

Biogene VOC und Aerosole

Bedeutung der biogenen
flüchtigen organischen Verbindungen
für die Aerosolbildung



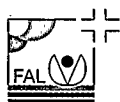
christoph Sprig und Albrecht Nefel

Eidgenössische Forschungsanstalt für
Agrarökologie und Landbau, Zürich-Reckenholz
Forschung für Landwirtschaft und Natur

Station fédérale de recherches en agroécologie
et agriculture, Zurich-Reckenholz
Recherche pour l'agriculture et la nature

Impressum:

ISSN	1421-4393 Schriftenreihe der FAL
ISBN	3-905608-63-4
Herausgeberin	Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau Zürich-Reckenholz, CH-8046 Zürich Tel. ++41 (0)1 377 71 11 info@fal.admin.ch www.reckenholz.ch
Redaktion	Gregor Klaus, 4467 Rothenfluh; Marianne Bodenmann FAL
Gestaltung	Christoph Spirig, Ursus Kaufmann
Preis	CHF 20.00 / inkl. Mwst
Copyright	by FAL 2002



Vorwort

Flüchtige organische Verbindungen (englisch Volatile Organic Compounds, VOC) in der Atmosphäre stammen aus anthropogenen und biogenen Quellen. VOC tragen wesentlich zur Produktion von Ozon und von kleinen, lungengängigen Partikeln, so genannten Aerosolen, bei. Die Erfolge bisheriger lufthygienischer Massnahmen zur Verminderung der VOC-Emissionen anthropogenen Ursprungs (Verkehr, Industrie, Haushalt) zeigen sich unter anderem bei den leicht rückläufigen Ozonspitzenkonzentrationen während warmer Sommertage, welche aber immer noch deutlich über den Immissionsgrenzwerten liegen. Auch die Partikelbelastung liegt noch häufig über den Grenzwerten. Die gesundheitlichen und klimatischen Auswirkungen von Aerosolen sind bedeutsam.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der Arbeit "Relevanz biogener Spurengase für die Ozonbildung in Mitteleuropa" (Schriftenreihe der FAL Nr. 25). Dabei werden die Bedeutung biogener Spurengase auf die Ozonbildung um neue Erkenntnisse ergänzt und speziell deren Auswirkungen auf die Aerosolbildung beschrieben. Insbesondere wurden die Emissionen von landwirtschaftlichen Nutzpflanzen und Waldbäumen abgeschätzt und unter diesen Gesichtspunkten beurteilt. Danach ist der Beitrag der biogenen VOC aus landwirtschaftlichen Quellen (z.B. aus Gras und Getreide beim Mähen und Trocknen) zur Bildung von Ozon und sekundären Aerosolen gering, jener aus Wäldern jedoch bedeutsam. Gehen die anthropogenen VOC-Emissionen weiter zurück, gewinnen die biogenen VOC-Quellen immer mehr an Bedeutung.

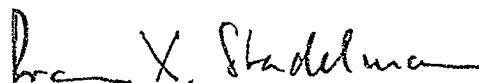
Die vorliegende Studie basiert auf einer umfassenden Recherche der heute vorhandenen Literatur sowie auf einigen Modellrechnungen. Sie ist aus einer Zusammenarbeit mit der auf dem Gebiet der Emissionen biogener flüchtiger organischer Verbindungen international führenden Gruppe des National Center for Atmospheric Research (NCAR) in Boulder (USA) entstanden. Wir danken den Autoren und allen, die zum Gelingen dieses Berichts beigetragen haben, ganz herzlich.

Bundesamt für Umwelt, Wald und
Landschaft (BUWAL)



Gerhard Leutert
Chef Abteilung Luftreinhaltung
und NIS

Eidg. Forschungsanstalt für Agrarökologie
und Landbau (FAL)



Franz X. Stadelmann
Leiter Umweltressourcen/
Landwirtschaftlicher Umweltschutz

Inhalt

Zusammenfassung	4
Résumé	5
Summary	6
1. Einleitung	7
2. Biogene VOC-Emissionen	8
2.1 Isopren	8
2.2 Monoterpene und Sesquiterpene	9
2.3 Teilweise oxidierte Verbindungen	10
2.3.1 C ₆ -Aldehyde und C ₆ -Alkohole: Emissionen bei Blattverletzungen	10
2.3.2 C ₁ - bis C ₃ -Verbindungen	10
2.3.3 2-Methyl-3-buten-2-ol (MBO)	11
3. Lufthygienische Auswirkungen biogener VOC	12
3.1 Bildung von Photooxidantien	12
3.2 Bildung sekundärer Aerosole	12
3.2.1 Theorie	12
3.2.2 Der Einfluss des Wassergehalts in Aerosolen	14
3.2.3 Feldmessungen zur Relevanz biogener VOC für Aerosole	14
3.2.4 Modellrechnungen	15
4. Biogene VOC Emissionen in der Schweiz	16
4.1 Landwirtschaft	16
4.1.1 Wiesland	16
4.1.2 Ackerland	16

4.2	Wälder	17
4.2.1	Monoterpene	17
4.2.2	Isopren	18
4.2.3	Oxidierte Verbindungen	18
5.	Relevanz biogener VOC in der Schweiz	19
5.1	Bedeutung für Photooxidantien	19
5.2	Bedeutung für die Aerosolbildung	19
5.2.1	Abschätzung der Jahresfracht in der Schweiz	20
5.2.2	Beitrag in Sommersmog-Episoden	20
6.	Schlussfolgerungen und Ausblick	22
	Literatur	23
	Anhang	27
A 1	Berechnung der biogenen VOC-Emissionen in der Schweiz	27
A 2	Berechnung der Aerosolausbeute aus der VOC-Oxidation	29

Zusammenfassung

Biogene VOC und Aerosole – Bedeutung der biogenen flüchtigen organischen Verbindungen für die Aerosolbildung

Pflanzen produzieren eine Vielzahl von flüchtigen organischen Verbindungen (engl.: Volatile Organic Compounds, VOC), die in bedeutenden Mengen an die Atmosphäre abgegeben werden. Pflanzen emittieren diese Stoffe kurzzeitig als Reaktion auf äussere Verletzungen oder über längere Zeit als Produkte des normalen Stoffwechsels. Etliche der biogenen VOC sind sehr reaktiv und tragen zur Produktion von Ozon und Aerosolen bei. Die Bezifferung dieser natürlichen Hintergrundemissionen ist deshalb eine wichtige Grundlage für die Planung von Massnahmen zur Luftreinhaltung.

Basierend auf Literaturdaten werden die biogenen VOC-Emissionen (ohne Methan) der Schweiz auf eine jährliche Gesamtmenge von 50'000 Tonnen geschätzt. Aufgrund der Vegetationszusammensetzung machen Monoterpene den Hauptteil der biogenen VOC-Emissionen aus. Die Summe teilweise oxidierte Verbindungen beträgt 15'000 Tonnen. Wälder sind die bedeutendsten Quellen; die landwirtschaftlichen Kulturen tragen 5'000 Tonnen bei. Die Emissionen aus der Landwirtschaft werden von kurzzeitigen Spitzen während Ernte- und Trocknungsvorgängen dominiert. Von Landwirtschaftskulturen werden vor allem Methanol, Acetaldehyd, Aceton sowie C₅/C₆-Alkohole und -Aldehyde emittiert.

Vor allem höhermolekulare VOC können durch Oxidation in schwerflüchtige Produkte übergeführt werden, welche auf Partikel kondensieren. Welcher Anteil einer bestimmten Verbindung auf Aerosole übergeht, hängt nicht nur von deren Eigenschaften, sondern auch von der Temperatur, der Konzentration verschiedener Oxidationsmittel (Ozon, OH-Radikale), und von den Eigenschaften der bereits vorhandenen Partikel ab. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren wird für die Schweiz eine Jahresfracht der Aerosolbildung aus biogenen VOC von 2'000 Tonnen berechnet. Dies entspricht etwa 8 Prozent der PM₁₀ Emissionen (PM₁₀ = Partikelmasse mit aerodynamischem Durchmesser <10 µm). Für die Aerosolproduktion sind vor allem die Emissionen aus den Wäldern entscheidend, während der Anteil aus der Landwirtschaft nicht ins Gewicht fällt. Nach heutigem Kenntnisstand emittieren landwirtschaftliche Pflanzen vor allem solche VOC, die kaum zur Aerosolmasse beitragen können.

Für die Ozonbildung sind biogene VOC vor allem in der Südschweiz von Bedeutung, wo sie an warmen Tagen für einen grossen Teil der totalen

VOC-Reaktivität verantwortlich sind. Der Einfluss von VOC aus Landwirtschaftsflächen auf die Ozonproduktion ist bescheiden, wie mit einer Modellrechnung gezeigt wird. Bei der Beurteilung des Einflusses von VOC auf die Ozonbildung muss zwischen kurzzeitigen Episoden mit Ozonhöchstkonzentrationen (Sommersmog) und einer Betrachtung von längeren Zeiträumen unterschieden werden. Der Einfluss der VOC ist über eine ganze Saison betrachtet tendenziell grösser als an Tagen mit Sommersmog.

Falls anthropogene VOC-Emissionen weiter reduziert werden, wird die lufthygienische Bedeutung der biogenen VOC in der Schweiz zunehmen. In Anbetracht des schon heute substantiellen Einflusses der VOC auf die Ozon- und Aerosolbildung scheint es angemessen, die biogenen VOC-Emissionen in der Schweiz mit experimentellen Arbeiten genauer zu bestimmen. Solche Anstrengungen sind unvermeidlich, wenn die beträchtlichen Unsicherheiten in den rein theoretischen Abschätzungen dieser Studie vermindert werden sollen.

Empfehlungen zur Verminderung der VOC-Emissionen aus Landwirtschaftskulturen drängen sich nach heutigem Kenntnisstand nicht auf. Diese sehr geringen Emissionen würden sich nur mit einem unverhältnismässig grossen Aufwand verringern lassen.

Résumé

COV biogènes et aérosols – Les composés organiques volatils biogènes et leur contribution aux aérosols

Les plantes émettent des quantités importantes de composés organiques volatils (COVs) dans l'atmosphère. Elles les produisent soit en réponse à des blessures ou soit sur de longues périodes comme résultat de leur activité métabolique normale. La plupart des COVs produits par les plants sont très réactifs et contribuent à la formation de l'ozone troposphérique et des particules. La quantification de ces émissions naturelles de COVs peut être une information importante dans le cadre de l'élaboration des stratégies visant à réduire la pollution de l'air.

Sur la base des données de la littérature actuelle, nous estimons les émissions des COVs biogènes (non-méthaniques) en Suisse à 50'000 tonnes par an. En fonction de la composition de la végétation, ces émissions sont dominées par des terpènes, suivi par les émissions des COVs oxydés (15'000 tonnes/an). Les forêts en sont une des sources les plus importantes, et les plantes agricoles contribuent elles-aussi à ces émissions avec 5'000 tonnes par an. La contribution agricole est à l'origine d'émissions de COVs sur des périodes très courtes lors des époques de fauche et du séchage du foin. Les émissions agricoles consistent principalement en méthanol, acétaldéhyde, acétone et différents C₅, C₆-alcools et -aldéhydes.

Dans l'atmosphère, les COVs sont oxydés et les produits d'oxydation de certains COVs présentent des pressions de vapeur très basses et se condensent facilement en particules. La portion d'un COV donné se condensant en aérosols ne dépend pas seulement de ses propriétés mais aussi de la température, de la concentration des moyens d'oxydation (ozone, radicaux OH) et des propriétés de particules existants. En considérant ces facteurs, nous estimons la contribution des COVs biogènes aux aérosols en Suisse à 2'000 tonnes par an. Ceci correspond à environ 8% des émissions anthropogènes des PM10 (particules en suspension avec un diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm). Pendant des jours de 'smog' estival, cette contribution est encore plus élevée, car ces conditions favorisent la formation de particules des COVs biogènes. Les forêts représentent la source la plus importante pour la formation des aérosols, la contribution des plantes agricoles est négligeable. En l'état actuel des connaissances, les plantes agricoles émettent uniquement des composés volatils dont les produits d'oxydation ne se condensent pas en aérosols.

Les COVs biogènes augmentent aussi la production d'ozone en Suisse, en particulier au Sud des Alpes, où ils représentent une importante part des COVs réactifs totaux. L'influence des plantes agricoles sur la formation de l'ozone est très faible, et cela a été démontré par un modèle. L'importance des COVs sur la formation de l'ozone a besoin d'être évaluée en deux perspectives de temps, l'une courte et l'autre longue. En règle générale, l'influence des COVs sur la formation de l'ozone est plus importante sur l'échelle d'une saison ou de plusieurs mois que lors de jours présentant des concentrations élevées d'ozone.

Si la réduction des émissions COVs issues des activités humaines continue, l'augmentation de l'influence des COVs biogènes en Suisse est attendue. Comme l'influence des COVs biogènes sur la formation de l'ozone et des aérosols est déjà importante aujourd'hui, il est souhaitable d'acquiescer des estimations plus précises sur ces émissions naturelles. Les résultats de cette étude théorique sont incertains. Pour améliorer les estimations, il est nécessaire de continuer à faire des expériences dans ce domaine.

Il n'est pas nécessaire de donner des recommandations pour réduire les émissions COVs des plantes agricoles. La contribution est très faible et des réductions ne pourraient être obtenues que suite à des dépenses irraisonnées.

Summary

Biogenic VOC and Aerosols – Biogenic volatile organic compounds and their contribution to aerosols

Plants emit significant amounts of volatile organic compounds (VOC) into the atmosphere. They release VOC as a reaction to wounding or over longer periods as products of their normal metabolism. Most of biogenic VOCs are very reactive and contribute to the formation of tropospheric ozone and fine particulate matter. The quantification of these natural VOC emissions is therefore an important basis for the development of air quality strategies.

Based on a review of current literature, we estimate biogenic VOC emissions in Switzerland as 50'000 tons per year. According to the composition of vegetation, emissions are dominated by terpenes, the sum of oxygenated VOC amounts to 15'000 t/a. Forests are the most significant source, agricultural plants contribute 5'000 tons. The agricultural contribution mainly arises from short term emissions during harvesting and drying processes. Agricultural emissions mostly consist of methanol, acetaldehyde, acetone, and various C₅/C₆-alcohols and -aldehydes.

VOC are oxidized in the atmosphere and the oxidation products of certain VOC exhibit very low vapor pressures and readily condense onto particles. The portion of a particular VOC finally condensing onto aerosols depends not only on its properties, but also on ambient temperature, the concentration of oxidizing agents (Ozone, OH-radicals), and the properties of existing particles. In consideration of these factors, we estimate the contribution of biogenic VOC to aerosols in Switzerland as 2'000 tons per year. This corresponds to roughly 8% of the annual anthropogenic PM₁₀ emissions (PM₁₀ = particulate matter with aerodynamic diameter <10 µm). During days with summer smog, the contribution is even higher, as these conditions favor the formation of particles from biogenic VOC. Forests represent the major source of VOCs relevant for aerosols, the contribution from agricultural vegetation is negligible. According to current knowledge, agricultural plants emit highly volatile compounds yielding no condensable products upon oxidation.

Biogenic VOC also enhance ozone production in Switzerland, especially in the Southern part, where they represent a major part of the total VOC reactivity. The influence of agricultural plants on formation of ozone is very moderate, as demonstrated with help of a modeling exercise. The significance of VOC on ozone production needs to be evaluated both

in a short term and a long term perspective. On longer time scales (e.g. a whole season), the influence of VOC tends to be larger than during single days with summer smog.

If the reduction of anthropogenic VOC emissions continues, the significance of biogenic VOC in Switzerland is expected to increase. As the influence of biogenic VOC on ozone and aerosol formation is already substantial today, it is desirable to get more accurate estimates of these natural emissions. The results of this theoretical study are inevitably uncertain. Experimental efforts are necessary to improve these estimates.

