



## **Die ökologischen Auswirkungen der Lösungsmittelverordnungen 1991 und 1995**

**Wolfgang Vitovec**

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

**Hans Puxbaum, Robert Knienider**

Technische Universität Wien  
Institut für Analytische Chemie  
Abteilung Umweltanalytik

**Wissenschaftliche Gesamtleitung:**

**em. Univ. Prof. Dr. Alfred Schmidt**

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

Studie im Auftrag des Fachverbandes der Chemischen Industrie Österreichs

Wien, im September 1998

## **Zusammenfassung der Ergebnisse der Studie**

Der Lösemittleinsatz für Farben, Lacke und Klebstoffe hat in den letzten Jahren in Österreich drastisch abgenommen. Die letzte detaillierte Erhebung der Lösemittlemissionen dieses Bereiches wurde für das Jahr 1990 durchgeführt. Das Österreichische Lackinstitut (ÖLI) hat daher im Auftrag des Fachverband der chemischen Industrie den Lösemittleinsatz für Farben, Lacke und Klebstoffe neuerlich für 1995 erhoben.

Zielsetzung dieser Studie ist, die Ergebnisse des ÖLI für 1995 mit Ergebnissen bisheriger Studien zu vergleichen. Dabei sollten die verschiedenen Methoden transparent gemacht werden, um eine Bewertung der Ergebnisse zu ermöglichen. Weiters ist die Auswirkung der Reduktion der Lösemittlemissionen auf die Ozonbildung abzuschätzen. Schließlich sollten in einem Validierungsansatz die aus der Emissionserhebung erhaltenen Daten mit Immissionsmessungen verglichen werden.

### **Gesamtösterreichische Lösemittlemissionen**

Die gesamtösterreichischen Lösemittlemissionen wurden bisher immer durch eine "Lösemittelbilanz", ermittelt. Dazu wurden statistische Daten von Lösemitteln und von lösemittelhaltigen Produkten (Import/Export Statistik, Produktionsstatistik) ausgewertet. Das Endergebnis ist mit relativ hohen Unsicherheiten behaftet, da die verwendeten statistischen Daten zum Teil unvollständig sind und eine Reihe an Annahmen, zB zu den Mengen an Lösemitteln, die als Reaktanten eingesetzt werden, getroffen werden müssen.

Durch den Ansatz der Lösemittelbilanz ist es nicht möglich, eine genaue Zuordnung der Emissionen zu einzelnen Anwendungen vorzunehmen. Der Nachteil davon ist, daß Reduktionsmaßnahmen weder sinnvoll geplant, noch deren Wirksamkeit überprüft werden können.

Die gesamtösterreichischen Lösemittlemissionen sollten daher durch Quantifizierung der verschiedenen Anwendungen ermittelt werden. Bisher ist das nur für wenige Bereiche, zB Farben und Lacke, Klebstoffe, Druckfarben geschehen. Legt man diese Daten zugrunde, so könnten nach vorsichtigen Schätzungen die VOC-Emissionen aus der Verwendung von Lösemitteln in Österreich im Jahr 1995 in Höhe von 90000 - 100000 t und damit um 25 - 30% niedriger als bisher angenommen sein.

### **VOC-Emissionen aus der Verwendung von Farben, Lacken und Klebstoffen**

Der Lösemittleinsatz für die Anwenderbereiche Farben, Lacke und Klebstoffe wurde in Österreich für 1990 (Hackl und Malle, 1993) und 1995 (Barnert, 1998) detailliert untersucht, sodaß die Entwicklung sehr gut nachvollzogen werden kann.

Im betrachteten Zeitraum haben die VOC-Emissionen dieser Bereiche um 38%, von 60202 auf 37280 t abgenommen. Für den Farben- und Lackbereich betrug die Abnahme 40% (von 54630 auf 32689 t), für den Klebstoffbereich 18% (von 5572 auf 4591 t).

Der mittlere Gehalt an organischen Lösemitteln sank im gleichen Zeitraum bei Farben und Lacken von 39% auf 22%.

Der relative Anteil einzelner Substanzklassen am Lösemittelleinsatz für Farben, Lacke und Klebstoffe veränderte sich nicht sehr stark. Lediglich der relative Anteil der Azetate sank um 6% und jener von Toluol und Xylol um 2%. Der relative Anteil der Kohlenwasserstoffe nahm um 14% zu.

Der Einsatz von CKWs für die Herstellung von Farben, Lacken und Klebstoffen hat zwischen 1990 und 1995 drastisch von 450 t auf 9 t abgenommen. Im Jahr 2000 wird nur mehr rund 1 t CKWs eingesetzt werden.

Der Einsatz von Aromaten für die Herstellung von Farben, Lacken und Klebstoffen sank von 13500 t auf 4000 t. Bis 2000 wird eine weitere Abnahme auf 3090 t prognostiziert.

Der Anteil der VOC-Emissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen an den österreichischen VOC-Emissionen beträgt derzeit 9% mit und 13% ohne Berücksichtigung der Emissionen aus der Land- und Forstwirtschaft.

Der Bereich Farben, Lacke und Klebstoffe hat damit das Reduktionsziel des Genfer Übereinkommens von 30% bis 1999 (Basis ist in beiden Fällen das Niveau von 1988) bereits jetzt erfüllt.

Geht man von der realistischen Annahme aus, daß 1988 die Lösemittel-emissionen höher waren als die für 1990 ermittelten Daten, so kann die Forderung des Ozongesetzes, Reduzierung der VOC-Emissionen um mindestens 40% bis Ende 1996, als erfüllt betrachtet werden. Im Vergleich zu den anderen Emissionssektoren in Österreich ist der Bereich Lacke und Klebstoffe jedenfalls mit den bereits hohen erzielten Reduktionen vorbildlich.

### **Auswirkungen auf die Ozonbildung**

Das Ozonbildungspotential ist ein Maß dafür, wie viel Ozon kurzfristig (zB aus lokalen Emissionen während Ozonepisoden) von bestimmten organischen Verbindungen oder deren Mischungen gebildet werden kann. Es wird als "Ethenäquivalente" angegeben, wobei Ethen, einer Verbindung mit besonders hohem Potential, willkürlich der Wert 100 zugeordnet wird.

Das mittlere Ozonbildungspotential der für die Produktion von Farben, Lacken und Klebstoffen eingesetzten organischen Lösemittel ist mit 27 relativ gering. Zum Vergleich betragen die Ozonbildungspotentiale der Quellgruppen Verkehr 59, stationäre Verbrennung 69 und industrielle Prozesse 48 Ethenäquivalente.

Bei Berücksichtigung der Ozonbildungspotentiale sinkt der Anteil der VOC-Emissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen an den österreichischen VOC-Emissionen (außer Land- und Forstwirtschaft) von 13% auf 8%, dh daß der Anteil der VOC-Emissionen an den maximalen Ozonwerten während sommerlicher Ozonepisoden geringer ist, als ihrem Anteil an den VOC-Emissionen zukommt.

Die Modellrechnung für den Großraum Wien zeigt, daß die Ozonbildung bereits knapp außerhalb des Stadtgebietes NO<sub>x</sub>-limitiert ist. Eine Reduktion der VOC-Emissionen hat daher auf die während Ozonepisoden auftretenden maximalen Ozonwerte keinen senkenden Einfluß.

Es ist anzunehmen, daß die Reduktion der VOC-Emissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen einen Beitrag zur Reduktion der langfristigen Ozonbildung, die während des Sommers bei bestimmten Witterungen großflächig in Mitteleuropa erhöhte Ozonwerte verursacht, leistet.

### **Validierungsansätze**

Der Vergleich der Zusammensetzung der für Farben, Lacke und Klebstoffe eingesetzten Lösemittel mit Immissionsmessungen in Wien zeigt, daß sauerstoffhaltige Verbindungen wie zB Butylacetat in so großen Mengen emittiert werden, daß sie in der Atmosphäre nachweisbar sein sollten. Bisher ist ein solcher Nachweis jedoch noch nicht erfolgt, wodurch sich eine Unsicherheit bei der Beurteilung der Datenlage ergibt. Es wird daher vorgeschlagen, ein Meßprogramm gezielt auf diese Verbindungen anzusetzen, um die angenommenen Emissionsfaktoren zu verifizieren bzw gegebenenfalls korrigieren zu können.

# Inhalt

	<i>Zusammenfassung der Ergebnisse der Studie.....</i>	<i>i</i>
<b>1.</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>3.</b>	<b>STOFFLICHE VORAUSSETZUNGEN FÜR DIE OZONBILDUNG.....</b>	<b>5</b>
3.1	CHEMISMUS DER OZONBILDUNG.....	5
3.2	PHOTOCHEMISCHES OZONBILDUNGSPOTENTIAL (POCP).....	7
3.3	MAXIMALES OZONBILDUNGSVERMÖGEN .....	9
3.4	VOC-REDUKTION ODER NOX-REDUKTION? .....	10
<b>4.</b>	<b>QUELLEN VON VOC-EMISSIONEN .....</b>	<b>13</b>
4.1	ANTHROPOGENE QUELLEN .....	16
4.2	NATÜRLICHE QUELLEN .....	19
<b>5.</b>	<b>VOC-EMISSIONEN AUS DER ANWENDUNG VON LÖSEMITTELN .....</b>	<b>19</b>
5.1	BOTTOM-UP UND TOP-DOWN ANSÄTZE .....	19
5.2	ERGEBNISSE BISHERIGER STUDIEN.....	21
5.3	DISKUSSION DER ERGEBNISSE BISHERIGER STUDIEN.....	29
<b>6.</b>	<b>DETAILUNTERSUCHUNG DER BEREICHE FARBEN, LACKE, KORROSIONSSCHUTZMITTEL, BAUTENSCHUTZMITTEL, KLEBSTOFFE .....</b>	<b>33</b>
6.1	DARSTELLUNG BISHERIGER ERHEBUNGEN FÜR ÖSTERREICH.....	33
6.2	ERGEBNISSE DER VOM ÖLI 1998 DURCHGEFÜHRTEN ERHEBUNG .....	37
6.3	VERGLEICH DER ERGEBNISSE .....	41
<b>7.</b>	<b>REDUKTION DER VOC-EMISSIONEN AUS DER LÖSEMITTELANWENDUNG .....</b>	<b>44</b>
7.1	PRIMÄRMAßNAHMEN .....	44
7.2	SEKUNDÄRMAßNAHMEN.....	45
<b>8.</b>	<b>AUSWIRKUNG RECHTLICHER RAHMENBEDINGUNGEN.....</b>	<b>48</b>
8.1	LACKIERANLAGENVERORDNUNG .....	49
8.2	LÖSEMITTELVERORDNUNG.....	51
<b>9.</b>	<b>AUSWIRKUNG AUF DIE OZONBILDUNG .....</b>	<b>53</b>
9.1	PHOTOCHEMISCHES OZONBILDUNGSPOTENTIAL (POCP).....	53
9.2	MODELLIERUNG FÜR DEN GROßRAUM WIEN .....	55
<b>10.</b>	<b>VALIDIERUNGSANSÄTZE ÜBER IMMISSIONSMESSUNGEN .....</b>	<b>59</b>
<b>11.</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>62</b>

## 1. Einleitung

In den 80er Jahren, und verstärkt in den 90er Jahren, wurde die Öffentlichkeit in Österreich auf ein Problem der Luftverschmutzung aufmerksam, dessen Lösung weitaus schwieriger ist als jenes der erhöhten  $\text{SO}_2$ - oder jenes der erhöhten Staubgehalte, deren Emissionen bereits drastisch abgesenkt werden konnten: Erhöhte Konzentrationen an photochemisch gebildeten Oxidantien und hier insbesondere an der Leitsubstanz Ozon.

Ozon wird als sekundärer Luftschadstoff aus  $\text{NO}_x$  und flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) unter Einwirkung von Sonnenlicht gebildet. Die Zusammenhänge, die zur Bildung von Ozon führen sind komplex, jedenfalls ist eine Reduktion nur dadurch möglich, daß die Emissionen der primären Schadstoffe  $\text{NO}_x$  und VOC reduziert werden.

VOCs werden aus einer Vielzahl von Quellen emittiert, von denen viele relativ geringe Emissionsstärken haben. Als Hauptverursacher der VOC-Emissionen werden immer wieder die Lösemittelverdampfung, unvollständige Verbrennung, die chemische Industrie und der Straßenverkehr genannt. Darüberhinaus werden VOCs auch von Pflanzen in Mengen emittiert, die durchaus mit jenen aus den bisher genannten Quellen vergleichbar sind. Von Bedeutung sind hier insbesondere Isoprene und Terpene aus Bäumen.

Innerhalb der Quellen für VOC-Emissionen nehmen die Emissionen aus der Verwendung von Lösemitteln eine besondere Stellung ein. Sie sind schwer zu quantifizieren, was dadurch zum Ausdruck kommt, daß nach wie vor Uneinigkeit bezüglich ihrer Höhe herrscht. In wenigen anderen Bereichen herrscht so große Diskrepanz zwischen den Ergebnissen verschiedener Ansätze zur Quantifizierung der Emissionen wie bei diesem. Obwohl eine Reihe gut erprobter sekundärer Maßnahmen zur Reinigung VOC-hältiger Abluft zur Verfügung stehen, nehmen Primärmaßnahmen zur Emissionsreduktion im Bereich Lösemittel eine vorrangige Stellung ein. Vor allem im Bereich der Farben und Lacke hat hier in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung zu Systemen, die ohne, oder mit nur geringen Mengen an organischen Lösemitteln auskommen, stattgefunden.

Diese Entwicklung, die durch die rechtlichen Rahmenbedingungen der Lösungsmittelverordnungen 1991 und 1995, durch die Lackieranlagenverordnung 1995 und auch durch den Wunsch der Konsumenten nach lösemittelarmen Systemen ausgelöst wurde, hat seit etwa 1990 zu einer drastischen Abnahme der VOC-Emissionen aus der Verwendung der betroffenen Produkte geführt. Vom Fachverband der Chemischen Industrie Österreich wurde es daher als notwendig erachtet, für den Bereich Farben, Lacke, Korrosionsschutzmittel, Bautenschutzmittel und Klebstoffe in einer detaillierten Studie die Lösemittelverbräuche und VOC-Emissionen für das Stichjahr 1995 und das Prognosejahr 2000 festzustellen. Die Datenerhebung und auch die Einschätzung der zukünftigen Entwicklung

aus technischer Sicht wurde vom österreichischen Lackinstitut durchgeführt und als erster Teil dieser Studie publiziert (Barnert 1998). Der vorliegende Teil der Studie widmet sich dem Vergleich und der Interpretation dieser Daten mit bisherigen Studien und der Abschätzung der Auswirkungen der zwischen 1990 und 1995 erfolgten VOC-Emissionsreduktion auf die Ozonbildung in Österreich.

Der Aufbau der Studie ist folgend kurz dargestellt:

Die Problemstellung wird in Kapitel 2 festgelegt. Ausgehend von den stofflichen Voraussetzungen für die Ozonbildung (Kapitel 3) werden in Kapitel 4 allgemein die Quellen für anthropogene und natürliche VOC-Emissionen beschrieben. In Kapitel 5 werden die Lösemittlemissionen diskutiert und es wird insbesondere auf die verschiedenen Ansätze zur Quantifizierung dieser Emissionen eingegangen. In Kapitel 6 werden die VOC-Emissionen des Bereiches Farben, Lacke, Korrosionsschutzmittel, Bautenschutzmittel und Klebstoffe, die in dieser Studie neu quantifiziert wurden, im Detail diskutiert. In Kapitel 7 werden Maßnahmen zur Reduktion der VOC-Emissionen des Bereiches Lösemittel vorgestellt und in Kapitel 8 die Auswirkungen der rechtlichen Rahmenbedingungen in Österreich auf die VOC-Emissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen untersucht. Kapitel 9 stellt schließlich die Auswirkungen der bereits erfolgten Reduktion der VOC-Emissionen des Bereiches Farben, Lacke und Klebstoffe auf die Ozonbildung vor, wobei nach kurz- und langfristiger Wirkung unterschieden wird. Für die kurzfristige Ozonbildung wurden die Auswirkungen durch die luftchemische Modellierung für das Gebiet mit der höchsten Ozonbelastung in Österreich, dem Großraum Wien, näher untersucht. In Kapitel 10 wird ein Validierungsansatz auf Basis von VOC-Immissionsmessungen aus dem Großraum Wien vorgestellt.

Am Schluß der Einleitung sei darauf hingewiesen, daß in Österreich beide Begriffe, "Lösungsmittel" und "Lösemittel" verwendet werden. In den Verordnungen des Umweltministeriums wird der Begriff "Lösungsmittel" verwendet, während in jenen des Wirtschaftsministeriums sich der Begriff "Lösemittel" durchgesetzt hat. In der vorliegenden Studie wird einheitlich der Begriff "Lösemittel" verwendet.

