum Ozonabbau in der Stratosphäre beitragen. Anhand geeigneter Auswahlkriterien, wie Reaktivität, Verweilzeit, Toxizität und Emissionsmenge, wurden mehrere Substanzgruppen bestimmt, welche in einem Emissionskataster getrennt ausgewiesen werden sollten. Diese Substanzliste umfaßt insbesondere gesättigte, ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe. Darüber hinaus enthält sie Carbonylverbindungen und eine Reihe von Halogenkohlenwasserstoffen. Durch eine weitere Untergliederung dieser Substanzgruppen wurde sichergestellt, daß der Detaillierungsgrad der Stoffliste den Anforderungen luftchemischer Modelle genügt. Danach wurde eine Übersicht erstellt, welche die bisher verfügbaren Emissionsfaktoren und Angaben über die Zusammensetzung der Emissionen für wichtige Emittentengruppen zusammenfaßt. Die Recherchen ergaben, daß bei manchen Emissionsquellen teilweise beträchtliche Wissenslücken vorhanden sind. Dies betrifft z.B. die Emissionsfaktoren für natürliche Emissionen, welche einer Bestätigung durch entsprechende Messungen im mitteleuropäischen Raum bedürfen. Die Kenntnisse über die Zusammensetzung der Emissionen aus Feuerungen sowie im Verkehrssektor für Nutzfahrzeuge und Fahrzeuge mit Katalysator sind ebenfalls noch unzureichend. Darüber hinaus sind weitere Recherchen auf den Sektor der Lösungsmittelanwendung notwendig, um eine exaktere Beurteilung der Anteile verschiedener Branchen bzw. der Haushalte an den Gesamtemissionen zu ermöglichen.

Auf der Basis der bislang vorliegenden Emissionsfaktoren und statistischen Daten wurden die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen in Baden-Württemberg grob abgeschätzt. Es zeigte sich, daß der Anteil der Emissionen aus den Sektoren Verkehr und Lösungsmittelanwendung an den gesamten anthropogenen Emissionen

von ca. 265 000 t jeweils mehr als 40 % beträgt. Es folgen die sonstigen Emissionen aus den gewerblichen Bereichen mit einem Anteil von mehr als 10 %. Die Emissionen aus Feuerungsanlagen sind mit einem Anteil von ca. 4 % nahezu unbedeutend. Darüber hinaus tragen die natürlichen Emissionen mit etwa 133 000 t beträchtlich zu den abgeschätzten Gesamtemissionen flüchtiger organischer Verbindungen in Höhe von ca. 400 000 t bei.

Schließlich wurden Methoden vorgestellt, die unter Berücksichtigung der vorhandenen Datenbasis und den zukünftig zu erwartenden neueren Erkenntnissen bei der Erstellung eines Emissionskatasters für flüchtige organische Verbindungen angewendet werden können.

Durch dieses Emissionskataster können wichtige Informationen zur Verfügung gestellt werden, welche als Eingabedaten für luftchemische Ausbreitungs- und Umwandlungsmodelle verwendet werden können. Darüber hinaus dienen sie als Entscheidungshilfe bei der Beurteilung möglicher Maßnahmen zur Minderung dieser Schadstoffemissionen.

