

Reaktivitätskonzept bei flüchtigen organischen Verbindung (VOC)

Rainer Steinbrecher



Luftqualität und Umwelt



Photooxidantienbildung



Ozonproduktion und VOC



Anthropogene und biogene VOC



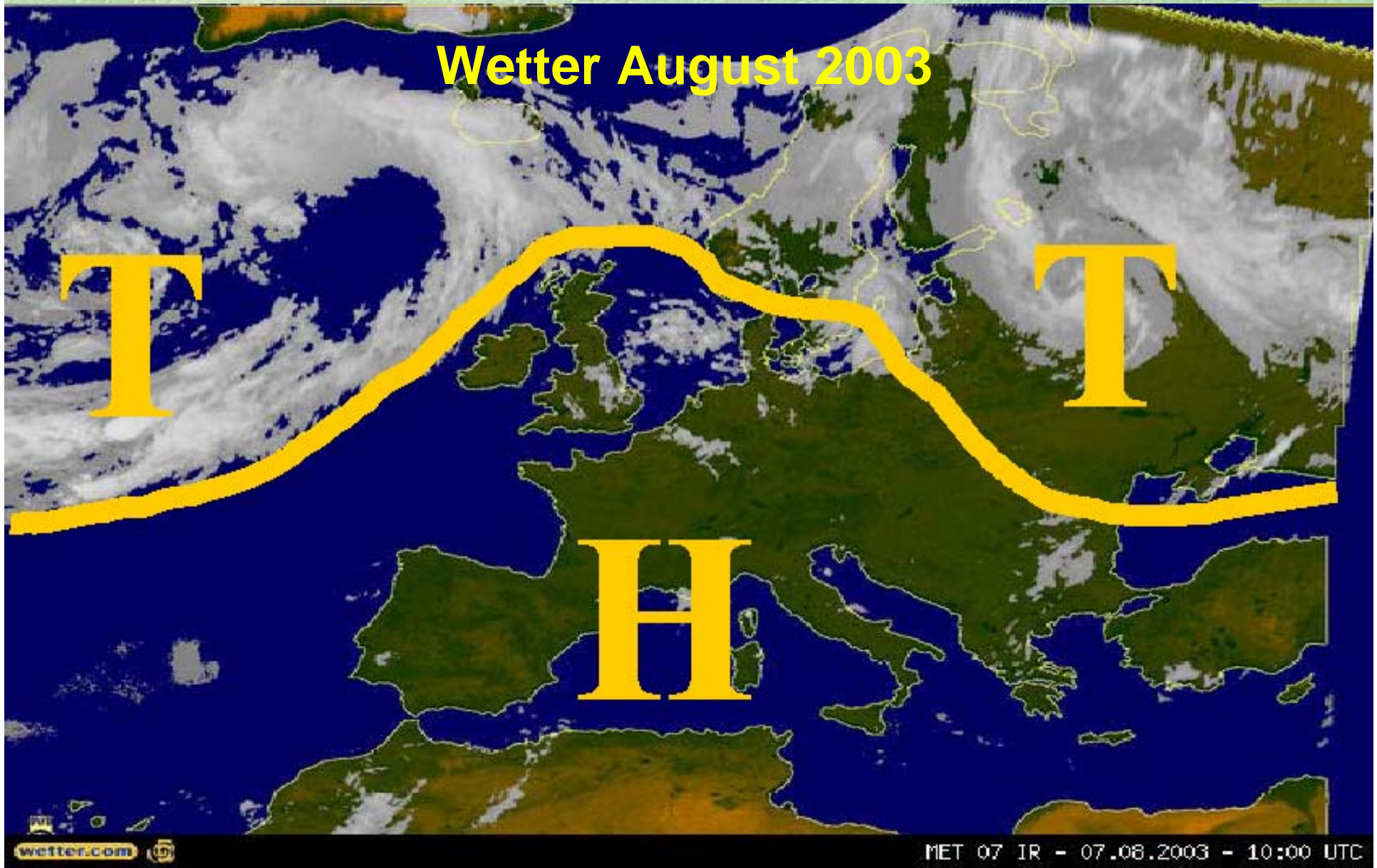
Potentielle Ozonbildung



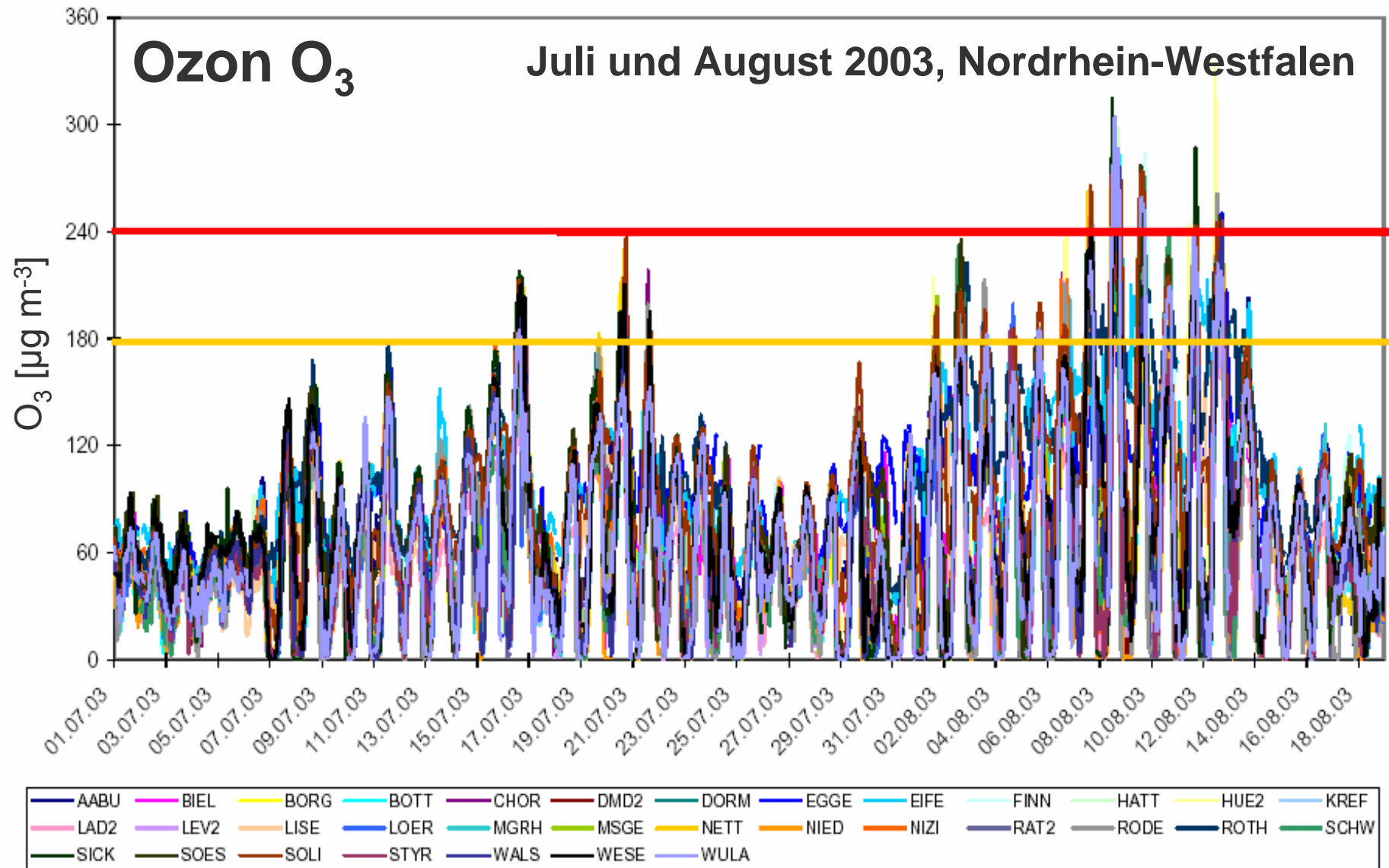
Fazit

Luftqualität und Umwelt

Wetter August 2003

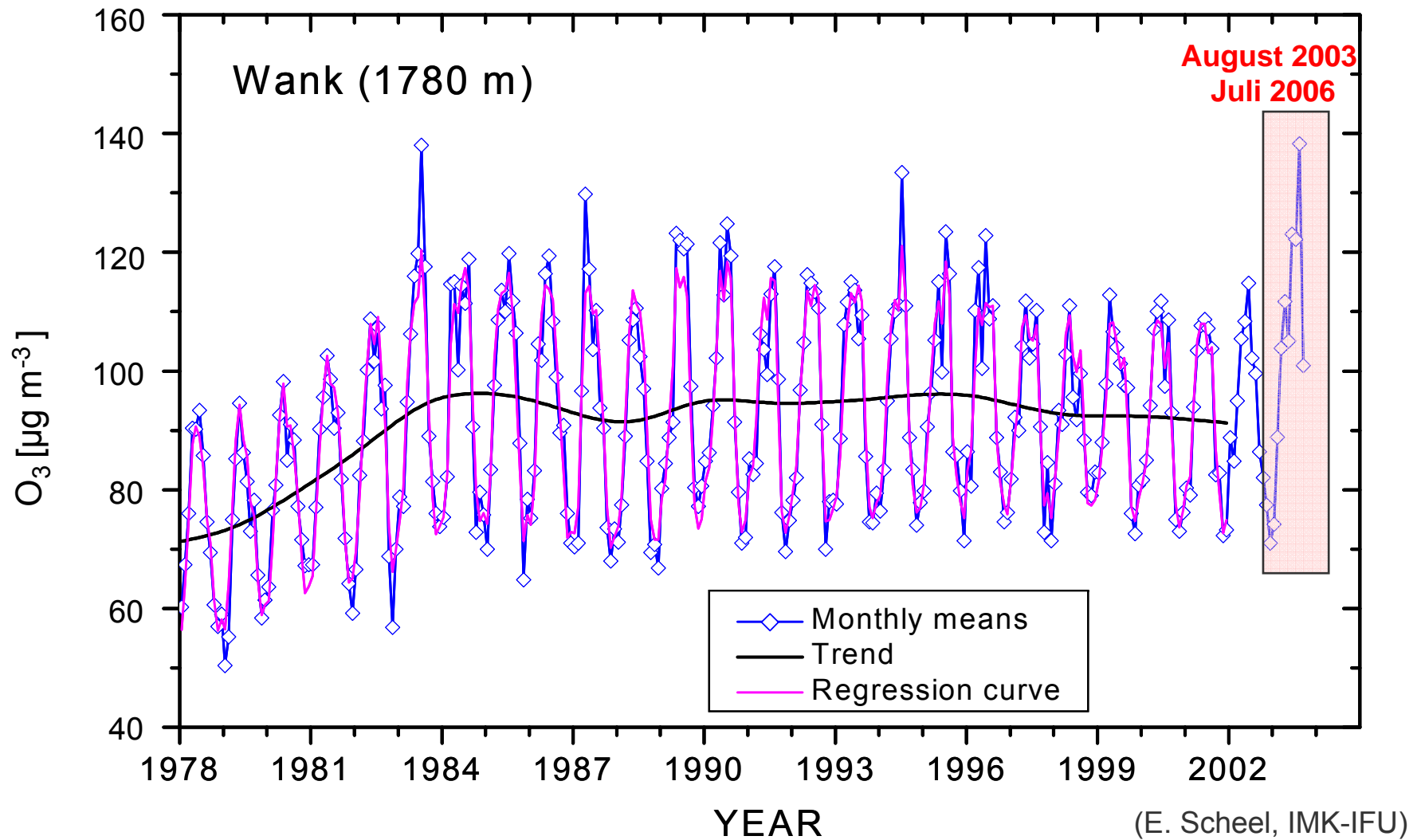


Luftqualität und Umwelt

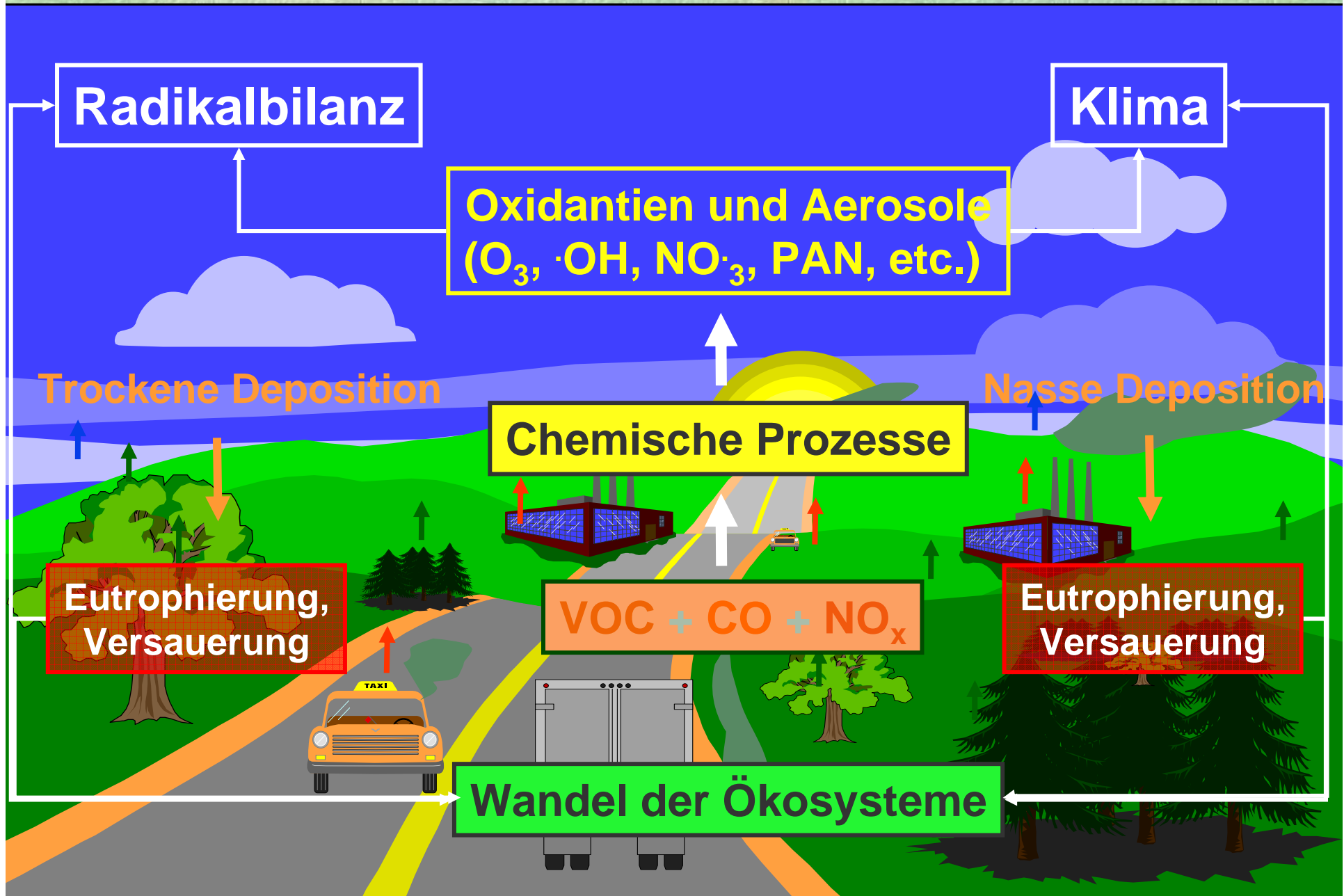


Luftqualität und Umwelt

Ozone Wank (1780 m asl.), Garmisch-Partenkirchen



Luftqualität und Umwelt



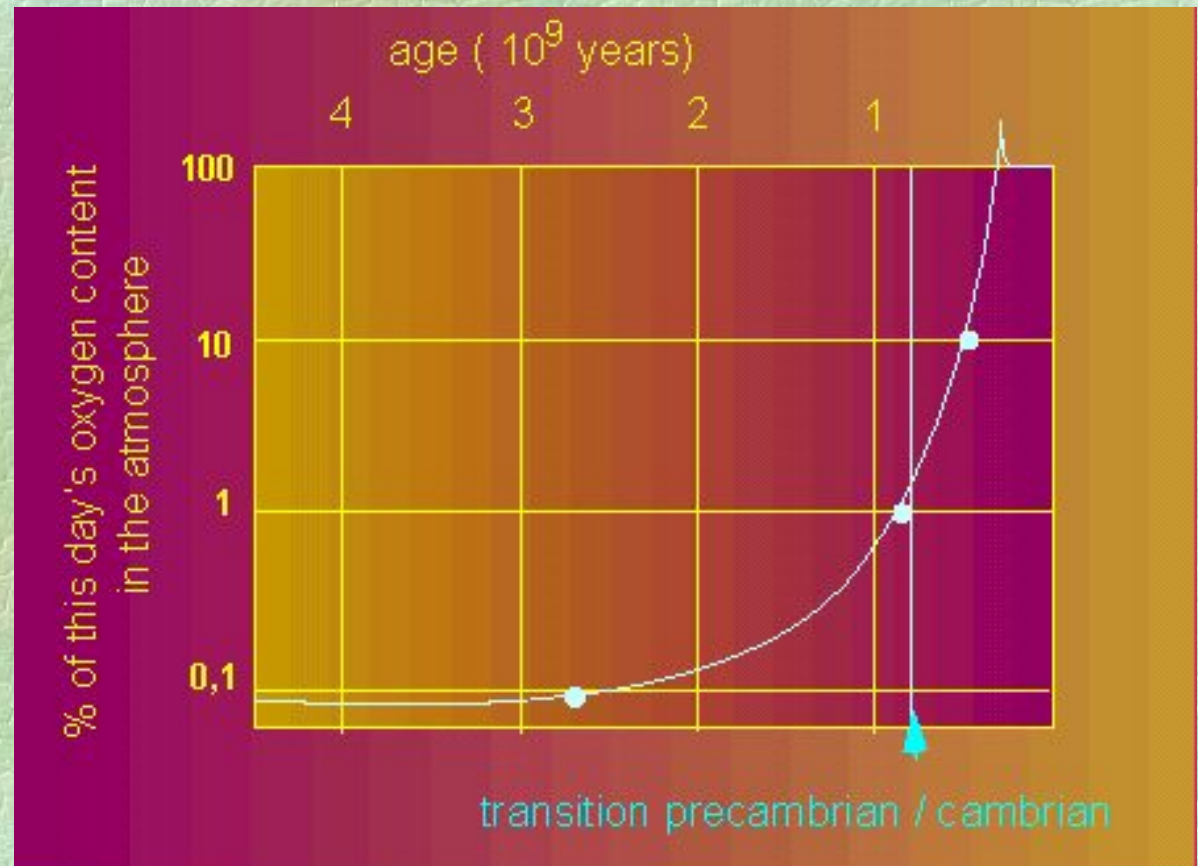
Luftqualität und Umwelt

Bodennahes Ozon: Der Ursprung

3,5 Mrd. Jahre



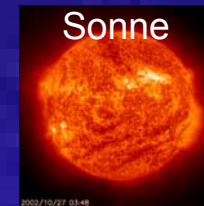
Sauerstoff O₂



Luftqualität und Umwelt

Bodennahes Ozon: Der Ursprung *Stratosphäre*