## 2. Problemstellung

In nationalen Emissionsinventuren für VOC-Emissionen aus der Verwendung von Lösemitteln wird üblicherweise eine Lösemittelbilanz erstellt: Aus statistischen Daten über die Einfuhr, die Ausfuhr und die inländische Produktion von Lösemitteln und von lösemittelhaltigen Gütern unter Berücksichtigung von mittleren Lösemittelgehalten und von Emissionsfaktoren wird die emittierte Lösemittelmenge ermittelt (McInnes, 1996). Folgende Gründe können Fehler in den resultierenden Ergebnissen bewirken:

- Unzulängliche und teilweise unrichtige statistische Basisdaten
- Ein Teil der Lösemittel wird als Reaktanten in der chemischen Produktion eingesetzt
- Ein Teil der Lösemittel reagiert bei der Verarbeitung zu nicht-flüchtigen Verbindungen (zB bei bestimmten Lacken)
- Ein Teil der Lösemittel wird durch Ablufreinigungsanlagen erfaßt und zerstört (zB in thermischen und katalytischen Nachverbrennungsanlagen oder in Biofiltern)
- Ein Teil der Lösemittel gelangt bei der Verarbeitung ins Abwasser und wird in der Kläranlage abgebaut
- Ein Teil der Lösemittel wird als Abfall entsorgt und je nach Entsorgungsweg zB bei der Sondermüllverbrennung zerstört

Wegen dieser Fehlermöglichkeiten sind die mit dieser Methode ermittelten Zahlenwerte der VOC-Emissionen aus der Verwendung von Lösemitteln mehrfach angezweifelt worden.

Darüberhinaus gibt es Indizien, daß die VOC-Emissionen aus dem Bereich Lösemittel bisher in Österreich überschätzt wurden:

- Das NO<sub>x</sub>/VOC Konzentrationsverhältnis, das bei Messungen der Außenluft gefunden wurde, stimmt nicht mit dem überein, das aus Emissionsinventuren errechnet werden kann.
- Einige Substanzen, die in signifikanten Mengen emittiert werden, wurden bei Immissionsmessungen nicht oder nur in sehr geringen Mengen gefunden (zB Alkohole).

Die Problemstellung für diese Studie war daher, ausgehend von den für das Stichjahr 1995 vom österreichischen Lackinstitut neu ermittelten Lösemittellemissionen des Bereiches Farben, Lacke, Korrosionsschutzmittel, Bautenschutzmittel und Klebstoffe, folgende Punkte näher zu untersuchen:

- Vergleich mit Ergebnissen bisheriger einschlägiger Studien
- Vergleich mit den VOC-Emissionen des Bereiches Lösemittel
- Vergleich mit den gesamtösterreichischen VOC-Emissionen

- Auswirkungen der bereits erfolgten VOC-Reduktion des untersuchten Bereiches auf die Ozonbildung
- Zu erwartende zukünftige Auswirkungen der VOC-Reduktion des untersuchten Bereiches auf die Ozonbildung
- Validierungsansätze der Lösemittlemissionen über Ergebnisse von VOC-Immissionsmessungen

### 3. Stoffliche Voraussetzungen für die Ozonbildung

Für Schadstoffe, die direkt in die Atmosphäre emittiert werden, sollte es möglich sein, ausgehend von der Höhe und der zeitlichen Entwicklung der Emissionen die Immissionskonzentration und deren zeitliche Entwicklung einzuschätzen. In Fällen, in denen die atmosphärische Chemie nicht so sehr beteiligt ist, können die Einschätzungsmethoden recht einfach sein. Der Fortschritt läßt sich verfolgen, indem nach Einführung von Reduktionsmaßnahmen regelmäßig die Luftqualität untersucht wird. Troposphärisches Ozon bereitet besondere Schwierigkeiten, da es eine Spezies ist, die ausschließlich durch chemische Reaktionen in der Atmosphäre entsteht und keine direkte Emissionsquelle besitzt (Graedel und Crutzen 1994).

#### 3.1 Chemismus der Ozonbildung

In der Stratosphäre entsteht Ozon direkt aus dem Luftsauerstoff durch Photodissoziation. Die dabei entstehenden Sauerstoffatome reagieren mit weiterem Luftsauerstoff zu Ozon. Für die Spaltung der Sauerstoffmoleküle ist kurzwellige UV-Strahlung ( $\lambda \leq 242 \text{ nm}$ ) notwendig, wie sie nur in der Stratosphäre auftritt.

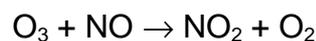
In der Troposphäre kann Ozon daher nicht auf diese Weise entstehen. Ozon wird in Bodennähe durch die Photolyse von Stickstoffdioxid gebildet:



gefolgt von der Drei-Körper-Rekombination des Sauerstoffatoms mit molekularem Sauerstoff (M ist ein notwendiger Stoßpartner, der nicht verbraucht wird):

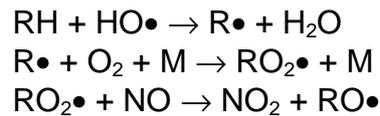


Diese beiden Reaktionen werden oft gefolgt von der Ozonzerstörung durch NO:



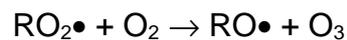
Die bisherige schnelle Reaktionsfolge wird als photostationärer Zustand bezeichnet.

Ozon kann nur im Überschuß entstehen, wenn etwas NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert, und Ozon nicht entfernt wird. Eine effiziente Methode ist die NO-Oxidation durch organische Verbindungen:



Kohlenwasserstoffe (RH) werden durch das in der Atmosphäre vorhandene OH-Radikal (HO•) und Luftsauerstoff zu RO<sub>2</sub>-Radikalen oxidiert, die in der Lage sind, NO zu NO<sub>2</sub> zu oxidieren.

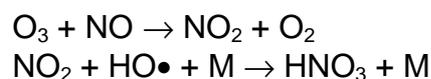
Als Folge dieser Reaktionen wird Sauerstoff durch organische Verbindungen in Ozon umgewandelt. Dabei wirken NO<sub>x</sub> (NO und NO<sub>2</sub>) als Katalysatoren, wie man aus der Summe dieser drei Reaktionen ersehen kann:



Als Folge dieses chemischen Kreislaufes besteht daher grundsätzlich die Möglichkeit, Kontrolle über die Ozonkonzentration entweder durch die Reduktion der organischen Verbindungen, oder der Stickstoffoxide oder beider zu erlangen.

Leider sind die Zusammenhänge zwischen Vorläufersubstanzen und gebildetem Ozon weitaus komplizierter als nach obigem Reaktionsschema zu schließen wäre. Meteorologische Bedingungen spielen eine große Rolle, ebenso das Verhältnis zwischen organischen Verbindungen und Stickstoffoxiden in der Atmosphäre. Die Konzentration des gebildeten Ozons ist außerdem in nicht-linearer Weise von den Konzentrationen der Reaktionspartner abhängig.

Bei hohen NO<sub>x</sub> Konzentrationen, wie sie zB in Ballungsräumen auftreten, kann die Reduktion der Stickstoffoxide sogar lokal den gegenteiligen Effekt, erhöhte Ozonwerte, zur Folge haben. Durch höhere NO<sub>x</sub> Werte wird zwar die Ozonbildung gefördert, durch NO und NO<sub>2</sub> wird aber auch Ozon bzw. das OH-Radikal abgebaut:



Da diese beiden Reaktionen im speziellen Fall hoher Stickstoffoxidwerte bei einer Reduktion weniger wirksam sind, können dadurch höhere Ozonwerte beobachtet werden.

Zur Übersicht ist in Abbildung 3-1 die photochemische Ozonbildung in der Troposphäre als Schema zusammenfassend dargestellt. Ausgangsstoffe sind organische Verbindungen, die zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oxidiert werden. Die Systeme HO<sub>x</sub> (OH und HO<sub>2</sub>) und NO<sub>x</sub> (NO und NO<sub>2</sub>) sind die Katalysatoren, ohne die kein Ozon gebildet wird. Der Zyklus wird durch die solare UV-A Strahlung angetrieben.

Ausführliche Darstellungen zur Ozonbildung finden sich in der einschlägigen Literatur, aus der auch die Informationen zu diesem Kapitel entnommen wurden (Graedel und Crutzen 1994, Seinfeld 1986, NRC 1991, Finlayson-Pitts und Pitts 1986).

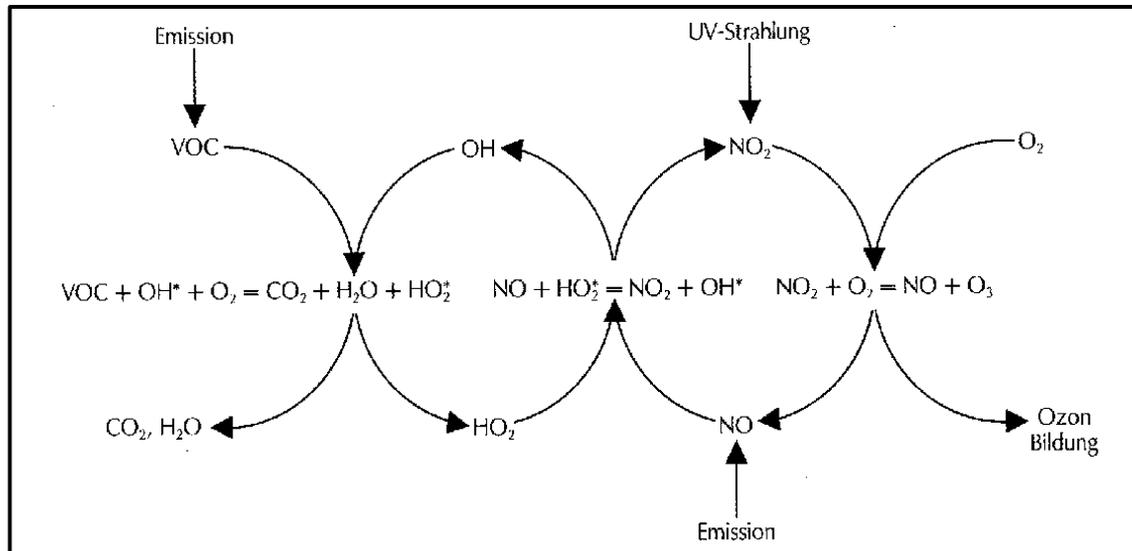


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der photochemischen Ozonbildung in der Troposphäre.

### 3.2 Photochemisches Ozonbildungspotential (POCP)

Die Untersuchung der Ozonbildung in Smog-Kammer-Experimenten zeigte, daß verschiedene organische Verbindungen verschieden hohe Konzentrationen an Ozon bilden können. Unterschiede zeigten sich nicht nur in Hinblick auf die erreichte Endkonzentration, sondern auch in Hinblick auf die Geschwindigkeit der Ozonbildung (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986). Die Geschwindigkeit der Ozonbildung ist für die kurzfristige, episodische Ozonbildung von Bedeutung, während die maximal erreichbare Endkonzentration für die großflächige Ozonbelastung wichtig ist. In der Folge wurden verschiedene Verfahren und Skalen vorgeschlagen, um organische Verbindungen nach ihrer Reaktivität zu reihen. Eine Skala, die beide Effekte, kurzfristige und langfristige Ozonbildung gleichzeitig berücksichtigt, gibt es allerdings nicht.

In der Praxis hat sich die Klassifizierung organischer Verbindungen nach ihrem photochemischen Ozonbildungspotential (POCP) und damit nach ihrem Vermögen zur kurzfristigen Ozonbildung durchgesetzt.

Das POCP kann entweder durch Laborversuche oder durch Modellrechnungen bestimmt werden. Zu Vergleichszwecken wird das POCP auf jenes der Verbindung Ethen normiert, dessen POCP willkürlich auf 100 gesetzt wird. Ein Vergleich der nach unterschiedlichen Methoden erhaltenen

POCPs findet sich in (BGBI 164/1997). POCP-Werte einzelner Verbindungen können, je nach Methode der Bestimmung, um bis zu 400% schwanken. Daraus ist ersichtlich, daß die POCP-Werte keinen Absolutheitsanspruch haben, sondern als Richtwerte dienen sollen.

Eine häufig verwendete Skala basiert auf der Reaktionsgeschwindigkeit der organischen Verbindungen mit dem OH-Radikal. Für die meisten organischen Verbindungen ist der Angriff durch OH-Radikale für den Großteil des Abbaus in der Atmosphäre verantwortlich. Die dabei gebildeten freien organischen Radikale oxidieren NO zu NO<sub>2</sub>, das schließlich O<sub>3</sub> bildet. Die Reaktionskonstante mit dem OH-Radikal ist daher ein gutes Maß für die gesamt-Reaktivität der organischen Verbindung. Umso schneller eine organische Verbindung mit OH reagiert, desto schneller und auch in höheren Konzentrationen werden die organischen Radikale gebildet, desto mehr NO wird zu NO<sub>2</sub> oxidiert und desto mehr O<sub>3</sub> wird schließlich gebildet. Tabelle 3-1 zeigt beispielhaft POCP-Werte einiger Verbindungen, geordnet nach ihrer Bedeutung für die episodische Ozonbildung.

Bedeutung für die episodische Ozonbildung	Verbindungsgruppe	typischer Vertreter	POCP (Ethen = 100)
<b>relativ bedeutend</b>			
	Alkene	Ethen	100
	Aromaten	o-Xylol	67
	Alkane > C6	n-Octan	49
	Aldehyde	Acetaldehyd	53
	biogene Stoffe	Isopren	121
<b>weniger bedeutend</b>			
	Alkane C3 - C5	n-Butan	41
	Ketone	Methylethylketon	47
	Alkohole	Ethanol	27
	Ester	n-Butylacetat	32
<b>unbedeutend</b>			
	Alkane	Ethan	8
	Alkine	Acetylen	17
	Aromaten	Benzol	19
	Aldehyde	Benzaldehyd	- 33
	Ketone	Aceton	18
	Alkohole	Methanol	12
	Ester	Methylacetat	3
	CKW	Methylenchlorid	1

Tabelle 3-1: POCP-Werte einiger organischer Verbindungen (Quelle: BGBI 164/1997)

### 3.3 Maximales Ozonbildungsvermögen

Ein anderer Modellansatz beruht darauf, das maximal mögliche Ozonbildungsvermögen verschiedener organischer Verbindungen zu berechnen. Theoretisch können pro Molekül so viele Moleküle Ozon gebildet werden, wie C und H Atome vorhanden sind. Tatsächlich ist die Ozonbildung aus organischen Verbindungen aber geringer. Es können Zwischenprodukte entstehen, die nicht mehr weiter Ozon bilden können, da sie aus dem Prozess ausscheiden. Ein Beispiel dafür ist die Bildung von Aerosolen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen. Außerdem spielt, wie bereits erwähnt, die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem OH-Radikal eine Rolle. In der Literatur werden deshalb durchschnittliche Werte für das Ozonbildungsvermögen angegeben, wenn 99% der organischen Verbindung bereits reagiert hat (Bufalini *et al.* 1976). Eine Einteilung in 5 Reaktivitätsklassen nach dem Ozonbildungsvermögen (ppm Ozon pro ppm organischer Verbindung) findet sich in Tabelle 3-2.

Reaktivitätsklasse	Ozonbildung (ppm Ozon pro ppm Verbindung)	organische Verbindungen
Klasse I	< 1	CO, Methan, Acetylen, Ethan
Klasse II	1 - 4	Formaldehyd, Acetaldehyd, Ethylen
Klasse III	4 - 6	Propionaldehyd
Klasse IV	6 - 8	n-Butan, Propen, Butyraldehyd, Benzol
Klasse V	8 - 16	trans-2-Buten, m-Xylol, 1,2,4-Trimethylbenzol, Toluol

*Tabelle 3-2: Reaktivitätsklassen auf Basis des Ozonbildungspotentials für langfristige Ozonbildung (nach Bufalini et al. 1976).*

Dieses so berechnete maximale Ozonbildungspotential ist eher für die langfristige Ozonbildung von Bedeutung.

Zur Beurteilung der langfristigen, großräumigen Ozonbildung gewichtet man in der Praxis die verschiedenen organischen Verbindungen üblicherweise nicht nach diesem Modell, sondern nimmt näherungsweise an, daß die Ozonbildung näherungsweise gleich der Anzahl an C-Atomen ist (1 mol Ozon pro mol C). In grober Näherung muß daher für die langfristige Ozonbildung nicht nach einzelnen Reaktivitätsklassen unterschieden werden.

