

Abschätzung der Gefährdung des Waldes durch flüchtige organische Luftverunreinigungen



Stefan Smidt

Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren
und Landschaft

Tagung „Immissionsschutz des Waldes in Österreich“, 21.11.2007, Mariabrunn

Flüchtige organ. Komponenten

Kohlenwasserstoffe

Ethen (**reaktiv**)

Halogen-KW (**oft wenig reaktiv = persistent**)

Formaldehyd

Peroxyacetylnitrat (PAN)

Mensch und Natur als Quellen



Quellen



Verbrennungen

Mikroben

Chemische Reaktionen

Verdunstung

Anthropogene Quellen

Kleinverbrauch – Verkehr (NMHC)

Kraftwerke

Raffinerien, Industrie, Gewerbe

Landwirtschaft, Biomasseverbrennung

Methan, niedermolekulare

Kohlenwasserstoffe (Dioxine)

Natürliche Quellen

Mikroben

Böden, Sümpfe (Methan, Ethen, CH_3SH)

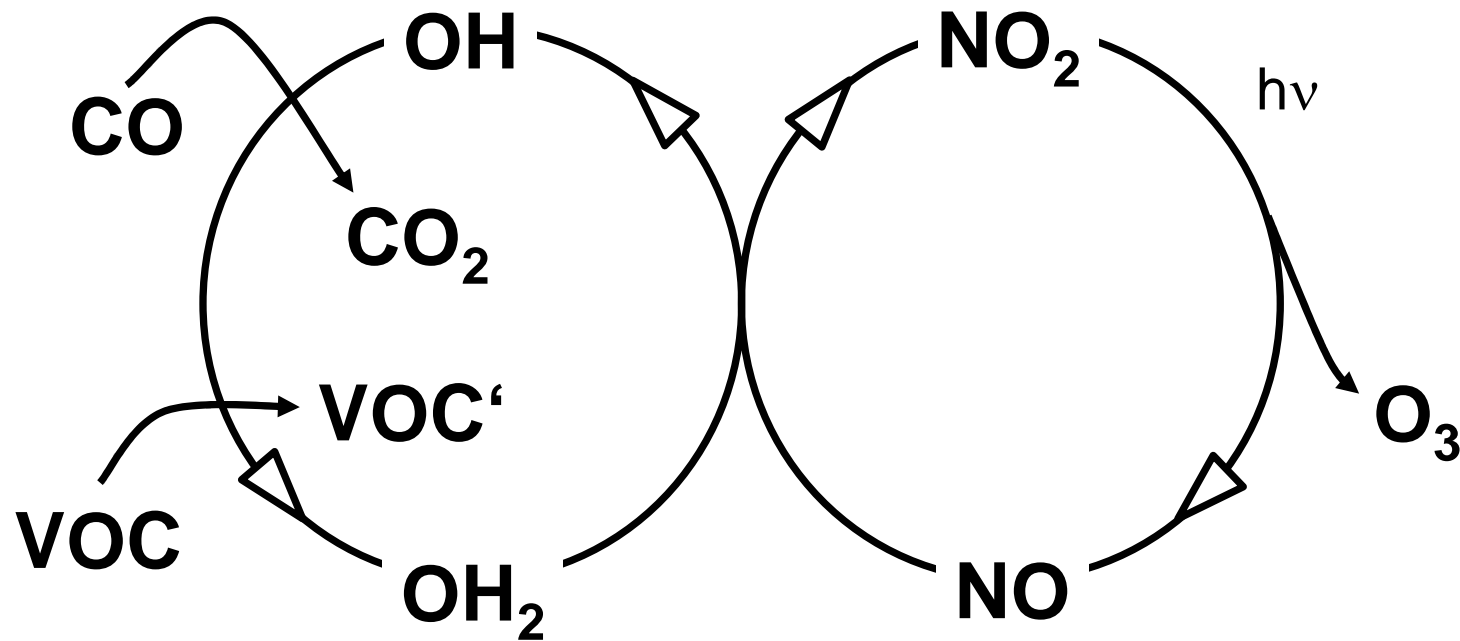
Widerkäuer, Insekten (Methan)