There is no need of recommendations for reducing VOC emissions from agricultural plants. It seems to be a minor contribution and reductions could only be achieved at unreasonable expenses.

1. Einleitung

Flüchtige organische Verbindungen (englisch: Volatile Organic Compounds, VOC) tragen zur Bildung von bodennahem Ozon und von Aerosolen bei. Sie sind damit mitverantwortlich für zwei aktuelle Probleme der Luftreinhaltung: Die Ozon- und Partikelbelastung liegt an verschiedenen Orten der Schweiz regelmässig über den Grenzwerten der Luftreinhalteverordnung (LRV).

Für wirksame Massnahmen zur Verbesserung der Luftqualität braucht es genaue Kenntnisse über die Mechanismen der Ozon- und Partikelbildung sowie über die Emissionen der verschiedenen Vorläuferschadstoffe. Aus Sicht der Luftreinhaltung ist es sinnvoll, zwischen biogenen und anthropogenen Quellen zu unterscheiden. Biogene Emissionen sind vorgegeben und können in der Regel nicht reduziert werden. Sie müssen aber in der Planung für die Verbesserung der Luftqualität miteinbezogen werden, weil sonst die Wirksamkeit von Massnahmen zur Verminderung der anthropogenen Emissionen falsch beurteilt wird.

Die bodennahe Ozonbildung und das Problem des Sommersmog wurden in den vergangenen Jahrzehnten intensiv erforscht. Eine detaillierte Beschreibung des Einflusses biogener Emissionen auf die Bildung von Photooxidantien findet sich in einer früheren Ausgabe der Schriftenreihe der FAL (Staffelbach und Neftel 1997). Ergänzend zu jener Arbeit werden in diesem Bericht neue Erkenntnisse zu biogenen VOC-Emissionen zusammengefasst. Zusätzlich wird die Bedeutung der VOC für die Aerosolbildung beschrieben.

Das grosse Interesse der aktuellen Atmosphärenwissenschaft am Feinstaub ist auf die vielfältigen Auswirkungen der Aerosole zurückzuführen. Aerosole sind an verschiedenen Prozessen beteiligt, die unser Klima mitbestimmen. Sie beeinflussen den Strahlungshaushalt durch die direkte Absorption oder Streuung des Sonnenlichts und haben eine zentrale Rolle bei der Wolkenbildung. Die Einflüsse der Aerosole auf unser Klima sind schwer abschätzbar. Die World Meteorological Organization (WMO) beurteilt diese Unsicherheit als eine der grössten in der ganzen Klimadiskussion (IPCC 2001). Darüber hinaus ist bekannt, dass viele Erkrankungen der menschlichen Atemwege auf erhöhte Aerosolkonzentrationen zurückzuführen sind (Ackermann-Liebrich *et al.* 1997; Schwartz 1994).

Die Landwirtschaft erscheint im Problembereich der Photooxidantien und Aerosole in erster Linie als Betroffene: Die Erträge von Pflanzenkulturen, ins-

besondere jene von Getreideflächen, werden von erhöhten Ozonkonzentrationen deutlich verringert (Fuhrer 1997; Fuhrer *et al.* 1997). Aerosole können die Pflanzenerträge ebenfalls direkt beeinträchtigen durch die Reduktion der photosynthetisch aktiven Strahlung, sowohl als Staub in der Luft (Chameides *et al.* 1999), als auch als Ablagerungen auf der Pflanzenoberfläche (Bergin *et al.* 2001). Eine Veränderung des Klimas wird ebenfalls Auswirkungen auf die Erträge von Pflanzenkulturen haben.

Auf der anderen Seite tritt die Landwirtschaft auch als Verursacherin von Emissionen auf, die zur Ozon- und Aerosolbildung beitragen. Können die biogenen VOC-Emissionen aus landwirtschaftlichen Kulturen und Wäldern in der Schweiz einen bedeutenden Beitrag leisten?

Im vorliegenden Bericht sind die allgemeinen Kenntnisse über biogene VOC-Emissionen zusammengefasst. Auf dieser Basis werden die Quellen und Emissionen der biogenen VOC in der Schweiz abgeschätzt und ihre lufthygienischen Auswirkungen diskutiert. Für die Ozon- und Aerosolbildung sind unter den VOC vor allem die reaktiven Verbindungen von Bedeutung. Die Bezeichnung VOC beinhaltet in dieser Arbeit deshalb lediglich die reaktiven Verbindungen, d.h. insbesondere Methan ist in dieser Betrachtung nicht enthalten.

Die Rolle der VOC in der Ozonproduktion ist besser bekannt (Staffelbach und Neftel 1997) als jene in der Aerosolbildung, weshalb letztere in diesem Bericht viel ausführlicher behandelt wird. Es wurde Wert auf umfangreiche Literaturverweise gelegt, so dass der Bericht auch als Übersicht des vorhandenen Wissens in diesem Gebiet dienen kann.

Da es zu biogenen VOC-Emissionen keine experimentellen Daten für die Schweiz gibt, basieren die hier präsentierten Abschätzungen und Beurteilungen ausschliesslich auf Literaturdaten und theoretischen Kenntnissen. Als Teil der Schlussfolgerungen werden deshalb auch Empfehlungen abgegeben, welche Messungen und weiterführende Arbeiten nötig wären, um die Aussagen dieser Studie experimentell vertiefen zu können.

2. Biogene VOC-Emissionen

Die Wissenschaft ist sich heute einig, dass auf der globalen Skala die VOC-Emissionen aus biogenen Quellen diejenigen anthropogenen Ursprungs bei weitem übertreffen (Guenther *et al.* 1995). Tabelle 1 zeigt die Herkunft und die geschätzten globalen Emissionen der wichtigsten biogenen VOC.

Die biogenen VOC-Emissionen aus Wäldern (vor allem Isopren und Monoterpene) wurden in den letzten Jahrzehnten intensiv erforscht, andere Quellen hingegen erst seit kurzem. Der Grund liegt darin, dass Wälder mit ihrer grossen Vegetationsdichte und vielen VOC-emittierenden Pflanzenarten mengenmässig den wichtigsten Teil der biogenen VOC-Produktion ausmachen. Die VOC-Emissionen ande-

rer Ökosysteme, wie zum Beispiel landwirtschaftlicher Flächen, werden wesentlich geringer eingestuft. Diese Annahme basiert nicht zuletzt darauf, dass (messtechnisch bedingt) nur einzelne VOC gemessen wurden. Aus neueren Arbeiten zeichnet sich allerdings ab, dass Pflanzen eine Vielzahl von schwierig zu messenden VOC-Verbindungen emittieren, die als Summe genommen bedeutend sein könnten. Viele dieser Stoffe werden bei Verletzung von Pflanzengewebe freigesetzt, weshalb landwirtschaftliche Prozesse wie die Ernte oder die Trocknung wichtige VOC-Quellen darstellen können. Andere VOC sind Produkte des normalen Pflanzenstoffwechsels und werden von Pflanzen auch ohne äussere Beeinflussung freigesetzt.

Tabelle 1: Globale Emissionen biogener VOC

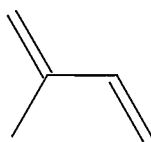
Verbindung	Primäre biogene Quellen	Geschätzte globale Emission (in Mio. Tonnen C/ Jahr)
Isopren	Pflanzen, v.a. Laubbäume	175 – 503
Terpene	Pflanzen, v.a. Nadelhölzer	127 – 480
Teilweise oxidierte VOC, reaktiv (z.B. Acetaldehyd, MBO, Hexenal-Familie)	Pflanzen	~260
Teilw. Oxidierte VOC, weniger reaktiv (z.B. Alkohole, Säuren)	Pflanzen, Böden	~260
Ethen	Pflanzen, Böden	8 – 25

(Fall 1997; Guenther *et al.* 1995; Rudolph 1997; Singh und Zimmerman 1992)

2.1 Isopren

Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) ist die mengenmässig bedeutendste biogene VOC. Es wird nicht nur von Pflanzen, sondern auch von Bakterien, Pilzen, marinem Phytoplankton, Menschen und anderen Säugetieren emittiert. Allerdings sind diese Emissionen im Vergleich zu jenen von Pflanzen sehr gering. Isopren ist sehr reaktiv und deshalb in der Produktion von Photooxidantien während Sommersmog-Episoden von grosser Bedeutung.

Isoprenemissionen sind stark temperatur- und lichtabhängig, weshalb vor allem in wärmeren



Isopren

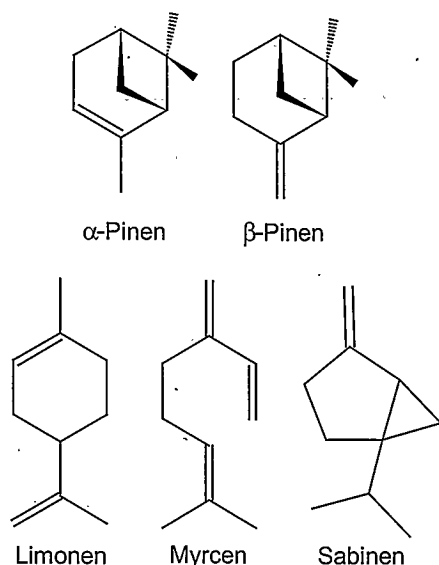
Gebieten die VOC-Konzentration vorwiegend von biogenen Quellen bestimmt werden kann. Aufgrund ihrer wichtigen Rolle bei der Ozonbildung in der Troposphäre wurden Isoprenemissionen weltweit ausführlich untersucht und sind heute im Vergleich zu anderen biogenen Quellen gut quantifiziert. Dabei erstaunt es vielleicht, dass es immer noch nicht geklärt ist, weshalb Pflanzen bis zu 50% ihres photosynthetisch assimilierten Kohlenstoffs als Isopren an die Umgebung abgeben. Am wahrscheinlichsten scheint die Hypothese, dass Isopren den Pflanzen die Toleranz von kurzfristigen Temperaturspitzen ermöglicht (Sharkey und Singsaas 1995; Sharkey *et al.* 1999). Weil es aber auch Experimente

gibt mit Ergebnissen, die dieser Theorie widersprechen, bleibt diese Hypothese nach wie vor umstritten (Logan und Monson 1999; Logan *et al.* 2000).

Isopren wird vorwiegend von Laubbäumen in grossen Mengen emittiert (Harley *et al.* 1999; Kesselmeier und Staudt 1999). Unter den wichtigsten Isoprenproduzenten finden sich Eichen, Pappeln und Eukalyptus. Innerhalb der Arten gibt es jedoch sehr grosse Unterschiede. Während einige europäische Eichen nur kleine Isoprenmengen emittieren, sind fast alle amerikanischen Eichen starke Isoprenproduzenten (Guenther *et al.* 2000; Steinbrecher *et al.* 1997).

2.2 Monoterpene und Sesquiterpene

Monoterpene sind C_{10} -Verbindungen, von denen heute über 1000 bekannt sind. Zu den bekanntesten Vertretern dieser Klasse gehören die Pinene, Limonen, Myrcen und Sabinen.



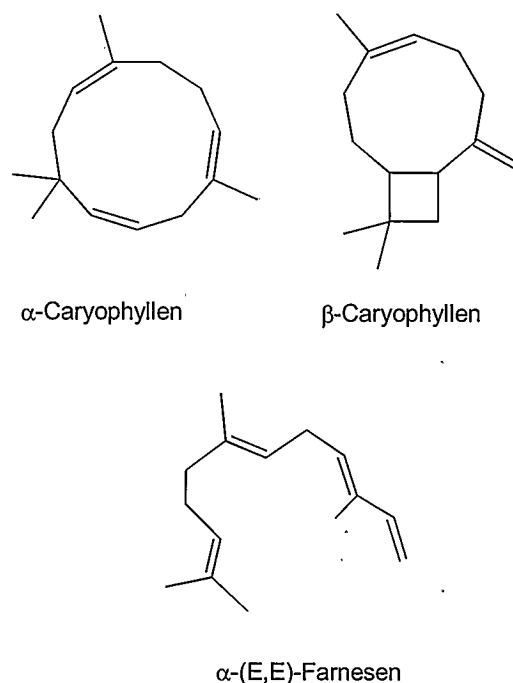
Diese Verbindungen sind Duftstoffe und werden von den Pflanzen wie das Isopren in starker Temperaturabhängigkeit emittiert. Vor allem Nadelbäume, aber auch einige in der Schweiz häufige Laubbäume, wie Buchen und Birken (Kesselmeier und Staudt 1999) sind bekannt als Terpen-Produzenten. Die Rolle der Monoterpenemissionen von Pflanzen ist sehr vielseitig: Sie dienen der Abwehr gegen Herbivoren und Pathogene und wirken zudem als Signalstoffe zur Anlockung von Nützlingen.

Allen Emittenten gemeinsam ist, dass sie jeweils eine ganze Serie von Terpenen gleichzeitig produzieren (Guenther 1997; Pio und Valente 1998; Steinbrecher und Ziegler 1997). Dies erklärt sich mit der Eigenheit der involvierten Enzyme (Monoterpen-synthasen), oftmals mehrere Produkte zu produzieren

Von den verschiedenen biogenen VOC-Emissionen ist die Regulation der Isoprenemissionen am besten bekannt (Harley *et al.* 1997; Lerdau *et al.* 1997; Lichtenthaler *et al.* 1997; McGarvey und Croteau 1995; Zeidler *et al.* 1997). Falls detaillierte Landnutzungs- und Pflanzeninventare vorhanden sind, können heute von kurzfristigen bis zu saisonalen Variationen die Isopren-Emissionen in genügender Genauigkeit modelliert werden (Guenther *et al.* 1999; Guenther *et al.* 1993; Monson *et al.* 1994; Monson *et al.* 1995; Sharkey *et al.* 1999).

(Colby *et al.* 1993). Monoterpene werden von den Pflanzen in der Regel akkumuliert und gelagert (bei Föhren beispielsweise in den Harzkanälen). Bei Temperaturen über 20°C wurden Monoterpenemissionen auch über Grasflächen und landwirtschaftlichen Kulturen wie Raps, Roggen und Rebflächen gemessen. Die grössten Konzentrationen wurden während der Blütezeit gefunden (König *et al.* 1995; Lamb *et al.* 1993).

Sesquiterpene sind stark riechende und in Wasser schwer lösliche C_{15} -Verbindungen, welche sowohl in Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen gefunden werden. Als Beispiel sind hier Caryophyllen und Farnesen gezeigt. Einige Pflanzen, darunter wiederum Buchen und Birken, emittieren diese Stoffe mit Raten ähnlich denen von Monoterpenen (König *et al.* 1995; Schuh *et al.* 1997; Winer *et al.* 1992).



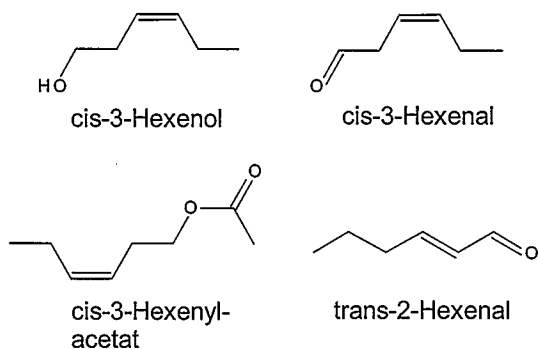
2.3 Teilweise oxidierte Verbindungen

Im Vergleich zu Isopren und Monoterpenen wurden die biogenen Quellen dieser Verbindungen erst seit kurzem untersucht, und die Emissionen können daher nur sehr unsicher abgeschätzt werden. Sie erreichen im gesamten aber womöglich ähnliche Größenordnungen wie jene von Isopren und Monoterpenen (Kesselmeier und Staudt 1999; König *et al.* 1995; Singh *et al.* 1994).

Während Isopren und Monoterpen vor allem aus Wäldern freigesetzt werden, entweichen die oxidierten VOC auch aus Grasflächen und landwirtschaftlichen Kulturen.