### 3.4 VOC-Reduktion oder NO<sub>x</sub>-Reduktion?

Es ist zwar allgemein bekannt, daß im Zusammenwirken aus Stickstoffoxiden, Kohlenwasserstoffen (bzw. flüchtigen organischen Verbindungen/VOC) und Sonnenstrahlung Ozon in der Troposphäre ("bodennahes Ozon") gebildet werden kann; weniger jedoch, daß sich die Geschwindigkeit der Ozonbildung außerordentlich nicht-linear hinsichtlich der Konzentrationen der Reaktionspartner und auch der Zusammensetzung der Gruppe der VOC ("Fingerprint") verhält. So wird z.B. unter einer Konzentration von etwa 0,15 µg/m<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> (als NO<sub>2</sub>) Ozon in der Troposphäre auf chemischem Wege nicht mehr gebildet, sondern abgebaut. Bei etwa 3 µg/m<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> (als NO<sub>2</sub>) - vorausgesetzt eine "günstige" Mischung mit VOC - ist die Ozonbildung (ausgedrückt als Anzahl gebildeter Ozonmoleküle pro NO<sub>x</sub>-Molekül) am effektivsten.

Bei der Debatte der Reduktion der bodennahen Ozonkonzentration wird daher oft überlegt, ob eine einseitige Senkung von Stickstoffoxiden oder VOC, oder eine simultane Senkung wirkungsvoller ist, bzw. ob eine Änderung des "Fingerprints" der VOC im Hinblick auf eine selektive Reduktion der sehr reaktiven VOC einen maßgeblichen Effekt bewirkt.

Im Ozongesetz (BGBl 210/1992, Änderung BGBl 309/1994) wird pragmatisch die simultane Senkung von NMVOC und Stickstoffoxiden vorgegeben. Im Protokoll zum Übereinkommen der weiträumigen grenzüberschreitenden Luftverunreinigung betreffend die Bekämpfung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, daß auch von Österreich beschlossen wurde (BGBl 164/1997), werden auch selektive Maßnahmen erwogen. Hinsichtlich der potentiellen Wirksamkeit selektiver Maßnahmen ist die wissenschaftliche Welt geteilter Ansicht, insbesondere da die Wirksamkeit in Richtung von Ozonspitzen in Ballungsräumen und in Richtung der langfristigen (erhöhten) Grundbelastung durchaus völlig unterschiedlich sein kann. Die unterschiedliche Einschätzung der Wirksamkeit von Maßnahmen liegt auch darin, daß die Prognose der Wirkungen nur aufgrund von chemisch-meteorologischen Rechenmodellen erstellt werden kann. Diese Rechenmodelle sind zwar sehr weit entwickelt, sind aber dennoch von einer Simulation der Wirklichkeit weit entfernt, sodaß besonders bei der Prognose längerfristiger Auswirkungen sehr große Unsicherheiten bestehen. Zu einem besseren Verständnis der Komplexität der Problematik der Ozonprognose sind nämlich zwei Grenzfälle zu unterscheiden:

- Die großräumige Situation der erhöhten Ozonbelastung in der gesamten nördlichen Hemisphäre

Dieses "troposphärische" Ozon ist auf natürliche und anthropogene Prozesse zurückzuführen. Der anthropogene Anteil wird auf den Einfluß erhöhter Stickstoffoxidemissionen, Methan-, NMKW- und CO- Emissionen zurückgeführt. Die mittlere Verweilzeit des troposphärischen Ozons liegt bei einem Monat, sodaß die Bildungsrate bei etwa 0,15%/h bzw. 0,07 ppb Ozon/h liegt. Bei diesem langsamen Bildungsprozeß spielt die Reaktivität der

VOC keine entscheidende Rolle - von Bedeutung ist nur, ob VOC - inklusive Methan - und CO zusätzlich zum NO<sub>x</sub> vorhanden sind. Das troposphärische Ozon ist in zweierlei Hinsicht von eminenter Bedeutung: Zum einen bildet das troposphärische Ozon die Basis für den Jahresmittelwert des Ozons im ländlichen Raum und ist damit wesentlich für die Höhe des AOT40 verantwortlich, dem für die Vegetation von der WHO vorgeschlagenen Grenzwert. Dies bedeutet, daß für den Schutz der Pflanzen im Hinblick auf die Belastung durch Ozon die Diskussion über die Reaktivität von VOC nicht von Bedeutung ist. Zum anderen bildet das troposphärische Ozon die Grundbelastung, zu welcher in "Ozonepisoden" die zusätzliche Ozonbildung in Ballungsräumen hinzuaddiert wird. Dies bedeutet, daß die kurzfristige Wirksamkeit von Maßnahmen sich stets nur auf eine Zusatzbelastung, nicht auf die gesamte Belastung auswirken kann.

- Die kleinräumige Situation der erhöhten Ozonbelastung während sommerlicher "Ozonepisoden"

Dieses Ozon tritt im Lee von Ballungsräumen auf und ist daher ausschließlich auf anthropogene Prozesse zurückzuführen, vor allem auf Emissionen von NO<sub>x</sub> und organischen Verbindungen. Die mittlere Verweilzeit dieser Ozonspitzen beträgt einige Stunden bis zu mehreren Tagen. Für diese kurzfristige Ozonbildung hat die Reaktivität der organischen Verbindungen entscheidende Bedeutung. Selektive Maßnahmen, die besonders reaktive organische Verbindungen reduzieren, können in diesem Fall sinnvoll sein. Folgendes Beispiel soll die Größenordnung der verschiedenen "Herkunftsorte" der während einer sommerlichen Ozonepisode in einem mitteleuropäischen Ballungsraum gemessenen erhöhten Ozonwerte illustrieren.

Die in Ballungsräumen gemessene sommerliche Ozonbelastung von 0,20 mg/m<sup>3</sup> (dh während einer Ozonepisode) setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen (Baumann *et al.* 1996):

Natürliches Ozon: 0,03 (+/- 0,01) mg/m<sup>3</sup>

Hintergrundozon: 0,07 (+/- 0,02) mg/m<sup>3</sup>

- Bestimmt durch gesamteuropäisches Ozon
- geringe Schwankungen von Tag zu Tag
- deutliche saisonale Schwankungen

Reservoirozon: 0,06 (+/- 0,03) mg/m<sup>3</sup>

- Entsteht durch Emissionen im Umkreis von 500 bis 1000 km
- der Aufbau erfolgt über mehrere Tage
- große Schwankungen von Tag zu Tag

Lokal produziertes Ozon: 0,04 (+/- 0,02) mg/m<sup>3</sup>

- Entsteht durch Emissionen im Umkreis von 50 km
- wird innerhalb einiger Stunden am Tag gebildet
- ist stark von den lokalen meteorologischen Bedingungen abhängig

Die Einschätzung der Zusammensetzung der an einem Sommertag mit starker Ozonbildung im Großraum Wien gemessenen Ozonbelastung findet sich in Abbildung 3-2).

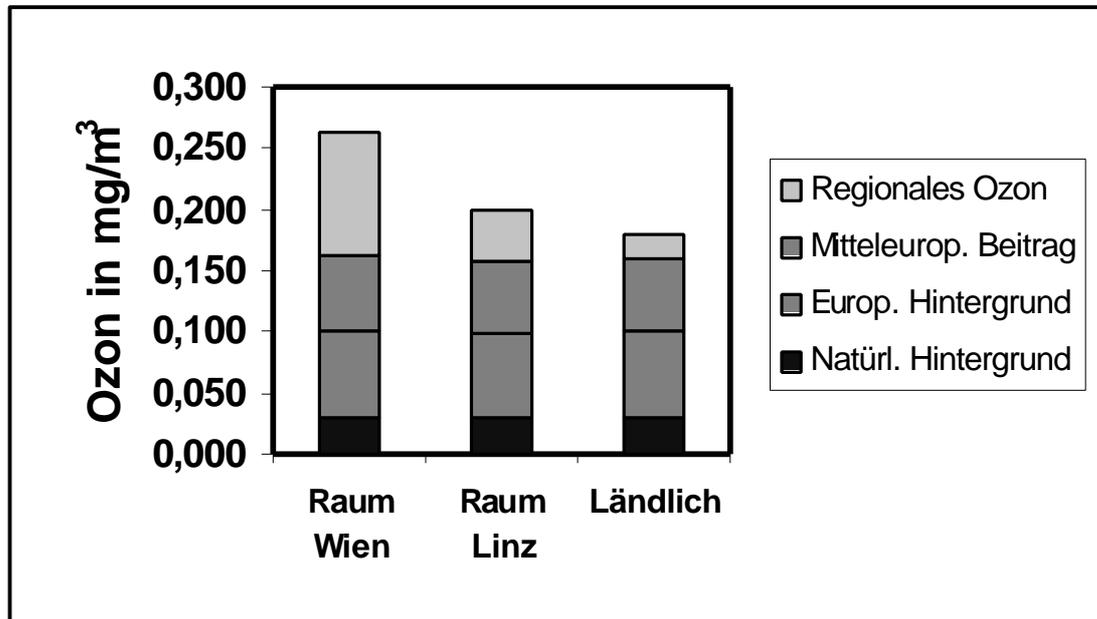


Abbildung 3-2: Zusammensetzung der Ozonbelastung an einem Sommertag mit starker Ozonbildung (Baumann et al. 1996).

## 4. Quellen von VOC-Emissionen

VOCs werden bei der unvollständigen Verbrennung, beim Verdunsten von Lösemitteln und Treibstoffen sowie bei industriellen Prozessen emittiert (BUWAL 1995). Neben diesen anthropogenen Quellen emittieren auch natürliche Quellen, vor allem der Wald, VOCs (ÖAW 1996). In jüngerer Zeit ist man dazu übergegangen, die Trennung anthropogen - biogen streng auszulegen, dh daß auch vom Menschen beeinflusste biogene Emissionen den anthropogenen Emissionen zugerechnet werden. Beispielsweise werden Emissionen von forstwirtschaftlich genutztem Wald zu den anthropogenen Emissionen gezählt (McInnes 1996).

Um der Berichtspflicht für die internationalen Protokolle zur Reduktion der grenzüberschreitenden Luftverschmutzung (zB Sofia für NO<sub>x</sub> 1988, Genf für VOC 1991, Oslo für SO<sub>2</sub> 1994), des Rahmenabkommens über die Klimaänderung und anderer internationaler Abkommen nachkommen zu können, wurden verschiedene Systeme zur Einteilung der Emissionsquellen entwickelt, deren wichtigste jene des IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) und jene der CORINAIR (Co-Ordination d'Information Environnementale-Air) sind.

In Europa und auch in Österreich werden beide Systeme parallel verwendet. Mit gewissen Einschränkungen sind Daten, die nach einem System erhalten wurden, in das andere überführbar.

Um die Vergleichbarkeit mit österreichischen und auch mit internationalen Daten zu gewährleisten, wird in diesem Bericht möglichst das CORINAIR System SNAP 94 (Selected Nomenclature for Air Pollution) verwendet. In der SNAP-Ebene 1 werden 11 Emittentengruppen unterschieden (EEA 1995):

1. Wärmekraftwerke
2. Kleinverbraucher (Haushalte, Gewerbe, Verwaltung)
3. Industrie - Verbrennung
4. Industrie - Prozesse
5. Brennstoffförderung und Verteilung
6. Lösemittlemissionen
7. Straßenverkehr
8. sonstiger Verkehr (Schifffahrt, Flugverkehr, ...)
9. Abfallbehandlung und Deponien
10. Land- und Forstwirtschaft
11. Natur

Diese 11 Emittentengruppen werden auf der SNAP-Ebene 2 in 77 Untersektoren unterteilt, die schließlich auf der untersten SNAP-Ebene 3 in 453 Verursacher unterschieden werden.

Eine der bisher nicht befriedigend beantworteten Fragen ist die weitere Zuordnung der Lösemittlemissionen zu Untersektoren (SNAP-Ebene 2) und Verursachern (SNAP-Ebene 3). Diese Studie soll auch hier für Österreich einen wichtigen Beitrag liefern.

Für das Bezugsjahr 1995 wurden vom Umweltbundesamt die VOC-Emissionen in Österreich wie folgt ausgewiesen (Tabelle 4-1). Eine detailliertere Aufgliederung (SNAP-Ebene 2) findet sich im Anhang 1.

<b>Emittentengruppe</b>	<b>NMVOC [1000 t]</b>	<b>Anteil [%]</b>
Wärme- und Heizkraftwerke	0,2	< 0,1
Kleinverbraucher	44,5	10,0
Industrie, pyrogene Emissionen	1,2	0,3
Industrie, Prozeßemissionen	25,8	5,8
Brennstoffförderung und Verteilungskette	5,6	1,2
Lösemittlemissionen	131,8	29,5
Straßenverkehr	65,6	14,7
sonstiger Verkehr (Schifffahrt, Flugverkehr, ...)	5,1	1,1
Abfallbehandlung und Deponien	0,7	0,2
Land- und Forstwirtschaft	125,9	28,1
Natur	41,0	9,1
Summe	447,4	100,0

*Tabelle 4-1: VOC-Emissionen in Österreich 1995 (Quelle: UBA 1997)*

Die gesamten österreichischen VOC Emissionen betragen demnach im Jahr 1995 447400 t, wobei weniger als 10% rein natürlich entstanden sind.

Nach diesen Daten stammen die größten Beiträge mit je knapp unter 30% aus der Lösemittelverdampfung und den Wäldern (Forstwirtschaft). Andere wichtige anthropogene Quellen sind der Straßenverkehr (rund 15%), Verbrennung bei Kleinverbrauchern (10%) und Prozesse in der Industrie (rund 6%). Etwa 1% stammen aus der Benzinverteilung. Abfallbehandlung und Deponien, Verbrennung in der Industrie sowie Wärme- und Heizkraftwerke sind als VOC-Emissionsquellen praktisch vernachlässigbar.

In Abbildung 4-1 ist der zeitliche Verlauf der österreichischen VOC-Emissionen, wie er vom UBA veröffentlicht wurde, und in Abbildung 4-2 die Aufteilung der VOC-Emissionen im Jahr 1995 nach den wichtigsten Sektoren dargestellt.

Die höchsten jährlichen VOC-Emissionen wurden demnach im Jahr 1987 mit rund 550000 t frei. Vor allem durch die strengeren Abgasgrenzwerte für PKW ("3-Weg-Katalysator") Mitte der 80er Jahre nahmen die VOC-Emissionen erst langsam, und ab 1990 stärker ab. Die verstärkte Abnahme seit 1990 ist auch auf die starke Abnahme der VOC-Emissionen aus der Lösemittelverwendung zurückzuführen. Die VOC-Emissionen der anderen Sektoren blieben im betrachteten Zeitraum etwa konstant.