Meer (Methan, CH_3Cl)

Waldbrände (auch Dioxine)

Vegetation (Terpenoide)

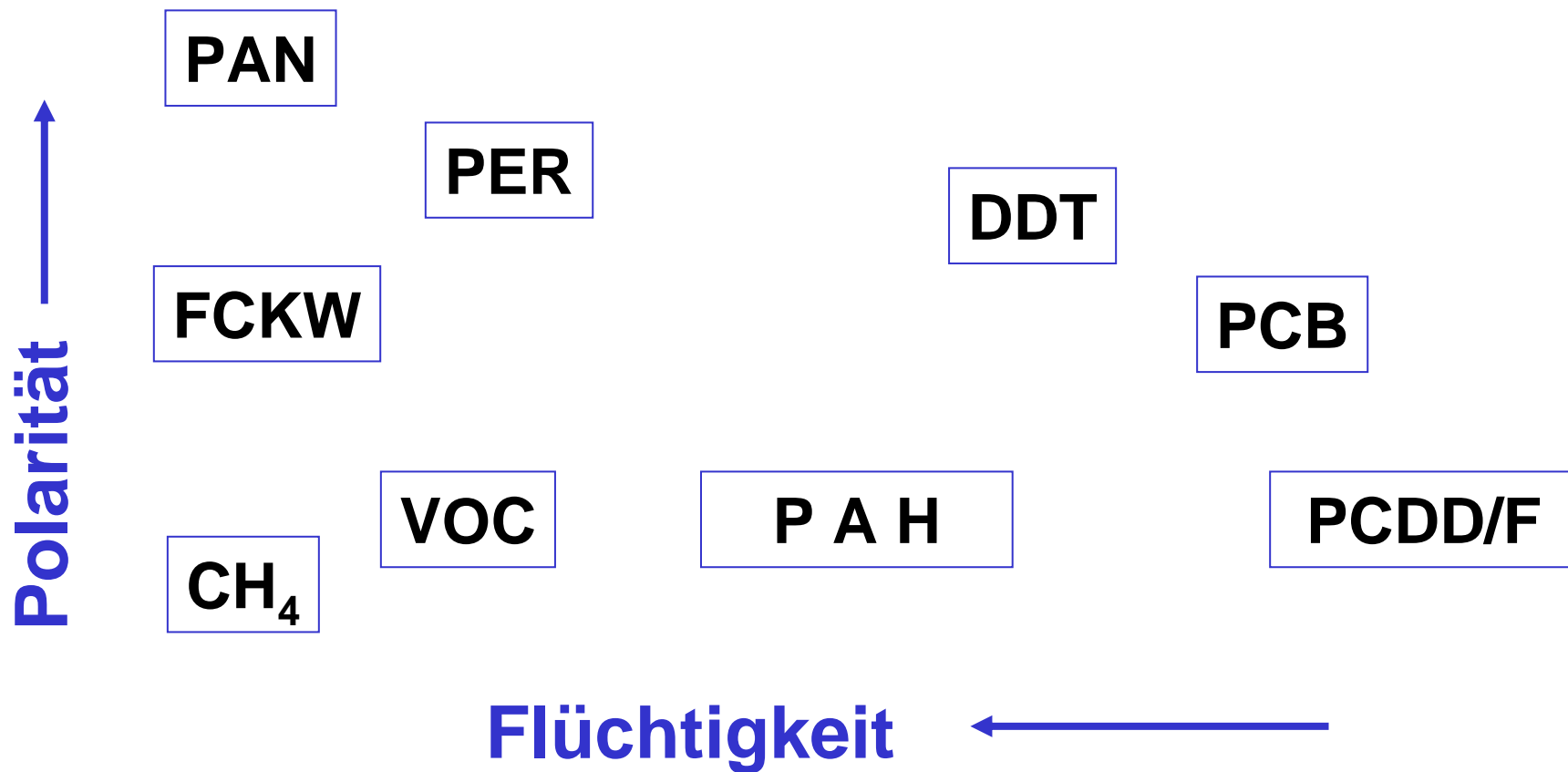
Photochemische Bildung



Allgemeine Relevanz der VOCs

- Hohe Emissionsraten
- große Zahl von
 - reaktiven Komponenten
 - persistenten / akkumulierenden Komponenten
- ubiquitäres Vorkommen
- Pflanzenschäden sind bekannt

Chemisch-physikalische Eigenschaften



Toxikologische Eigenschaften

Direkt oder indirekt...