2.3.1 C₆-Aldehyde und C₆-Alkohole: Emissionen bei Blattverletzungen

Es ist bekannt, dass die Blätter der meisten Pflanzen eine ganze Familie von C₆-Aldehyden und C₆-Alkoholen (die oft als Hexenalfamilie bezeichnet wird) produzieren können (Hatanaka 1993). Diese Verbindungen machen den charakteristischen Geruch von frisch gemähtem Gras aus. Bei Blattverletzungen setzt die Pflanze bis zu sieben verschiedene Stoffe frei, die aus dem Ausgangsstoff cis-3-Hexenal produziert werden. Die wichtigsten Stoffe sind trans-2-Hexenal, cis-3-Hexenol ("Blattaldehyd und Blattalkohol") und cis-3-Hexenylacetat (Fall *et al.* 1999; Puxbaum 1997).



Diese C₆-Alkohole und C₆-Aldehyde haben antibiotische Eigenschaften (Croft *et al.* 1993). Pflanzen produzieren sie als Reaktion auf mechanische Schäden oder als Antwort auf Signale von Pflanzenpathogenen oder Herbivoren (Conconi *et al.* 1996; Röse *et al.* 1996; Turlings *et al.* 1995). Physiologisch betrachtet ist die Bildung und Emission dieser Stoffe demnach ein wichtiger Abwehrmechanismus der Pflanze.

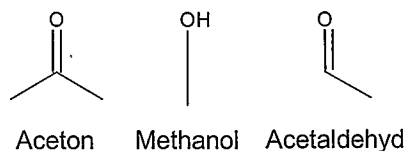
Es existieren nur wenige Arbeiten, welche die Emission dieser Verbindungen aus intakten Pflanzen beschreiben. Die Durchführung entsprechender Experimente ist äusserst schwierig, weil bei Emissions-

messungen an Pflanzen sehr leicht kleine Verletzungen verursacht werden, die bereits zur Auslösung einer erhöhten Hexenalproduktion ausreichen (Arey *et al.* 1993; Turlings *et al.* 1995).

Wahrscheinlich sind fast alle Pflanzen zur Produktion der Hexenalfamilie veranlagt (Hatanaka *et al.* 1987). Von landwirtschaftlichen Kulturpflanzen wurden Emissionen dieser Stoffe schon verschiedentlich beobachtet (Arey *et al.* 1991; König *et al.* 1995). Wenn zudem berücksichtigt wird, dass Pflanzenfrass sowohl in Wäldern als auch an landwirtschaftlichen Kulturen verbreitet ist, kann erwartet werden, dass diese Stoffe kontinuierlich in die Atmosphäre eingetragen werden (Fall 1999). Noch ist nicht bekannt, wie gross dieser Eintrag ist, aber neuere Studien weisen darauf hin, dass es ein bedeutender Beitrag zu den biogenen VOC-Emissionen ist. Zu den bisher (meist nur qualitativ) untersuchten Quellen gehören das Mähen und Trocknen von Gras und Getreide (de Gouw *et al.* 1999; Fall *et al.* 1999; Karl *et al.* 2001a) sowie Emissionen, die durch Viehfrass ausgelöst werden (Kirstine *et al.* 1998).

2.3.2 C₁- bis C₃-Verbindungen

Bei Messungen in Waldgebieten wurden Methanol und Aceton zum Teil in beachtlichen Mengen gefunden. Die Methanolkonzentrationen auf Baumkronenhöhe zeigten ähnliche Tagesverläufe wie Isopren, d.h. sie waren nachmittags am höchsten, was auf eine pflanzliche Quelle hindeutet. Aceton zeigte diesen Tagesverlauf weniger deutlich, was aber zumindest teilweise auf die zusätzliche Bildung von Aceton aus der Oxidation anderer VOC zurückzuführen ist (Fehsenfeld *et al.* 1992; Goldan *et al.* 1995).



In Studien mit eingeschlossenen Blättern wurden Methanolemissionen bei einer Vielzahl von Pflanzen gefunden. Die Emissionsstärken lagen typischerweise zwischen jenen von Monoterpenen und Isopren: (Fall 1996; MacDonald und Fall 1993b; Nemecek-Marshall *et al.* 1995; Sharkey 1996). Meistens waren die Emissionen in jüngeren Blättern grösser als in voll ausgewachsenen, weshalb angenommen wird, dass Methanol von Wäldern und Getreidearten vor allem im früheren Teil der Vegetationsperiode freigesetzt wird.

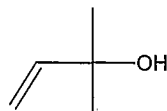
Emissionen in jüngeren Blättern grösser als in voll ausgewachsenen, weshalb angenommen wird, dass Methanol von Wäldern und Getreidearten vor allem im früheren Teil der Vegetationsperiode freigesetzt wird.

Methanol und Aceton sind beides häufige Nebenprodukte des Pflanzenstoffwechsels. Deshalb werden diese Verbindungen zusammen mit Acetaldehyd auch bei der Verletzung von Pflanzengewebe gefunden. Acetaldehyd, Methanol und Aceton konnten denn auch als Emission beim Trocknen von Gras und beim Blätterfall gemessen werden (de Gouw *et al.* 1999; Fall *et al.* 1999; Warneke *et al.* 1999). Im Fall von Methanol deuten neuere Messungen über Waldbeständen und Grasland darauf hin, dass der Stoff auch ohne äussere Einwirkungen auf die Pflanzen laufend emittiert wird, allerdings in geringerer Masse als bei Verletzungen (Rinne *et al.* 2001).

Emissionen von Acetaldehyd werden aufgrund pflanzenphysiologischer Untersuchungen auch dann erwartet, wenn Wurzeln bei Überschwemmungen unter Wasser gesetzt werden (Kreuzwieser *et al.* 1999). Allgemein lässt sich festhalten, dass über die Regulation und die Mechanismen dieser oxidierten C₁-bis C₃-Verbindungen noch relativ wenig bekannt ist (Bode *et al.* 1997; Fall 1996). Zur Zeit laufen Anstrengungen, die Emissionen solcher Verbindungen bei Frost und Blattabfall zu quantifizieren.

2.3.3 2-Methyl-3-buten-2-ol (MBO)

Dieses reaktive C₅-Alkohol wird von verschiedenen Nadelbäumen, insbesondere Föhrenarten emittiert. Wie Isopren wird es in starker Abhängigkeit von Licht und Temperatur freigesetzt. In Nordamerika können die VOC-Konzentrationen über Wäldern von dieser Substanz dominiert werden. Aus den Wäldern der Schweiz hingegen sind keine grossen MBO-Emissionen zu erwarten, da die heimischen Nadelbäume nicht zu den Arten gehören, die MBO produzieren. (Baker *et al.* 1999; Ferronato *et al.* 1998; Goldan *et al.* 1993; Harley *et al.* 1998; Rudich *et al.* 1995).



Methylbutenol

3. Lufthygienische Auswirkungen biogener VOC

Die Bildung von Photooxidantien und die Bildung von Aerosolen sind eng miteinander verbunden (Meng *et al.* 1997). Flüchtige organische Verbindungen sind ein gutes Beispiel für diese Koppelung.

3.1 Bildung von Photooxidantien

Biogene VOC, insbesondere Isopren, gehören zu den reaktivsten VOC und können deshalb für die Bildung von Photooxidantien von grosser Bedeutung sein, auch wenn sie gegenüber anthropogenen VOC in geringeren Konzentrationen vorliegen (Carter 1996; Grosjean *et al.* 1993). Die Kenntnis der biogenen Emissionen ist insbesondere bei der Erarbeitung von Strategien zur Ozonreduktion wichtig. Die biogenen VOC-Emissionen haben zur Folge, dass die Einschränkung der anthropogenen VOC-Emissionen als Massnahme zur Ozonverminderung nur beschränkt wirksam ist (Chameides *et al.* 1988; Goldan *et al.* 2000; Simpson 1993; Staffelbach und Nefel 1997). In den meisten dieser Studien wurden aber nur

3.2 Bildung sekundärer Aerosole

Es wurde schon sehr früh erkannt, dass die von Pflanzen freigesetzten Gase für die Bildung von Aerosolen von Bedeutung sind. So wurde der über Wäldern oft beobachtete blaue Dunst ("Blue haze") mit biogenen Emissionen in Verbindung gebracht (Went 1960).

In verschiedenen Smogkammer-Experimenten wurde bestätigt, dass gewisse VOC ein bedeutendes Potenzial zur Partikelbildung haben (Grosjean 1984; Grosjean und Seinfeld 1989; Hatakeyama *et al.* 1989; Pandis *et al.* 1991). Eine genaue Beschreibung der Prozesse, die zum Transfer von gasförmigen Kohlenwasserstoffen in die Aerosolphase führen, ist noch nicht gelungen. Verschiedene Forschungsprojekte zu diesem Thema laufen (Hoffman 1999; Kulmala 1999).

Bei der Bildung von Aerosolmasse aus Gasen muss zwischen der Bildung von neuen Partikeln und der Anlagerung an bereits vorhandene Partikel unterschieden werden. Die Nukleation (Neubildung von Partikeln) und vor allem die Rolle von organischen Gasen bei diesem Prozess sind noch nicht abschliessend geklärt (Kerminen *et al.* 2000; Kulmala *et al.* 2000b). Es zeichnet sich aber ab, dass der Beitrag der VOC zur Aerosolmasse mengenmässig von der Anlagerung an bereits vorhandene Partikel

Neben der bereits seit längerer Zeit untersuchten Rolle biogener VOC in der bodennahen Ozonproduktion, gilt das Interesse heute zunehmend ihrer Bedeutung als Vorläufer bei der Bildung sekundärer organischer Aerosole.

die Emissionen von Isopren und Monoterpenen berücksichtigt. Wenn zusätzlich die biogenen Emissionen oxidiert VOC berücksichtigt werden, verschärfen sich die Aussagen bezüglich lufthygienischer Auswirkungen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass in Feldexperimenten in Europa und in den USA verschiedentlich Hinweise gefunden werden, dass zusätzliche VOC-Quellen nötig sind, um die Messresultate in Übereinstimmung mit Modellrechnungen zu bringen (Goldan *et al.* 2000). Bei den Interpretationen dieser Daten wird zum Teil die Vermutung geäussert, dass oxidierte VOC aus biogenen Quellen diese Lücke füllen könnten.

dominiert wird. Die im folgenden beschriebene Theorie und die anschliessenden Berechnungen lassen deshalb die Nukleation ausser Betracht.

3.2.1 Theorie

Flüchtige organische Verbindungen werden photochemisch oxidiert. Die Oxidationsprodukte (=sekundäre VOC) können in die Aerosolphase übergehen, vorausgesetzt sie haben einen ausreichend niedrigen Dampfdruck. In einer Vielzahl von Smogkammer-Experimenten wurde untersucht, welche VOC ein Potenzial zur Partikelbildung aufweisen (Forstner *et al.* 1997; Grosjean 1984; Pandis *et al.* 1991; Wang *et al.* 1992).

Mit der Definition von Aerosolausbeuten (engl. Yields, Y) wurde versucht, eine Masseinheit für die Tendenz der VOC zur sekundären Bildung von Aerosolen einzuführen:

$$Y = \frac{\Delta M(\text{Aerosol})}{\Delta[\text{VOC}]} \left(\frac{\mu\text{g} / \text{m}^3}{\mu\text{g} / \text{m}^3} \right)$$

ΔM : Zunahme der Aerosolmasse

$\Delta[\text{VOC}]$: Reagierte Menge der primären VOC

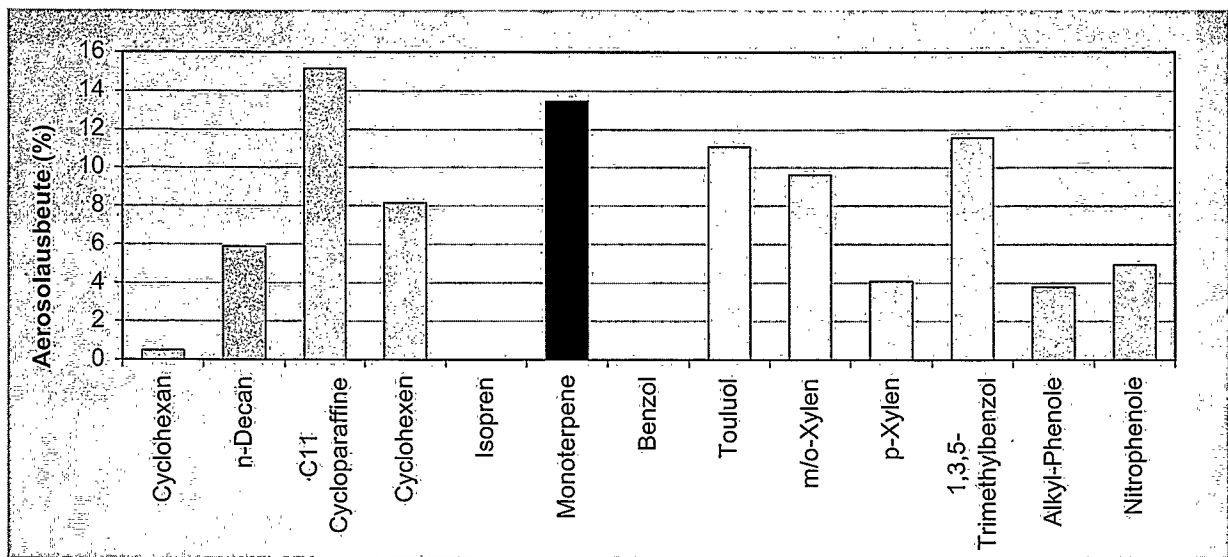


Abbildung 1: Maximal zu erwartende Aerosolbildung aus der Oxidation einiger VOC, abgeschätzt aus der Summe der kondensierbaren Oxidationsprodukte (Seinfeld und Pandis 1998).

In Abbildung 1 sind die maximalen Aerosol- ausbeuten verschiedener VOC dargestellt. Es wurde allerdings erkannt, dass die Aerosolausbeute einer bestimmten VOC keine Konstante sein kann, sondern stark von den Eigenschaften der schon vorhandenen Partikel abhängt. Die teilweise oxidierten VOC schlagen sich auf dem organischen Teil der Aerosole nieder, schon bevor der Sättigungsdampfdruck erreicht wird (Bowman *et al.* 1997; Odum *et al.* 1996). Dies bedeutet, dass die Aerosolausbeute einer bestimmten Verbindung stark von der organischen Aerosolmasse abhängt.

Dieses Verhalten kann mit einem theoretischen Ansatz beschrieben werden, der Gas-Partikel-Verteilungskoeffizienten benutzt. Diese Verteilungskoeffizienten sind ähnlich wie die Henry-Konstanten für die Verteilung zwischen Luft und Wasser definiert (Pankow 1994a, b):

$$K_i = \frac{A_i}{G_i M_{om}}$$

A_i = Konzentration der Verbindung i in der Aerosolphase,
 G_i = Gasphasenkonzentration von i , M_{om} = Organische Aerosolmasse

Der Wert von K hängt stark vom Sättigungsdampfdruck der Verbindung ab. Nur bei hinreichend tiefem Sättigungsdampfdruck erreicht K so hohe Werte, dass ein bedeutender Transfer in die organische Aerosolphase stattfinden kann. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks wird erwartet, dass K mit abnehmender Temperatur stark zunimmt.

Theoretisch könnte auf dieser Grundlage für jede flüchtige organische Verbindung eine Aerosol- ausbeute berechnet werden; sie ergibt sich aus der

Summe der Verteilungen der verschiedenen Oxi- dationsprodukte. In der Praxis sind allerdings die Oxidationsmechanismen nur ungenügend bekannt, so dass man sich mit einem empirischen Ansatz hilft. Für eine bestimmte VOC werden zwei Produkte angenommen, die bei der Oxidation mit den stöchiometrischen Koeffizienten α_1 und α_2 gebildet werden und die Verteilungskoeffizienten K_1 und K_2 aufweisen.