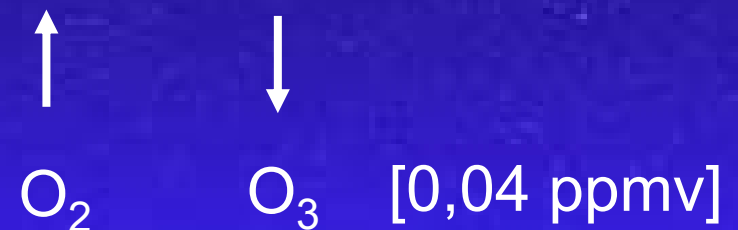
Atmosphäre



stratosphere



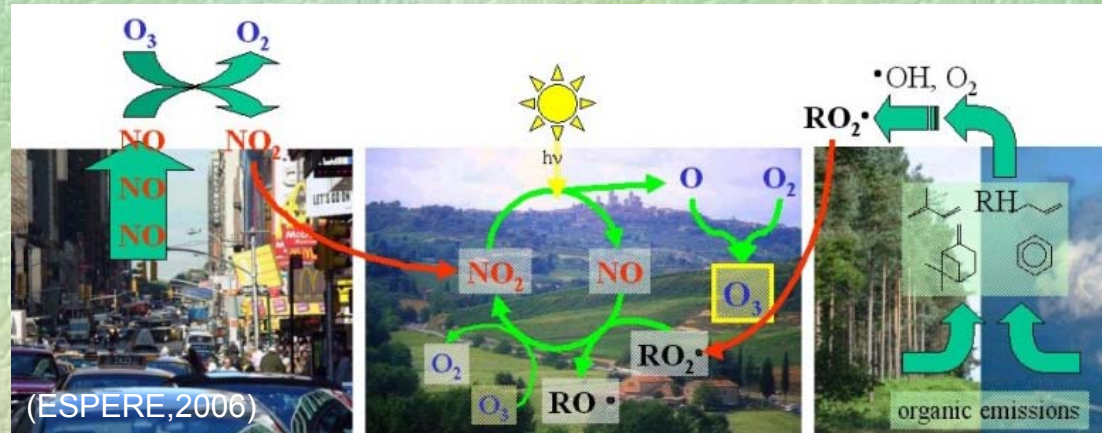
troposphere



Luftqualität und Umwelt

Bodennahes Ozon: Quellen in Europa

➤ Stratosphäre



➤ Photochemie



Regional

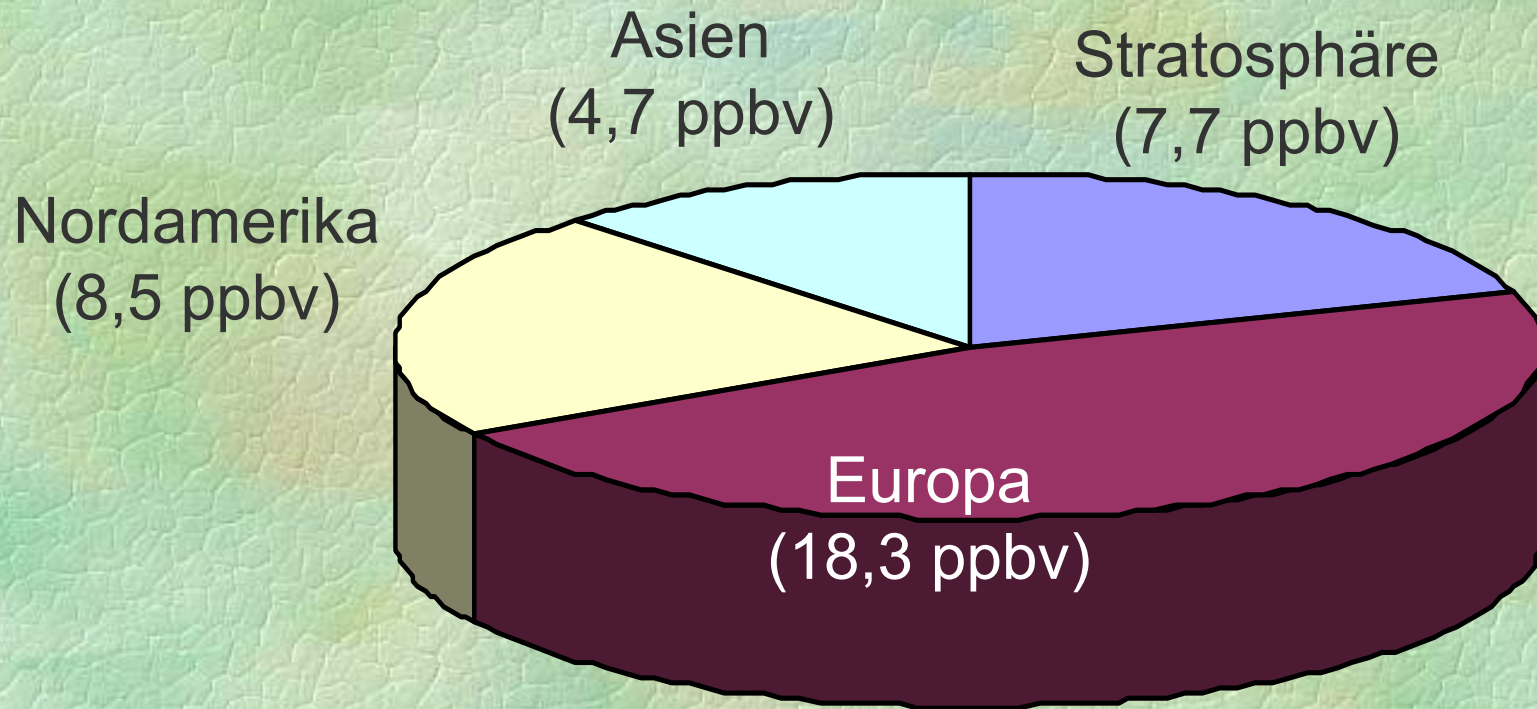


Interkontinental

Luftqualität und Umwelt

Bodennahes Ozon: Quellen in Europa

Waldhof, Deutschland (O₃ Hintergrund 1998: 39,2 ppbv)



(Derwent et al., 2004)

Luftqualität und Umwelt

Bodennahe Ozon: Trends in Europa

- Mace Head, Irland (Hintergrund Ozon)
 - 12-monats gleitender Mittelwert
 - Zeitraum 1990 bis 2003
- Anstieg mit einer Rate von
+ 0.48 ppbv pro Jahr
trotz erheblicher
Emissionsminderungsmaßnahmen von
Ozonvorläuferverbindungen in Europa
 - Ein weiterer Anstieg mit vergleichbarer
Rate ist wahrscheinlich

(Derwent et al., 2006)

Luftqualität und Umwelt