Literaturverzeichnis

- /1/ Becker, K. H.; J. Löbel; U. Schurath:  
Bildung, Transport und Kontrolle von Photooxidantien. In:  
Umweltbundesamt (Hrsg.): Luftqualitätskriterien für photo-  
chemische Oxidantien. Berichte-Umweltbundesamt 5/83. Berlin:  
Erich Schmidt Verlag GmbH 1983, S. 3-132
- /2/ Carlier, P.; H. Hannachi; G. Mouvier:  
The Chemistry of Carbonyl Compounds in the Atmosphere-  
A Review. Atmospheric Environment, 20 (1986) S. 2079-2099
- /3/ Bruckmann, P.:  
Bildung von Säuren und Oxidantien durch Gasphasenreaktionen.  
In: VDI (Hrsg.) Saure Niederschläge - Acid Precipitation.  
Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH 1983, S. 21-33
- /4/ Davis, D.; H. Nicki; V. Mohnen; S. Lin:  
Homogeneous and Heterogeneous Transformations. In: Global  
Tropospheric Chemistry Panel, Board of Atmospheric Sciences  
and Climate, Commission on Physical Sciences, Mathematics  
and Resources, National Research Council (Hrsg.): Global  
Tropospheric Chemistry - A Plan for Action. Washington,  
D. C.: National Academy Press 1984, S. 78-87
- /5/ Logan, J. A.; M. J. Prather; S. C. Wofsy; M. B. McElroy:  
Tropospheric Chemistry - A Global Perspective. Journal of  
Geophysical Research, 86(1981) No. C8 S. 7210-7254
- /6/ Whitten, G. Z.:  
The Chemistry of Smog Formation - A Review of Current Know-  
ledge. Environment International, 9 (1983) S. 447-463
- /7/ Stockwell, W. R.; J. G. Calvert:  
The Mechanism of NO<sub>3</sub> and HONO Formation in the Nighttime  
Chemistry of the Urban Atmosphere. Journal of Geophysical  
Research, 88 (1983) No. C11 S. 6673-6682



- /8/ Brever, D. A.; T. R. Augustsson; J. S. Levine:  
The Photochemistry of Anthropogenic Nonmethane Hydrocarbons  
in the Troposphere. Journal of Geophysical Research, 88  
(1983) No. C11 S. 6683-6695
- /9/ Martinez, R. I.; J. T. Herron; R. E. Huie:  
The Mechanism of Ozone-Alkene Reactions in the Gas Phase. A  
Mass Spectrometric Study of the Reactions of Eight Linear  
and Branched-Chain Alkenes. Journal of the American Chemical  
Society, 103 (1981) S. 3807-3820
- /10/ Drummond, J.; D. H. Ehhalt; G. Hübler; F. J. Johnen;  
W. Junkermann; C. Kessler; A. Khedim; L. Kins; F. Meixner;  
D. Mihelcic; K. Müller; D. Perner; U. Platt; B. Rudolph;  
J. Rudolph; B. Schubert; A. Volz:  
Bestimmung des chemischen Abbaus der Stickoxide in der  
Atmosphäre. Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung,  
München (Hrsg.): BPT-Bericht 3/86, München 1986
- /11/ Barnes, I.; V. Bastian; K. H. Becker; E. H. Fink; F. Zabel:  
Reactivity Studies of Organic Substances towards Hydroxyl  
Radicals under Atmospheric Conditions. Atmospheric Environ-  
ment, 16 (1982) S. 545-550
- /12/ Atkinson, R.; S. M. Aschmann; A. M. Winer; J. N. Pitts jr.:  
Rate Constants for the Reaction of OH Radicals with a Series  
of Alkanes and Alkenes at  $299 \pm 2$  K. International Journal  
of Chemical Kinetics, 14 (1982) S. 507-516
- /13/ Whitbeck, M.:  
Photo-Oxidation of Methanol. Atmospheric Environment, 17  
(1983) S. 121-126
- /14/ Becker, K.H.; U. Schurath; H. Seitz:  
Ozone-Olefin Reactions in the Gas Phase - 1. Rate Constants  
and Activation Energies. International Journal of Chemical  
Kinetics, 6 (1974) S. 725-739