Die Aerosolausbeute lässt sich dann schreiben als

$$Y = \frac{A_1 + A_2}{\Delta[VOC]} = M_{om} \left(\frac{\alpha_1 K_1}{1 + K_1 M_{om}} + \frac{\alpha_2 K_2}{1 + K_2 M_{om}} \right)$$

Mit diesem Modell (Odum *et al.* 1996) kann die experimentell gefundene Variabilität in der sekundären Aerosolbildung von flüchtigen organischen Verbindungen hinreichend beschrieben werden. Abbildung 2 zeigt die sekundäre Aerosolbildung in Abhängigkeit der organischen Aerosolmasse für das Beispiel von α -Pinen (Hoffman 1999; Hoffmann *et al.* 1997).

Aus dieser Theorie lässt sich qualitativ verstehen, für welche Verbindungen diese sekundäre Bildung von Aerosolen bedeutend ist: Voraussetzungen sind hohe K -Werte und genügend grosse stöchiometrische Koeffizienten. Das bedeutet, nur Verbindungen, die primäre (oder allenfalls sekundäre) Oxidations- produkte mit niedrigen Sättigungsdampfdrucken haben, werden grosse Aerosolausbeuten erzielen. Als einfache Faustregel kann daraus folgendes abgeleitet werden: Von Verbindungen $\leq C_6$ wird keine sekundäre Aerosolbildung erwartet (Seinfeld und Pandis 1998). Für die biogenen VOC bedeutet dies, dass von den verschiedenen in Kap.1 aufgezählten Ver-

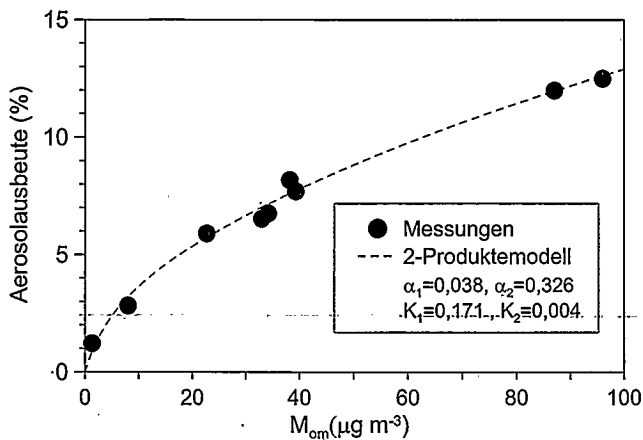


Abbildung 2: Sekundäre Bildung von Aerosolen in Abhängigkeit der organischen Aerosolmasse M_{om} am Beispiel von α -Pinen.

bindungen nur die Monoterpene und Sesquiterpene für die sekundäre Aerosolbildung wichtig wären.

Allerdings stützen sich diese Erkenntnisse auf Experimente, in denen sehr trockene Versuchsbedingungen geherrscht haben. Für feuchte Bedingungen müssen solche Regeln unter Umständen angepasst werden.

3.2.2 Der Einfluss des Wassergehalts in Aerosolen

Um die organischen Bestandteile der Aerosole zu messen, werden die Partikel üblicherweise zuerst auf Filtern gesammelt, und danach mittels organischen Lösungsmitteln ausgewaschen. Dies hat dazu geführt, dass wasserlösliche organische Stoffe in den Partikelanalysen lange vernachlässigt wurden. Es steht aber fest, dass der wasserlösliche organische Anteil in den Aerosolen bedeutend sein kann (Saxena und Hildemann 1996).

Eine wasserhaltige organische Phase in Partikeln kann den Übergang von gasförmigen Stoffen in die Aerosolphase begünstigen (Aumont *et al.* 2000; Blando und Turpin 2000). Bei der photochemischen Oxidation der VOC werden funktionelle Gruppen wie Carbonyl, Hydroxyl oder Säuren gebildet, die sich in einer wasserhaltigen Aerosolphase lösen und damit den Transfer von oxidierten VOC in die Partikelmasse erleichtern können.

Die Verfolgung dieses Prozesses ist schwierig, weil die Verbindungen, wenn sie einmal in der wässrigen Phase gelöst sind, Reaktionen eingehen und deshalb nicht unbedingt als Komponente in den Messungen der wasserlöslichen Anteile von Partikeln auftreten. Aufgrund der organischen Verbindungen, die in den wasserhaltigen Aerosolen gemessen werden, können mit dem Wissen über bekannte Reaktionen in wässrigen Medien aber Rückschlüsse auf die gasförmigen Vorläufer gezogen werden. So

wurde vor kurzem z.B. Hexenol als eine wahrscheinliche Verbindung genannt, die auf diesem Weg von der Gas- in die Aerosolphase gelangt (Pun *et al.* 2000).

Für wasserhaltige Aerosole kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch VOC mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen zur Aerosolmasse beitragen können. Selbst für Oxidationsprodukte von Isopren, eines sehr flüchtigen Kohlenwasserstoffs, kann nicht ausgeschlossen werden, dass sie mittels Oberflächenreaktionen an wässrige Aerosolphasen transferiert werden.

Erst kürzlich wurde mit Smogkammer-Experimenten unter feuchten Bedingungen begonnen. Zusammengefasst lauten die bisherigen Erkenntnisse, dass die gemessenen Aerosolausbeuten unter feuchten Bedingungen nicht stark von jenen unter trockenen Bedingungen abweichen. Aus den bisher publizierten Arbeiten zeichnet sich ab, dass die Aerosolausbeuten mit zunehmender Luftfeuchtigkeit leicht steigen (Cocker *et al.* 2001; Edney *et al.* 2000; Seinfeld *et al.* 2001).

3.2.3 Feldmessungen zur Relevanz biogener VOC für Aerosole

Es gibt bereits eine beachtliche Anzahl von Messungen, welche die sekundäre Aerosolbildung aus biogenen VOC auch unter natürlichen Bedingungen nachweisen.

In Finnland werden im Rahmen des Projekts BIOFOR (Biogenic aerosol formation in a boreal forest) seit mehreren Jahren detaillierte Aerosolmessungen im Wald durchgeführt. Parallel dazu werden bei diesen Messtationen auch die Emissionen biogener VOC gemessen. Vorläufige Ergebnisse zeigen, dass sowohl die höchsten biogenen Emissionen wie auch hohe photochemische Aktivität jeweils simultan mit dem Wachstum der Partikel auftreten (Kulmala *et al.* 2000a; Kulmala *et al.* 2000b; Kulmala *et al.* 1998; Mäkelä *et al.* 1997; Mäkelä *et al.* 2000).

Für Monoterpene konnte die sekundäre Aerosolbildung an verschiedenen Orten durch simultane Messungen der Oxidationsprodukte von verschiedenen Terpenen in der Gas- und in der Aerosolphase belegt werden (Kavouras *et al.* 1998, 1999a; Kavouras *et al.* 1999b; Leaitch *et al.* 1999; Yu *et al.* 1999). Auch in diesen Arbeiten konnte eine Beteiligung der biogenen VOC im Partikelwachstum, nicht aber in der Neubildung von Partikeln gefunden werden.

Diese Beobachtungen im Feld werden auch von Modellrechnungen zur Nukleation unterstützt (Kerminen *et al.* 2000; Kulmala *et al.* 2000b): Die bis heute bekannten Oxidationsprodukte von Terpenen haben zu hohe Dampfdrucke, um in der Nukleation

von Bedeutung zu sein, tragen aber zur Aerosolmasse durch Kondensation auf bereits vorhandene Partikel bei.

3.2.4 Modellrechnungen

Erste Abschätzungen zur Relevanz der sekundären Aerosolbildung aus biogenen VOC benutzten die modellierten Terpenemissionen und multiplizierten diese mit den fixen Aerosolausbeuten aus Smogkammer-Experimenten (Andreae und Crutzen 1997). Dies ist auch der Ansatz, der heute noch in vielen Aerosolmodellen verwendet wird (BUWAL 1999; Seinfeld *et al.* 1999). Das bedeutet, dass in diesen Rechnungen die Abhängigkeit der sekundären Aerosolbildung von der bereits vorhandenen organischen Aerosolmasse nicht in Betracht gezogen wird.

Eine erste globale Abschätzung, die diesen Mechanismus miteinbezieht, findet sich in Griffin *et al.* (1999a). Als Ergebnis wird dort der Beitrag der Aerosole aus der Oxidation biogener VOC mit 18,5 Millionen Tonnen Kohlenstoff pro Jahr geschätzt. Dies bedeutet, dass der wöchentliche Beitrag zu den Aerosolkonzentrationen (0,36 Mio. t) nur wenig kleiner als jener von primären kohlenstoffhaltigen Aerosolen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe ist. Dies ist weniger als der Eintrag aus Meersalz, Bodestaub und Sulfataerosolen, liegt aber in der gleichen Größenordnung wie Schätzungen für Nitrat- und Ammoniumaerosole.

Kanakidou und Tsigaridis (2000) haben eine Abschätzung aus einer ersten globalen 3D-Modellrechnung gemacht. Sie kommen zum Schluss, dass die Erhöhung der Aerosolkonzentrationen und des troposphärischen Ozons durch anthropogene Quellen dazu geführt hat, dass heute drei bis viermal mehr Masse aus biogenen VOC in die Aerosolmasse übergeht als zur vorindustriellen Zeit.

Eine erste Modellrechnung für Nordeuropa zeigt, dass biogene VOC in Skandinavien bedeutend mehr zur Aerosolmasse beitragen als anthropogene VOC (Andersson-Sköld und Simpson 2001). In dieser Arbeit wurde versucht, die Temperaturabhängigkeit der Verteilung zwischen Gas und Aerosolphase besonders sorgfältig zu formulieren, da die Temperaturen in Skandinavien viel tiefer sind als in den der Theorie zugrunde liegenden Smogkammer-Experimenten. Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit führte zu viel höheren Aerosolausbeuten. Trotzdem liefert das Modell organische Aerosolgehalte, die im Vergleich mit den (leider spärlich vorhandenen) Aerosolmessungen eher zu tief sind.

4. Biogene VOC Emissionen in der Schweiz

4.1 Landwirtschaft

4.1.1 Wiesland

Dank neuen Messtechniken (Detektion von VOC mittels Protonen-Transfer-Massen-Spektrometern, PTR-MS) konnten erstmals die VOC-Flüsse beim Grasschnitt und -trocknen gemessen werden (de Gouw *et al.* 2000; Karl *et al.* 2001a; Karl *et al.* 2001b). Es wurden Emissionen von verschiedenen oxidierten VOC nachgewiesen: Methanol, Acetaldehyd, Aceton, Hexenol/Hexenal, Pentenol/Pentalal und Butanon. Methanol war in allen Versuchen die am stärksten emittierte Verbindung, gefolgt von Acetaldehyd. Der Ausstoss der anderen Verbindungen war kleiner und variierte stark. Noch liegen zu wenig Untersuchungen vor, um zu beurteilen ob und wie stark die Emissionen von den Grasarten abhängen.

gerechnet. Die berücksichtigte Fläche schliesst auch Weiden mit ein, denn beim Viehfrass werden Emissionen der gleichen Verbindungen erwartet (Kirstine *et al.* 1998).

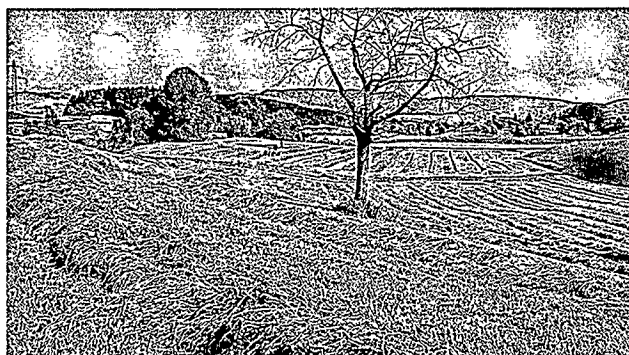


Tabelle 2: Gemessene maximale VOC-Flüsse beim Heuen und geschätzte Jahresfracht

Verbindung	max. Emission ¹ (g ha ⁻¹ h ⁻¹)	Jahresfracht ^{CH} (Tonnen)
Methanol	350	2'250
Acetaldehyd	54	250
C ₆ -Aldehyde Alkohole	45	200
C ₈ -Aldehyde Alkohole	7,2	50
2-Butanon	1,5	20
Total		2'770

Die VOC-Emissionen aus Erntevorgängen und Weiden dürften demnach nur wenig zur gesamten biogenen Jahresfracht beitragen (vgl. Tabelle 2 und Tabelle 7 im Anhang). Lokal können sie aber dennoch bedeutend sein (siehe Kap. 5). Im weiteren wurden auch schon Methanolemissionen von ungestörten Grasflächen (vor einem Schnitt) gemessen, wobei die Emissionen während der Verdampfung von Morgentau erhöht waren (Rinne *et al.* 2001; Warneke *et al.* 2002). Die jährliche Fracht von Methanol aus Grasflächen dürfte deshalb höher sein als die Zahl in Tabelle 2, wo nur die Emissionen beim Schnitt und der anschliessenden Trocknung berücksichtigt sind.

4.1.2 Ackerland

Von Ackerland werden vor allem oxidierte VOC emittiert. Bei Messungen an verschiedenen Getreidearten und Raps machten oxidierte VOC den grössten Anteil der Emissionen aus. Den Rest bildeten Monoterpene (König *et al.* 1995). Starke saisonale Unterschiede – die Emissionen scheinen vor allem während der Blütezeit aufzutreten – machen eine Abschätzung sehr schwierig. Angenommen die Emissionen sind auf drei Monate (tagüber) beschränkt, ergibt sich für die ganze Ackerfläche der Schweiz (290'000 ha, (SBV 2000)) eine Jahresfracht von 800 Tonnen. Wird für die Ernte eine ähnliche Grössenordnung der Emissionen angenommen wie beim Grasschnitt, errechnet sich eine totale Jahresemission von 1'200 Tonnen.

Die Abschätzung der Jahresfracht (Tabelle 2) basiert auf Resultaten eines Experiments in Colorado, USA, wo mit einer kontinuierlichen Messung vom Grasschnitt bis zum Abtransport des Heus ein kumulativer Fluss berechnet wurde (Warneke *et al.* 2002). Diese Zahl wurde mit der landwirtschaftlichen Grasfläche (750'000 ha, (SBV 2000)) der Schweiz, unter der Annahme von 3 Schnitten pro Jahr hoch-

¹ Gemessen in einem Feldversuch in St. Johann, Österreich (Karl *et al.* 2001b)

4.2 Wälder

Abschätzungen biogener VOC-Frachten beruhen auf Hochrechnungen der Emissionen von einzelnen Pflanzen. Von den mengenmässig wichtigsten Pflanzen liegen dank direkter Messungen an einzelnen Blättern relativ genaue Daten zu ihren VOC-Emissionen pro Biomasse vor. Die Abhängigkeit der Emissionen von Temperatur und/oder Strahlung kann mit Hilfe von empirischen Algorithmen beschrieben werden (Guenther 1997; Guenther *et al.* 1993). Die Berechnung einer Emission pro Fläche benötigt eine Schätzung der mittleren Biomasse der beteiligten Arten pro Fläche (vgl. Ausführungen im Anhang, A1).



4.2.1 Monoterpene

In einer Studie über biogene VOC in der Schweiz wurden die Isopren- und Terpenemissionen auf 87'000 Tonnen pro Jahr abgeschätzt (Andreani-Aksoyoglu und Keller 1995). Dies entspräche über 40% der für 1997 berechneten anthropogenen Emissionen (195'000 Tonnen) in der Schweiz (BUWAL 1995). Die Monoterpene machen mit über 90% den Hauptteil der biogenen VOC-Fracht aus. Sie werden zum grossen Teil in den Alpen emittiert, wo die Dichte an Nadelbäumen am grössten ist. Isopren macht aufgrund der Vegetationszusammensetzung nur einen kleinen Teil der biogenen VOC-Emissionen aus.