- humantoxisch
- pflanzenschädigend

Die global emittierten
Mengen übersteigen
jene des N und des S

Globale VOC-Emissionen

(Mio Tonnen p.a.)

| | |
|-------------|--------------------------|
| Isopren | 250 - 452 ¹⁾ |
| Monoterpene | 128 - 480 ¹⁾ |
| NMHC | 96 ²⁾ |
| Halogen-KW | 5 ³⁾ |
| Methan | 300 – 1000 (95+% biogen) |

1) Fehsenfeldt et al. 1992

2) Warneck 1988

3) Midgley 1992

natürlich
anthropogen

Pflanzen emittieren Ozonvorläufer

Globale Ozonbildung (Mio t/a)

| | |
|-----------------|------------|
| Primäres CO | 1600 (40%) |
| Methan | 1500 (38%) |
| NMVOOC | 500 (13%) |
| Isopren/Terpene | 400 (10%) |
| Summe | 4000 |

Globale VOC-Trends

Methan + 0,8 - 1,0 % p.a.

FCKW + 4 - 5 % p.a.

VOC-Emissionen in Österreich (2005)

154.000 t NMHC/a (v.a. KFZ)

336.000 t Methan/a (v.a. LW)

derzeit

ca. 1,5x so hoch wie NO_x

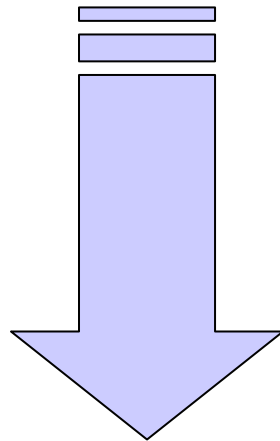
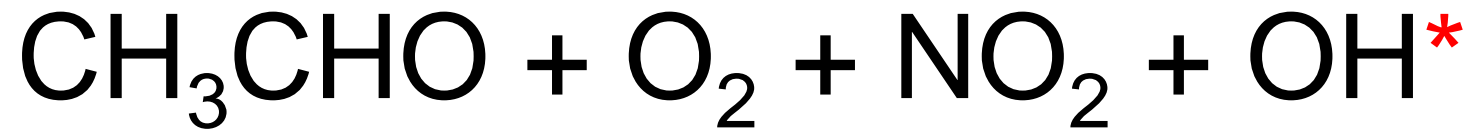
6x so hoch wie SO₂

Organische
Komponenten haben
direkte negative
Wirkungen

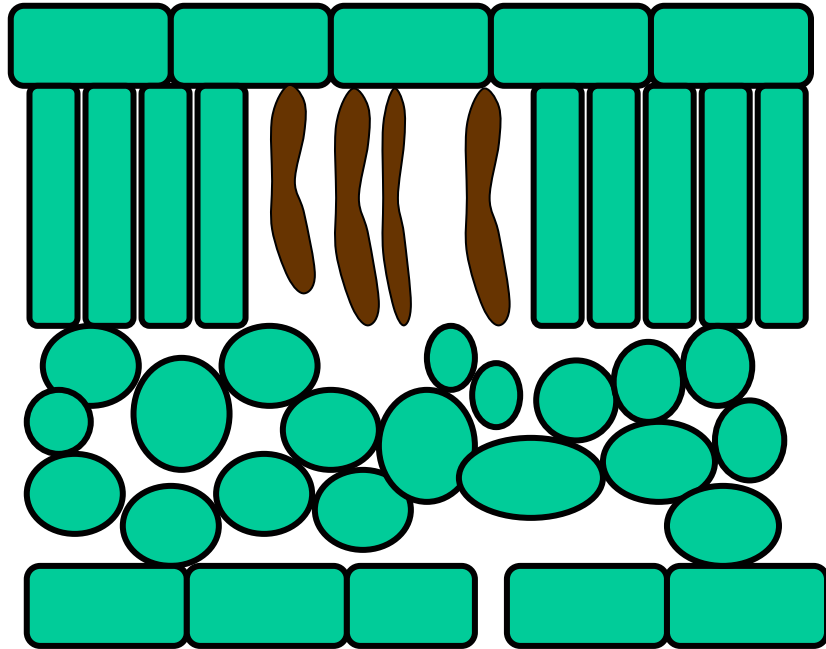
PAN ($\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$)