Bodennahe Ozon: Trends in Europa

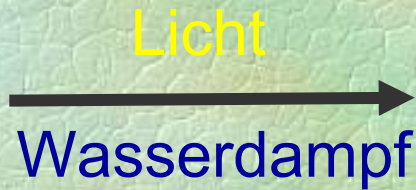
Handlungsoptionen

- Alle Möglichkeiten zur Emissionsminderung von Vorläufersubstanzen ausnutzen und zwar
 - Weltweit (MFR-Szenario)
 - nur dann erhalten wir eine
- Abnahme mit **- 0.14 ppbv pro Jahr** oder **- 4 ppbv in 2030**

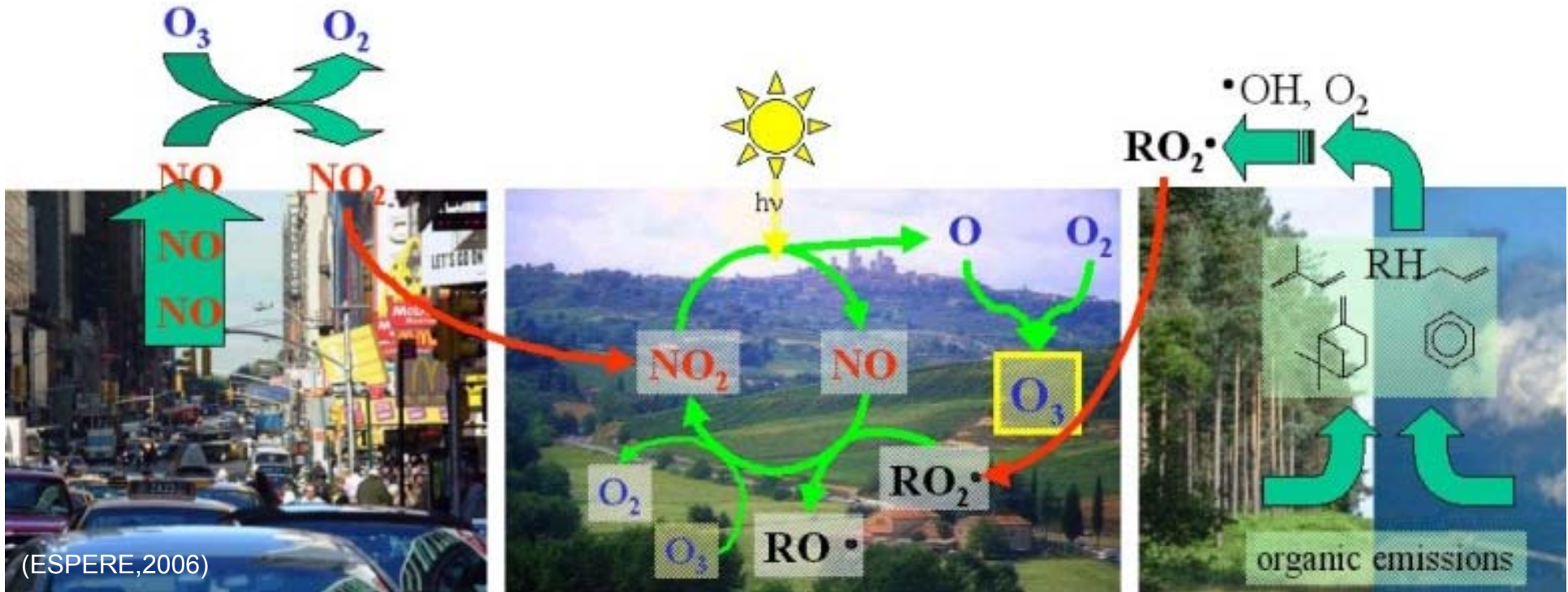
(Derwent et al., 2006)

Photooxidationenbildung

Ozone
 NO_x
 VOC



Radikale
 (O_3 , HO, NO_3 , org-R)
 PAN
 CO



(ESPERE, 2006)

Photooxidationbildung

Radikal Chemie:

$O_3/OH/NO_3/NO_x/VOC$

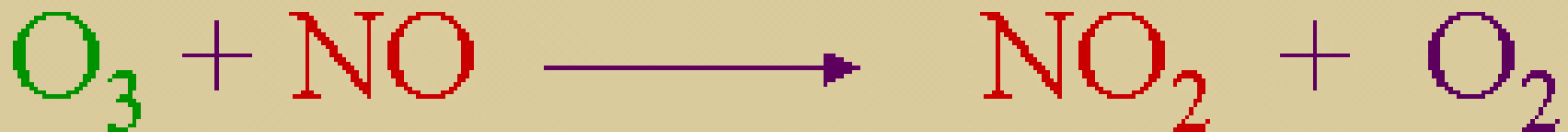
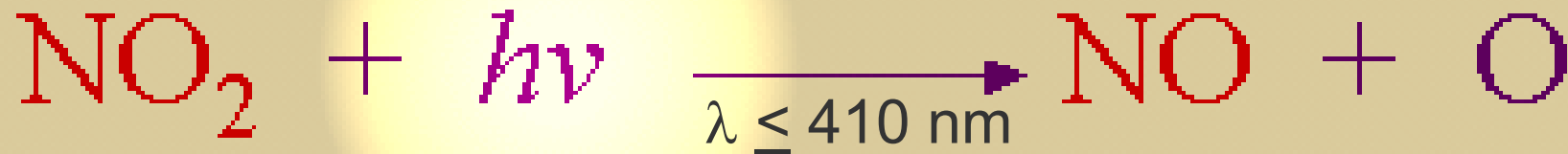


Waschmittel der Atmosphäre

Photooxidationbildung

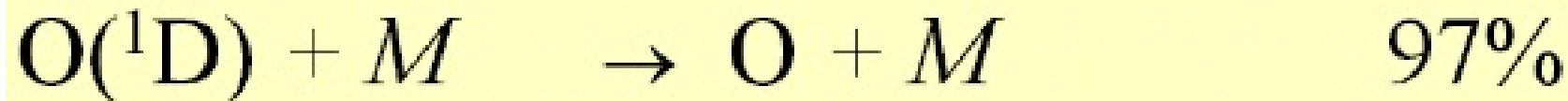
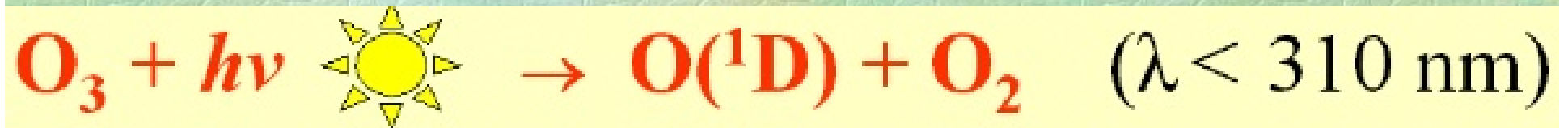
Radikal Chemie: Ozone/NO_x

Photostationäres Gleichgewicht!