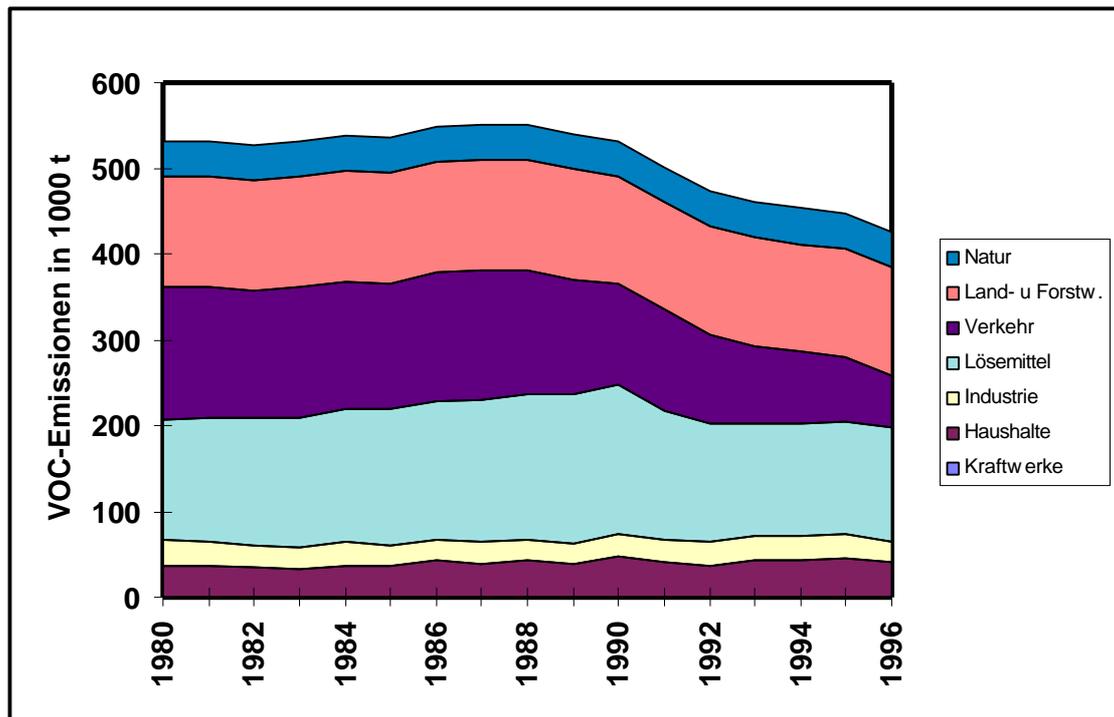


Abbildung 4-1: Zeitlicher Trend der VOC-Emissionen in Österreich von 1988 bis 1995 (UBA 1997)

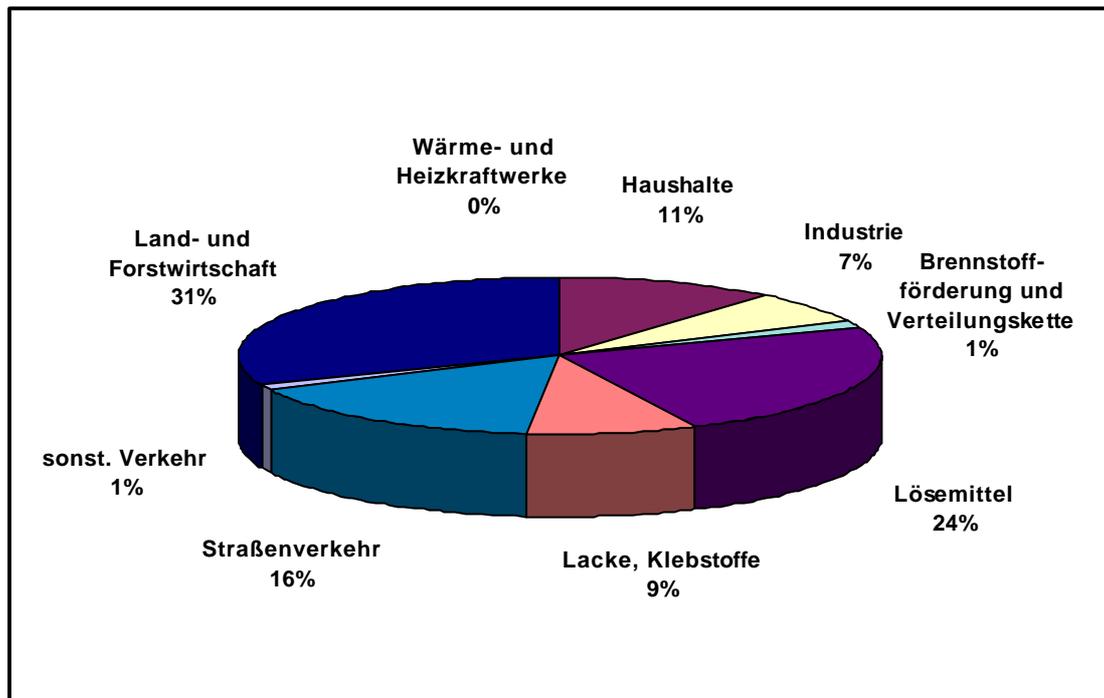


Abbildung 4-2: Aufteilung der VOC-Emissionen in Österreich 1995 (UBA 1997)

## 4.1 Anthropogene Quellen

Zu den anthropogenen Quellen werden die auf SNAP-Ebene 1 in den Punkten 1 bis 10 zusammengefaßten Quellen gezählt. Für die öffentliche Diskussion in Österreich wurden bisher die Emissionen der SNAP-Ebenen 1 bis 9 zu den anthropogenen Emissionen gezählt und Ebene 10 den natürlichen Emissionen zugerechnet. Als Basis für dieses Kapitel diente eine Arbeit der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (ÖAW, 1996).

<b>Verbrennung:</b>	SNAP-1	Wärmeleistungswerke
	SNAP-2	Kleinverbraucher
	SNAP-3	Industrie - Verbrennung

Bei der Verbrennung von fossilen und biogenen Brennstoffen wird der enthaltene Kohlenstoff mit Luftsauerstoff zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Aus verschiedenen Gründen (zu wenig Sauerstoff vorhanden, zu geringe Verbrennungstemperatur, schlechte Durchmischung von Brennstoff und Verbrennungsluft, zu kurze Reaktionszeit) können die bei der Verbrennung stattfindenden Radikalreaktionen vorzeitig gestoppt werden, und VOC-Emissionen entstehen. Die VOCs können dabei noch unverbrannter Brennstoff oder auch während der Verbrennung entstandene organische Zwischenprodukte sein.

Die Höhe der entstehenden VOC-Emissionen hängt im Wesentlichen vom eingesetzten Brennstoff und von der technischen Durchführung der Verbrennung ab. Allgemein nehmen die VOC-Emissionen für eine bestimmte Größe von Verbrennungsanlagen in der Reihenfolge Heizöl - Kohle - Biomasse zu. Da allgemein größere Anlagen besser überwacht und genauer geregelt werden als kleinere Anlagen, nehmen die VOC-Emissionen mit abnehmender Anlagengröße zu. Besonders deutlich zeigt sich dieser Trend bei den festen Brennstoffen und hier am deutlichsten bei der Verbrennung von Biomasse. VOC-Emissionen aus der Verbrennung von Erdgas sind generell, unabhängig von der Anlagengröße und von der Verbrennungstechnik, sehr gering.

Aus diesen Gründen wird verständlich, weshalb von den stationären Verbrennungsquellen (Kraftwerke, Kleinverbraucher, Industrie) lediglich die Kleinverbraucher, und hier fast ausschließlich die Verbrennung fester Brennstoffe, einen nennenswerten Beitrag zu den österreichischen VOC-Emissionen liefert.

Die VOC-Emissionen aus der Verbrennung können durch optimale Verbrennungsbedingungen (ausreichender Luftüberschuß, ausreichend hohe Temperatur, ausreichend lange Reaktionszeit, gute Durchmischung) reduziert werden. Bei der Verbrennung von Biomasse ist auch die Qualität des Brennstoffes hinsichtlich Feuchtegehalt und Verunreinigungen für die Höhe der VOC-Emissionen ein wichtiger Faktor.

**Industrie, Prozesse:** SNAP-4

Bei industriellen Prozessen entstehen VOC-Emissionen entweder durch die Verdunstung von Lösemitteln und Erdölprodukten oder als Nebenprodukte von industriellen Verfahren. Wichtige Emittenten sind daher die Erdölindustrie und die chemische Industrie, hier vor allem die Herstellung von Polymeren und von organischen Chemikalien.

Verdunstungsemissionen können durch Kapselung von Lagertanks und Gaspendingelung bei Umfüllvorgängen vermieden werden. Leckagen aus Anlagenteilen der Erdölindustrie und der chemischen Industrie werden durch besser dichtende Systeme und regelmäßige Wartung reduziert. VOC-haltige Abluftströme, die in der Industrie anfallen, können in vielen Fällen durch kostengünstige Maßnahmen vermieden werden. Ist das nicht möglich, so werden Abluftreinigungsanlagen eingesetzt.

**Brennstoffverteilung:** SNAP-5

In diesem Bereich ist fast ausschließlich die Lagerung und Verteilung von Benzin von Bedeutung. Wegen des relativ hohen Dampfdruckes werden mit VOCs angereicherte Dämpfe bei der Füllung und Entleerung von Lager- und Transportbehältern emittiert, wenn dies nicht durch geeignete Maßnahmen, wie zB Gaspendingelsysteme oder Lagertanks mit speziellen Deckenkonstruktionen, verhindert wird. Auch durch die täglichen Temperatur- und Luftdruckschwankungen kann es zu VOC-Emissionen von Lagertanks kommen (Hackl und Vitovec, 1990). Die Betankung von Fahrzeugen mit Benzin führt aus den gleichen Gründen zu VOC-Emissionen. Eine häufig diskutierte unterstützende Maßnahme zur Reduktion der VOC-Emissionen während des Sommers ist die Absenkung des gesetzlich erlaubten Dampfdruckes von Benzin.

Da Erdgas neben Methan geringe Mengen an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen enthält, tragen Leckagen aus dem Erdgasverteilnetz, wenn auch in geringerem Maße, zu den VOC-Emissionen bei.

**Lösemittlemissionen:** SNAP-6

Bei einer Vielzahl von Anwendungen kommen Lösemitteln mit dem Ziel zum Einsatz, bei der Verwendung zu verdunsten, wie zB bei Lacken, Druckfarben und Klebstoffen. Auf die Lösemittlemissionen aus diesen Anwendungen wird in Kapitel 5 und auf Reduktionsmaßnahmen in Kapitel 6 näher eingegangen.

**Mobile Quellen:** SNAP-7 Straßenverkehr  
SNAP-8 sonstiger Verkehr

Mobile Quellen sind Verbrennungsquellen. Aufgrund der instationären Zustände bei der motorischen Verbrennung sind die primär gebildeten VOC-Emissionen höher als bei stationären Verbrennungsquellen. Fremdzündungsmotore verursachen primär wesentlich höhere VOC-Emissionen als Dieselmotore. Trotz neuer Entwicklungen auf dem Motorensektor und Ausrüstung der Fahrzeuge mit Abgaskatalysator liegen

die VOC-Emissionsfaktoren (bezogen auf den Energieinhalt) von mobilen Quellen bei Einsatz von Mineralölprodukten noch immer um ein bis zwei Größenordnungen höher als jene von stationären Quellen. Auch die Treibstoffverdunstung aus Treibstofftanks und Kraftstoffsystemen, mit Ausnahme der Betankung, die zur Brennstoffverteilung zählt, wird zu den mobilen Quellen gerechnet.

Zu "sonstiger Verkehr" zählen alle Arten fahrbarer Maschinen (Traktore, Baumaschinen etc.), Schienenfahrzeuge, Schiffe und Flugzeuge. Mit Ausnahme der Flugzeuge ist dieser Bereich noch kaum durch gesetzliche Regelungen erfaßt.

Die primären VOC-Emissionen aus der motorischen Verbrennung können durch geeignete motorische Maßnahmen, (zB Magermotor bei Ottomotoren) verringert werden. Eine drastische Reduktion, und damit die Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte bei Ottomotoren, ist allerdings nur mit Oxidationskatalysatoren möglich. Derzeit wird daran gearbeitet, die Kaltstartemissionen durch vor dem Start des Motors beheizte Katalysatoren zu reduzieren. Verdunstungsemissionen aus dem Fahrzeugtank und dem Kraftstoffsystem sind wegen des geringen Dampfdruckes von Diesel nur für Fremdzündungsmotore relevant und werden durch Aktivkohle-Adsorptionssysteme reduziert. Von entscheidender Bedeutung für die Reduktion der VOC-Emissionen bei mobilen Quellen ist die regelmäßige Überwachung der Funktionstüchtigkeit der Systeme zur Emissionsreduktion.

**Abfallbehandlung und Deponien: SNAP-9**

Die VOC-Emissionen dieses Bereiches werden allgemein als sehr gering eingeschätzt. Die Emissionen von Deponien enthalten neben Methan nur relativ geringe Mengen an VOCs. Die VOC-Emissionsfaktoren von Müllverbrennungsanlagen sind in vergleichbarer Höhe wie jene von Kraftwerken und damit sehr gering.

**Land- und Forstwirtschaft: SNAP-10**

Da die Land- und Forstwirtschaft einen Eingriff des Menschen in die Natur darstellt, werden die dabei entstehenden Emissionen zu den anthropogenen gezählt. Als Verursacher von VOC-Emissionen relevant sind fast ausschließlich die Wälder, wobei der Nadelwald durch seine größere Fläche in Österreich einen wesentlich höheren Anteil an den VOC-Emissionen dieses Bereiches hat als der Laubwald. Geringe VOC-Emissionen werden außerdem von Pflanzenkulturen verursacht. Die Unsicherheit der Emissionsfaktoren für diesen Bereich ist besonders groß.

## 4.2 Natürliche Quellen

**Natur:** SNAP-11

Ganz allgemein emittieren Pflanzen Kohlenwasserstoffe. Beispielsweise emittieren fast alle Pflanzen das Phytohormon Ethen, das wichtige physiologische Vorgänge in der Pflanze steuert (ÖAW 1996). Die höchsten VOC-Emissionen werden allerdings von Nadelbäumen verursacht, die Isoprene emittieren. Natürliche VOC-Emissionen werden definitionsgemäß von nicht bewirtschafteten Wäldern emittiert. Über die VOC-Emissionen aus anderen natürlichen Quellen, wie zB Feuchtgebieten, Gewässern etc. ist nur sehr wenig bekannt. Derzeit wird angenommen, daß sie im Vergleich zu den Terpenen und Isoprenen aus Wäldern gering sind.

## 5. VOC-Emissionen aus der Anwendung von Lösemitteln

### 5.1 Bottom-Up und Top-Down Ansätze

Als "**Bottom-Up**"-Ansatz wird jene Methode bezeichnet, bei der die Emissionen eines bestimmten Gebietes oder einer bestimmten Branche durch Summierung der Emissionen der Einzelquellen ermittelt werden. Dazu ist die genaue Kenntnis der Emissionen der Einzelquellen notwendig. Wegen der großen Anzahl an Einzelquellen ist diese Methode für die Ermittlung der VOC-Emissionen aus der Anwendung von Lösemitteln nicht geeignet.

Beim "**Top-Down**"-Ansatz wird eine Massenbilanz für organische Lösemittel ("Lösemittel-Bilanz") erstellt. Als Basisdaten dienen statistische Daten zu Import, Export und Produktion von Lösemitteln und lösemittelhaltigen Produkten.

Nach CORINAIR gelten folgende Randbedingungen für eine Lösemittel-Bilanz (McInnes 1996):

- Die Lösemittel treten durch Import und Inlandsproduktion in die Bilanz ein (Aufkommen).
- Regenerierte Lösemittelmengen werden nicht gezählt, da diese Mengen bereits in den Import- und Produktionsmengen aufscheinen.
- Lösemittel verlassen die Bilanz durch Export, Abbau im Wasser und Verbrennung ("Export + Abbau").
- Die Differenz zwischen Aufkommen und "Export + Abbau" wird emittiert.
- Lösemittel, die als Ausgangsprodukt in der chemischen Industrie zum Einsatz kommen (zB Styrol, Vinylchlorid, etc.), müssen berücksichtigt und von der Lösemittelmenge abgezogen werden.

Die Lösemittelbilanz wird folgendermaßen erstellt (siehe dazu auch Abbildung 5-1):

- 1) Der Gesamtverbrauch von Lösemitteln und lösemittelhaltigen Produkten wird ermittelt:

$$\text{Gesamtverbrauch} = \text{Import} + \text{Inlandsproduktion} - \text{Export}$$

- 2) Der Nettoverbrauch wird berechnet:

$$\text{Nettoverbrauch} = \text{Gesamtverbrauch} - \text{Einsatz chem. Industrie} - \text{Abbau}$$

- 3) Der Lösemittelgehalt der Produkte und der Emissionsfaktor (zerstörte Lösemittel) müssen für die tatsächlichen Emissionen berücksichtigt werden:

$$\text{Emissionen} = \text{Nettoverbrauch} \cdot \text{Lösemittelgehalt} \cdot \text{Emissionsfaktor}$$

- 4) Für eine vollständige Lösemittelbilanz müssen schließlich noch jene Emissionen hinzugerechnet werden, die bei der Inlandsproduktion von lösemittelhaltigen Produkten frei werden.

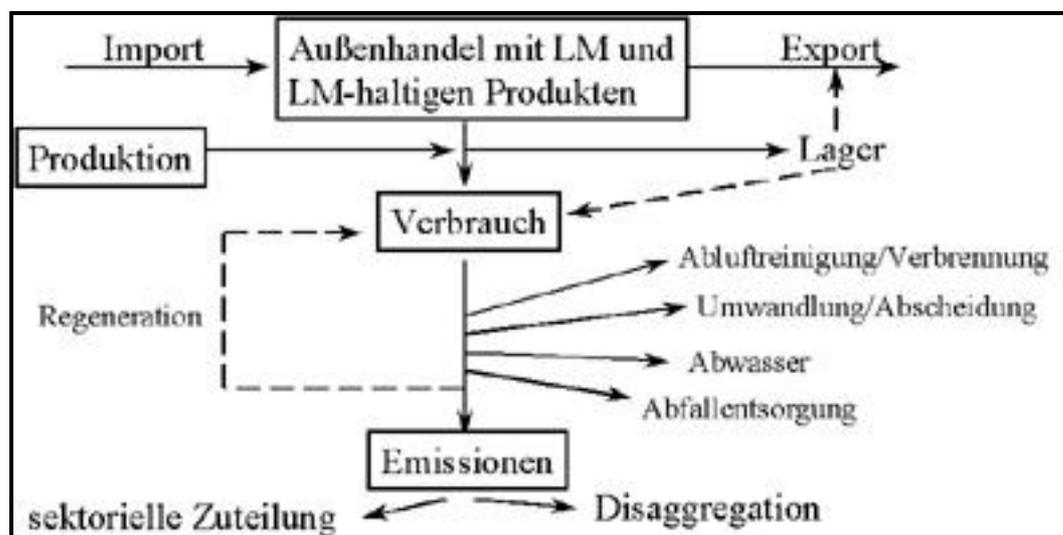


Abbildung 5-1: Lösemittelbilanz zur Ermittlung der VOC-Emissionen aus der Verwendung von Lösemitteln (nach McInnes 1996).