- sekundärer Smogbestandteil
- hochreaktives Oxidationsmittel (SH, C=C)
- Lebensdauer 1-50 Stunden
- Radikalbildner
- Konzentrationen:
 - << 1ppb (Reinluft) / < 10 (Ballungsräume)

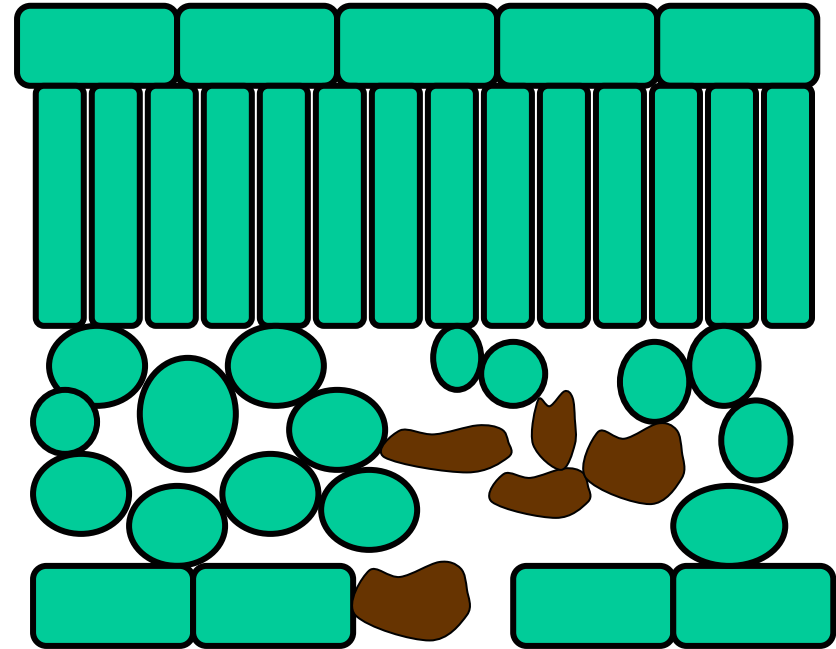
PAN entsteht aus Acetaldehyd, O_2 , NO_2 und OH^*