Photooxidationbildung

Radikal Chemie: HO/O₃



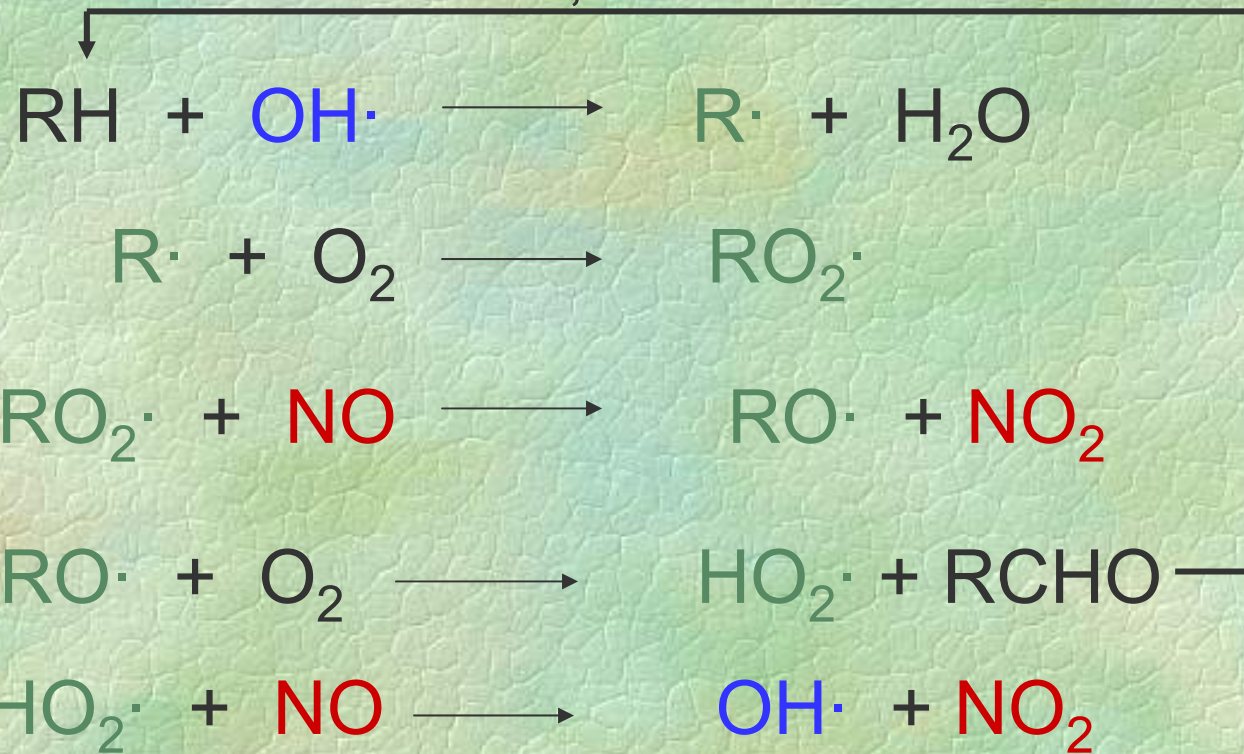
M: z. B. VOC

Photooxidationenbildung

Rolle der VOC

VOC = RH

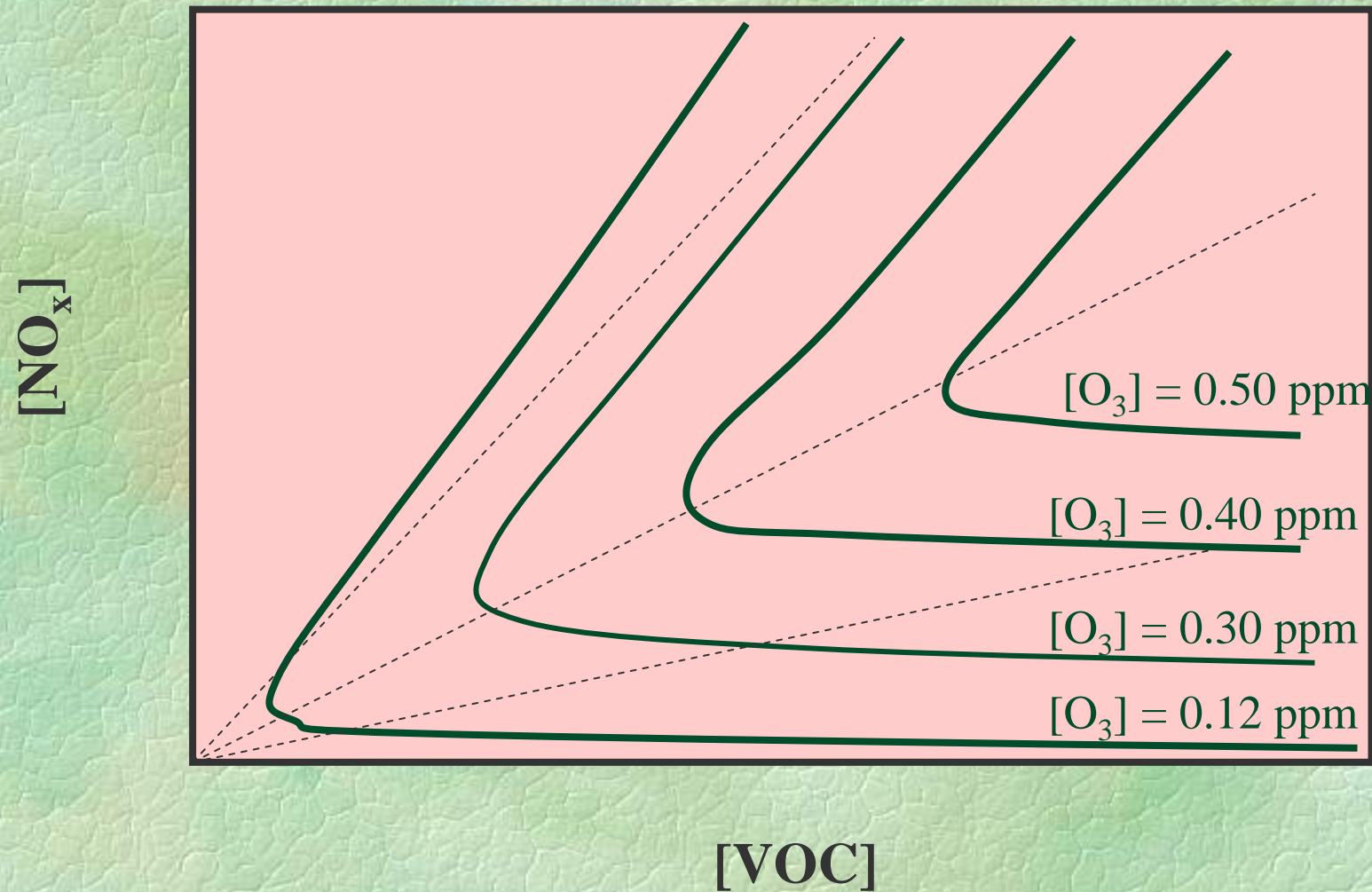
Plus, RCHO wird RH.



Hoppla, 2 für 1!

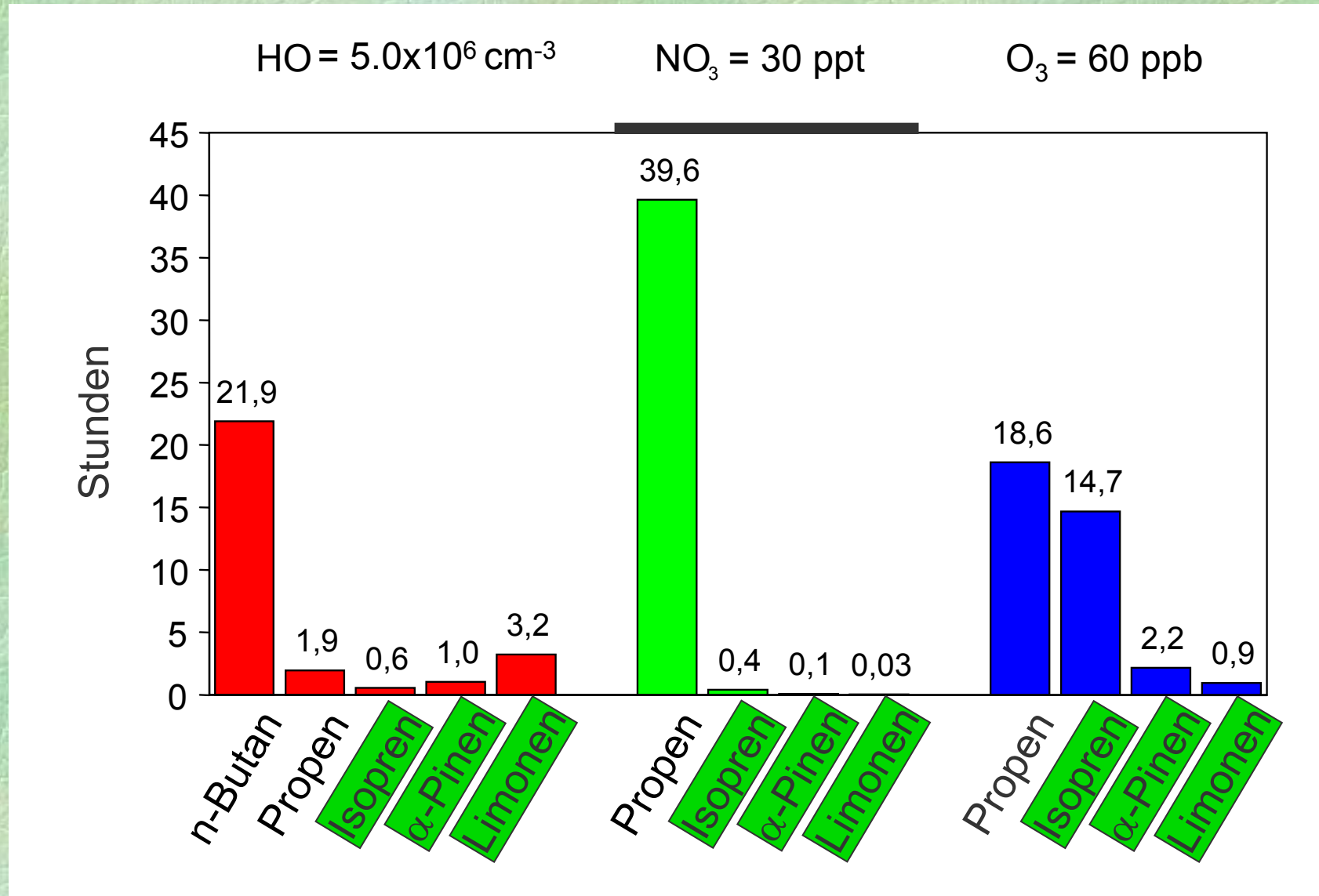
Photooxidationbildung

Ozonkontrolle – Das Isoplethendiagramm



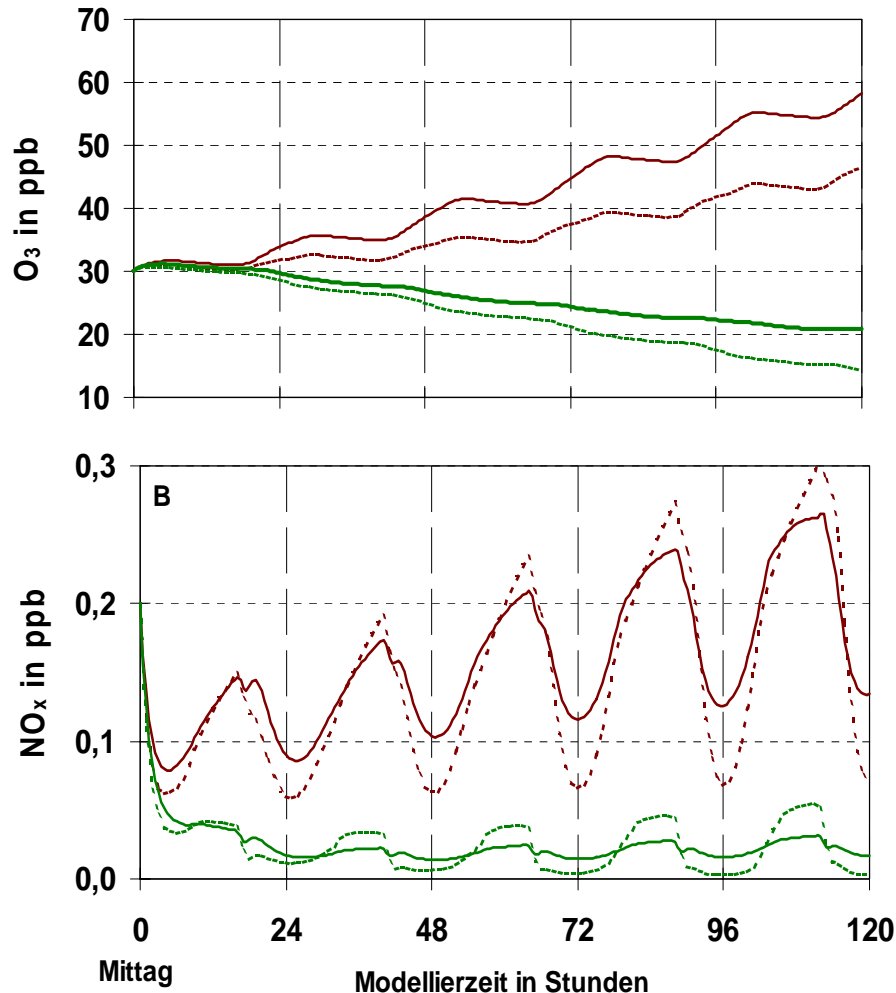
Ozonproduktion und VOC

Halbwertszeit in der Atmosphäre



Ozonproduktion und VOC

Simulationsexperiment



BIO-REMOTE (grün) und BIO-POLLUTED (rot) Szenarien mit RACM (durchgezogene Linie) und FMI (gepunktete Linie) photochemischen Mechanismen.