Die Abschätzung der biogenen VOC-Emissionen ist allerdings mit grossen Unsicherheiten behaftet.

Das jüngste europaweite Emissionsinventar (Simpson *et al.* 1999) berechnete für die Schweiz Terpenemissionen, die gegenüber jenen von Andreani-Aksoyoglu und Keller (1995) um einen Faktor 5 tiefer liegen. Die europäische Rechnung hat zwar die neueren Algorithmen und Biomassenfaktoren verwendet. Im Gegensatz zu der etwas älteren schweizerischen Studie, in der gemessene Temperatur- und Strahlungseinflüsse benutzt wurden, verwendete sie aber modellierte Temperatur- und Strahlungsdaten.

Wir haben für diesen Bericht eine eigene Abschätzung gemacht, in welcher wir gemessene Temperatur- und Strahlungsdaten mit den neuesten Emissionsfaktoren kombinierten. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengefasst und liegen mit einer jährlichen Fracht von 34'000 Tonnen zwischen den Ergebnissen der anderen Schätzungen. Die wichtigsten Baumarten für die Terpenemissionen sind Weisstannen und Föhren, die vor allem die Terpene α -Pinen, β -Pinen, Limonen und Sabinen emittieren. Aufgrund der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der biogenen Emissionen ergibt sich ein ausgeprägter Jahresverlauf, wie in Abbildung 3 dargestellt. Details zu den Berechnungen finden sich im Anhang.

Es muss an dieser Stelle betont werden, dass für rein theoretische Abschätzungen aufgrund von Vegetations- und Klimadaten ein Unsicherheitsfaktor von 5 durchaus im Rahmen der erwarteten Genauigkeit liegt (Alex Guenther, pers. Mitteilung). Die zugrundeliegenden empirischen Algorithmen zur Berechnung von biogenen Emissionen wurden in Experimenten mit hohen Temperaturen entwickelt. Die Ausdehnung dieser Formeln auf die deutlich kälteren Bedingungen in der Schweiz ist beispielsweise mit grosser Unsicherheit verbunden. Eine genauere Zahl für die Terpenemissionen kann deshalb erst erwartet werden, wenn Messungen von biogenen VOC-Flüssen in der Schweiz gemacht wurden.

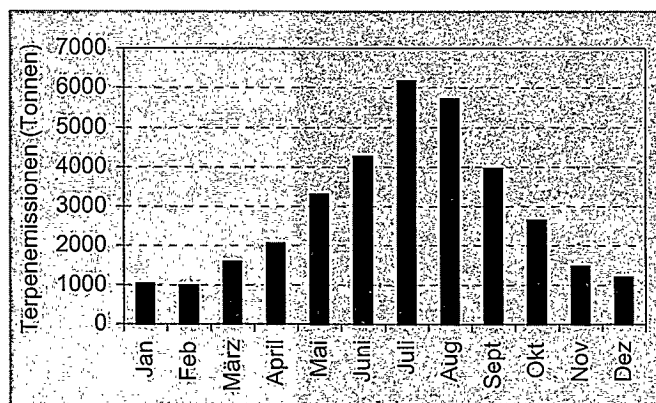


Abbildung 3: Jahresgang der biogenen Terpenemissionen in der Schweiz

Tabelle 3: Abschätzung der Monoterpen-Emissionen in der Schweiz

Region	Waldfläche ² (km ²)	Terpenemissionen (Tonnen/ Jahr)
Jura	2'007	6'370
Mittelland	2'268	8'050
Voralpen	2'182	6'430
Alpen	3'760	9'700
Südschweiz	1'516	3'780
Total	11'733	34'310

4.2.2 Isopren

Etwas besser sind die Kenntnisse über die Isoprenemissionen. Bei Berechnungen ohne Messungen kann heute eine Genauigkeit von etwa einem Faktor 2 erwartet werden. Isoprenemissionen sind in der Schweiz aufgrund der Vegetationszusammensetzung von untergeordneter Bedeutung (3%, [Andreani-Aksoyoglu und Keller 1995]). Allerdings tragen sie in der Südschweiz in bedeutendem Mass zur VOC-Reaktivität bei und spielen dort eine wichtige Rolle in der Ozonproduktion (Staffelbach und Neftel 1997).

4.2.3 Oxidierte Verbindungen

Die Abschätzung der Emissionen von oxidierten VOC aus Wäldern ist nach wie vor sehr unsicher. Aufgrund von verschiedenen Messungen kann angenommen werden, dass Methanol, Acetaldehyd, Aceton sowie Verbindungen mit fünf, sechs und mehr Kohlenstoffatomen von Wäldern emittiert werden (Lamanna und Goldstein 1999; MacDonald und Fall 1993a, b; Williams *et al.* 2001). Es sind verschiedene Prozesse bekannt, bei denen solche Emissionen nachgewiesen wurden – die meisten betreffen hohe, kurzzeitige Emissionen, weshalb eine Quantifizierung schwierig ist. Dies gilt für das Auftauen von gefrorenen Blättern, beispielsweise bei Frostereignissen (Fall *et al.* 2001) und Acetaldehyd-Emissionen in Pflanzen bei überfluteten Böden (Kreuzwieser *et al.* 1999). Die hier präsentierte Emission von insgesamt 10'000 Tonnen aus Wäldern ist eine grobe Schätzung. Aufgrund von bisher gemessenen Kon-

zentrationen über Wäldern und Messungen bei Pflanzenverletzungen wird angenommen, dass Methanol den Hauptteil ausmacht.

² Schweizerisches Landesforstinventar 1993-1995

5. Relevanz biogener VOC in der Schweiz

5.1 Bedeutung für Photooxidantien

Die Erkenntnisse in bezug auf biogene VOC und die Bildung von Photooxidantien in der Schweiz wurde in einer früheren Ausgabe der FAL-Schriftenreihe bereits ausführlich zusammengestellt (Staffelbach und Neftel 1997). Es wurde gezeigt, dass die Berücksichtigung der biogenen VOC-Emissionen bei der Planung von Massnahmen zur Ozonreduktion wichtig ist.

Die Bedeutung der biogenen Emissionen hängt stark von der Region ab. Beispielsweise sind die gesamten Isoprenemissionen in der Schweiz zwar gering, doch sie können auf lokaler Ebene signifikant zu Ozonspitzenwerten beitragen. Insbesondere südlich der Alpen kann Isopren einen grossen Teil der gesamten VOC-Reaktivität ausmachen (Staffelbach *et al.* 1997a; Staffelbach *et al.* 1997b).

Im allgemeinen ist der Einfluss der VOC auf die Ozonbildung grösser, wenn die Sonnenstrahlung reduziert ist (NARSTO 2000). Wenn die Ozonbelastung über eine längere Zeit (z.B. über eine Saison, über ein Jahr) betrachtet wird, findet ein grosser Teil der Ozonproduktion unter Bedingungen mit reduzierter Strahlung statt. Dies bedeutet, dass die VOC in der längerfristigen Betrachtung im Vergleich zu ihrem Einfluss während Sommersmog-Episoden an Bedeutung gewinnen.

Insgesamt machen die VOC-Emissionen aus landwirtschaftlichen Kulturen einen geringen Teil aus. Sie zeichnen sich durch hohe kurzzeitige Spitzen aus, weil vor allem bei der Ernte oder bei Trocknungsvorgängen VOC freigesetzt werden. Diese fallen in der Regel mit den günstigsten Bedingungen für hohe Ozonkonzentrationen zusammen (d.h. starke Sonnenstrahlung und hohe Temperaturen). Deshalb wurde mit einer Modellrechnung untersucht, ob die Emissionen beim Heuen die Ozonproduktion an einem Sommersmog-Tag stark beeinflussen können.

5.2 Bedeutung für die Aerosolbildung

Terpene und Sesquiterpene sind die wichtigsten Vertreter der biogenen VOC für die Aerosolbildung. Die biogenen Emissionen aus der Landwirtschaft hingegen bestehen hauptsächlich aus leichtflüchtigen Verbindungen. Es werden dort zwar einige oxidierte C₅- und C₆-Verbindungen (z.B. pentenol und Hexenol) emittiert, die nach weiterer Oxidation in der Atmosphäre genügend schwerflüchtige Produkte liefern können (Orlando *et al.* 2001), so dass Aerosole

Die Rechnung wurde mit dem eindimensionalen Harvard-Modell durchgeführt, welches bereits in Staffelbach und Neftel (1997) für Simulationen der Ozonproduktion in der Schweiz verwendet wurde und dort ausführlich beschrieben ist.

Als Modellfall wurde ein Luftpaket genommen, das bei wolkenlosem Wetter durch das Mittelland zieht und während einer Stunde (zur Mittagszeit) zusätzlich die Emissionen über einer Heufläche aufnimmt. Der Effekt dieser zusätzlichen Emissionen auf die Ozonproduktion ist gering. Nach diesen zusätzlichen Emissionen wird die Ozonkonzentration am Boden während fünf Stunden um maximal 1 µg/m³ erhöht. Das bedeutet, dass Emissionen beim Heuen in der Schweiz für die regionale Ozonbelastung von untergeordneter Bedeutung sind. Dies konnte erwartet werden, weil die Ozonproduktion in ländlichen Gebieten der Schweiz vorwiegend durch die Konzentration der Stickoxide bestimmt wird (BUWAL 1996). Lokale Effekte können allerdings aufgrund der beschränkten Modellauflösung nicht abgeschätzt werden. Insbesondere entlang stark befahrener Verkehrsachsen dürften genügend Stickoxide vorhanden sein, so dass zusätzliche VOC-Quellen die Ozonproduktion erhöhen können.

Die Aussagen zur Relevanz biogener VOC in der Schweiz in Staffelbach und Neftel (1997) müssen durch Einbezug dieser zusätzlichen Quellen nicht grundsätzlich geändert, aber verstärkt werden. Der Einfluss der biogenen VOC muss bei der Planung von Massnahmen zur Ozonreduktion beachtet werden. Aufgrund der natürlichen Quellen können die VOC-Konzentrationen nur beschränkt beeinflusst werden; die Wirksamkeit von Massnahmen zur Reduktion der anthropogenen VOC-Emissionen ist deshalb begrenzt.

produziert werden können. Doch es ist nicht zu erwarten, dass diese gegenüber den Beiträgen der Terpene (die vornehmlich aus Wäldern emittiert werden) ins Gewicht fallen.

Smogkammer-Experimente belegen, dass die biogenen Mono- und Sesquiterpene ein grösseres Potenzial zur Aerosolbildung haben als aromatische Verbindungen, welche unter den anthropogenen VOC als die wichtigsten für sekundäre organische Aerosol-

bildung betrachtet werden (Forstner *et al.* 1997; Griffin *et al.* 1999c; Odum *et al.* 1997).

Die folgende Tabelle zeigt Aerosolausbeuten verschiedener Monoterpene, wie sie in Smogkammer-Experimenten gefunden wurden.

Tabelle 4: Gemessene Aerosolausbeuten verschiedener Monoterpene

VOC	Aerosolausbeute (%)	Anteil an Terpenemissionen in der Schweiz (%)
α -Pinen	2,4 – 7,8	40
β -Pinen	4,2 – 13	15
Limonen	6,1 – 22,8	10
Sabinen	2,5 – 14,5	15

Die zum Teil beträchtlichen Bandbreiten der Aerosolausbeuten ist eine Folge der unterschiedlichen Bedingungen in den Nebelkammerversuchen, (verschiedene Konzentrationsverhältnisse der Oxidationsmittel O_3 , OH- und NO_3 -Radikale, sowie Unterschiede in den gesamten organischen Aerosolmassen). Bei α -Pinen liefert die Oxidation mittels O_3 (Ozon) beispielsweise deutlich mehr schwerflüchtige Produkte und damit eine höhere Aerosolausbeute als die OH-Oxidation (Griffin *et al.* 1999b). Im übrigen ist zu erwähnen, dass die Smogkammer-Experimente ausschliesslich bei Temperaturen um $30^\circ C$ durchgeführt wurden. Aufgrund des Mechanismus der Bildung sekundärer Aerosole (vgl. Kap. 3) wird erwartet, dass die Ausbeuten bei niederen Temperaturen höher sind (Andersson-Sköld und Simpson 2001; Kamens *et al.* 1999).

5.2.1 Abschätzung der Jahresfracht in der Schweiz

Der Anteil der Terpene, der aus der Gasphase in die Partikelphase übergeht, hängt hauptsächlich von drei Faktoren ab: Gehalt an organischem Material in den Partikeln, Temperatur und Konzentrationsverhältnis der Oxidationsmittel (O_3 , OH-, und NO_3 -Radikale). Die folgende Abschätzung der Aerosolbildung aus biogenen VOC basiert auf Monatsmittelwerten der Temperatur und der Ozonkonzentration. Für die OH-Konzentration wurde ein konstanter Wert von $4 \cdot 10^6$ gewählt. Dies entspricht einer Konzentration, wie sie in der Schweiz nachmittags an einem wolkenlosen Tag an einem ländlichen Standort erwartet werden kann (Staffelbach und Neftel 1997). Als Mittelwert für die

OH-Konzentration ist dieser Wert eher hoch. Weil die Aerosolausbeute für Terpene aus der Reaktion mit O_3 grösser ist als jene aus der OH-Oxidation, wird damit die Wichtigkeit der OH-Reaktion wahrscheinlich überbewertet und die Aerosolausbeute konservativ geschätzt. Als mittlerer organischer Aerosolanteil wurde $5 \mu g/m^3$ angenommen.

Die prozentuale Ausbeute (reagierte Menge VOC/produzierte Menge Aerosol) hängt stark von der Temperatur ab. Die tieferen Emissionen im Winter (vgl. Abbildung 3) können deshalb zum Teil durch die höhere Ausbeute kompensiert werden. Im Anhang A2 finden sich weitere Details zur Berechnung der Aerosolausbeuten.

Aus diesen Daten errechnet sich für die Schweiz eine jährliche sekundäre Aerosolproduktion aus biogenen VOC von 2'000 Tonnen. Dies entspricht etwa 8% der jährlichen anthropogenen PM-10 Primäremissionen (BUWAL 2001). Werden die höheren jährlichen Terpenemissionen aus Andreani-Aksoyoglu und Keller (1995) übernommen, ergibt sich eine Fracht von 5'000 Tonnen bzw. von mehr als 15% der Primäremissionen. Der Jahresverlauf ist in Abbildung 4 dargestellt.

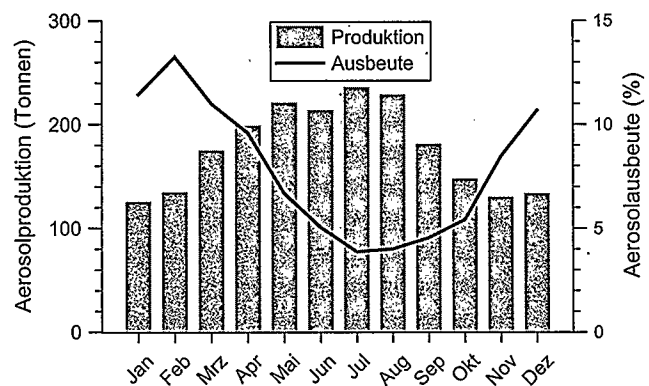


Abbildung 4: Sekundäre Aerosolproduktion aus biogenen VOC. Jahresverlauf. Jahresgesamt = 2'000 Tonnen.

Es bleibt zu bemerken, dass sowohl die Emissionsdaten wie auch die Aerosolausbeuten bei kalten Temperaturen mit viel grösseren Unsicherheiten behaftet sind als bei sommerlichen Temperaturen: Sowohl Aerosolausbeuten wie Pflanzenemissionen wurden bisher praktisch nur bei Temperaturen von über $20^\circ C$ gemessen.