Ozon- und PAN-Symptome



Ozon



PAN

PAN - Symptome

dunkle Sprenkelung an der
Blattunterseite

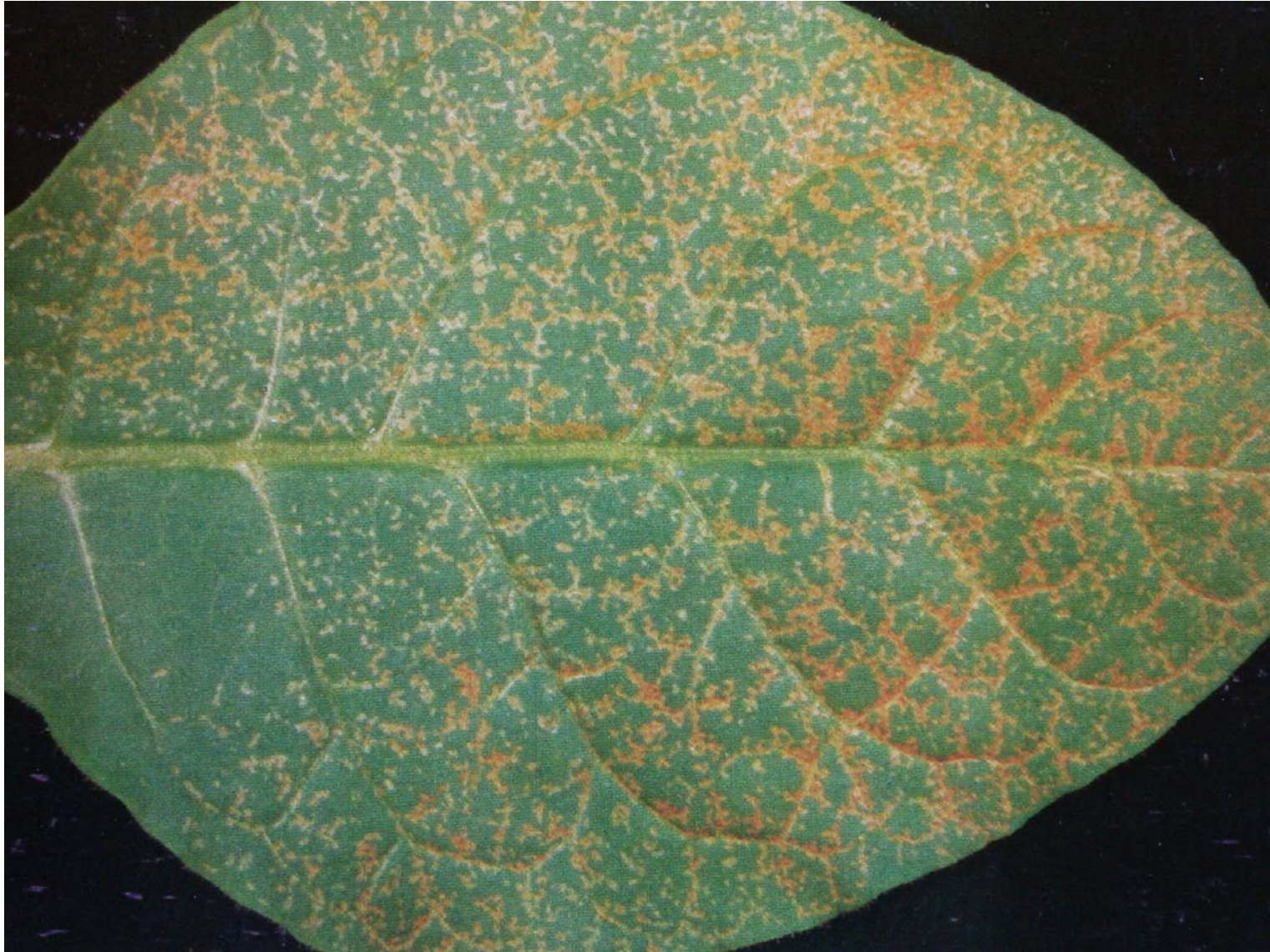
Chlorosen, Silberblättrigkeit,
Purpurverfärbung der Blattoberfläche