- /15/ Leone, J. A.; J. H. Seinfeld:  
Comparative Analysis of Chemical Reaction Mechanisms for Photochemical Smog. Atmospheric Environment, 19 (1985) S. 437-464
- /16/ Stockwell, W. R.:  
A Homogeneous Gas Phase Mechanism for Use in a Regional Acid Deposition Model. Atmospheric Environment, 20 (1986) S. 1615-1632
- /17/ Atkinson, R.; A. C. Lloyd; L. Wings:  
An Updated Chemical Mechanism for Hydrocarbon /NO<sub>x</sub>/ SO<sub>2</sub> Photooxidations suitable for Inclusion in Atmospheric Simulation Models. Atmospheric Environment, 16 (1982) S. 1341-1355
- /18/ Ehhalt, D. H.:  
Chemische Reaktionen in der Stratosphäre. In: VDI-Bildungswerk (Hrsg.): Chemische und physikalische Reaktionen von Spurenstoffen in der Atmosphäre. München, Seminar März 1985
- /19/ Guderian, R.; D. T. Tingey; R. Rabe:  
Wirkungen von Photooxidantien auf Pflanzen. In: Umweltbundesamt (Hrsg.): Luftqualitätskriterien für photochemische Oxidantien. Berichte-Umweltbundesamt 5/83, Berlin: Erich Schmidt Verlag GmbH 1983, S. 205-427
- /20/ Umweltbundesamt (Hrsg.):  
Luftreinhalteung '81 - Entwicklung - Stand - Tendenzen. Materialien zum zweiten Immissionsschutzbericht der Bundesregierung an den Deutschen Bundestag nach §61 Bundesimmissionsschutzgesetz. Berlin: Erich Schmidt Verlag GmbH 1981
- /21/ Fichtner/Prognos (Hrsg.):  
Parameterstudie örtliche und regionale Versorgungskonzepte für Niedertemperaturwärme. Technische Daten und Kosten der Wärmeversorgungssysteme sowie deren überschaubare Weiterentwicklung. Band 3 1983
- /22/ Bakkum, A.; C. Veldt:  
Emission Factors for Combustion Processes - The Relation with Source Capacity and Load. Discussion paper for the OECD workshop on Comparison of Emission Inventory Data. Schauinsland, October 22-24, 1986

- /23/ Herlan, A.:  
On the Formation of Polycyclic Aromatics - Investigation of Fuel Oil and Emissions by HRMS. Combustion and flame, 31 (1978) S. 297-307
- /24/ Veldt, C.:  
Rekensysteem Luchtverontreiniging XLVI - Basisdocument Koolwaterstoffen I. TNO-Rapport CMP 85/01. 's-Gravenhage 1984
- /25/ Umweltbundesamt (Hrsg.):  
Das Abgas-Emissionsverhalten von Personenkraftwagen in der Bundesrepublik Deutschland im Bezugsjahr 1980. Berichte - Umweltbundesamt 9/80. Berlin: Erich Schmidt Verlag GmbH 1980
- /26/ Umweltbundesamt (Hrsg.):  
Das Abgas-Emissionsverhalten von Nutzfahrzeugen in der Bundesrepublik Deutschland im Bezugsjahr 1980. Berichte - Umweltbundesamt 11/83. Berlin: Erich Schmidt Verlag GmbH 1983
- /27/ Veldt, C.:  
Emissions from Road Transport. Discussion paper for the OECD workshop on Comparison of Emission Inventory Data. Schauinsland, October 22-24, 1986
- /28/ Schröder, H.:  
Kohlenwasserstoff-Emissionen von Kraftfahrzeugen mit Ottomotor. Umwelt, 9 (1979) S. 368-371
- /29/ Fricker, L.:  
Anlagen zur Herabsetzung der Benzin-Verdunstungs-Emissionen an Personenkraftwagen. Automobiltechnische Zeitschrift, 79 (1977) S. 59-63
- /30/ Nelson, P. F.; S. M. Quigley; M. Y. Smith:  
Sources of Atmospheric Hydrocarbons in Sidney - A Quantitative Determination using a Source Reconciliation Technique. Atmospheric Environment, 17 (1983) S. 439-449