5.2.2 Beitrag in Sommersmog-Episoden

Sommersmog-Episoden zeichnen sich durch hohe Temperaturen, Ozon- und Aerosolkonzentrationen aus. Wie aus der Berechnung der Jahresproduktion ersichtlich ist, kompensieren sich die gegenläufigen Temperaturabhängigkeiten von Aerosolausbeuten und Emissionen zu einem grossen Teil.

Den Unterschied zur mittleren Situation macht im Sommersmog vor allem die Ozonkonzentration aus.

Für den Mix der Monoterpenemissionen in der Schweiz werden bei hohen Ozonkonzentrationen grössere Aerosolausbeuten erwartet, weil aus der Oxidation mit O₃ mehr schwerflüchtige Produkte entstehen als aus der Oxidation mit OH (Griffin *et al.* 1999b). Abbildung 5 illustriert den Einfluss der Ozonkonzentration auf die Aerosolausbeute. Sie zeigt die Veränderung der Ausbeuten (relativ zum Wert im Januar), wenn die Ozonkonzentration gemäss den Monatsmittelwerten an NABEL-Stationen variiert werden (NABEL=Nationales Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe). Zur Vereinfachung der Abbildung wurden die anderen Einflussfaktoren (Temperatur, organische Aerosolmasse und OH-Konzentration) konstant gehalten. Die Abschätzung der sekundären Aerosolbildung unter Sommersmog-Bedingungen wurde unter folgenden Annahmen gemacht:

- Ozonkonzentration 160 µg/m³
- OH-Konzentration 5·10⁶ Moleküle/cm³
- Temperaturen zwischen 22° (Alpen) und 28°C (Mittelland)
- Organischer Aerosolanteil 5 - 10 µg/m³

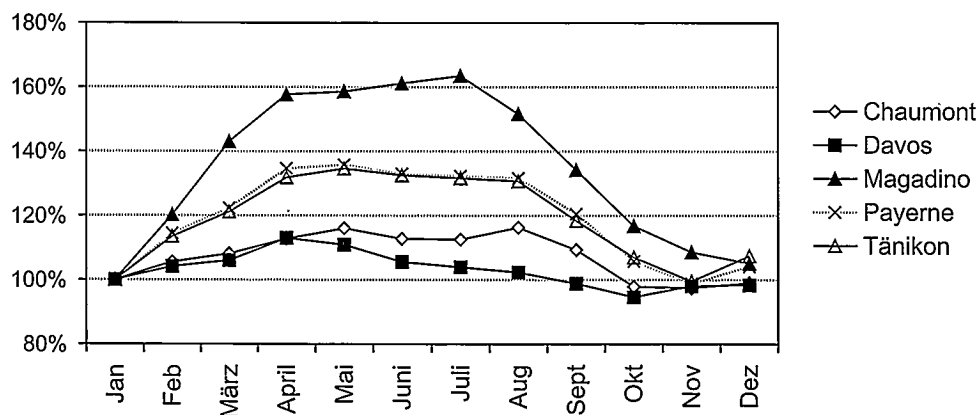


Abbildung 5: Jahresverlauf der Aerosolausbeute als Folge der unterschiedlichen Ozonkonzentrationen (100% = Ausbeute im Januar)

Das Ergebnis ist in Tabelle 5 dargestellt. Die unteren und oberen Grenzen resultieren aus der Variation des organischen Anteils der Aerosole (5-10µg/m³).

Einen Eindruck für die Grössenordnung dieser Zahl gibt wiederum der Vergleich mit den Primäremissionen: Die sekundäre Aerosolbildung aus biogenen VOC bei Sommersmog erreicht 20 bis 28 % des Tagesmittels der primären PM10-Emissionen in der Schweiz.

Diese Zahl demonstriert, dass die sekundäre Aerosolbildung das Potenzial hat, bedeutend zur Partikelmasse beizutragen. Betrachtet man auf der anderen Seite die Unsicherheiten in diesen Abschätzungen, scheint es erstrebenswert, Grundlagen für eine bessere Quantifizierung zu schaffen.

Tabelle 5: Sekundäre Aerosolproduktion aus biogenen VOC während eines Sommersmog-Tages

Region	Sekundäre Aerosolproduktion (Tonnen)
Jura	2,2 - 3,5
Mittelland	3,1 - 5
Voralpen	2,7 - 4,2
Alpen	2,9 - 4,6
Südschweiz	1,5 - 2,3
Total	12,3 - 20

6. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die vorgelegten Abschätzungen verdeutlichen, dass biogene VOC in der Schweiz das Potenzial haben, die Aerosolkonzentration stark zu beeinflussen. Der Beitrag biogener VOC zur Aerosolbildung ist während Sommersmog-Episoden am grössten: Die höchsten Terpenemissionen fallen hier mit der durch hohe Ozonkonzentrationen geförderten Umwandlung von Gasen zu Aerosolen zusammen. Weil niedrige Temperaturen die Kondensation schwerflüchtiger Verbindungen begünstigen, wird auch in der kälteren Jahreszeit ein wesentlicher Beitrag zur organischen Aerosolmasse aus biogenen VOC erwartet.

Der Beitrag der landwirtschaftlichen Kulturen zu den VOC-Emissionen der Schweiz ist klein. Die VOC aus Wies- und Ackerland sind fast ausschliesslich leichtflüchtige Verbindungen. Sie werden deshalb nur bedingt sekundäre organische Aerosole bilden und somit kaum zum Schwebestaub beitragen.

Die VOC-Emissionen bei Erntevorgängen können die Ozonbildung lokal leicht erhöhen. Der stärkste Einfluss wird an Orten mit grossen Stickoxidquellen erwartet, z.B. entlang stark befahrener Achsen des Strassenverkehrs.

In Anbetracht des begrenzten Einflusses der biogenen Emissionen aus der Landwirtschaft und der Schwierigkeit einer Beeinflussung dieser Emissionen drängen sich diesbezüglich keine landwirtschaftlichen Massnahmen auf.

Die Unsicherheiten in den präsentierten Abschätzungen sind beträchtlich. Ein Unsicherheitsfaktor von 5 ist bereits in der Quantifizierung der Emissionen enthalten. VOC-Messungen über Waldgebieten und Landwirtschaftsflächen wären nötig, um diese Schätzungen zu verbessern. Da die sekundäre Aerosolbildung vor allem bei tieferen Temperaturen bedeutend ist, wäre es besonders wichtig, die biogenen Emissionen bei solchen Temperaturen genauer zu bestimmen.

Um die Umwandlung der VOC in Aerosole besser zu quantifizieren, sind Modellrechnungen nötig. Das Modell muss die Abhängigkeit der sekundären Aerosolbildung von der bereits vorhandenen organischen Partikelmasse miteinbeziehen. Nur so können die gegenseitigen Einflüsse biogener und anthropogener VOC-Quellen sowie jene biogener und anthropogener Aerosolemissionen realistisch abgeschätzt werden. Der Einbezug dieser Wechselwirkungen wird für die Planung von Massnahmen zur Verminderung der Aerosolbelastung wichtig sein.

Der Aussagewert solcher Modellrechnungen wird aber immer beschränkt bleiben, solange die Ergebnisse nicht mit Messungen getestet werden können. Deshalb wären Messungen, die nicht nur den organischen Anteil der Partikel bestimmen, sondern auch Rückschlüsse auf dessen Zusammensetzung erlauben, sehr hilfreich.

Massnahmen zur Reduktion der Aerosolbelastung müssen im Zusammenhang mit den Ozonreduktionen geplant werden. Moderne photochemische Modelle, die bereits eine Vielzahl von Wechselwirkungen zwischen Ozonproduktion und Aerosolprozessen beinhalten, können dafür geeignete Werkzeuge sein.

Weil für die Schädigungen an Mensch und Umwelt durch Ozon (und andere Schadstoffe) die kumulative Dosis entscheidend ist, weist die Strategie der Luftreinhaltepolitik einen klaren Trend zur Langzeitbetrachtung auf. Feldexperimente und Computersimulationen zur Charakterisierung der Ozon- und Aerosolbildung sollten deshalb ebenfalls unter diesem Aspekt geplant werden.

Literatur

- Ackermann-Lieblich U., Leuenberger P., Schwartz J., Schindler C. und Monn C., 1997. Lung function and long term exposure to air pollutants in Switzerland. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 155, 122-129.
- Andersson-Sköld Y. und Simpson D., 2001. Secondary organic aerosol formation in Northern Europe: a model study. *Journal of Geophysical Research* 106, 7357-7374.
- Andreae M. O. und Crutzen P. J., 1997. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* 276, 1052-1058.
- Andreani-Aksoyoglu S. und Keller J., 1995. Estimates of monoterpene and isoprene emissions from the forests in Switzerland. *Journal of Atmospheric Chemistry* 20, 71-87.
- Arey J., Winer A. M., Atkinson R., Aschmann S. M., Long W. D. und Morrison C. L., 1993. The emission of (Z)-3-Hexen-1-ol, (Z)-3-Hexenylacetate and other oxygenated hydrocarbons from agricultural plant species. *Atmospheric Environment* 25A, 1063-1075.
- Arey J., Winer A. M., Atkinson R., Aschmann S. M., Long W. D., Morrison C. L. und Olszyk D. M., 1991. Terpenes emitted from agricultural species found in California's Central Valley. *Journal of Geophysical Research* 96, 9329-9336.
- Aumont B., Madronich S., Bey I. und Tyndall G. S., 2000. Contribution of secondary VOC to the composition of aqueous atmospheric particles: A modeling approach. *Journal of Atmospheric Chemistry* 35, 59-75.
- Baker B., Guenther A., Greenberg J., Goldstein A. und Fall R., 1999. Canopy level fluxes of measurements of 2-methyl-3-buten-2-ol by Relaxed eddy accumulation: field data and model comparison. *Journal of Geophysical Research* 104, 26104-26114.
- Bergin M. H., Greenwald R., Xu J., Berta Y. und Chameides W. L., 2001. Influence of aerosol dry deposition on photo-synthetically active radiation available to plants: A case study in the Yangtze delta region of China. *Geophysical Research Letters* 28, 3605-3608.
- Blando J. D. und Turpin B. J., 2000. Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility. *Atmospheric Environment* 34, 1623-1632.
- Bode K., Helas G. und Kesselmeier J., 1997. Biogenic contribution to atmospheric organic acids. In: *Biogenic Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. SPB Academic Publishing, Amsterdam, 157-170.
- Bowman F. M., Odum J. R., Seinfeld J. H. und Pandis S. N., 1997. Mathematical model for gas-particle partitioning of secondary organic aerosols. *Atmospheric Environment* 31, 3921-3931.
- BUWAL (1995). Vom Menschen verursachte Luftschadstoff-Emissionen in der Schweiz von 1950-2010. *Schriftenreihe Umwelt*, 256. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- BUWAL (1996). POLLUMET, Luftverschmutzung und Meteorologie in der Schweiz. *Umweltmaterialien*, 63. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- BUWAL (1999). Modellierung der PM10-Belastung in der Schweiz. *Schriftenreihe Umwelt*, 310. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- BUWAL (2001). Massnahmen zur Reduktion der PM10-Emissionen. *Umweltmaterialien*, 137. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- Carter W. P. L., 1996. Condensed atmospheric photooxidation mechanisms for isoprene. *Atmospheric Environment* 30, 4275-4290.
- Chameides W. L., Lindsay R. W., Richardson J. und Kiang C. S., 1988. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *Science* 241, 1-10.
- Chameides W. L., Yu H., Liu S. C., Bergin M., Zhou X., Mearns L., Wang G., Kiang C. S., Saylor R. D., Luo C., Huang Y., Steiner A. und Giorgi F., 1999. Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: An opportunity to enhance crop yields in China through emission controls? *PNAS*, 96, 13626-13633.
- Cocker D. R., Clegg S. L., Flagan R. C. und Seinfeld J. H., 2001. The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol. Part I: α -pinene/ozone system. *Atmospheric Environment* 35, 6049-6072.
- Colby S. M., Alonso W. R., Katahira E. J., McGarvey D. J. und Croteau R., 1993. 4S-Limonene synthase from the oil glands of spearmint (*Mentha spicata*). cDNA isolation, characterization, and bacterial expression of the catalytically active monoterpene cyclase. *Journal of Biological Chemistry* 268, 23016-23024.
- Conconi A., Smerdon M. J., Howe G. A. und Ryan C. A., 1996. The octadecanoid signaling pathway in plants mediates a response to ultraviolet radiation. *Nature* 383, 826-829.
- Croft K., Juttner F. und Slusarenko A., 1993. Volatile products of the lipoxygenase pathway evolved from *Phaseolus vulgaris* (L.) leaves inoculated with *Pseudomonas syringae* pv *phaseolicola*. *Plant Physiology* 101, 13-24.
- de Gouw J., Howard C. J., Custer T. G. und Fall R., 1999. Emissions of volatile organic compounds from cut grass and clover are enhanced during the drying process. *Geophysical Research Letters* 26, 811-814.
- de Gouw J. A., Howard C. J., Custer T. G., Baker B. M. und Fall R., 2000. Proton-transfer chemical ionization mass spectrometry allows real-time analysis of volatile organic compounds released from cutting and drying of crops. *Environmental Science and Technology* 34, 2640-2648.
- Edney E. O., Driscoll D. J., Speer R. E., Weathers W. S., Kleindienst T. E., Li W. und Smith D. F., 2000. Impact of aerosol liquid water on secondary organic aerosol yields of irradiated toluene/propylene/NO_x/(NH₄)₂SO₄/air mixtures. *Atmospheric Environment* 34, 3907-3919.
- Fall R., 1996. Cycling of methanol between plants, methylotrophs and the atmosphere. In: *Microbial growth on C1 compounds*. Kluwer Academic, Amsterdam, 343-350.
- Fall R., 1997. Biogenic emissions of VOCs, and the mechanisms of VOC formation in higher plants. In: *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*. Academic Press, San Diego.
- Fall R., 1999. Biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants. In: *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*. Academic Press, New York, 41-96.
- Fall R., Karl T., Hansel A., Jordan A. und Lindinger W., 1999. Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: On-line analysis by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research* 104, 15963-15974.
- Fall R., Karl T., Jordan A. und Lindinger W., 2001. Release from leaves after freeze-thaw wounding and occurrence in air at a high mountain observatory. *Atmospheric Environment* 35, 3905-3916.
- Fehsenfeld F., Calvert J., Fall R., Goldan P., Guenther A. B., Hewitt C. N., Lamb B., Liu S., Trainer M., Westberg H. und Zimmerman P., 1992. Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochemical Cycles* 6, 389-430.
- Ferronato C., Orlando J. und Tyndall G., 1998. The rate and mechanism of the reactions of OH and Cl with 2-methyl-3-buten-2-ol. *Journal of Geophysical Research* 103, 22579-22586.
- Forstner H. J. L., Flagan R. C. und Seinfeld J. H., 1997. Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic: Molecular composition. *Environmental Science and Technology* 31, 1345-1358.
- Fuhrer J., 1997. Ozone sensitivity of managed pasture. In: *Ecological Advances and Environmental Impact Assessment*. Gulf Publishing Comp., Houston, TX, 681-706.
- Fuhrer J., Skärby L. und Ashmore M., 1997. Critical levels for ozone effects on vegetation in Europe. *Environmental Pollution* 97, 91-106.
- Goldan P., Kuster W. und Fehsenfeld F., 1993. The observation of a C5 alcohol emission in a North American pine forest. *Geophysical Research Letters* 20, 1039-1042.
- Goldan P., Kuster W., Fehsenfeld F. und Montzka S., 1995. Hydrocarbon measurements in the southeastern United States: The Rural Oxidants in the Southern Environment (ROSE) Program 1990. *Journal of Geophysical Research* 100, 25945-25963.
- Goldan P. D., Parrish D. D., Kuster W. C., Trainer M., McKeen S. A., Holloway J., Jobson B. T., Sueper D. T. und Fehsenfeld F. C., 2000. Airborne measurements of isoprene, CO, and anthropogenic hydrocarbons and their implications. *Journal of Geophysical Research* 105, 9091-9105.