Interkostalnekrosen, vorzeitige
Alterung

PAN – Symptome an Petunie



PAN – Symptome an Tabak



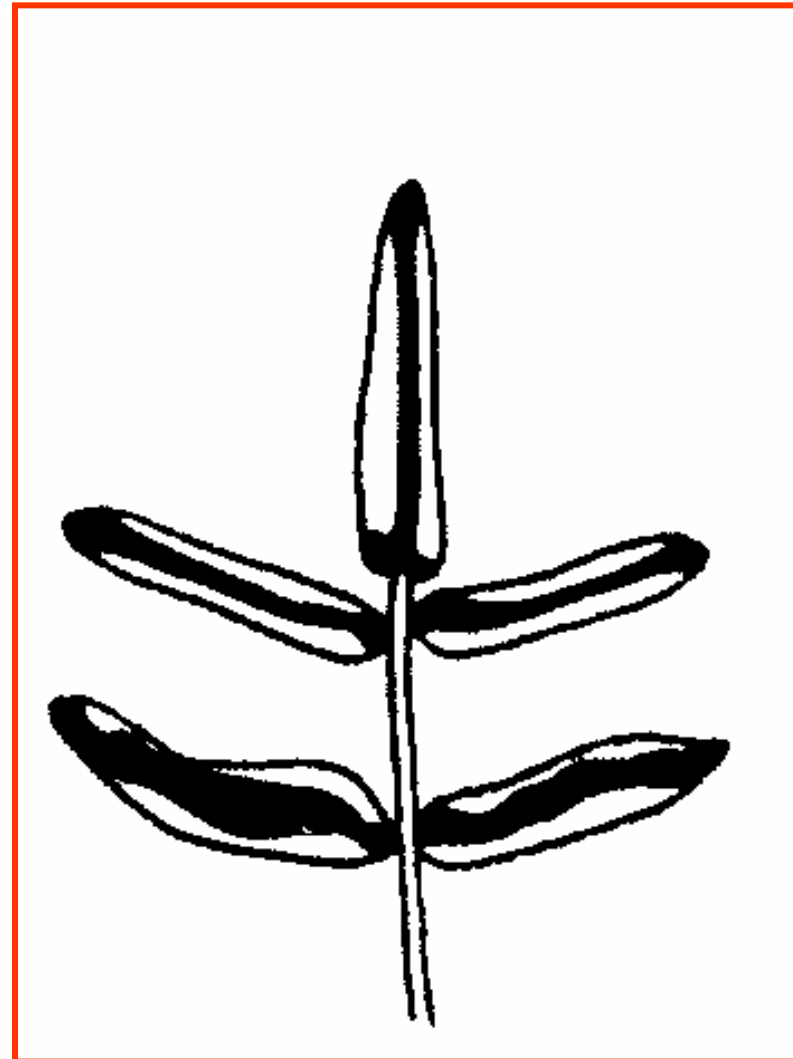
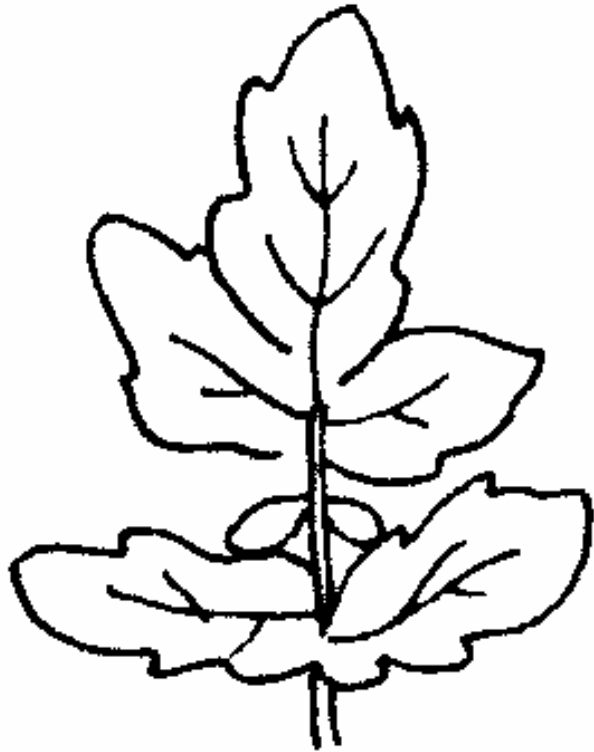
Ethen (C₂H₄)

- In der Luft reaktiv
- Smogbestandteil
- Reinluft: wenige ppb
- Ballungsräume: > 100ppb möglich

Ethen - Schädigungen

- Bildung in der Pflanze bei Stress
- Chlorosen, Nekrosen
- Einrollen der Blätter
- Hemmung des Zell-Längenwachstums
- Erhöhte Sensitivität gg. Ozon
- Erhöhung der Peroxidaseaktivität

Ethen - Epinastie an Tomate



Ethen - Epinastie an Rose

Blätter wachsen nach unten



Ethen - Hormonwirkung

- Beschleunigung der Alterung
- Verstärkter Blattfall
- beschleunigter Fruchtfall

Ethen – ÖAW-Grenzwert

9 ppb = 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
(Jahresmittel)

50 ppb (1h) / 10 ppb (8h)
Abeles & Heggstad (1973)

Formaldehyd (HCHO)

- In der Luft reaktiv
- Smogbestandteil
- Reinluft: wenige ppb
- Ballungsräume: > 10 ppb