Simulationsbedingungen:

Temperatur: 298 K, Druck: 1013 mbar,
 Periode: 5 Tage, beginnend Mittags,
 Photolysefrequenz:
 1. Juli, 45°N, $M=2,96E19 \text{ cm}^{-3}$.

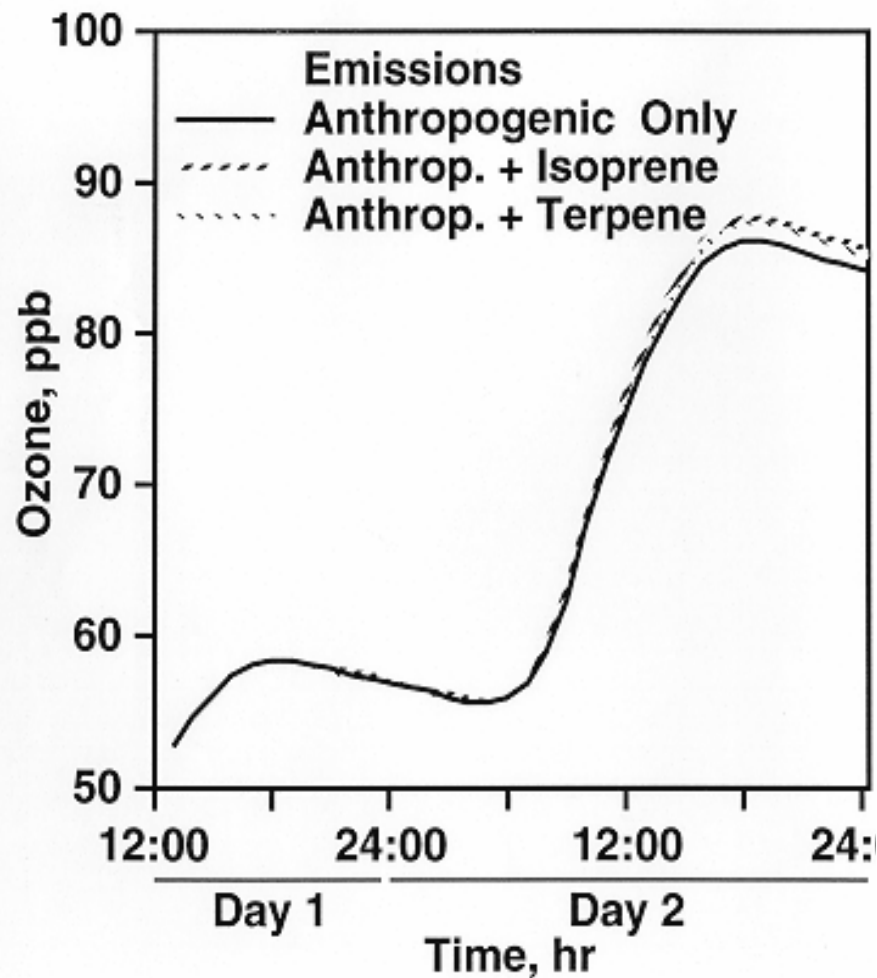
Anfangskonzentrationen:

| | | | |
|------------------|---------|-------------------------------|----------|
| H ₂ O | 1.0 % | CO | 100 ppb |
| O ₃ | 30 ppb | CH ₄ | 1700 ppb |
| NO | 0.1 ppb | H ₂ | 500 ppb |
| NO ₂ | 0.1 ppb | H ₂ O ₂ | 2 ppb |
| HNO ₃ | 0.1 ppb | HCHO | 1 ppb |
| Isopren | 0.1 ppb | Limonen | 0.05 ppb |
| α-Pinen | 0.5 ppb | | |

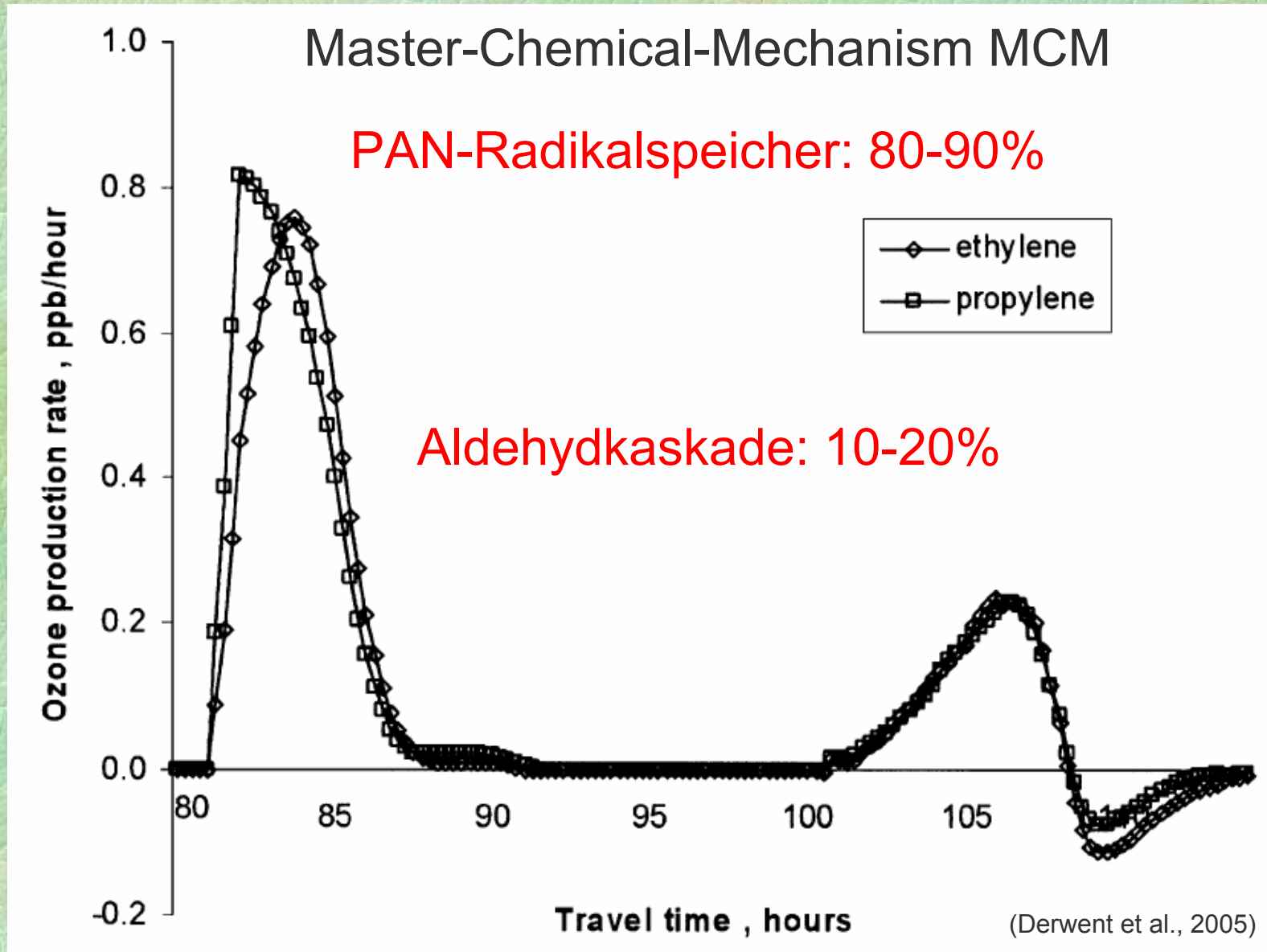
BIO- Emissionen Konstant ($\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)

| | REMOTE/POLLUTED |
|---------------------------------|--|
| NO | 1.1E4 / 1.1E5 |
| Limonen | 4.1E4 |
| α-Pinen | 1.6E5 |
| Variabel im Tagesverlauf | |
| Isopren | $2.0E-12 \times J(\text{NO}_2) \times M$ |
| Limonen | $1.0E-12 \times J(\text{NO}_2) \times M$ |
| α-Pinene | $6.0E-12 \times J(\text{NO}_2) \times M$ |