Nach CORINAIR ist die Unsicherheit der nach dieser Methode ermittelten Lösemittellemissionen aus folgenden Gründen hoch:

- Die statistischen Daten sind zum Teil unsicher.
- Die Daten der in der chemische Produktion eingesetzten Mengen sind oft nicht aus statistischen Daten ablesbar und daher sehr unsicher.

- Die Menge der Lösemittel, die durch Verbrennung zerstört wird, wird vermutlich unterschätzt.
- Die für lösemittelhaltige Produkte angenommenen Lösemittelgehalte sind unsicher, da die Daten meist einige Jahre der Entwicklung nachhinken. Neue Produkte haben oft geringere Lösemittelgehalte.
- Die Aufteilung der Emissionen auf einzelne Branchen ist sehr unsicher, da Import/Export Statistiken und Produktionsstatistiken meist unterschiedliche Untergruppen aufweisen und unterschiedlich fein untergliedert sind.
- Die Tatsache, daß importierte oder im Lande hergestellte Lösemittel zur Herstellung von lösemittelhaltigen Produkten verwendet werden, kann zu Doppelzählungen führen.

Diese Faktoren treffen vollinhaltlich auf die derzeitige österreichische Situation zu.

## **5.2 Ergebnisse bisheriger Studien**

In diesem Unterkapitel wird auf die Ergebnisse bisheriger Studien in denen die VOC-Emissionen aus der Verwendung von Lösemitteln abgeschätzt wurden, eingegangen, wobei insbesondere die jeweils verwendete Methodik dargestellt wird.

### **Ermittlung der Emissionen organischer Lösemittel in der Bundesrepublik Deutschland (Bräutigam und Kruse 1992):**

Diese Arbeit wird hier diskutiert, da sie für einige österreichische Studien als Basis in Bezug auf Methodik und Emissionsfaktoren diene. In dieser sehr umfangreichen Arbeit wurden die Lösemittlemissionen der BRD für das Stichjahr 1986 in zwei Schritten ermittelt:

- 1) Erhebung des Lösemittelverbrauches nach 8 Lösemittelgruppen in 23 industriellen Hauptanwendungsgebieten und weiteren speziellen Anwendungsbereichen.
- 2) Schätzung der Emissionen nach Lösemittelgruppen und/oder Sorten in Haupt- und speziellen Anwendungsbereichen als prozentualer Anteil vom Verbrauch.

Da eine einheitliche statistische Basis zur Erhebung des Lösemittelverbrauches in der BRD fehlte, wurden Daten in "Erhebungskreisen" gesammelt und nach Gegenüberstellung von Daten verschiedener Erhebungskreise (Plausibilitätsprüfung) in eine Datenbank für die Auswertung übernommen.

Folgende 10 Erhebungskreise werden von den Autoren angeführt:

- 1) Befragung von Lösemittelproduzenten, Importeuren und Vertreibern mit Fragebögen
- 2) Befragung von Anwendern/Verwendern von Lösemitteln mit strukturierten Interviewbögen
- 3) Befragung der Verbände der Lösemittelverwender/Anwender mit strukturierten Fragebögen
- 4) Auswertung von speziellen Industriestatistiken
- 5) Plausibilitätsüberprüfungen und Ergänzungen anhand interner Informationen der Autoren
- 6) Plausibilitätsüberprüfungen und Ergänzungen anhand von Untersuchungen/Marktforschungsberichten
- 7) Ergänzung der Daten durch Expertengespräche
- 8) Ergänzung der Daten und Überprüfung von Globaldaten anhand der Produktions-, Import- und Exportstatistiken
- 9) Farben und Lackmodell
- 10) Export/Importanalyse Farben und Lacke

Die Schätzung der Emissionsfaktoren erfolgte durch Expertenbefragung. In Tabelle 5-1 sind die Emissionsfaktoren nach Hauptanwendungsbereichen und in Tabelle 5-2 nach Lösemittelgruppen wiedergegeben.

Hauptanwendungsbereich	Emissionsfaktor %	Emissionen t	Anteil %
Lackverarbeitung	88	417872	36,38
Industrielle Reinigung	81	150388	13,09
Reproduktionsverfahren	87	93829	8,17
Hilfsstoffe f d chem. Produktion	87	86903	7,57
Klebstoffverarbeitung	100	66518	5,79
Reinigungs-, Pflegemittel und sonst. Produkte in nicht-ind. Anwendungen	91	56685	4,94
Bautenschutz	100	37152	3,23
Pharmaka	100	36991	3,22
Aerosole	100	36000	3,13
Kosmetika	96	31275	2,72
Kunststoffverarbeitung	100	23394	2,04
KFZ-Pflege und Korrosionsschutz	97	18577	1,62
Metallbearbeitung	61	16659	1,45
Lebensmittelextraktion	100	15471	1,35
Kautschukartikel	100	11610	1,01
Kältemittel	100	7000	0,61
Pflanzenschutz	100	6236	0,54
Magnetbandherstellung	100	5000	0,44
Gießereien	100	3000	0,26
Anwendungen im Bereich Textilien	100	2942	0,26
Abwasserbehandlung	0	0	0
Dichtungsmassen und Füllstoffe	57	941	0,08
Papierproduktion und -verwendung	8	631	0,05
Andere Anwendungsbereiche	6	570	0,05
Nicht aufgeteilte Lösemittel	100	22923	2,00
Summe	88	1148567	

*Tabelle 5-1: Lösemittelemissionen und Emissionsfaktoren nach Hauptanwendungsgebieten für die BRD 1986 (Quelle: Bräutigam und Kruse 1992)*

Nach Bräutigam und Kruse teilen sich die insgesamt 1148567 t VOC-Emissionen aus der Verwendung von Lösemitteln in der BRD zur Hälfte auf die zwei Bereiche Lack und industrielle Reinigung auf. Ein weiteres Viertel fällt auf die Bereiche Druck, chemische Produktion, Kleben und Reinigung bei Kleinverbraucher. Das letzte Viertel wird von einer großen Zahl an Anwendungen mit jeweils relativ geringen Emissionen verursacht. Aus der Tabelle 5-1 kann abgeleitet werden, daß nur eine relativ geringe Menge (2% des Gesamtverbrauches) nicht den Hauptanwendungsgebieten zugeordnet werden konnte.

<b>Lösemittelgruppe</b>	<b>Emissionsfaktor</b> %	<b>Emissionen</b> t	<b>Anteil</b> %
Kohlenwasserstoffe	88	455691	39,67
Halogenkohlenwasserstoffe	86	238670	20,78
Alkohole	93	180292	15,70
Ester	91	110580	9,63
Ketone	94	101664	8,85
Glykolether, Glykoletheracetate	74	48600	4,23
Ether	100	4300	0,37
Andere	67	8770	0,76
Summe	88	1148567	

*Tabelle 5-2: Lösemittlemissionen und Emissionsfaktoren nach Lösemittelgruppen für die BRD 1986 (Quelle: Bräutigam und Kruse 1992)*

Bräutigam und Kruse haben in ihrer Arbeit auch den Anteil an Lösemitteln, die in industriellen (82%) und jene die in nicht-industriellen Anwendungen zum Einsatz kommen (18%) für den Bereich "Lackverarbeitung" ermittelt und diese Prozentsätze auch auf die anderen Bereiche angewendet.

In der beschriebenen Arbeit werden die Abweichungen (ohne Berücksichtigung des Saldos aus Lösemitteln in importierten bzw. exportierten Fertigprodukten) der Datenbasis mit +/- 10% und jene der Verbrauchsdaten nach Haupt- und speziellen Anwendungen mit +/- 20 % angegeben. Für die schließlich - unter Verwendung der Emissionsfaktoren - berechneten VOC-Emissionen wird die Unsicherheit nicht angegeben.

Diese sehr umfangreiche Arbeit liefert eine Fülle von detaillierten Informationen über den Lösemittleinsatz in der BRD. Ein Manko ist, daß viele Informationen streng wissenschaftlich nicht nachvollziehbar sind, da sie auf Schätzungen beruhen.

Derzeit ist vom UBA Berlin eine Nachfolgestudie vergeben worden, die vom Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung der Universität Stuttgart erarbeitet wird. Einige Anwendungsbereiche von Lösemitteln sollen dabei auf Grundlage der gesamten Emissionserklärungen überarbeitet werden. In dieser neuen Studie wird die Vorgangsweise insofern geändert, daß die VOC-Emissionen für jede einzelne Lösemittelanwendung getrennt quantifiziert werden und die Gesamtemissionen durch Summation der Einzelbereiche ermittelt werden. Nur durch diese Vorgangsweise ist eine genaue Zuordnung der Emissionen zu einzelnen Anwendungen möglich. Erste Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die VOC-Emissionen aus Lösemittelanwendungen in der BRD für 1994 in Höhe von etwa 850000 t liegen. Gegenüber 1986 ist das eine Abnahme von 25%. Die Endergebnisse dieser Studie sind mit Ende 1998 zu erwarten.

### **Abschätzung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen in Österreich (Orthofer und Urban 1989):**

Mit Basisjahr 1987 wurden die österreichischen VOC-Emissionen in dieser vom Forschungszentrum Seibersdorf erstellten Studie auf insgesamt 517000 t geschätzt.

Die Lösemittlemissionen wurden durch eine einfache Lösemittelbilanz ermittelt. Berücksichtigt wurden der Nettoimport (Import minus Export) einzelner Lösemittel und, soweit bekannt, die Inlandsproduktion. Der Anteil der Verbindungen, der tatsächlich als Lösemittel verwendet wird, wurde geschätzt und vom Nettoverbrauch abgezogen. Daraus ergab sich eine Einsatzmenge an Lösemitteln in Österreich von 230600 t. Als Emissionsfaktor wurden 85% der eingesetzten Lösemittelmenge angenommen (CONCAWE 1986), woraus sich Emissionen in Höhe von rund 200000 t errechneten.

### **Emissionen organischer Lösemittel in Österreich - Mengenanalyse und Verminderungspotentiale (Hackl und Malle 1993):**

Für das Stichjahr 1990 wurden die VOC-Emissionen aus der Verwendung von Lösemitteln für Österreich in dieser umfangreichen Arbeit abgeschätzt. Die Methodik wurde von der bereits beschriebenen bundesdeutschen Studie (Bräutigam und Kruse 1992) übernommen, ebenso die Emissionsfaktoren.

Aus folgenden "Erhebungskreisen" wurden Daten in die Studie eingearbeitet:

- 1) Auswertung von Import/Export Statistik und Produktionsstatistik des ÖSTAT
- 2) Auswertung von Daten des Fachverbandes der chemischen Industrie
- 3) Expertengespräche
- 4) Informationen vom Conseil Europeen de L'Industrie Chimique (CEFIC)
- 5) Befragung von Lösemittelproduzenten, Importeuren und Vertreibern mit Fragebögen
- 6) Befragung von Lösemittelanwendern einzelner Branchen mit Fragebögen

Die Lösemittelverbräuche wurden wie folgt ermittelt:

- Für die einzelnen Lösemittel wurde aus der Import/Export Statistik plus österreichische Produktion minus Einsatz als Reaktant in der chemischen Produktion die als Lösemittel verwendeten Mengen bestimmt (163357 t).
- Für die Branchen Lacke, Druckfarben, Putz- und Reinigungsmittel, Kosmetik und Kleber wurde der Lösemittleinsatz aus der Produktionsstatistik unter Verwendung der Lösemittelgehalte der relevanten Produkte ermittelt (71245 t).
- Die Differenz aus beiden Mengen (92112 t) wurde durch Analogieschluß unter Verwendung bundesdeutscher Daten (Bräutigam und Kruse 1992)

auf die nicht näher untersuchten anderen Branchen, in denen Lösemittel verwendet werden, aufgeteilt.

<b>Branche</b>	<b>Emissionsfaktor in %</b>	<b>Emissionen t</b>	<b>Anteil %</b>
<i>Detailliert untersuchte Anwendungen:</i>			
Lack	88	54630	35,32
Druck	67	5756	3,72
Kleber	100	5572	3,60
Reinigung	66	4486	2,90
Kosmetik	95	4787	3,10
Zwischensumme der untersuchten Anw.:	87	75231	
Gesamtsumme (aus Lösemittelbilanz)		154666	100
Differenz Gesamt- und Zwischensumme: (Streubereich)	100	92112 (57500 - 125500)	
<i>Aufschlüsselung dieser Menge:</i>			
chemische Hilfsstoffe		12500	8,08
industrielle Reinigung		4000 - 20000	2,59-12,93
Pharma		4000	2,59
Kunststoff und Kautschuk		3000 - 4000	1,94-2,59
Lebensmittel		1000 - 2000	0,65-1,29
Metallbearbeitung		2000 - 3000	1,29-1,94
Pflanzenschutzmittel		500 - 15000	0,32-9,70
Gießerei, Textil- und Papierproduktion		1500 - 2000	0,97-1,29
Großgewerbe		2000	1,29
andere Anwendungen (darunter rund 4400 t Aerosolanwendung)		27000 - 61000	17,46-39,44
<i>Zusätzlich quantifizierte Bereiche (nicht in Gesamtsumme enthalten):</i>			
Pflanzenschutzmittel	100	18793	
Alkoholische Getränke		239	
Weichmacher	3,8	206	

*Tabelle 5-3: Überblick der Ergebnisse der Studie "Emissionen von organischen Lösemitteln in Österreich" (1990) von Hackl und Malle (1992)*

Das Mengenstrombild der Lösemittel in Österreich ist in Abbildung 5-2 wiedergegeben.

Nach dieser ersten umfassenden Studie zu den Lösemittlemissionen in Österreich trug im Jahr 1990 der Bereich Lack als Hauptverursacher rund 35% zu den Lösemittlemissionen bei. Die anderen, im Detail quantifizierten Bereiche Druck, Kleber, Reinigung und Kosmetik hatten mit jeweils rund 3% relativ geringen Anteil an den Emissionen.

Rund 40% der Emissionen des Bereiches Lösemittel wurde in dieser Studie mit sehr hoher Sicherheit quantifiziert. Die Verbleibenden 60% wurden zur Hälfte durch Umlegen der Ergebnisse einer bundesdeutschen Studie auf

Österreich zugeordnet, der Rest (immerhin 30%) konnten nicht zugeordnet werden.

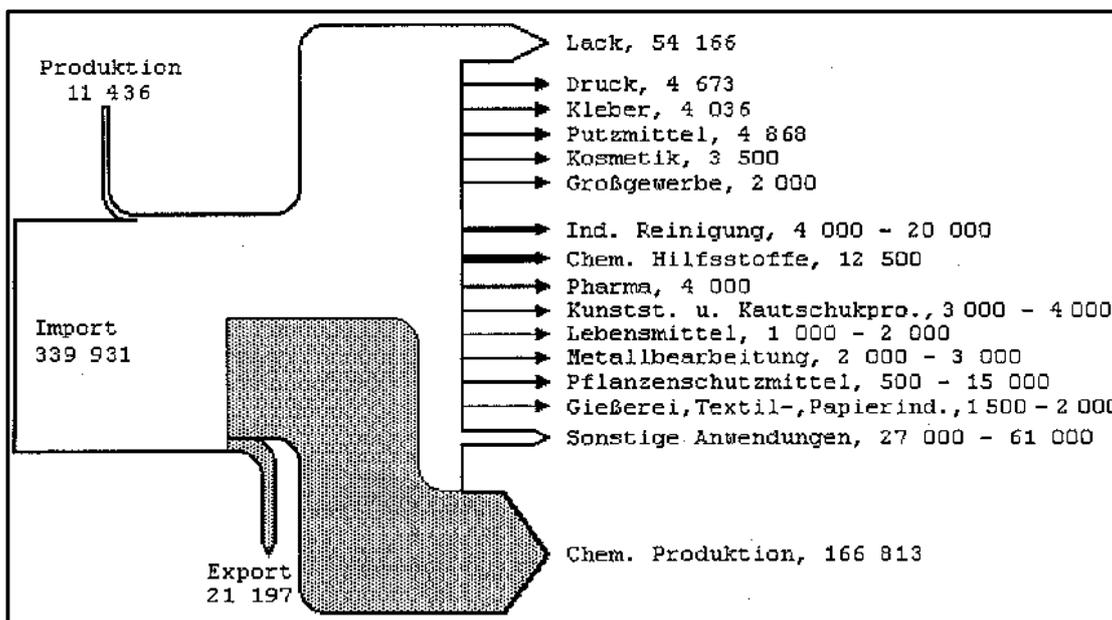


Abbildung 5-2: Mengenstrombild der Lösemittel in Österreich (Hackl und Malle 1993) in t im Jahr 1990.