Formaldehyd

- Chlorosen u.a. Blattschäden
- Interkostalneurosen
- Blattrandnekrosen

Formaldehyd – ÖAW-Grenzwert

16 ppb = 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
(Jahresmittel)

Chlorkohlenwasserstoffe

- Lipophil, nicht brennbar
- vielfach (sehr) langlebig
 - TETRA: 80 Jahre
 - 1,1,1-Trichlorethan: 2,5 Jahre
 - 1,1,2-Trichlorethen: 5 Tage
- Konzentrationen $<0,01$ - $0,3$ ppb (Wank/Bayern)

Chlorkohlenwasserstoffe

- Aufnahme via Stomata und Kutikula
- Pigmentzerstörung
- Beeinträchtigung der Photosynthese
- Nadelabfall
- UV-Strahlung verstärkt die Wirkung

Trichloressigsäure

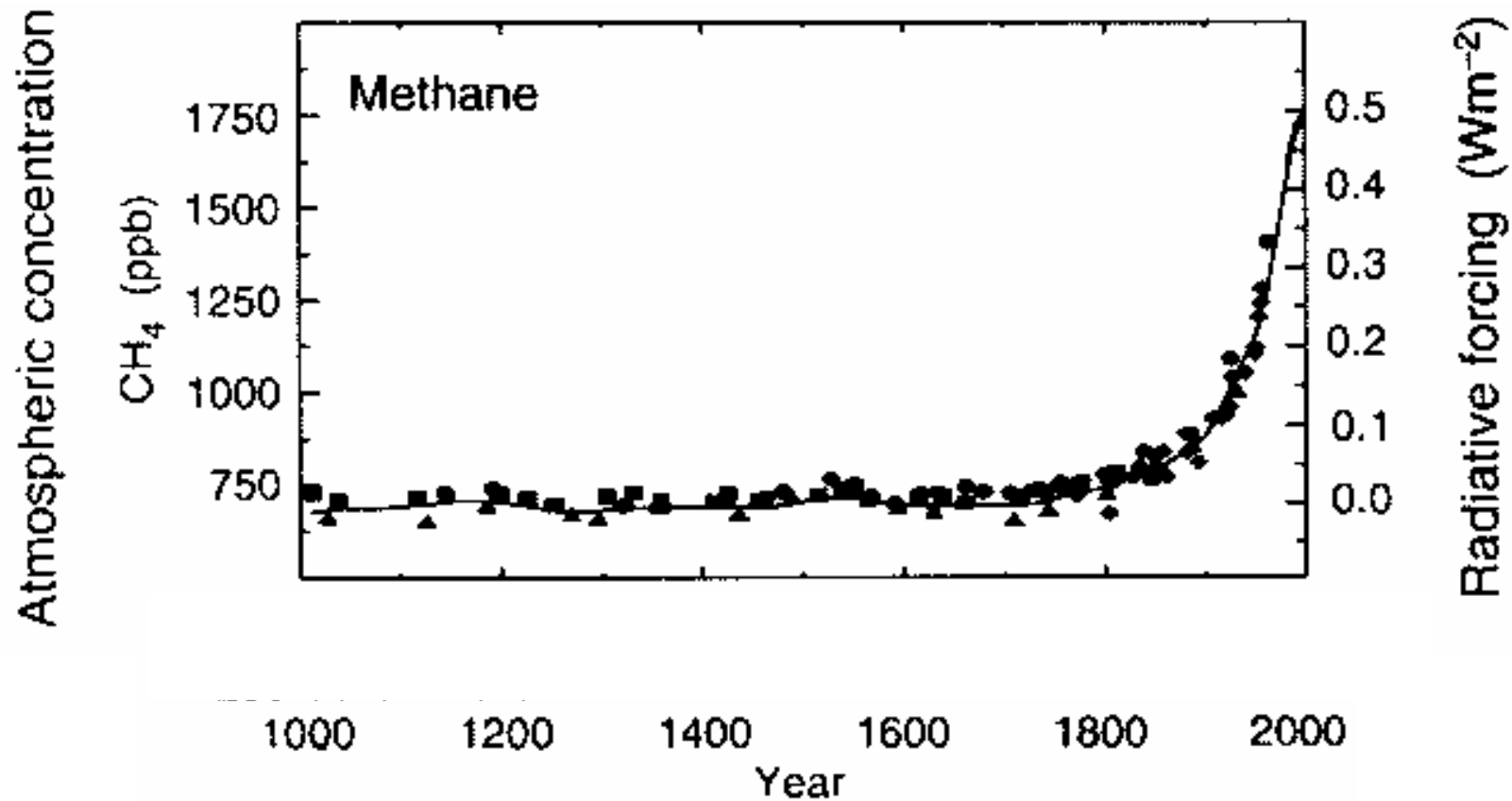
- ältestes Forst-Herbizid
- stark sauer, akkumulierend
- Produkt von C₂-CKW
- Membran- und Wachszerstörung
- Schwächung des antioxidativen Systems
- Vergilbung (Chlorophyllzerstörung)