- /31/ Goethel, G. F.:  
Entstehung und Verhütung von Emissionen in der Mineralölin-  
dustrie. Staub-Reinhaltung der Luft, 42 (1982) S. 465-469
- /32/ Winkler, E.:  
Maßnahmen zur Begrenzung von Emissionen bei der Lagerung und  
Verladung von Kohlenwasserstoffen.  
In: VDI (Hrsg.): Deutscher Ingenieurtag, VDI-Berichte 339.  
Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH 1979, S. 37-43
- /33/ CONCAWE (Hrsg.):  
Volatile Organic Compound Emissions: an Inventory for  
Western Europe. Concaawe-Report No. 2/86. Den Haag 1986
- /34/ Veldt, C.:  
Persönliche Mitteilung. TNO, Apeldoorn 1987
- /35/ Schaaf, R.:  
Lösemittlemissionen und ihre Auswirkungen auf die Umwelt.  
Wasser, Luft und Betrieb, 84, Nr. 3 (1984) S. 36-38
- /36/ Biethan, U.:  
Lacke und Lösemittel - Eigenschaften, Herstellung, Anwendung.  
Weinheim, New York: Verlag Chemie 1979
- /37/ Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-  
Westfalen (Hrsg.): Luftreinhalteplan Rheinschiene Süd  
1977-1981. LIS-Berichte. Essen 1976
- /38/ Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-  
Westfalen (Hrsg.): Luftreinhalteplan Rheinschiene Süd  
1982-1986 (1. Fortschreibung). LIS-Berichte. Essen 1983
- /39/ Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-  
Westfalen (Hrsg.): Luftreinhalteplan Rheinschiene Mitte  
1982-1986. LIS-Berichte. Essen 1982

- /40/ Bouscaren, R.; C. Veldt; K.-H. Zierock:  
CORINE - Emission Inventory Project - Preparatory Action.  
Commission of the European Communities, DG XI, Final Report.  
Paris 1986
- /41/ Meinl, H.:  
Das deutsch/niederländische Programm "Photochemical Oxidant  
and Acid Deposition Model Application within the Framework of  
Control Strategy Development" (PHOXA) - Übersicht, Zielset-  
zungen, Europäische Datenbasen für Modellanwendungen. In:  
Umweltbundesamt (Hrsg.): Beiträge zum IMA-Querschnitts-  
seminar vom 22. bis 24 Januar 1986 im Berliner Reichstagsge-  
bäude. Texte-Umweltbundesamt 13/86. Berlin 1986
- /42/ OECD, Air Management Policy Group (Hrsg.):  
The OECD-MAP Emission Inventory for SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and VOC's.  
-Draft-. Paris 1987
- /43/ Lamason, W. H.; T. Lahre:  
Procedures for the Preparation of Emission Inventories for  
Volatile Organic Compounds - Volume I.  
EPA-450/2-77-028, 2nd Edition. U.S. Environmental Protection  
Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Re-  
search Triangle Park, NC, September 1981
- /44/ Lahre, T.:  
Procedures for the Preparation of Emission Inventories for  
Volatile Organic Compounds - Volume II: Emission Inventory  
Requirements for Photochemical Air Quality Simulation Mo-  
dels. EPA-450/4-79-018. U.S. Environmental Protection Agency,  
Office of Air Quality Planning and Standards. Research  
Triangle Park, NC. September 1979
- /45/ Boysen, B.; R. Friedrich; Th. Müller; A. Voß:  
Feinmaschiges Kataster der SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub>-Emissionen in Baden-  
Württemberg für die Zeit der TULLA-Messkampagne. Karlsruhe,  
2. Statuskolloquium des PEF vom 4. bis 7. März 1986



- /46/ Boysen, B.; R. Friedrich; Th. Müller; A. Obermeier; A. Voß:  
Zeitlicher Verlauf und räumliche Verteilung der Emissionen  
von SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und gasförmigen Verbindungen in Baden-Württem-  
berg. Karlsruhe, 3. Statuskolloquium des PEF vom 10. bis  
12. März 1987
- /47/ Statistisches Landesamt Baden-Württemberg (Hrsg.):  
Verarbeitendes Gewerbe 1985. Statistik von Baden-Württem-  
berg, Band 363, Stuttgart 1986
- /48/ Chemical Data Services (Hrsg.):  
Chemfacts Federal Republic of Germany. Third Edition 1982.  
IPC Industrial Press Ltd. Sutton Surrey. England 1982