Unserer Einschätzung nach ist die Unsicherheit der Ergebnisse des Lösemittelsatzes in den im Detail untersuchten Branchen Lack, Druck, Kleber, Reinigung und Kosmetik gering. Die Gesamtmenge der eingesetzten Lösemittel sowie die Zuteilung der Restmenge von rund 92000 t ist mit hohen Unsicherheiten behaftet. Hackl und Malle weisen in der Studie mehrmals auf die unsicheren Daten der Statistiken hin. Zum Teil werden importierte und exportierte Mengen falsch bzw. nicht deklariert und scheinen daher in der Statistik nicht auf. Als konkretes Beispiel wird der Export eines bestimmten lösemittelhaltigen Produktes genannt, bei dem von der herstellenden Firma eine jährliche Exportmenge von etwa 10000 t angegeben wird, die aber in den ÖSTAT-Daten nicht aufscheint. Diese Unsicherheiten könnten sowohl zu einer Über-, als auch zu einer Unterschätzung der Lösemittelmengen geführt haben.

### NMVOE-Emissionen aus Lösemitteln in Österreich (UBA 1996):

Die Ergebnisse der vom Umweltbundesamt durchgeführten Abschätzung der Lösemittelsmissionen in Österreich wurde bisher nur am InterNet (UBA 1996) und im Rahmen von CORINAIR - Daten (BMU 1997 und 1998) veröffentlicht. Ein Bericht ist derzeit in Ausarbeitung. In Gesprächen mit den Autoren (Gilbert Ahamer und Manfred Ritter) konnte die Methodik aufgeklärt werden.

Die Methodik entspricht größtenteils der von CORINAIR und IPCC empfohlenen Vorgangsweise.

- 1) In Expertengesprächen wurden die relevanten Lösemittel und lösemittelhaltigen Produkte festgelegt, wobei die Stoffliste der Import/Exportstatistik ("9-Steller") und der Produktionsstatistik als Basis diente. Die Definition der Lösemittelverordnung (Lösemittel sind bei Raumtemperatur (20°C) und Normaldruck (1013 mbar) flüssige Verbindungen, deren Siedepunkt höchstens 200°C ist) wurde bei den Reinsubstanzen angewendet.
- 2) Aus der Außenhandelsstatistik wurde der Nettoimport (Import minus Export) von Lösemitteln und lösemittelhaltigen Produkten bestimmt. Aus der Produktionsstatistik wurde die Eigenproduktion an Lösemitteln entnommen und hinzugezählt. Die Inlandsproduktion an lösemittelhaltigen Produkten wurde nicht berücksichtigt, um Doppelzählungen zu vermeiden (Annahme: Die Inlandsproduktion erfolgte mit importierten und im Inland hergestellten Lösemitteln).
- 3) Die in der chemischen Produktion eingesetzten Lösemittel wurden berücksichtigt, indem ein bestimmter Prozentsatz der Gesamtmenge der betroffenen Lösemittel festgelegt wurde, der tatsächlich als Lösemittel verwendet wird (zB 10% bei Methanol). Die Daten für die in der Produktion eingesetzten Substanzen sowie deren Mengen wurden von Hackl und Malle 1993 und aus Angaben des Forschungszentrum Seibersdorf übernommen.
- 4) Die Lösemittelgehalte der Produkte wurden aus der Literatur (Hackl/Malle, Seibersdorf Studie) entnommen. Die in Österreich verbleibende Lösemittelmenge wurde aus dem Saldo von Produktimport und -export bestimmt.
- 5) Aus der Netto-Einfuhr von Lösemitteln, Inlandsproduktion von Lösemitteln und der in der Netto-Einfuhr von lösemittelhaltigen Produkten enthaltenen Lösemittelmenge wurde der Gesamteinsatz von Lösemitteln in Österreich berechnet.
- 6) Durch Multiplikation des Gesamteinsatzes von Lösemitteln mit einem Emissionsfaktor von 85% (CONCAWE 1986) wurden die VOC-Emissionen berechnet.
- 7) Aus der Statistik zu Einsätzen von Roh- und Hilfsstoffen (Industriestatistik und Gewerbestatistik) wurde der Lösemittelseinsatz analog ermittelt. Die Ergebnisse dieser Auswertung (Verwendungsseite) wurden der vorhin ermittelten Aufbringungsseite gegenübergestellt. Nur für das Jahr 1994 waren die Ergebnisse vergleichbar. Die Ergebnisse der Auswertung der Statistik der Verwendungsseite für das Jahr 1994, die nach Fachverbänden und Innungen getrennt vorliegen, wurden für die Aufteilung der Lösemittlemissionen nach Fachverbänden und damit für

die Zuordnung der Lösemittel nach CORINAIR SNAP94 Ebene 2 verwendet.

- 8) Da die Außenhandelsstatistik mit dem Jahr 1994 in der bisherigen Form endete, wurden die Daten für 1995 gleich denen von 1994 gesetzt.

Die Ergebnisse des UBA, die im Entwurf des Ozonberichtes 1997 vom 19. 11. 1997 veröffentlicht wurden, sind in Tabelle 5-4 wiedergegeben.

SNAP	Bereich	1988 kt	1989 kt	1990 kt	1991 kt	1992 kt	1993 kt	1994 kt	1995 kt
601	Farb- und Lackanwendung	14,4	14,7	14,7	15,7	17,0	14,9	14,9	14,9
602	Entfetten, Putzereien und Elektronik								
603	Herstellung und Verarbeitung chemischer Produkte	16,2	16,5	16,6	17,7	19,1	17,3	17,3	17,3
604	and. Lösemittelgebrauch und verwandte Tätigkeiten	139,5	142,0	142,5	115,8	103,0	99,5	99,6	99,6
6	Summe	170,2	173,2	173,7	149,2	139,1	131,7	131,8	131,8

*Tabelle 5-4: VOC-Emissionen aus dem Bereich Lösemittelleinsatz in Österreich (BMU 1997)*

### **5.3 Diskussion der Ergebnisse bisheriger Studien**

Für Österreich liegt derzeit leider keine detaillierte Untersuchung zu den VOC-Emissionen des gesamten Lösemittelbereiches vor. Gut abgeklärt sind bisher lediglich die Bereiche Lacke, Farben, Klebstoffe, Druck und Kosmetik.

Alle bisherigen Studien, die den gesamten Lösemittelsektor umfaßt haben, haben sich an die von CORINAIR und auch von IPCC empfohlene Methode der Lösemittelbilanz gehalten. Im Vergleich der im Kapitel 5 referierten Studien ist die Arbeit des UBA die methodisch am einwandfreisten. Dennoch sind folgende Einschränkungen und Kritikpunkte für die Bewertung der Ergebnisse anzuführen:

#### **1) Statistische Inputdaten**

Ein Hauptproblem bei der Ermittlung der VOC-Emissionen des Lösemittelsektors mit Hilfe der Lösemittelbilanz ist die Qualität der statistischen Daten zu Import, Export und Inlandsproduktion von Lösemitteln und lösemittelhaltigen Produkten.

- Die statistischen Daten sind aus den verschiedensten Gründen zum Teil unvollständig bzw. falsch. Durch die Umstellung der Produktionsstatistik auf Konjunkturstatistik im Zuge des EU-Beitritts (1994-1995), und damit des Wegfalls der Berichtspflicht für kleinere Betriebe, ist dieses Problem verstärkt worden.

- Import/Export und Inlandsproduktionsstatistiken haben in Österreich (und auch in vielen anderen Ländern wie BRD, Norwegen etc.) unterschiedliche nicht vergleichbare Einteilungen.

2) Lösemittel, die in der chemischen Produktion als Reaktionskomponenten eingesetzt werden und "Reaktivlösemittel", die bei der Anwendung in nicht-flüchtige Verbindungen umgewandelt werden

Die in der chemischen Produktion eingesetzten Lösemittel werden in einigen Studien nicht ausreichend berücksichtigt (zB Methacrylat bei UBA, etwa 10000 t 1994) und führen zu einer Überschätzung der eingesetzten Lösemittelmenge. Eine genaue Berücksichtigung dieser Mengen wird durch die unvollständige Statistik, sowie durch Geheimhaltungsverpflichtungen des ÖSTZ (bei weniger als 4 produzierenden Betrieben) erschwert.

Reaktivlösemittel, die bei der Anwendung nicht emittiert werden, sind in einigen Studien nicht berücksichtigt worden (zB Benzylalkohol bei UBA, etwa 200 t 1994).

3) Aufteilung des Lösemittelseinsatzes in einzelne Anwendungsbereiche

Einer der Schwächen des Ansatzes der Lösemittelbilanz ist, daß die statistischen Daten keine genaue Zuordnung zu einzelnen Anwendungsbereichen zulassen. Üblicherweise behilft man sich hier mit Statistiken des produzierenden Gewerbes (Industrie und Gewerbestatistik, Teil 2: Hilfs- und Einsatzstoffe für die Produktion). Die Unsicherheit dieser Zuordnung ist relativ hoch.

4) Nicht zuordenbarer Lösemittelverbrauch ("unaccounted for")

Verschiedene Studien sind von zwei Seiten an das Problem der Quantifizierung der eingesetzten Lösemittelmenge herangegangen:

- Ermittlung der Lösemittelmenge durch die Lösemittelbilanz
- Ermittlung des Lösemittelseinsatz für die verschiedenen Anwendungen, zB durch Multiplikation der hergestellten Produktmengen mit mittleren Lösemittelgehalten

Der Vergleich der Lösemittelmengen, die nach diesen beiden Methoden bestimmt wurden, liefert einen Differenzbetrag, der als nicht zuordenbare Menge ("unaccounted for") bezeichnet wird.

Für die BRD war das für das Stichjahr 1986 rund 2% der gesamten Lösemittelmenge. In der Studie von Hackl und Malle für Österreich waren es 30%. Auch für die Schweiz werden VOC-Emissionen in Höhe von 4000 t pro Jahr aus nicht zuordenbaren Lösemitteln angenommen (BUWAL 1995).

Diese nicht zuordenbaren Lösemittelmengen stellen eine sehr unbefriedigende Situation dar. Grundsätzlich können wahlweise folgende Schlüsse daraus gezogen werden:

- Die statistischen Inputdaten führen zu einer Überschätzung der Lösemittelmengen
- Die von den Firmen angegebenen mittleren Lösemittelgehalte sind zu gering
- Es gibt noch zusätzliche, derzeit nicht berücksichtigte Lösemittelanwendungen

#### 5) Emissionsfaktoren

Mit den Emissionsfaktoren werden die Anteile der durch Abluftreinigungsanlagen, thermische Entsorgung des lösemittelhaltigen Abfalls, und ins Abwasser gelangten und dort abgebauten Lösemittel berücksichtigt. Die in der Literatur verwendeten aggregierten Faktoren (für alle Lösemittelanwendungen) werden entweder mit 85% (CONCAWE 1986) oder mit 88% (Bräutigam und Kruse 1992) angenommen. In der letztgenannten Arbeit wurde durch Expertenschätzung auch Emissionsfaktoren für die Lösemittlemissionen der einzelnen Bereiche und auch für einzelne Verbindungen angenommen, die zwischen 0% (zB Lösemittelverwendung in der Abwasserbehandlung) und 100% (Klebstoffe) schwanken. Ein Teil dieser Faktoren sind in den Tabellen 5-1 und 5-2 angeführt.

Es wäre erstrebenswert, durch Auswertung von Emissionserklärungen einzelner Branchen für heutige Verhältnisse repräsentativere Werte für Emissionsfaktoren zu erhalten. In einzelnen Bereichen mit hohen Anteilen von Abluftreinigungsanlagen (zB der Bereich Druck) könnten sich signifikant geringere Emissionsfaktoren ergeben. Für den Bereich Farben und Lacke ist ein Faktor im Bereich 85% bzw. 88% vermutlich noch gültig.

#### 6) Rückschlüsse auf Unsicherheitsbereiche - Wie hoch sind die tatsächlichen VOC-Emissionen aus der Lösemittelanwendung?

Vom UBA wird die Schwankungsbreite der Lösemittlemissionen mit +100 bis - 30% angegeben (UBA 1986). Im Handbuch der Emissionsfaktoren des CORINAIR wird für den Fall Norwegen die Unsicherheit mit +23% bis -11% angenommen (McInnes 1986). Bräutigam und Kruse (1992) nehmen an, daß die eingesetzte Lösemittelmenge (ohne Berücksichtigung des Emissionsfaktors) für die BRD mit einer Unsicherheit von +/- 20% bestimmt werden konnte.

Nach den vorliegenden Informationen kann der Schluß gezogen werden, daß die Methode der Lösemittelbilanz, obwohl von CORINAIR und IPCC empfohlen, mit großen Unsicherheiten behaftet ist. Eine geeignetere Methode ist, die Lösemittelverbräuche der einzelnen Anwendungen getrennt zu ermitteln. Diese Vorgangsweise hat noch folgende Vorteile:

- Die VOC-Emissionen sind einzelnen Anwendungen zugeordnet
- Maßnahmen zur Emissionsreduktion können besser geplant werden
- Die Kontrolle der durch Maßnahmen erzielten Emissionsreduktion ist besser möglich

Die Größenordnung der VOC-Emissionen des gesamten Lösemittelbereiches in Österreich kann auf folgende Weise vorsichtig geschätzt werden: Zieht man Analogien zu den Anteilen der Bereiche Lacke und Klebstoffe an den gesamten Lösemittellemissionen (rund 40%) im Vergleich zu neueren Ergebnissen aus der BRD, unter Berücksichtigung der derzeit strengeren gesetzlichen Vorgaben für diesen Bereich in Österreich, so könnten die tatsächlichen VOC-Emissionen für das Jahr 1995 aus Lösemittelanwendungen zwischen 90000 und 100000 t liegen. Die Emissionen wären damit um 25 - 30% niedriger als derzeit angenommen.

In diesem Zusammenhang erwähnenswert ist, daß inzwischen auch das Forschungszentrum Seibersdorf geringere Lösemittellemissionen ansetzt. Für 1994 wurden sie mit 107271 t (25% davon Haushalte, 75% Industrie) angegeben (Winiwarter und Züger 1995).

## **6. Detailuntersuchung der Bereiche Farben, Lacke, Korrosionsschutzmittel, Bautenschutzmittel, Klebstoffe**

Dieses Kapitel ist dem Vergleich jener österreichischen Studien gewidmet, die in detaillierterer Form die Lösemittelverbräuche und VOC-Emissionen bei der Anwendung von Farben, Lacken, Klebstoffen, Bautenschutzmitteln und Holzschutzmitteln untersucht und quantifiziert haben. Die Ergebnisse der neuen Datenerhebung von Barnert (1998) werden kurz dargestellt und mit den Ergebnissen der bisherigen Studien verglichen.

### **6.1 Darstellung bisheriger Erhebungen für Österreich**

#### **Abschätzung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen in Österreich (Orthofer und Urban 1989):**

Eine erste Abschätzung der Lösemittlemissionen des Bereiches Farben, Lacke, Klebstoffe ist in (Orthofer und Urban 1989) für das Jahr 1986 enthalten. Dabei wurden Zahlen für die österreichische Produktion aus der ISIS Datenbank (ÖSTAT) entnommen und mit geschätzten bzw. vom UBA Berlin übernommenen Lösemittelgehalten multipliziert, um die eingesetzte Lösemittelmenge zu erhalten (Tabelle 6-1).

Wendet man den von Orthofer und Urban für die Berechnung der gesamten Lösemittlemissionen angenommenen Emissionsfaktor von 85% der Einsatzmenge auch auf diesen Bereich an, so ergeben sich VOC-Emissionen von 49700 t für 1986.

An dieser ersten Arbeit sind zwei Kritikpunkte erwähnenswert:

- 1) Die Produktenliste ist nicht vollständig
- 2) Die Lösemittelgehalte, die von den Autoren geschätzt und von einer bundesdeutschen Studie übernommen wurden, stimmen mit späteren Erhebungen zum Teil nicht überein (Vgl dazu die Gehalte nach den Tabellen 6-2 und 6-3 von Hackl und Malle, 1993).