Organische
Komponenten haben
vor allem
**indirekte negative
Wirkungen**

Methan

- Globale Emission: 500-1000 Mio t p.a.
- Quellen:
 - anaerobe Gärung, Deponien, Termiten, Verbrennungen
- an der Photochemie beteiligt
 - reagiert mit OH^* zu Ozon
- Konzentration: 1,5 ppm, zunehmend

Methan – Globaler Trend



Methan

- Absorbiert IR-Strahlung (Treibhausgas)
- 10-32 x so treibhauswirksam wie CO₂
- nicht pflanzengiftig



Treibhauspotenziale

Anteile an der globalen Erwärmung

| | | |
|---------------------------------|--------|-----|
| CO ₂ | 1 | 50% |
| Methan | 21 | 19% |
| CF ₂ Cl ₂ | 15.800 | 12% |
| Ozon (trop.) | 2000 | 8% |
| Lachgas | 206 | 4% |

FCKW ($C_xF_yCl_z$)

- Reaktionsträge
- Treibhausgase (Beitrag zur globalen Erwärmung 17 - 19 %) - indirekte Wirkung
- Relatives Treibhauspotenzial: ca. 1.000 - 18.000
- Zerstörung der Ozonschicht

VOC Konzentrationen im Wald und toxische Konzentrationen (ppb)

| | Wald | toxisch |
|--------|------------|-----------|
| Ethen | < 10 | 10-10.000 |
| Methan | 1800 | 1,000.000 |
| PAN | < 1 | 15 |
| PER | << 3 (24h) | 6 - 20 |
| TETRA | < 0,2 | 25 (24h) |

Entgiftung von CKWs

Löslich-Machen

Oxidasen

Konjugation

an Glutathion oder Zucker

Inkorporation

Abbau und Abtransport in die Wurzel

Forderung an Luftreinhaltung

Verbesserung der Luftqualität

Göteborg-Protokoll 1999

(2005 in Kraft, Österreich unterzeichnet, aber noch nicht ratifiziert; NEC-Richtlinie [NMVOC] 2003 nationales Recht)

1990: 285.000 Tonnen NMVOC

2005: 154.000 Tonnen NMVOC

Soll 2010: 159.000 Tonnen NMVOC

Quelle: Umweltbundesamt

Verbesserung der Luftqualität

Emissionen in Österreich

| Komponente | 1990 | 2005 |
|-------------------|-------------|-------------|
| Dioxine | 160 g | 43 g |
| HCB | 92 kg | 45 kg |
| PAK | 17 t | 9 t |
| NMVOC | 285 t | 154 t |
| Methan | 437 t | 336 t |

Quelle: Umweltbundesamt

Verbesserung der Luftqualität

- Reduktion der Emissionen zur Minderung der Ozonbelastung
- Gesetzliche Grenzwerte für Ethen und Formaldehyd, basierend auf den Grenzwerten der ÖAW
- Monitoring

Schlussfolgerungen

- Direkte Wirkungen in Ballungsräumen
- Indirekte Wirkungen sind bedeutsamer (Ozonbildung, Klimaerwärmung)
- Emissionsreduktion
- Verbindliche Grenzwerte zum besseren Schutz der Vegetation
- Überwachung