Ozonproduktion und VOC



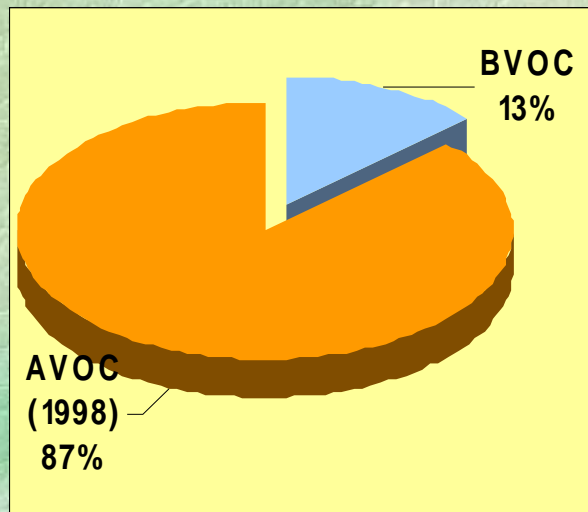
Ozonproduktion und VOC



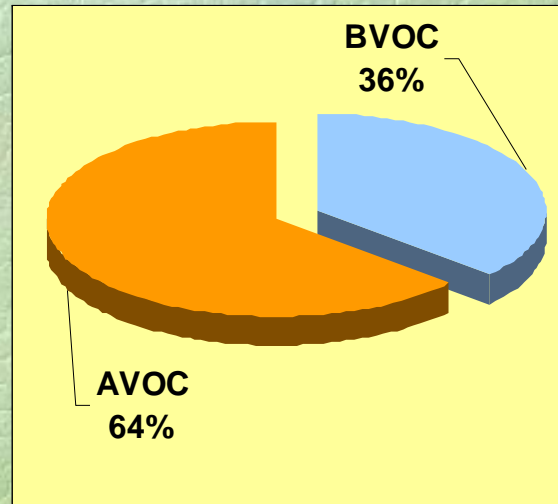
Anthropogene und Biogene VOC

Potentielle VOC-Emission für Deutschland

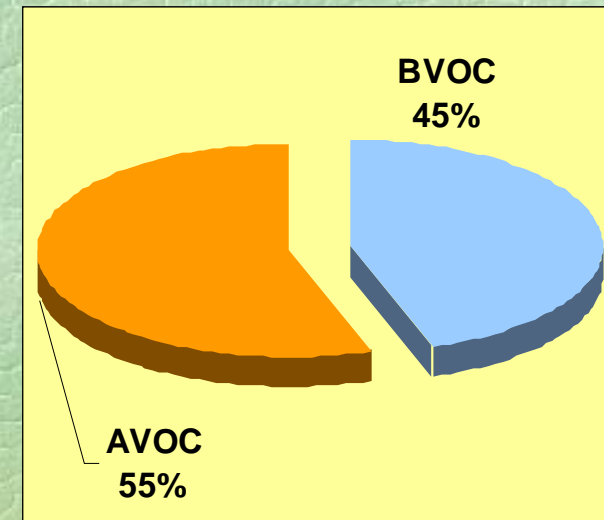
Jahr 2000



August 2003



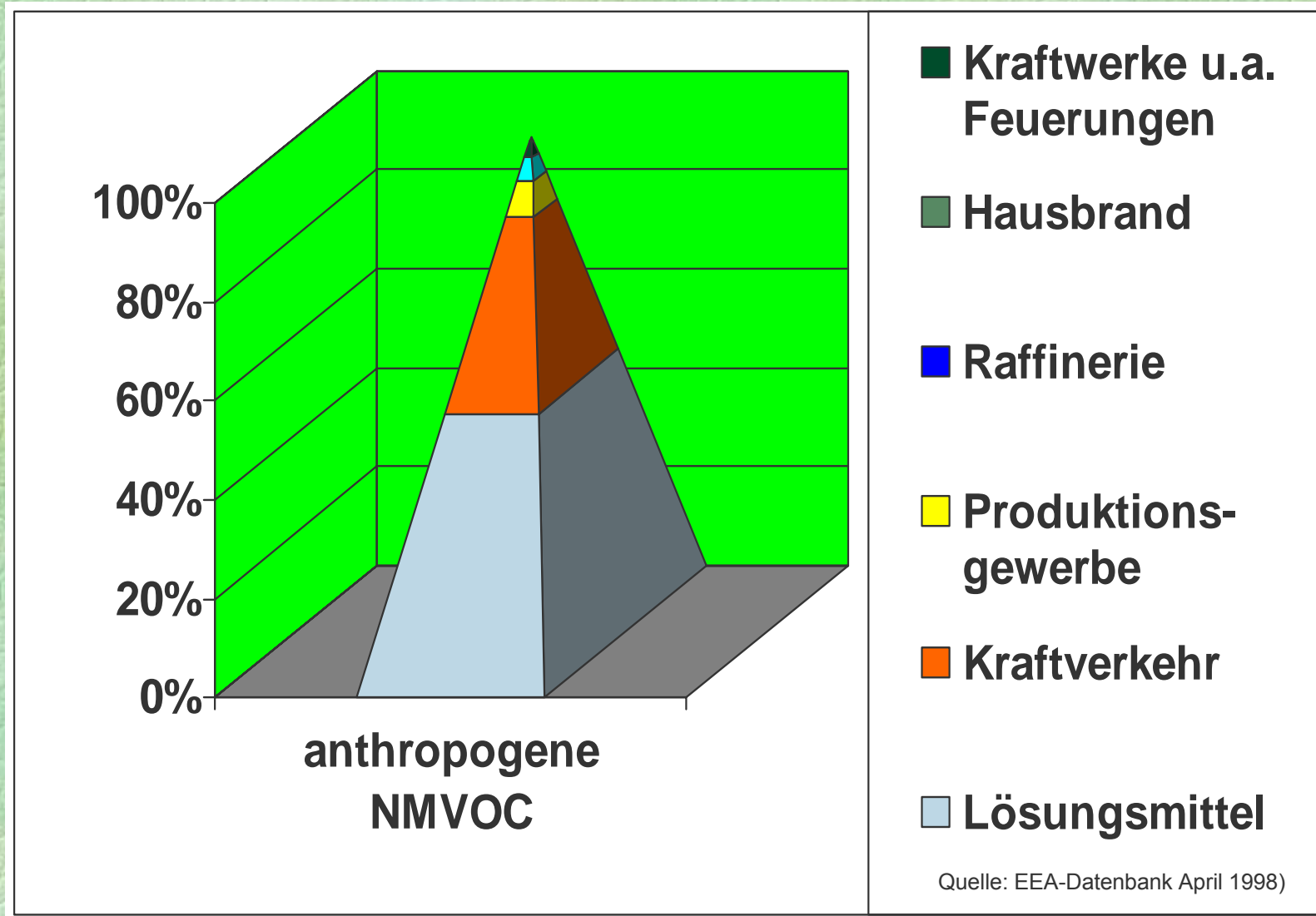
01.08.2003 -10.08.2003



Quelle anthropogene Emissionen: IER, Stuttgart

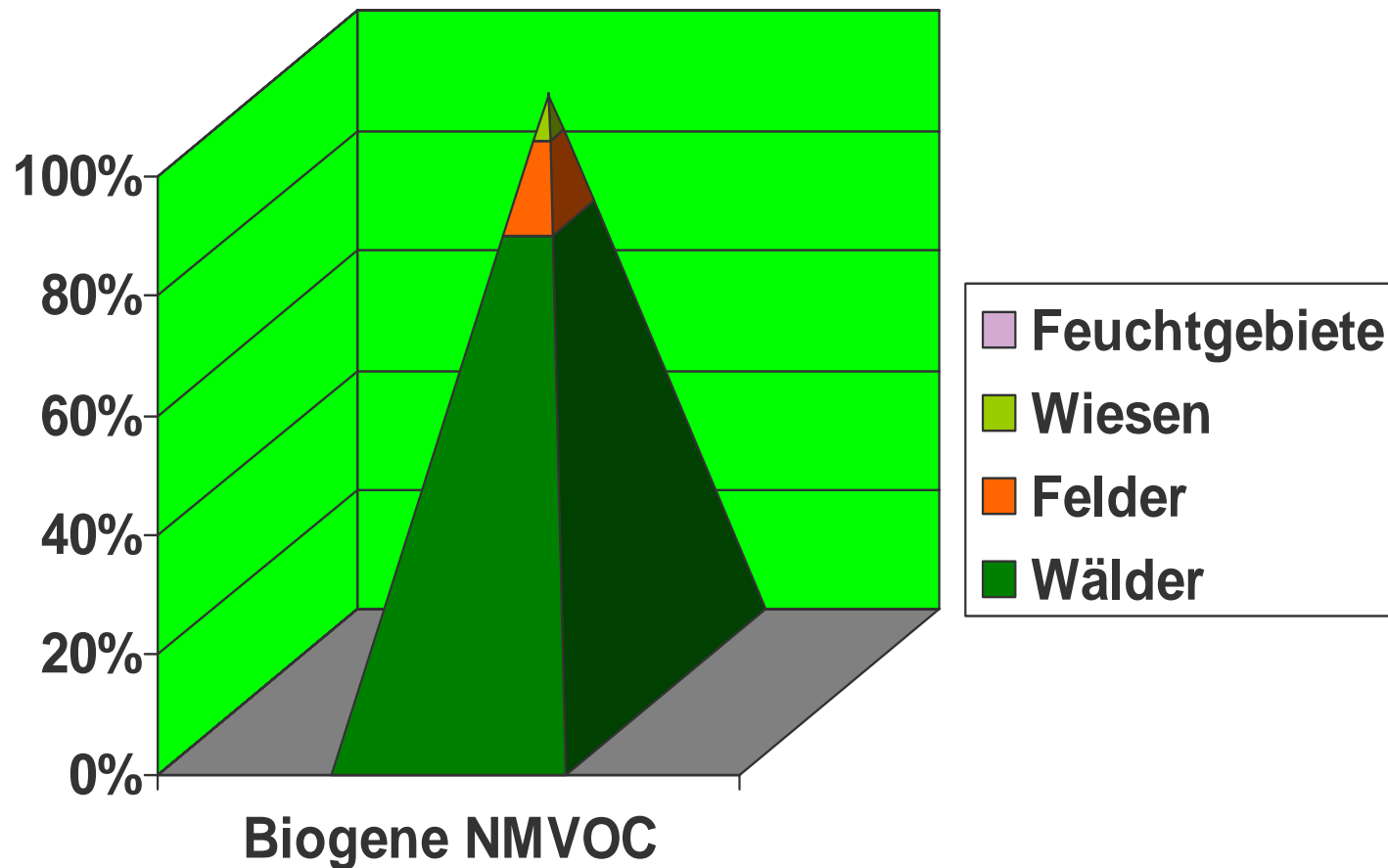
Anthropogene und Biogene VOC

Quellkategorien Anthropogen



Anthropogene und Biogene VOC

Quellkategorien Biogen



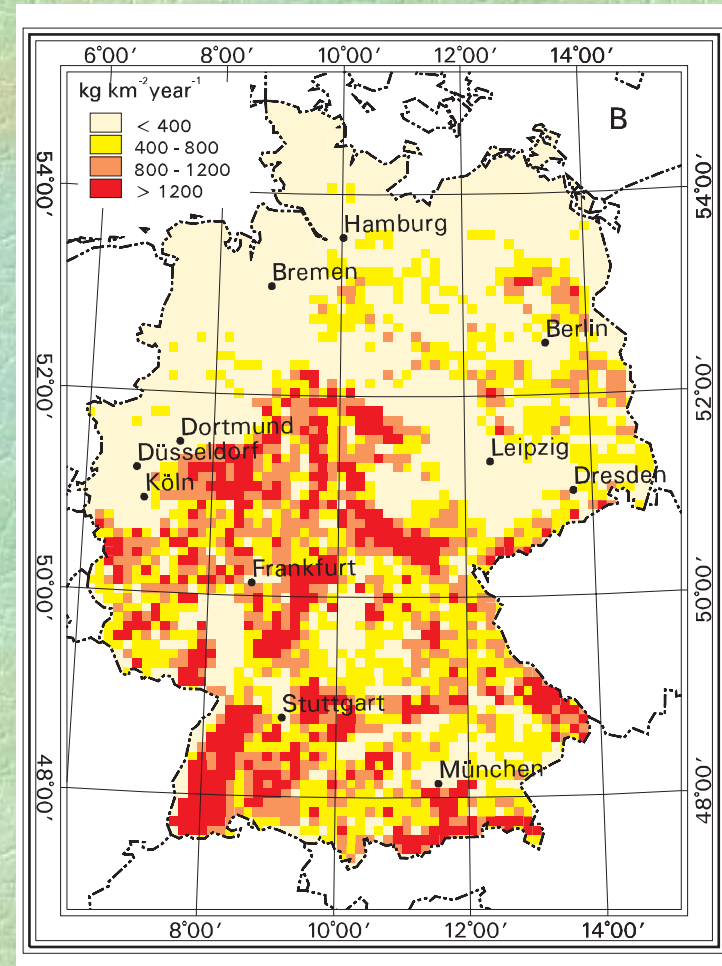
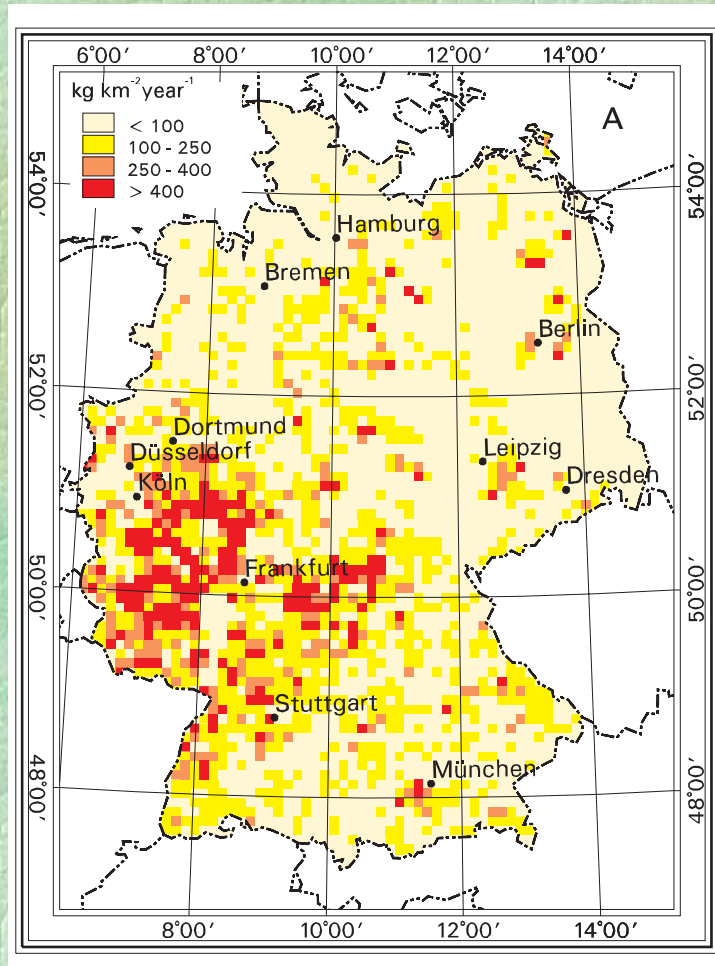
Simpson *et al.* (1998),

Anthropogene und Biogene VOC

BVOC Emissionen (10jähriges Mittel 1994 - 2003)