- Griffin R., Cocker D., Seinfeld J. und Dabdub D., 1999a. Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophysical Research Letters* 26, 2721-2724.
- Griffin R. J., III D. R. C., Flagan R. C. und Seinfeld J. H., 1999b. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research* 104, 3555-3567.
- Griffin R. J., III D. R. C. und Seinfeld J. H., 1999c. Incremental aerosol reactivity: Application to aromatic and biogenic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 33, 2403-2408.
- Grosjean D., 1984. Atmospheric reactions of ortho cresol: gas phase and aerosol phase products. *Atmospheric Environment* 18, 1641-1652.
- Grosjean D. und Seinfeld J. H., 1989. Parametrization of the formation potential of secondary organic aerosols. *Atmospheric Environment* 23, 1733-1747.
- Grosjean D., Williams II E. L. und Grosjean E., 1993. Atmospheric chemistry of isoprene and of its carbonyl products. *Environmental Science and Technology* 27, 830-840.
- Guenther A., 1997. Seasonal and spatial variations in natural volatile organic compound emissions. *Ecological Applications* 7, 34-45.
- Guenther A., Archer S., Greenberg J., Harley P., Helmig D., Klinger L., Vierling L., Wildermuth M., Zimmerman P. und Zitzer S., 1999. Biogenic hydrocarbon emissions and landcover/climate change in a subtropical savanna. *Physics and Chemistry of the Earth* 24, 659-667.
- Guenther A., Geron C., Pierce T., Lamb B., Harley P. und Fall R., 2000. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmospheric Environment* 34, 2205-2230.
- Guenther A., Hewitt C., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J. und Zimmerman P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* 100, 8873-8892.
- Guenther A., Zimmerman P., Harley P., Monson R. und Fall R., 1993. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluation and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research* 98, 12609-12617.
- Harley P., Fridd-Stroud V., Greenberg J., Guenther A. und Vasconcellos P., 1998. Emission of 2-methyl-3-buten-2-ol by pines: A potentially large natural source of reactive carbon to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 103, 25479-25486.
- Harley P., Guenther A. und Zimmerman P., 1997. Environmental controls over isoprene emission from sun and shade leaves in a mature white oak canopy. *Tree Physiology* 17, 705-714.
- Harley P., Monson R. und Lerdau M., 1999. Ecological and evolutionary aspects of isoprene emission from plants. *Oecologia* 118, 109-123.
- Hatakeyama S., Izumi K., Fukuyama T. und Akimoto H., 1989. Reactions of ozone with α -pinene and β -pinene in air: yields of gaseous and particulate products. *Journal of Geophysical Research* 94, 13013-13024.
- Hatanaka A., 1993. The biogenesis of green odour by green leaves. *Phytochemistry* 34, 1201-1218.
- Hatanaka A., Kajuwara T. und Sekiya J., 1987. Biosynthetic pathway for C₆ aldehyde formation from linolenic acid in green leaves. *Chemistry and Physics of Lipids* 44, 341-361.
- Hoffman T., 1999. Atmospheric chemistry of biogenic hydrocarbons: The contribution of vegetation to secondary organic aerosols. *EUROTRAC Newsletter* 21, 12-21.
- Hoffmann T., Odum J., Bowman F., Collins D., Klockow D., Flagan R. und Seinfeld J., 1997. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry* 26, 189-222.
- IPCC, 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Third Assessment Report. World Meteorological Organization, 944 S.
- Kamens R., Jang M., Chien C.-J. und Leach K., 1999. Aerosol formation from the reaction of α -pinene and ozone using a gas-phase kinetics-aerosol partitioning model. *Environmental Science and Technology* 33, 1430-1438.
- Kanakidou M. und Tsigaridis K., 2000. Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation. *Journal of Geophysical Research* 105, 9243-9254.
- Karl T., Guenther A., Jordan A., Fall R. und Lindinger W., 2001a. Eddy covariance measurement of biogenic oxygenated VOC emissions from hay harvesting. *Atmospheric Environment* 35, 491-495.
- Karl T., Guenther A., Lindinger C., Jordan A., Fall R. und Lindinger W., 2001b. Eddy covariance measurements of oxygenated volatile organic compound fluxes from crop harvesting using a redesigned proton-transfer-reaction mass spectrometer. *Journal of Geophysical Research* 106, 24157-24167.
- Kavouras I., Mihalopoulos N. und Stephanou E., 1998. Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature* 395, 683-686.
- Kavouras I., Mihalopoulos N. und Stephanou E., 1999a. Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: In situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests. *Environmental Science and Technology* 33, 1028-1037.
- Kavouras I. G., Mihalopoulos N. und Stephanou E. G., 1999b. Formation and gas/particle partitioning of monoterpenes photo-oxidation products over forests. *Geophysical Research Letters* 26, 55-58.
- Kerminen V.-M., Virkkula A. und Hillamo R., 2000. Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production. *Journal of Geophysical Research* 105, 9255-9264.
- Kesselmeier J. und Staudt M., 1999. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry* 33, 23-88.
- Kirstine W., Galbally I., Ye Y. und Hooper M., 1998. Emissions of volatile organic compounds (including oxygenated species) from pasture. *J. Geophys. Res.* 103, 10605-10619.
- König G., Brunda M., Puxbaum H., Hewitt C. N., Duckham S. C. und Rudolph J., 1995. Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species. *Atmospheric Environment* 29, 861-874.
- Kreuzwieser J., Scheerer U. und Rennenberg H., 1999. Metabolic origin of acetaldehyde emitted by poplar (*Populus tremula* x *P. alba*) trees. *Journal of Experimental Botany* 50, 757-765.
- Kulmala M., 1999. Biogenic aerosol formation in the boreal forest (BIOFOR). *IGACTivities Newsletters* September 1999, 6-8.
- Kulmala M., Hämeri K., Mäkelä J. M., Aalto P. P., Pirjola L., Väkevä M., Nilsson E. D., Koponen I. K., Buzorius G., Keronen P., Rannik Ü., Laakso L., Vesala T., Bigg K., Seidl W., Forkel R., Hoffmann T., Spanke J., Janson R., Shimmo M., Hansson H.-C., O'Dowd C., Becker E., Paatero J., Teinilä K., Hillamo R., Viisanen Y., Laaksonen A., Swietlicki E., Salm J., Hari P., Altimir N. und Weber R., 2000a. Biogenic aerosol formation in the boreal forest. *Boreal Environment Research* 5, 281-297.
- Kulmala M., Pirjola L. und Mäkelä J. M., 2000b. Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles. *Nature* 404, 66-69.
- Kulmala M., Toivonen A., Mäkelä J. M. und Laaksonen A., 1998. Analysis of the growth of nucleation mode particles observed in Boreal forest. *Tellus* 50B, 449-462.
- Lamanna M. S. und Goldstein A. H., 1999. In situ measurements of C₂-C₁₀ volatile organic compounds above a Sierra Nevada ponderosa pine plantation. *Journal of Geophysical Research* 104, 21247-21262.
- Lamb B., Gay D., Westberg H. und Pierce T., 1993. A biogenic hydrocarbon emission inventory for the U.S. using a simple forest canopy model. *Atmospheric Environment* 27, 1673-1690.
- Leaith W. R., Bottenheim J. W., Biesenthal T. A., Li S.-M., Liu P. S. K., Asarian K., Dryfhout-Clark H., Hopper F. und Brechtel F., 1999. A case study of gas-to-particle conversion in an eastern Canadian forest. *Journal of Geophysical Research* 104, 8095 - 8111.
- Lerdau M., Guenther A. und Monson R., 1997. Plant production and emission of volatile organic compounds. *Bioscience* 47, 373-383.
- Lichtenthaler H. K., Schwender J., Disch A. und Rohmer M., 1997. Biosynthesis of isoprenoids in higher plant chloroplasts proceeds via a mevalonate-independent pathway. *FEBS Letters* 400, 271-274.
- Logan B. A. und Monson R. K., 1999. Thermotolerance of leaf discs from four isoprene-emitting species is enhanced by exposure to exogenous isoprene. *Plant Physiology* 120, 821-825.
- Logan B. A., Monson R. K. und Potosnak M. J., 2000. Biochemistry and physiology of foliar isoprene production. *Trends in Plant Science* 5, 477-481.
- MacDonald R. C. und Fall R., 1993a. Acetone emission from conifer buds. *Phytochemistry* 34, 991-994.

- MacDonald R. C. und Fall R., 1993b. Detection of substantial emissions of methanol from plants to the atmosphere. *Atmospheric Environment* 27A, 1709-1713.
- Mäkelä J. M., Aalto P., Jokinen V., Pohja T., Nissinen A., Palmroth S., Markkanen T., Seitsonen K., Lihavainen H. und Kulmala M., 1997. Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. *Geophysical Research Letters* 24, 1219-1222.
- Mäkelä J. M., Maso M. D., Pirjola L., Keronen P., Laakso L., Kulmala M. und Laaksonen A., 2000. Characteristics of the atmospheric particle formation events observed at a boreal forest site in southern Finland. *Boreal Environment Research* 5, 299-313.
- McGarvey D. und Croteau R., 1995. Terpenoid metabolism. *The Plant Cell* 7, 1015-1026.
- Meng Z., Dabdub D. und Seinfeld J. H., 1997. Chemical coupling between atmospheric ozone and particulate matter. *Science* 277, 116-119.
- Monson R., Harley P., Litvak M., Wildermuth M., Guenther A., Zimmerman P. und Fall R., 1994. Environmental and developmental controls over the seasonal pattern of isoprene emission from aspen leaves. *Oecologia* 99, 260-270.
- Monson R. K., Lerdau M. T., Sharkey T. D., Schimel D. S. und Fall R., 1995. Biological aspects of constructing volatile organic compound emission inventories. *Atmospheric Environment* 29, 2989-3002.
- NARSTO, 2000. An assessment of tropospheric ozone pollution: A North American perspective. National Academy Press, Washington, D.C., S. <http://www.cgenv.com/Narsto>
- Nemecek-Marshall M., MacDonald R., Franzen J., Wojciechowski C. und Fall R., 1995. Methanol emission from leaves. *Plant Physiology* 108, 1359-1368.
- Odum J. R., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R. C. und Seinfeld J. H., 1996. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science & Technology* 30, 2580-2585.
- Odum J. R., Jungkamp T. P. W., Griffin R. J., Forstner H. J. L., Flagan R. C. und Seinfeld J. H., 1997. Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation. *Environmental Science and Technology* 31, 1890-1897.
- Orlando J. J., Tyndall G. S. und Ceazan N., 2001. Rate coefficients and product yields from reaction of OH with 1-penten-3-ol, (Z)-2-penten-1-ol, and allyl alcohol. *Journal of Chemical Physics* 105, 11578-11588.
- Pandis S. N., Paulson S. E., Seinfeld J. H. und Flagan R. C., 1991. Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and α -Pinene. *Atmospheric Environment* 25A, 997-1008.
- Pankow J. F., 1994a. An absorption model of gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment* 28, 189-193.
- Pankow J. F., 1994b. An absorption model of the gas/aerosol partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 28, 185-188.
- Pio C. und Valente A., 1998. Atmospheric fluxes and concentrations of monoterpenes in resin-tapped pine forests. *Atmospheric Environment* 32, 683-691.
- Pun B. K., Seigneur C., Grosjean D. und Saxena P., 2000. Gas-phase formation of water-soluble organic compounds in the atmosphere: A retrosynthetic analysis. *Journal of Atmospheric Chemistry* 35, 199-223.
- Puxbaum H., 1997. Biogenic emissions of alcohols, ester, ether and higher aldehydes. In: *Biogenic volatile organic compounds in the atmosphere*. SPB Academic Publishing, Amsterdam, 79-99.
- Rinne J. H. I., Guenther A. B., Warneke C., Gouw J. A. d. und Luxembourg S. L., 2001. Disjunct eddy covariance technique for trace gas flux measurements. *Geophysical Research Letters* 28, 3139-3142.
- Röse U., Manukian A., Heath R. und Tumlinson J., 1996. Volatile semiochemicals released from undamaged cotton leaves. *Plant Physiology* 111, 487-495.
- Rudich Y., Talukdar R., Burkholder J. B. und Ravishankara A. R., 1995. Reaction of methylbutenol with OH radical-mechanism and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry* 99, 12188-12194.
- Rudolph J., 1997. Biogenic sources of atmospheric alkenes and acetylene. In: *Biogenic volatile organic carbon compounds in the atmosphere*. SPB Academic Publishing, Amsterdam, 53 - 65.
- Saxena P. und Hildemann L. M., 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry* 24, 57-109.
- SBV, 2000. *Statistische Erhebungen und Schätzungen über Landwirtschaft und Ernährung*. 76. Jahresheft.
- Schuh G., Heiden A., Hoffman T., Kahl J., Rockel P., Rudolph J. und Wildt J., 1997. Emissions of volatile organic compounds from sunflower and beech: Dependence on temperature and light intensity. *Journal of Atmospheric Chemistry* 27, 291-318.
- Schwartz J., 1994. Air pollution and daily mortality: a review and meta-analysis. *Environmental Research* 64, 36-52.
- Seinfeld J. H., Erdakos G. B., Asher W. E. und Pankow J. F., 2001. Modeling the formation of secondary organic aerosol (SOA). 2. The predicted effects of relative humidity on aerosol formation in the α -pinene, β -pinene-, sabinene-, Δ^3 -carene-, and cyclohexene-ozone systems. *Environmental Science and Technology* 35, 1806-1817.
- Seinfeld J. H., Pai P. und Allen D., 1999. Aerosol-forming potential of atmospheric organic compounds. NARSTO reviews. <http://www.cgenv.com/Narsto/>
- Seinfeld J. H. und Pandis S. N., 1998. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. John Wiley, New York, 1326 S.
- Sharkey T., 1996. Emission of low molecular mass hydrocarbons from plants. *Trends in plant science* 1, 78-82.
- Sharkey T. D. und Singsaas E. L., 1995. Why plants emit isoprene. *Nature* 374, 769.
- Sharkey T. D., Singsaas E. L., Lerdau M. T. und Geron C., 1999. Weather effects on isoprene emission capacity and applications in emissions algorithm. *Ecological Applications* 9, 1132-1137.
- Simpson D., 1993. Biogenic VOC emissions in Europe. Part I: Emissions and Uncertainties. AWMA International Speciality Conference "Regional Photochemical Measurement and Modelling Studies", 34f.
- Simpson D., Winiwarter W., Börjesson G., Cinderby S., Ferreira A., Guenther A., Hewitt C. N., Janson R., Khalil M. A. K., Owen S., Pierce T. E., Puxbaum H., Shearer M., Skiba U., Steinbrecher R., Tarrason L. und Öquist M. G., 1999. Inventorying emissions from nature in Europe. *Journal of Geophysical Research* 104, 8113-8152.
- Singh H. B., O'Hara D., Herlth D., Sachse W., Blake D. R., Bradshaw J. D., Kanakidou M. und Crutzen P. J., 1994. Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks. *Journal of Geophysical Research* 99, 1805-1819.
- Singh H. B. und Zimmerman P., 1992. Atmospheric distributions and sources of nonmethane hydrocarbons. In: *Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling*. John Wiley & Sons, Inc., 235f.
- Staffelbach T. und Neftel A. (1997). Relevance of biogenically emitted trace gases for the ozone production in the planetary boundary layer in Central Europe. *Schriftenreihe der FAL*, 25. Swiss Federal Research Station for Agroecology and Agriculture (FAL) and Institute of Environmental Protection and Agriculture (IUL), Zürich-Reckenholz.
- Staffelbach T., Neftel A., Blatter A., Gut A., Fahrni M., Staehelin J., Prévôt A., Hering A., Lehning M., Neininger B., Bäumle M., Kok G. L., Dommen J., Hutterli M. und Anklin M., 1997a. Photochemical oxidant formation over southern Switzerland, 1. Results from summer 1994. *Journal of Geophysical Research* 102, 23345-23363.
- Staffelbach T., Neftel A. und Horowitz L. W., 1997b. Photochemical oxidant formation over southern Switzerland, 2. Model results. *Journal of Geophysical Research* 102, 23363-23373.
- Steinbrecher R., 1997. VOC emission in norway spruce ecosystems: Compartmentation, source profile, source strength, and source strength parameterization. Workshop on biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer, Steinbrecher R., Hauff K., Rabong R. und Steinbrecher J., 1997. Isoprenoid emission of oak species typical for the Mediterranean area: source strength and controlling variables. *Atmospheric Environment* 31, 79-88.
- Steinbrecher R. und Ziegler H., 1997. Monoterpene production by trees. In: *Contributions to modern tree physiology*. Backhuys, Leiden, NL, 119-138.
- Turlings T. C. J., Loughrin J. C., McCall P. J., Röse U. S. R., Lewis W. J. und Tumlinson J. H., 1995. How caterpillar-damaged plants protect themselves by attracting parasitic wasps. *PNAS* 92, 4169-4174.
- Wang S.-C., Paulson S. E., Grosjean D., Flagan R. C. und Seinfeld R. C., 1992. Aerosol formation and growth in atmospheric organic/NOx systems - I. Outdoors smog chamber studies of C7 and C8 - hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 26A, 403-420.