Beide Punkte zusammen führen dazu, daß der Lösemittleinsatz für Lacke und Klebstoffe dieser Studie für das Stichjahr 1986 vermutlich zu gering ist.

<b>Produkte</b>	<b>Menge t</b>	<b>LM-Anteil %</b>	<b>LM-Menge t</b>
Druckfarben/Druckhilfsmittel	9180	50	4600
Auto-/Reparaturlacke	3790	60	2300
Schiffs-/Container-/Waggonlacke	1080	50	500
Emballagenlacke	6810	50	3400
Elektroisolier-/Drahtlacke	4770	20	1000
and. Lacke f Metallbearbeitung	9310	0	-
Holzlacke	14100	50	7000
Straßenmarkierfarben	2290	30	700
Lederlacke	5090	30	1500
Dispersionslacke	31930	15	4800
sonst. Lacke	8310	50	4100
Verdünnungen aller Art	12000	100	12000
Korrosionsschutzfarben	4570	50	2300
Spachtelkitte	4094	10	400
and. Holzschutzmittel	18700	15	2800
Dispersionsklebstoffe	13300	50	6700
Lösemittelklebstoffe	2620	90	2400
Latexkleber	146	30	<
lösemittelhaltige Klebstoffe	2610	75	2000
Summe			58500

*Tabelle 6-1: Produktion von Farben, Lacken und Klebstoffen in Österreich und Lösemittelgehalte (nach Orthofer und Urban 1989).*

### **Emissionen organischer Lösemittel in Österreich - Mengenanalyse und Verminderungspotentiale (Hackl und Malle 1993):**

Von Hackl und Malle (1993) wurden die Lösemittlemissionen dieses Bereiches getrennt nach industrieller und gewerblicher Produktion und Nettoimport für 1990 ermittelt. Die Ergebnisse für Lacke finden sich in Tabelle 6-2, jene für Klebstoffe in Tabelle 6-3. Die Methodik wurde bereits in Kapitel 5 dargestellt.

<b>Produkte</b>	<b>Menge t</b>	<b>LM-Anteil %</b>	<b>LM-Menge t</b>
Auto-/Reparaturallacke	4790	40	1916
Schiffs-/Container-/Waggonlacke	770	40	308
Emballagenlacke	6269	50	3135
Elektroisolier-/Drahtlacke	5176	65	3364
and. Lacke f Metallbearbeitung	10373	65	6742
Holzlacke	13052	65	8484
Straßenmarkierfarben	2311	25	578
Lederlacke	3734	50	1867
Dispersionslacke	38211	2	573
sonst. Baufarben ausg. Disp.farben	7338	24	1761
sonst. Lacke	10217	40	4087
Verdünnungen aller Art	12375	100	12375
Spachtelkitte	700	10	70
and. chem. Anstrichhilfsmittel	572	40	229
Flammschutzmittel	234	40	94
and. Holzschutzmittel	16884	36	6078
Korrosionsschutzfarben	3990	25	998
Entrostungs- u. Rostschutzmittel	1675	90	1508
Zwischensumme österreichische Industrieproduktion	138671	39	54166
Anstrich- u. Anstrichhilfsmittel aus der großgewerblichen Produktion	3781	39	1474
Saldo Import/Export Statistik Lacke	16514	39	6440
<b>Gesamtsumme Bereich Lack</b>	<b>158966</b>		<b>62080</b>

*Tabelle 6-2: Lösemittelmengen in Farben und Lacken in Österreich 1990 (nach Hackl und Malle 1993).*

<b>Produkte</b>	<b>Menge t</b>	<b>LM-Anteil %</b>	<b>LM-Menge t</b>
Dispersionsklebstoffe	12709	5	572
Lösemittelklebstoffe	2445	68	1650
lösemittelhaltige Klebstoffe	2687	68	1814
Zwischensumme österreichische Industrieproduktion	17841	23	4036
Saldo Import/Export Statistik Kleber	7454	47	1536
<b>Gesamtsumme</b>	<b>25295</b>		<b>5572</b>

*Tabelle 6-3: Lösemittelmengen in Klebstoffen in Österreich 1990 (nach Hackl und Malle 1993).*

In der Tabelle 6-4 sind die Lösemittelmengen in Lacken und Klebstoffen in Österreich 1990 nochmals übersichtlich zusammengestellt. Hackl und Malle nehmen für Lacke generell einen Emissionsfaktor von 88% und für Klebstoffe einen Emissionsfaktor von 100% an, sodaß sich die VOC-Emissionen aus Lacken und Klebstoffen mit insgesamt 60202 t für 1990 errechnen.

<b>Bereich</b>	<b>Industrielle Produktion t</b>	<b>gewerbliche Produktion t</b>	<b>Nettoimport t</b>	<b>Summe t</b>
Lacke	47666	1297	5667	54630
Klebstoffe	4036	0	1536	5572
Summe	51702	1297	7203	60202

*Tabelle 6-4: Lösemittelmengen in Lacken und Klebstoffen in Österreich 1990 (nach Hackl und Malle 1993).*

Von Hackl und Malle wurden die in den Bereichen Lacke und Klebstoffe eingesetzten Lösemittel auch nach Einzelverbindungen getrennt ermittelt. Dazu wurden Fragebögen, die von produzierenden Firmen ausgefüllt wurden, ausgewertet. Die Repräsentanz betrug 28%. Die so ermittelten Lösemittel wurden auf die gesamte österreichische Produktion hochgerechnet. Diese sehr umfangreiche Liste findet sich im Anhang. Eine für den Vergleich mit der aktuellen Datenerhebung von Barnert (1998) umgearbeitete Liste findet sich in Tabelle 6-7.

#### **Branchenkonzept Farb- und Lackabfälle sowie zugehörige organische Lösemittel (Chlorfrei) (AFORMA 1996):**

Für das Jahr 1991 wurden von AFORMA unter anderem die Lösemittlemissionen bei der Produktion und Verarbeitung der Produktgruppen Farben und Lacke, Druckfarben sowie Bauten- und Holzschutzmittel ermittelt. Mittels Fragebogen wurden relevante Daten von Firmen erhoben.

Die Ergebnisse dieser Studie sind methodisch nicht gut nachvollziehbar und dürften hauptsächlich auf Expertenschätzungen beruhen.

Insgesamt wurden demnach 1991 ca. 60000 t Lösemittel in den betrachteten Branchen verarbeitet. Etwa 6000 t wurden mit dem Abfall entsorgt und etwa 6000 t durch Abluftreinigungsanlagen zerstört. Die Emissionsmenge wird auf 45000 - 50000 t geschätzt. Davon entfallen 40% auf die Industrie, 35% auf das Gewerbe und 25% auf sonstige Anwender.

Die tatsächlichen Emissionen, vorausgesetzt daß lösemittelhaltige Abfälle thermisch entsorgt werden, liegen daher nach dieser Arbeit zwischen 75 und 83% der eingesetzten Lösemittelmenge.

## 6.2 Ergebnisse der vom ÖLI 1998 durchgeführten Erhebung

Im Rahmen dieser Studie wurde der Lösemittelverbrauch der österreichischen Lack-, Farben- und Klebstoffindustrie für das Jahr 1995 (und als Prognose für das Jahr 2000) neu ermittelt. Für die genaue Methodik wird auf den Berichtteil "Möglichkeiten und Grenzen umweltverträglicher Beschichtungen (Lacke, Klebstoffe, Bautenschutzmittel, Holzschutzmittel)" (Barnert 1998) verwiesen. Kurz zusammengefasst wurde mittels Fragebogen und Fachinterviews ein Großteil der relevanten produzierenden Industrie in Österreich (Produktion für das Inland) befragt. Die Repräsentanz der befragten Unternehmen nach der Produktionsmenge war für Lacke 80%, für Holz- und Bautenschutzmittel 69% und für Klebstoffe 88%. Erfasst wurde der Lösemittelseinsatz getrennt nach Produktgruppen und nach den einzelnen Lösemitteln. Aus den erhobenen Zahlen wurde auf den gesamtösterreichischen Einsatz hochgerechnet.

In Tabelle 6-5 sind die Ergebnisse nach Produktgruppen für das Jahr 1995 aufgelistet. Die Prognose für 2000 findet sich in Tabelle 6-6.

Produktgruppe	Lösemittel ohne Aromaten u CKW t	Aromaten t	CKW t	Summe t
Autolacke	66	84		
Autoreparaturlacke	685,5	332,1		
Emballagenlacke	237,1	113,5		
Elektroisolier-, Drahtlacke	7,3	27,7		
Lacke f Metalle u Kunststoffe	3289,7	888,4		
Korrosionsschutzlacke	1444,5	523,4		
Lacke in Druckgaspackungen	16	3,8		
Tischlerlacke, Beizen, Versiegelungslacke	5258,6	507,5		
Lasuren inclusive Fensterlasuren, biozidfrei	476,4	33		
Lasuren bzw. Hozschutzmittel, biozidhaltig	2789,4	64,5		
Bautenlacke, Bautenschutzmittel	1328,81	730,6	0,7	
Straßenmarkierfarben	370,2	21,9		
Klebstoffe (Leime) f Holz	113			
Schuhkleber	978	13		
BWD-Kleber	298,2	5,9		
andere Klebstoffe	1139,4	61,1	7	
Verdünnungen	2835,3	505,4		
Andere	640,4	85,5	1,2	
Summe Lacke u Farben	19447,21	3921,3	1,9	23370,41
Summe Klebstoffe	2528,6	80	7	2615,6
Gesamtsumme	21975,81	4001,3	8,9	25986,01

Tabelle 6-5: Erhebungsergebnisse des Lösemittelseinsatzes nach Produktgruppen für 1995 (Barnert 1998)

Der Lösemittelseinsatz für die Produktion von Lacken und Klebstoffen ist demnach hochgerechnet für Österreich 31190 t für 1995 und 27198 t für das Prognosejahr 2000.

<b>Produktgruppe</b>	<b>Lösemittel ohne Aromaten u CKW t</b>	<b>Aromaten t</b>	<b>CKW t</b>	<b>Summe t</b>
Autolacke	16	84		
Autoreparaturlacke	577	252		
Emballagenlacke	221	113		
Elektroisolier-, Drahtlacke	6,8	19		
Lacke f Metalle u Kunststoffe	2703	622		
Korrosionsschutzlacke	1418	380		
Lacke in Druckgaspackungen	16,5	4		
Tischlerlacke, Beizen, Versiegelungslacke	4010	301		
Lasuren inclusive Fensterlasuren, biozidfrei	381	26		
Lasuren bzw. Hozschutzmittel, biozidhäftig	3025	36		
Bautenlacke, Bautenschutzmittel	1136	639		
Straßenmarkierfarben	324	21		
Klebstoffe (Leime) f Holz	113			
Schuhkleber	976	13		
BWD-Kleber	208	5		
andere Klebstoffe	1081	56		
Verdünnungen	2625	446		
Andere	644	73	1	
Summe Lacke u Farben	17003	3016	0	20019
Summe Klebstoffe	2378	74	1	2453
Gesamtsumme	19381	3090	1	22472

*Tabelle 6-6: Prognose des Lösemittelseinsatzes nach Produktgruppen für 2000 (Barnert, 1998)*

Substanzklasse	1990 (Hackl) t	Anteil %	1995 (Barnert) t	Anteil %	Änderung '90 minus '95 %
Aceton	5363,4	9,22	3476,2	9,86	0,64
Benzine	12031,1	20,67	9564,6	30,08	9,41
Butylazetat	6797,7	11,68	3722,9	10,56	-1,12
Butyldiglykol	386,8	0,66	146,2	0,41	-0,25
Butyldiglykolazetat		0,00	33,9	0,10	0,10
Butylglykol	1202,5	2,07	451,4	1,28	-0,79
Butylglykolazetat	576,8	0,99	78,7	0,22	-0,77
Chlorierte KW	449,1	0,77	7	0,02	-0,75
Cyclohexan		0,00	362,7	1,03	1,03
Cyclohexanon	44,5	0,08	15,8	0,04	-0,03
Diacetonalkohol	718,2	1,23	95,2	0,27	-0,96
Diethylenglykol		0,00	378,6	1,07	1,07
Dipropylenglykol		0,00	50	0,14	0,14
Dipropylenglykolmethylether		0,00	65,6	0,19	0,19
Ethanol	391,2	0,67	378,1	1,07	0,40
Ethoxypropanol	1,0	0,00	246,5	0,70	0,70
Ethoxypropylazetat	2,0	0,00	15,8	0,04	0,04
Ethylazetat	3578,3	6,15	1807,5	5,13	-1,02
Ethylidiglykol	78,3	0,13	108,3	0,31	0,17
Ethylenglykol		0,00	65,2	0,18	0,18
Ethylenglykoldiazetat		0,00	23,6	0,07	0,07
Ethylglykol	491,7	0,84	29,4	0,08	-0,76
Ethylglykolazetat	652,3	1,12	40,7	0,12	-1,01
Ethylhexanol	155,4	0,27	17,4	0,05	-0,22
Heptan	101,3	0,17	178,5	0,51	0,33
Isobutanol	241,8	0,42	848,6	2,41	1,99
Isobutylazetat	3936,1	6,76	1481,4	4,20	-2,56
Isophoron	15,8	0,03	27	0,08	0,05
Isopropanol	643,5	1,11	470,5	1,33	0,23
Kerosin		0,00	1016,7	2,88	2,88
Kerosin mit 17% Aromaten		0,00	26,2	0,07	0,07
Kristallöl	228,2	0,39	76	0,22	-0,18
Methanol	326,9	0,56	159,9	0,45	-0,11
Methoxybutanol		0,00	44,9	0,13	0,13
Methoxypropanol	1404,1	2,41	834,4	2,37	-0,05
Methoxypropylazetat	1283,9	2,21	951,7	2,70	0,49
Methylazetat	74,9	0,13	36,2	0,10	-0,03
Methylidiglykol	72,2	0,12	20	0,06	-0,07
Methylenglykol		0,00	15,4	0,04	0,04
Methylethylketon	635,0	1,09	291,1	0,83	-0,27
Methylisobutylketon	765,2	1,31	574,4	1,63	0,31
Monoethylenglykol	128,4	0,22	64,6	0,18	-0,04
n-Butanol	852,4	1,46	324,9	0,92	-0,54
n-Methylpyrrolidon	4,6	0,01	135,8	0,39	0,38
Petroleum	3,5	0,01	162	0,46	0,45
Propylencarbonat	0,1	0,00	34,8	0,10	0,10
Propylenglykol	15,4	0,03	453,7	1,29	1,26
Terpentinöl	127,9	0,22	51,4	0,15	-0,07
Toluol	3126,8	5,37	780,1	2,21	-3,16
Vinytoluol		0,00	30	0,09	0,09
Xylol	5504,6	9,46	3698,3	10,49	1,03
Lösemittel unter 10 t	5789,1	9,95	241,7	0,71	-9,24
<b>Summe</b>	<b>58202,0</b>		<b>34211,5</b>		

*Tabelle 6-7: Lösemittelleinsatz nach Substanzen für Lacke und Klebstoffe in Österreich 1990 (Hackl und Malle 1993) und 1995 (Barnert 1998).*

Barnert hat in seiner Erhebung, ähnlich wie Hackl und Malle (1993) auch die für die Produktion in Österreich eingesetzten Lösemittel getrennt nach Substanzen erfragt. Die Repräsentanz der aktuellen Erhebung war allerdings

mit 80% für Lack, 69% für Holz- und Bautenschutzmittel und 88% für Klebstoffe wesentlich höher als die von Hackl und Malle berichteten 28%. Für Vergleichszwecke sind in den Tabellen 6-7 und 6-8 die Ergebnisse beider Studien gegenübergestellt.