Isopren

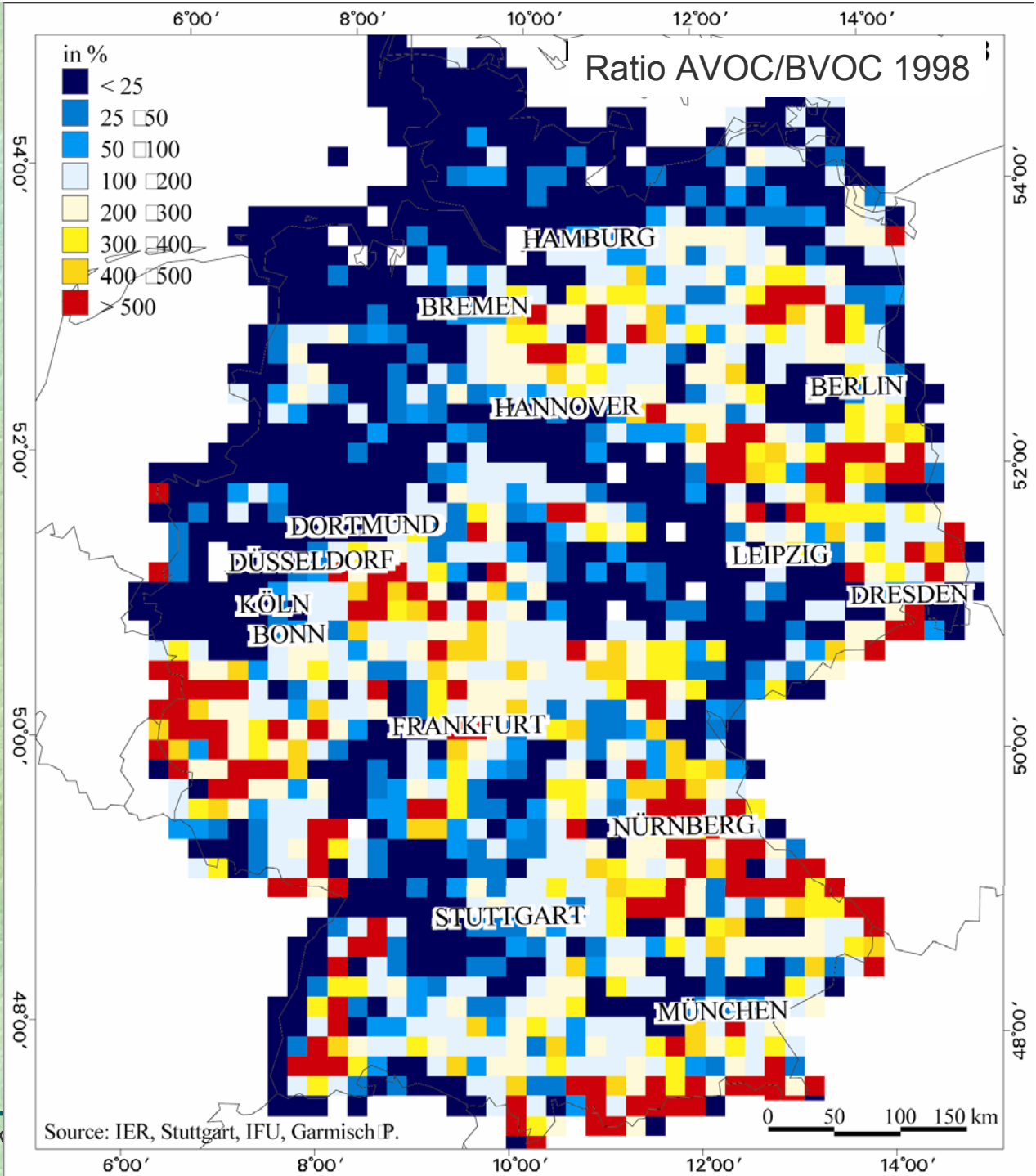
Σ -Monoterpene



BVOC und AVOC Emissionen 1998

(ohne Reaktivität)

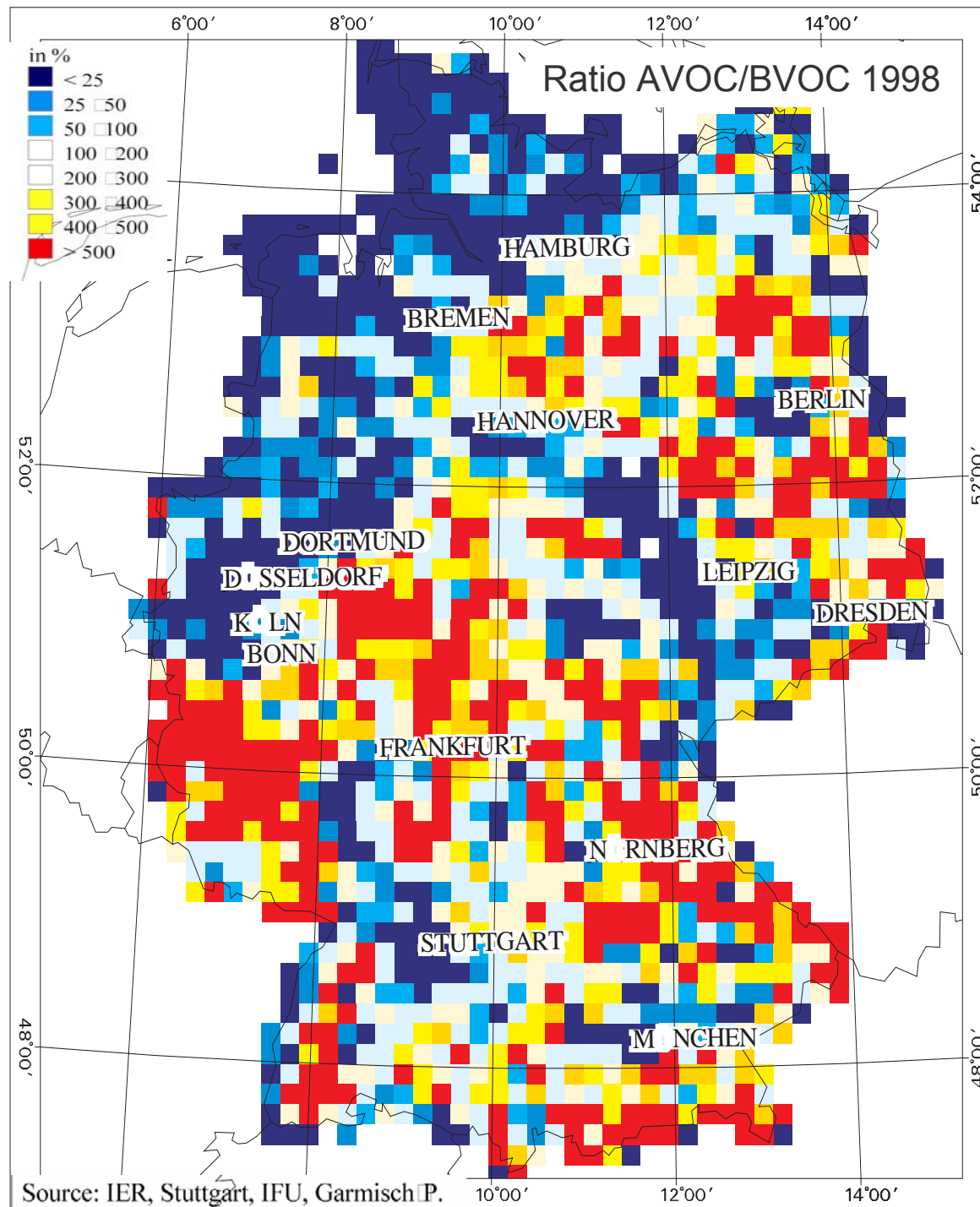
Reaktivitätsk



BVOC und AVOC Emissionen 1998

(mit Reaktivitäten, nach Carter et al. 1994)

Reaktivitäts



Anthropogene und Biogene VOC

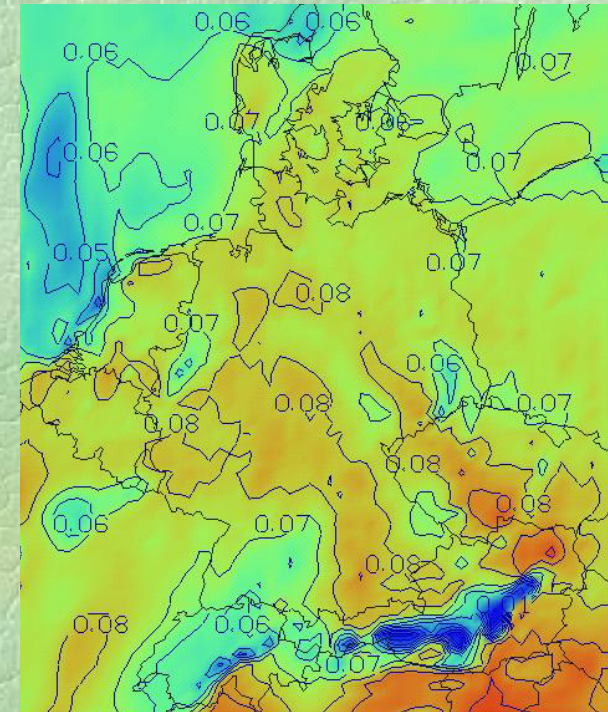
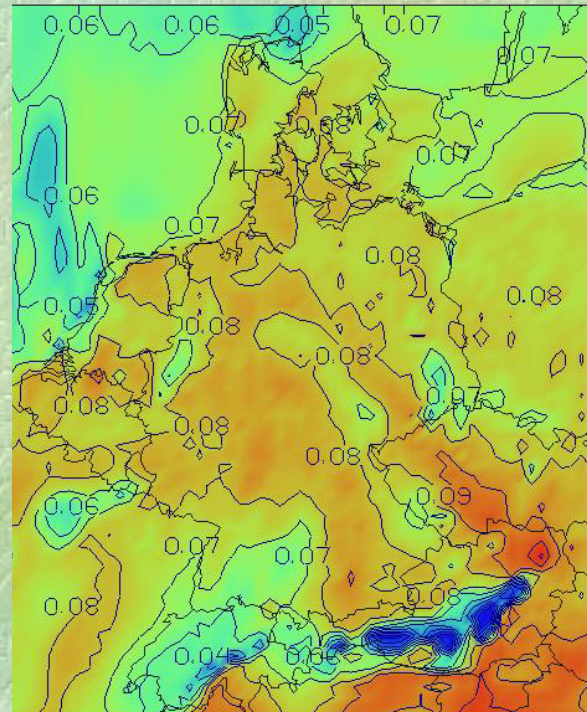
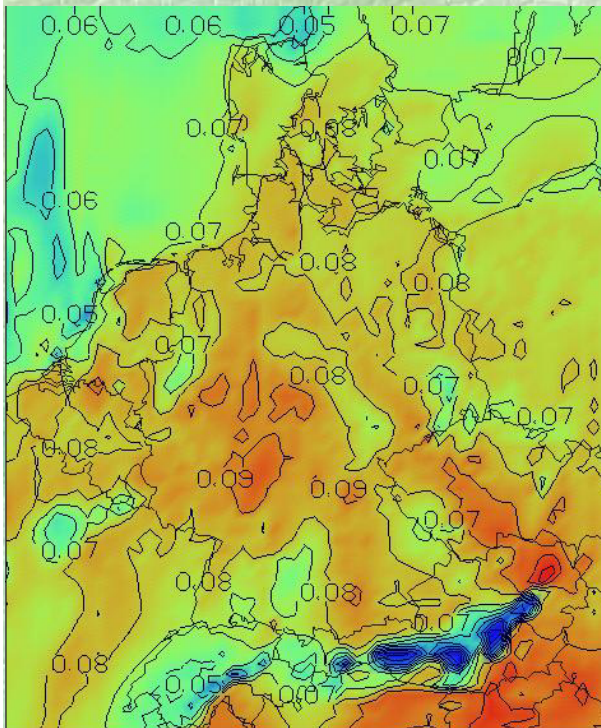
Chemie-Transport-Modell-Simulation (MCCM)

Emissionszenarien und Ozon in Deutschland

+ BVOC + BNO

- BVOC + BNO

- BVOC - BNO



13 Juli 1998; 13:00 Uhr, R. Forkel, IMK-IFU

Potentielle Ozonbildung

Definitionen von VOC

- EU Direktive: VOC ist eine organische Verbindung mit einem Dampfdruck ≥ 0.01 kPa bei 20°C:
Es wird keine Reaktivität berücksichtigt!
- US EPA: VOC ist eine Kohlenstoffverbindung, die *photochemisch aktiv* ist.