- Warneke C., Karl T., Judmaier H., Hansel A., Jordan A., Lindinger W. und Crutzen P., 1999. Acetone, methanol and other partially oxidized volatile organic emissions from dead plant matter by abiological processes: significance for atmospheric HOx chemistry. *Global Biogeochemical Cycles* 13, 9-17.
- Warneke C., Luxembourg S. L., Guenther A., Gouw J. A. d., Rinne H. J. I., Guenther A. B. und Fall R., 2002. Disjunct eddy covariance measurements of oxygenated VOC fluxes from an Alfalfa field before and after cutting. *Journal of Geophysical Research* 107, 10.1029/2001JD000594.
- Went F. W., 1960. Blue hazes in the atmosphere. *Nature* 187, 641-643.
- Williams J., Poschl U., Crutzen P. J., Hansel A., Holzinger R., Warneke C., Lindinger W. und Lelieveld J., 2001. An atmospheric chemistry interpretation of mass scans obtained from a proton transfer mass spectrometer flown over the tropical rainforest of Surinam. *Journal of Atmospheric Chemistry* 38, 133-166.
- Winer A., Arey J., Atkinson R., Aschman S., Long W., Morrison L. und Olszyk D., 1992. Emission rates of organics from vegetation in California's Central Valley. *Atmospheric Environment* 26, 2647-2659.
- Yu J., Griffin R. J., III D. R. C., Flagan R. C. und Seinfeld J. H., 1999. Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmospheres. *Geophysical Research Letters* 26, 1145 - 1148.
- Zeidler J. G., Lichtenthaler H. K., May H. U. und Lichtenthaler F. W., 1997. Is isoprene emitted by plants synthesized via the novel isopentenyl pyrophosphate pathway? *Zeitschrift für Naturforschung* 52c, 15-23.

Anhang

A 1 Berechnung der biogenen VOC-Emissionen in der Schweiz

1. Emissionsmodell

Die kontinuierlichen VOC-Emissionen über einer Fläche Wald, Grasland und anderer Vegetation können mit einem Modell nach Guenther (1997) sowie Guenther *et al.* (1993) beschrieben werden:

$$F = \varepsilon \cdot D \cdot \gamma$$

- F : Emissions-Fluss (in $\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$)
 ε : Emissionspotenzial (in $\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$) = Emissionsrate einer bestimmten Pflanzenart oder Vegetationsgesellschaft bei Referenztemperatur und -licht (30°C und $1000 \mu\text{mol Photonen m}^{-2}\text{s}^{-1}$)
 D : Blattanteil der Biomasse (g Trockengewicht m^{-2})
 γ : Dimensionsloser Korrekturfaktor für die Berücksichtigung von Temperatur und Lichtbedingungen

Der Faktor γ ist im Falle der meisten Monoterpenemittenten nur von der Temperatur abhängig, weil die Emission lediglich eine Freisetzung von gespeicherten Terpenen ist und deshalb nicht durch die Produktion in der Pflanze limitiert ist:

$$\gamma_T = \exp[\beta(T - T_S)]$$

- β : Empirischer Koeffizient = 0.09
 T : Temperatur (K)
 T_S : Referenztemperatur (303 K)

Falls die VOC nicht in der Pflanze gespeichert werden (z.B. meistens im Falle von Isopren) ist die Emission abhängig von der Produktion und damit licht- und temperaturabhängig. Der Faktor γ setzt sich

dann aus einem licht- (C_L) und temperaturabhängigen (C_T) Teil zusammen:

$$\gamma_{LT} = C_L \cdot C_T$$

$$C_L = \frac{\alpha \cdot c_{L1} \cdot L}{\sqrt{1 + \alpha^2 L^2}}$$

$$C_T = \frac{\exp \frac{c_{T1}(T - T_S)}{RT_S T}}{1 + \exp \frac{c_{T2}(T - T_M)}{RT_S T}}$$

mit den empirischen Koeffizienten α ($=0.0027$), c_{L1} ($=1.066$), c_{T1} ($=95'000 \text{ J mol}^{-1}$), c_{T2} ($=23'000 \text{ J mol}^{-1}$) und T_M ($=314 \text{ K}$), R (ideale Gaskonstante, $=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) und L = Photonenfluss der photosynthetisch aktiven Strahlung ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Die Emissionen der Fichte, eine der wichtigsten Arten für Monoterpene in der Schweiz, können am besten mit einer Kombination von γ_{LT} und γ_T (Steinbrecher 1997) beschrieben werden:

$$F = (\varepsilon_L \cdot \gamma_{LT} + \varepsilon_T \cdot \gamma_T) \cdot D$$

Dabei werden 2 Emissionspotenziale für die momentane Produktion (ε_L) und die Freisetzung von gespeicherten Terpenen (ε_T) gegeben.

2. Monoterpen-Emissionen verschiedener Baumarten

Tabelle 6 enthält die Werte der verschiedenen Parameter für das Emissionsmodell, wie sie für die Schätzung der Monoterpen-Emissionen in der Schweiz verwendet wurden.

Tabelle 6: Die Modellparameter zur Abschätzung der Monoterpen-Emissionen verschiedener Baumarten

Art	Emissionspotenzial e ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Blattdichte D ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	Anteil an der Waldfläche (Prozent)
Fichte (Picea abies)	1,5 (6T) 1,5 (6T)	1980 (470m) ³ 1465 (1600m)	49
Tanne (Abies alba)	3	1400	15
Föhre (Pinus silvestris)	1,5	700	4
Lärche (Larix decidua)	1,5	300	5
Arve (Pinus cembra)	3	700	1
Buche (Fagus sylvatica)	0,65	320	16
Bergahorn (Acer pseudo-platanus)	1,5	320	2

3. Die biogenen VOC-Emissionen in der Schweiz

Tabelle 7 zeigt die Schätzungen der biogenen VOC-Emissionen der Schweiz, geordnet nach Substanzen. Für die Berechnung der Monoterpene und Isopren wurde das oben beschriebene Modell verwendet. Für die übrigen Substanzen fehlen die Grundlagen für ähnliche Berechnungen und die Emissionen können nur grob geschätzt werden.

Tabelle 7: Biogene VOC-Emissionen in der Schweiz

Verbindungen	Wichtigste Quellen	Jährliche Emission (Tonnen)
Isopren	Laubwälder (v.a. Eichen, Weiden)	3'000
Monoterpene	Nadelwälder (v.a. Fichten, Föhren), sowie einige Laubbäume (Birken, Buchen)	35'000
Methanol	Wälder, Landwirtschaft	~ 10'000
Acetaldehyd	Wälder, Landwirtschaft	~ 3'000
C ₅ /C ₆ -Aldehyde, C ₅ /C ₆ -Alkohole	Landwirtschaft, Vegetation jeder Art	~ 2'000
Total		50'000

³ Die Blattdichte ist abhängig von der Höhenlage

A 2 Berechnung der Aerosolausbeute aus der VOC-Oxidation

1. Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Aerosolausbeute berechnet sich aus der Temperaturabhängigkeit der Gas-Partikel-Verteilungskonstante K (siehe Kapitel 3.2.1). Diese Konstante wird primär durch die Sättigungsdampfdrücke der reinen Oxidationsprodukte i (p_i^0) bestimmt. Die Sättigungsdampfdrücke der Produkte aus der Terpenoxidation sind grösstenteils unbekannt. Deshalb wird die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von Pinonaldehyd, dem wichtigsten Produkt der α -Pinen-Oxidation genommen, um die Temperaturabhängigkeit der Aerosolausbeute zu schätzen (Andersson-Sköld und Simpson 2001; Kamens *et al.* 1999).

Die Verteilungskonstante K bei einer bestimmten Temperatur T lässt sich beschreiben als

$$K = K_{NK} \cdot \frac{\exp\left(\frac{9525}{T_{NK}}\right)}{\exp\left(\frac{9525}{T}\right)}$$

wobei K_{NK} die Konstante und T_{NK} die Temperatur aus den Nebelkammerversuchen bezeichnen (Andersson-Sköld und Simpson 2001; Kamens *et al.* 1999). Die Aerosolausbeute ergibt sich dann durch Einsetzen der neuen K -Werte in (vgl. Kap. 3.2.1.):

$$Y = \frac{A_1 + A_2}{\Delta[VOC]} = M_{om} \left(\frac{\alpha_1 K_1}{1 + K_1 M_{om}} + \frac{\alpha_2 K_2}{1 + K_2 M_{om}} \right)$$

2. Abhängigkeit vom OH/O₃-Verhältnis

Die Abhängigkeit der Aerosolausbeute vom OH/O₃-Verhältnis wurde bestimmt, indem die Ausbeuten für die OH- und O₃-Reaktion der VOC gemäss dem Gewicht der beiden Reaktionen bei bestimmten OH/O₃-Verhältnissen berechnet wurde. Für die mittlere Zusammensetzung der Terpene in der Schweiz ergeben sich Reaktionsraten von

$$k_{OH} = 7.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{O_3} = 5.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Aerosolausbeuten für die Reaktionen mit OH und O₃ wurden für den Schweizer Emissionsmix gemäss den Daten der einzelnen Monoterpene von (Griffin *et al.* 1999b) errechnet.

Tabelle 8: Aerosolausbeuten der Monoterpene in der Schweiz

Monoterpen	Ausbeute für OH-Reaktion ⁴ (%)	Ausbeute für O ₃ -Reaktion ⁴ (%)	Anteil an CH-Emissionen (%)
α -Pinen	0,6	6,7	40
β -Pinen	2	3	15
Sabinen	4,7	2	15
Limonen	1,3	17,6	10
Δ^3 -Caren	0,4	6,6	10
CH-Mix	1,4	5,9	

⁴ Unter Annahme einer organischen Aerosolmasse (M_{om}) von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Schriftenreihe der FAL Les cahiers de la FAL

22 - 25	siehe im Internet unter www.reckenholz.ch >Publikationen >Schriftenreihe der FAL voir à l'internet sous www.reckenholz.ch >Publications >Les cahiers de la FAL		
26	Ammoniak-Emissionen in der Schweiz Emissions d'ammoniac en Suisse 1997 <i>Harald Menzi, Rainer Frick und Robert Kaufmann</i>		vergriffen
27	Methodenbuch für Boden-, Pflanzen- und Lysimeterwasser-Untersuchungen. Manuel pour l'analyse des sols, des plantes et de l'eau de percolation lysimétrique 1998 <i>Rosmarie Hort, Satish Gupta und Heinz Häni</i>	D	sFr. 50.-
28	Nährstoffbilanz der schweizerischen Landwirtschaft für die Jahre 1975 bis 1995 Bilan des éléments nutritifs dans l'agriculture suisse pour les années 1975 à 1995 1999 <i>Ernst Spiess</i>	D	sFr. 30.-
29	Marktanalyse für Faserprodukte aus Chinaschilf, Flachs, Hanf und Kenaf in der Schweiz Analyse de marché pour des produits en fibre issus du roseau de chine, du lin à fibre, du chanvre et du kenaf en Suisse 1999 <i>Joachim Sell und Vito Mediavilla</i>	D	sFr. 30.-
30	Wirkung erhöhter UV-B-Strahlung auf landwirtschaftliche Kulturpflanzen und Risikoabschätzung für die Schweiz Effet des rayons UV-B élevés sur des plantes agricoles et évaluation des risques pour la Suisse 1999 <i>Christoph Haldemann</i>	D	sFr. 30.-
31	Landschaftsökologie und Artenvielfalt in der Landwirtschaft FAL-Tagung vom 28. Januar 2000	D	sFr. 20.-
32	Arsen in Böden der Schweiz L'arsenic dans les sols en Suisse 2000 <i>Kajsa Knecht, Thomas Keller und André Desaules</i>	D	sFr. 20.-
33	Lachgasemissionen aus der Schweizer Landwirtschaft Emissions de protoxyde d'azote de l'agriculture suisse 2000 <i>Martin Schmid, Albrecht Nefel und Jürg Fuhrer</i>	D	sFr. 30.-
34	Ökologische Ausgleichsflächen in der Landwirtschaft: Ergebnisse mehrjähriger Versuche zur Anlage und Pflege blütenreicher Buntbrachen Surfaces de compensation écologique dans l'agriculture: résultats de plusieurs années d'essais relatifs à la mise en place et à l'entretien des jachères florales 2000 <i>Daniel Schaffner, Markus Günter, Fritz Häni und Michael Keller</i>	D	sFr. 30.-
35	GIS-gestützte Abschätzung der Phosphor- und Stickstoffeinträge aus diffusen Quellen in die Gewässer des Kantons Zürich Estimation basée sur le SIG des apports en phosphore et en azote dans les eaux du canton de Zurich en provenance de sources diffuses 2001 <i>Cornelia Schmid und Volker Prasuhn</i>	D	sFr. 30.-
36	Ertrags- und Umweltleistungen integrierter und biologischer Anbausysteme des Ackerbaus Rendements et prestations environnementales des systèmes de production intégré et biologique en grandes cultures FAL-Tagung vom 26. Januar 2001 / Journée FAL du 26 janvier 2001	D F	vergriffen sFr. 20.-
37	Evaluation der Ökomassnahmen – Phosphorbelastung der Oberflächengewässer durch Bodenerosion Evaluation des mesures écologiques – La charge des eaux de surface en phosphore liée à l'érosion des sols 2001 <i>Volker Prasuhn und Kaspar Grünig</i>	D	sFr. 30.-
38	Ökobilanzen – Beitrag zu einer nachhaltigen Landwirtschaft Bilans écologiques: Contribution à une agriculture durable FAL-Tagung vom 18. Januar 2002 / Journée FAL du 18 janvier 2002	D F	sFr. 30.-
39	Artenreiche Wiesen Prairies à haute diversité biologique 2002 <i>Thomas Walter et al.</i>	D	sFr. 30.-
40	Ausmass und mögliche Auswirkungen der Abdrift von Pflanzenschutzmitteln auf ökologische Ausgleichsflächen Dimension et possible effets de la dérive des produits phytosanitaires sur des surfaces de compensation écologiques 2002 <i>Rudolf Büchi und Franz Bigler</i>	D	sFr. 20.-
41	Bodengefüge – Ansprechen und Beurteilen mit visuellen Mitteln Structure du sol – classification et évaluation visuelle 2002 <i>Jakob Nievergelt, Milan Petrasek und Peter Weisskopf</i>	D	sFr. 40.-