Potentielle Ozonbildung

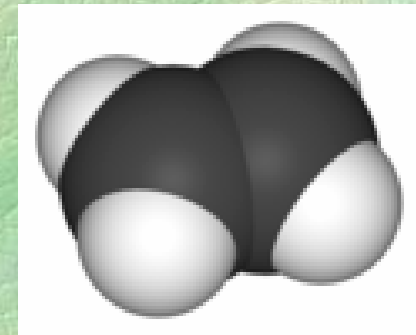
„Photochemical Ozone Creation Potential“, POCP

- POCP ist ein Index, der die Fähigkeit eines VOC zur photochemischen Ozonproduktion beschreibt, und damit zu einer Änderung des bodennahen Ozonspiegels führt.
- VOCs besitzen eine unterschiedliche Reaktivität mit Oxidantien (Ozon, HO, NO_x) der Atmosphäre und tragen deshalb unterschiedlich zur Ozonbildung bei.
- Das Konzept wurde von Derwent und Jenkin in den 1990er entwickelt.

Potentielle Ozonbildung

Berechnung von POCP:

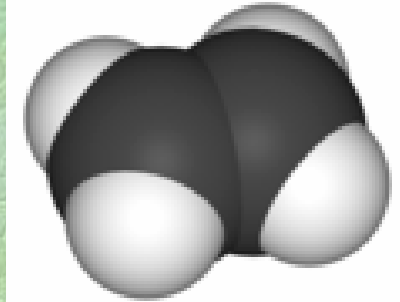
Das POCP wird berechnet als die *Veränderung der Ozonkonzentration*, die durch die Emission von *einer Masseneinheit eines Gases im Verhältnis zur Emission von einer Masseneinheit Ethen* entstehen würde.



Potentielle Ozonbildung

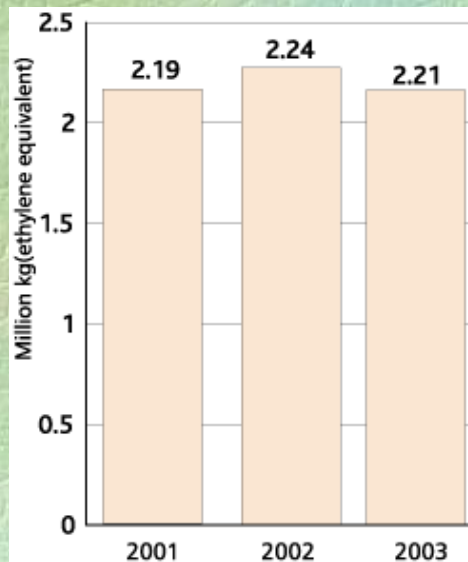
Berechnung von POCP:

- Modellwerkzeug: MCM Basisszenario
- realistische Spurengaszusammensetzung der Troposphäre
- Ein Luftpaket reist mit 50 ppb Ozon im Gepäck sowie zusätzlichen VOC Emissionen von Zentraleuropa in fünf Tagen nach England.
- Dabei wird die zusätzliche Ozonproduktion komponentenspezifisch berechnet und mit der Ethenreaktivität normiert.



Potentielle Ozonbildung

- Die Potentielle Wirkung einer Substanz in der Atmosphäre ist die emittierte Menge (z.B. in Tonnen pro Jahr) multipliziert mit der POCP
- Die Einheit ist dann z.B. Tonne pro Jahr Ethene.



Quelle: GSK, Health and Safety Report 2003

Potentielle Ozonbildung

Beispiele für POCP:

Ethen 100.0

| | |
|----------------------|------|
| ■ Propan | 41.1 |
| ■ <i>n</i> -Butan | 59.9 |
| ■ <i>i</i> -Butan | 42.6 |
| ■ Ethanol | 44.6 |
| ■ <i>i</i> -Propanol | 21.6 |
| ■ Dimethylether | 26.3 |
| ■ Isoprene | 100 |
| ■ α -Pinene | 50 |
| ■ β -Pinene | 50 |

Table 2: POCP Weighted NMVOC emissions (adopted from UK's NAEI emissions reported by Dore et al., 2004).

| | POCP | code | Stationary Combustion | Production Processes | Extraction and Distrib_ Fossil Fuels | Solvent Use | Road Transport | Other Transport | Waste Treatment | TOTAL (Mass Emission) | TOTAL (POCP Weighted) | TOTAL (POCP Weighted %) |
|------------------------|-------|------|-----------------------|----------------------|--------------------------------------|-------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| butane | 35.2 | a | 4.37 | 4.52 | 70.21 | 19.61 | 13.30 | 0.47 | 0.02 | 112 | 40 | 7.2% |
| ethanol | 39.9 | a | 1.39 | 53.56 | | 40.27 | | | 0.27 | 95 | 38 | 6.9% |
| ethylene | 100.0 | a | 3.29 | 5.65 | 0.03 | | 14.22 | 3.55 | 1.07 | 28 | 28 | 5.0% |
| toluene | 63.7 | a | 2.03 | 4.06 | 0.24 | 11.44 | 16.95 | 3.10 | 0.16 | 38 | 24 | 4.4% |
| m-xylene | 110.8 | a | 0.75 | 2.14 | 0.09 | 10.90 | 5.04 | 0.70 | 0.07 | 20 | 22 | 3.9% |
| propylene | 112.3 | a | 1.65 | 6.01 | 0.02 | 0.00 | 6.80 | 1.37 | 0.06 | 16 | 18 | 3.2% |
| pentane | 39.5 | a | 2.66 | 2.00 | 28.93 | 0.41 | 8.64 | 0.29 | 0.02 | 43 | 17 | 3.1% |
| hexane | 48.2 | a | 0.51 | 4.39 | 14.93 | 2.32 | 7.92 | 0.20 | 0.10 | 30 | 15 | 2.7% |
| 1,2,4-trimethylbenzene | 127.8 | a | 0.00 | 0.52 | 0.01 | 5.44 | 4.69 | 0.51 | | 11 | 14 | 2.6% |
| 2-methylbutane | 40.5 | a | 3.48 | 1.08 | 11.11 | 0.04 | 17.74 | 0.77 | 0.01 | 34 | 14 | 2.5% |
| formaldehyde | 51.9 | a | 9.05 | 0.38 | 0.21 | 0.03 | 6.26 | 1.50 | 3.40 | 21 | 11 | 2.0% |
| o-xylene | 105.3 | a | 0.25 | 0.75 | 0.04 | 2.74 | 5.05 | 0.80 | 0.04 | 10 | 10 | 1.8% |
| heptane | 49.4 | a | 0.77 | 0.30 | 15.07 | 1.26 | 1.61 | 0.09 | | 19 | 9 | 1.7% |
| propane | 17.6 | a | 3.22 | 2.26 | 36.90 | 3.81 | 1.18 | 0.38 | 5.11 | 53 | 9 | 1.7% |
| ethylbenzene | 73.0 | a | 0.24 | 1.75 | 0.03 | 4.17 | 4.93 | 0.77 | 0.12 | 12 | 9 | 1.6% |
| p-xylene | 101.0 | a | 0.19 | 0.92 | 0.02 | 2.92 | 3.90 | 0.54 | 0.06 | 9 | 9 | 1.6% |
| ethane | 12.3 | a | 5.84 | 1.46 | 49.57 | 0.00 | 3.15 | 0.57 | 5.44 | 66 | 8 | 1.5% |
| octane | 45.3 | a | 0.06 | 0.18 | 13.27 | 1.10 | 0.77 | 0.09 | | 15 | 7 | 1.3% |
| 2-methylpropane | 30.7 | a | 1.01 | 0.24 | 13.24 | 0.89 | 5.96 | 0.22 | 0.01 | 22 | 7 | 1.2% |
| trichloroethene | 32.5 | a | | 0.87 | | 18.97 | | | 0.06 | 20 | 6 | 1.2% |

Potentielle Ozonbildung

Nutzen des POCP Konzepts

Ökologische Auswirkung

Potenzial zur Erwärmung der Erdatmosphäre
(Global warming potential, GWP)

Versäuerungspotenzial
(Acidification potential, AP)

Eutrophizierung

Ozonabbaupotenzial (ODP)

Photochemische Oxidationsmittel
(POCP)

Potentielle Ozonbildung

Das POCP-Konzept **erlaubt** :

- Einen Vergleich der Reaktivitäten von einzelnen VOC und Abschätzung des potentiellen Beitrags zur Ozonbildung in einer standardisierten Atmosphäre
- Entwicklung des „Maximum Increment Reactivity Concepts“ in den USA

Potentielle Ozonbildung

POCP-Konzept **erlaubt keine:**

- Aussage zur tatsächlichen Ozonproduktion an einem bestimmten Ort zu einer bestimmten Zeit.
- Dazu sind nur gekoppelte Chemie-Transportmodelle (CTMs) mit einem MCM in der Lage, die unter anderem entsprechend genaue Emissionskataster als Eingabedaten nutzen.

VOC und Sekundäres Aerosol (SOA)

Alkane:

vernachlässigbar, z.B. n-octan 0,001%

Alkene:

Isopren – vernachlässigbar

1-Octen, 1-Decen, Ocimen – wenige Prozent

α -, β -Pinen und Limonen – 30-40%

trans-Caryophyllen – bis zu 100%

Oxigenierte Verbindungen:

es gibt kaum Informationen darüber aber:

Partikelbildung ist bei der Reaktion von O_3 + Vinyl-Ether
sowie (di)Ethylen-Glycol(di)vinyl-Ether beobachtet worden

Fazit

- Ozonbildung in der Atmosphäre ist äußerst komplex
- Zukünftige Luftreinhaltestrategien erfordern **globale** Maßnahmen
- VOC und NO_x Emissionen müssen weiter reduziert werden
- Zukünftige Luftreinhaltestrategien für den bestmöglichen Schutz der Umwelt müssen geeignete Modellinstrumente nutzen, die im einzelnen noch zu entwickeln sind

Literatur:

- R. G. Derwent and M.E. Jenkin, "Hydrocarbons and the Long-Range Transport of Ozone and PAN Across Europe," *Atmospheric Environment*, 25A, No. 8, 1661-1678, (1991).
- Carter, William P. L., "Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds," *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 44: 881-899, (1994).
- B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts Jr, "Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation: Scientific and Regulatory Implications," *J. Air Waste Manage. Assoc.* 43:1091-1100, (1993).
- R.G. Derwent, M.E. Jenkin, S.M. Saunders, M.J. Pilling, "Characterization of the Reactivities of Volatile Organic Compounds Using a Master Chemical Mechanism," *J. Air and Waste Manage. Assoc.*, 51, 699-707, (2001).
- W.R. Stockwell, H. Geiger, K.H. Becker, "Estimation of Incremental Reactivities for Multiple Day Scenarios: An Application to Ethane and Dimethoxymethane," *Atmospheric Environment*, 35, 929-939, (2001).
- R. G. Derwent et al. 1998-2006 *Atmospheric Environment*