<b>Substanzklasse</b>	<b>1990 (Hackl) t</b>	<b>Anteil %</b>	<b>1995 (Barnert) t</b>	<b>Anteil %</b>	<b>Änderung '90 minus '95 %</b>
Kohlenwasserstoffe	12364,1	21,24	11368,7	33,23	11,99
Ketone	6808,1	11,70	4357,5	12,74	1,04
Azetate	16902	29,04	8192,4	23,95	-5,09
Glycole	2375,3	4,08	1848,4	5,40	1,32
Alkohole	4734,5	8,13	3420,4	10,00	1,87
Toluol und Xylol	8631,4	14,83	4478,4	13,09	-1,74
Chlorierte KW	449,1	0,77	7	0,02	-0,75
Sonstige	5937,5	10,20	527,7	1,54	-8,66
Summe	58202		34211,5		

*Tabelle 6-8: Lösemiteleinsetz nach Substanzklassen für Lacke und Klebstoffe in Österreich 1990 (Hackl und Malle 1993) und 1995 (Barnert 1998).*

Aus den Zahlen von Barnert wurden wie folgt die VOC-Emissionen aus der Anwendung von Lacken und Klebstoffen berechnet: Da es sich bei der Erhebung um die Zahlen der österreichischen Produktion (Inlandsproduktion) handelt, muß noch der Saldo aus Import/Export von Produkten hinzugerechnet werden. Dieser Anteil betrug 1995 22% der Inlandsproduktion (ÖSTAT Produktions- und Außenhandelsstatistik). Unter der Annahme ähnlicher mittlerer Produktzusammensetzung wurden mit diesem Faktor die Lösemittelmengen aus der Erhebung der Inlandsproduktion auf den Gesamtgehalt an Lösemitteln der untersuchten Produkte hochgerechnet. Da die Lösemittel aus Tabelle 6-7 nicht nach Einsatz für Lacke und für Klebstoffe getrennt ausgewiesen sind, wurde nach 89% für Lacke und 11% für Klebstoffe (Wert aus Tabelle 6-5) aufgeschlüsselt. Analog Hackl und Malle (1993) wurden schließlich die resultierenden VOC-Emissionen unter Verwendung von Emissionsfaktoren (88% für Lacke, 100% für Klebstoffe) errechnet.

Die VOC-Emissionen aus der Verwendung von Lacken beträgt daher für 1995 32689 t und für Klebstoffe 4591 t, in Summe 37280 t.

Für das Jahr 2000 ergibt diese Rechnung, unter Annahme, daß die eingesetzte Lösemittelmenge um 13% (Barnert 1998) abnimmt, und sonst alle Faktoren konstant bleiben, VOC-Emissionen aus der Lackverwendung von 28440 t und aus der Klebstoffverwendung von 3994 t, in Summe 32434 t.

### 6.3 Vergleich der Ergebnisse

Der von Orthofer und Urban (1989) ermittelte Lösemittelleinsatz für Lacke und Klebstoffe (und Druckfarben/Druckhilfsmittel) ist vermutlich zu gering angesetzt. Das ist im Gegensatz zu den Gesamtlösemittelverbrauch in Österreich, der von dieser Seibersdorfer Gruppe relativ sicher zu hoch angesetzt wurde. Die Gründe für die Unterschätzung sind:

- Für den Bereich Lacke und Klebstoffe wurden nicht alle relevanten lösemittelhaltigen Produkte berücksichtigt.
- Die geschätzten bzw. von einer bundesdeutschen Studie übernommenen Zahlen für die Lösemittelgehalte der Produkte entsprechen zum Teil nicht den österreichischen Produkten.

Die Studien von Hackl und Malle (1993) für das Jahr 1990 und jene von Barnert (1998) für 1995 geben im Vergleich dazu mit geringeren Unsicherheiten, begründet durch ihre Methodik, die Situation in Österreich wieder. Wegen der relativ ähnlichen Methodik sind die Ergebnisse dieser beiden Studien auch recht gut vergleichbar. Dadurch ist der abnehmende Trend der VOC-Emissionen aus Lacken und Klebstoffen zwischen 1990 und 1995 gut dokumentiert (Tabelle 6-9).

Bereich	Emissionsfaktor %	Emissionen 1990 t	Emissionen 1995 t
Lacke	88	54630	32689
Klebstoffe	100	5572	4591
Summe		60202	37280

*Tabelle 6-9: VOC-Emissionen aus der Verwendung von Lacken und Klebstoffen 1990 (Hackl und Malle 1993) und 1995 (Barnert 1995).*

Die VOC-Emissionen bei der Verwendung von Lacken und Klebstoffen nahmen zwischen 1990 (60202 t) und 1995 (35274 t) um 38% ab.

Im Detail nahmen die VOC-Emissionen aus Lacken mit 40% deutlich mehr ab als jene aus Klebstoffen (18%).

Aus den Daten kann gefolgert werden, daß der mittlere Lösemittelgehalt aller in Österreich produzierten Lacke zwischen 1990 und 1995 von 39% auf 22% abgenommen hat. Bis zum Jahr 2000 wird der mittlere Lösemittelgehalt voraussichtlich nur mehr geringfügig auf 20% abnehmen (Annahme: gleichbleibende Produktionsmenge). Für die Herstellung von Klebstoffen zeigt sich ein ähnliches Bild: Der mittlere Lösemittelgehalt aller Klebstoffe nahm von 4,7% (1990) auf 3,5% (1995) ab.

Interessante Schlußfolgerungen lassen sich auch aus dem Vergleich der für die Produktion verwendeten Lösemittel ziehen: Vergleicht man die relativen Anteile der Substanzklassen an allen für Lacke und Klebstoffe eingesetzten Lösemitteln, so zeigt sich, daß überraschenderweise der relative Anteil der Kohlenwasserstoffe um 14 Prozentpunkte zugenommen hat. Eine deutliche Abnahmen der relativen Anteile erfolgte lediglich bei den Azetaten mit rund 6 Prozentpunkten. Auch die Summe aus Toluol und Xylol zeigte eine Abnahme des relativen Anteils um rund 2 Prozentpunkte. Aus diesem Vergleich kann geschlossen werden, daß sich die Reduktion des Lösemittelseinsatzes in den betroffenen Branchen relativ gleichmäßig, mit Ausnahme der vorhin erwähnten Substanzklassen, auf die einzelnen Lösemittel verteilte.

Die Abnahme der Lösemittellemissionen des Bereiches Lacke und Klebstoffe zwischen 1990 und 1995 um rund 23000 t erklärt rund 60% der vom UBA angegebenen Abnahme der Lösemittellemissionen in Österreich. Siehe dazu auch Abbildung 6-1.

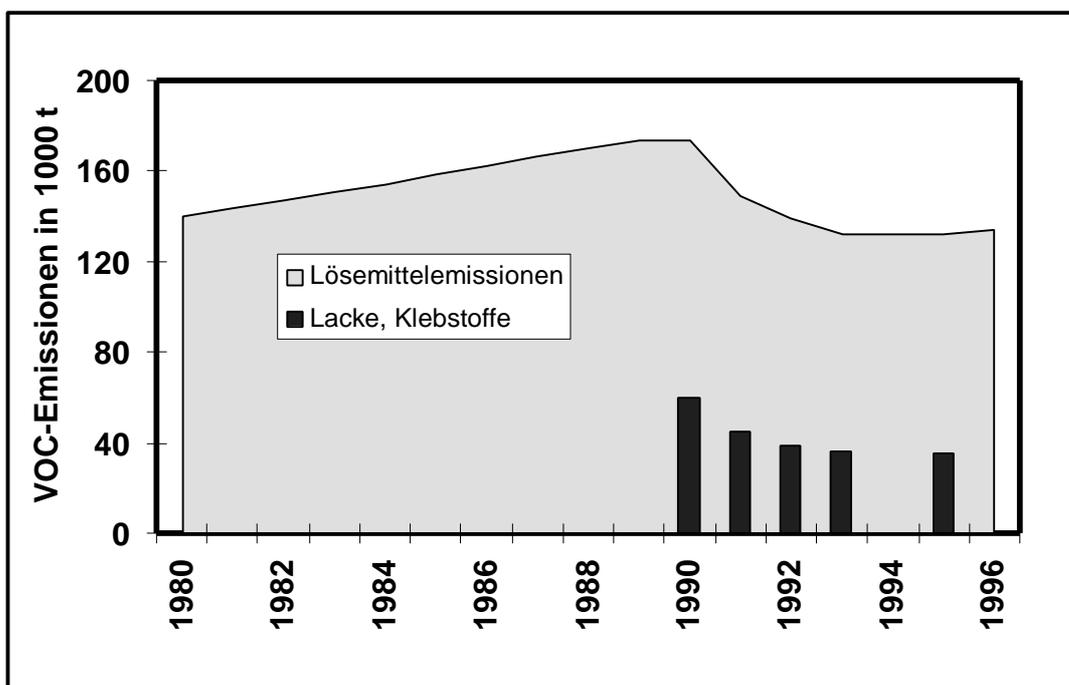


Abbildung 6-1: Zeitliche Entwicklung der VOC-Emissionen aus der Verwendung von Lacken und Klebstoffen im Vergleich zu den Lösemittellemissionen

Emissionen 1990: Hackl und Malle (1993), Emissionen 1991: AFORMA (1996), Emissionen 1992, 1993: zitiert in Barnert (1998), Emissionen 1995: Barnert (1998)

Der Anteil der VOC-Emissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen an den österreichischen VOC-Emissionen (außer Land- und Forstwirtschaft) sank dadurch von rund 16% auf rund 12% (siehe Abbildung 6-2)

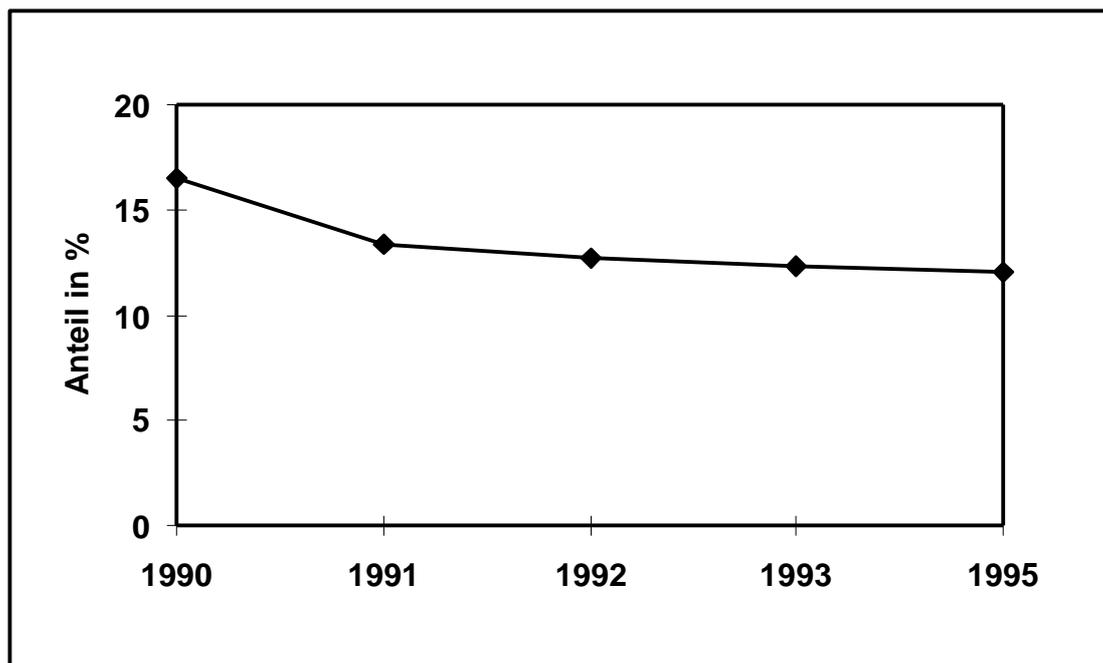


Abbildung 6-2: Anteil der VOC-Emissionen aus der Verwendung von Lacken und Klebstoffen an den österreichischen VOC-Emissionen (außer Land- und Forstwirtschaft) im Zeitraum 1990 - 1995.

## 7. Reduktion der VOC-Emissionen aus der Lösemittelanwendung

Zur Reduktion der VOC-Emissionen aus der Lösemittelverwendung werden zwei Strategien verfolgt:

Primärmaßnahmen:

Absenkung des Lösemittelgehaltes durch Änderung der Zusammensetzung von lösemittelhaltigen Produkten und Umstellung von lösemittelmittlerenden Verfahren auf Verfahren, die weniger bzw. keine Lösemittel emittieren.

Sekundärmaßnahmen:

Erfassung und Reinigung von lösemittelhaltiger Abluft, wobei die in der Abluft enthaltenen Lösemitteln entweder abgeschieden und gegebenenfalls wiederverwendet oder zerstört werden.

### 7.1 Primärmaßnahmen

Eine ausführliche Darstellung aller in der Literatur erwähnten Primärmaßnahmen würde den Rahmen dieser Arbeit bei weitem Sprengen. Aus diesem Grund werden beispielhaft nur die wichtigsten Maßnahmen für einen speziellen Bereich der Verwendung von Lösemitteln, der Lackanwendung, aufgelistet. Informationen dazu wurden aus (Berner *et al.* 1996) entnommen.

#### Organisatorische Maßnahmen zur Lackeinsparung:

- 1) Verminderung des Lackieraufwandes
  - Verminderung der zu lackierenden Fläche
  - Einsparung von Vorbeschichtungen bei Mehrschichtlackierung
  - Minimierung von Lackschichtausbesserungen
  - Vermeidung von Überbeschichtung
  
- 2) Erhöhung des Lackauftragswirkungsgrades durch Optimierung der Geräteeinstellungen und Betriebsbedingungen
  - Optimierung der Lackierobjekt-Positionierung bzw. der Warenträgerhaltung und -belegung
  - Optimierung der Lackeinstellung
  - Optimierung der Einstellung und Handhabung der Applikationseinrichtungen
  - Optimierung der Umgebungsbedingungen
  - Überwachung des Lackierprozesses
  
- 3) Verminderung des Lack- und Lösemittleinsatzes durch sonstige Maßnahmen

- Einschränkung der Entstehung von nicht verarbeiteten Lackresten
- Optimierung des Farbwechsels
- Verringerung des Reinigungsaufwandes der Lackiereinrichtungen

### **Umstellung auf andere Lacksysteme:**

Durch Umstellung auf festkörpereiche Lacksysteme wird der Lösemittelverbrauch abgesenkt. Wichtige Systeme sind:

- Medium Solids
- High Solids
- Wasserlacke
- UV-Lacke
- Pulverlacke

### **Umstellung auf andere Beschichtungssysteme:**

Beispielhaft sind folgende Systeme genannt, bei denen festkörpereiche Lacksysteme verarbeitet werden können:

- Airless/Hochdruckspritzen
- Heißspritzen
- 2-Komponentenspritzen
- Elektrostatisches Spritzen mit flüssigem Lack
- Tauchverfahren
- Elektrotauchlackierung
- Elektrostatische Pulverbeschichtung

## **7.2 Sekundärmaßnahmen**

Zahlreiche Verfahren zur Entfernung von VOCs aus Abluftströmen wurden bereits zur Marktreife entwickelt, wie zB die thermische und die katalytische Nachverbrennung und die Adsorption. Weitere Verfahren sind derzeit noch in Entwicklung, wie zB Membranverfahren und das Elektronenstrahlverfahren. Zusammenstellungen und Beschreibungen dazu finden sich in (Buonicore und Davis 1992, Berner *et al.* 1996, Rentz *et al.* 1994). Folgend werden die wichtigsten Verfahren kurz beschrieben. Die Auswahl beschränkt sich auf jene, deren Einsatzfähigkeit bereits großtechnisch erprobt wurde und die in der Lage sind, übliche Grenzwerte (zB Lackieranlagenverordnung, TA-Luft) einzuhalten.

### **Thermische und katalytische Nachverbrennung:**

Eine Untersuchung aus der BRD zeigt, daß diese Verfahren mit einem Marktanteil von ca. 50% das am häufigsten zur Reduktion von VOCs eingesetzte Verfahren ist (Berner *et al.* 1996). Die Anlagen zeichnen sich durch großen und flexiblen Einsatzbereich, geringen Personalbedarf und kompakte Bauweise aus. Die vergleichsweise robuste und einfache Technik bewirkt geringe Ausfallswahrscheinlichkeit. Von Nachteil ist der zusätzliche Energiebedarf bei geringen VOC-Frachten (unter ca. 8 - 14 g/m<sup>3</sup>) und die durch die Verbrennung gebildeten Schadstoffe CO, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> (letzteres nur bei Einsatz von schwefelhaltigem Heizöl).

Bei der thermischen Nachverbrennung (TNV) wird autotherm oder durch einen Zusatzbrennstoff eine Verbrennungstemperatur im Feuerungsraum von 750 - 800 °C eingestellt, bei der die in der Abluft enthaltenen VOCs zerstört werden. Enthält die Abluft chlorierte Kohlenwasserstoffe, muß eine entsprechend höhere Temperatur von bis zu 1400 °C eingestellt werden um diese Verbindungen zu zerstören und die Bildung von Dioxinen und Furanen zu verhindern. Um den Brennstoffverbrauch zu senken, wird bei der katalytischen Nachverbrennung (KNV) die zur Zerstörung der VOCs notwendige Temperatur durch einen Katalysator auf 300 - 500 °C herabgesetzt. Der Katalysator kann durch bestimmte Komponenten im Abgas wie zB Schwefel, Schwermetalle, Silizium, Phosphor ("Katalysatorgifte") zerstört oder durch Aerosole bedeckt und damit unwirksam gemacht werden. Daher ist dieses Verfahren nicht für alle Aufgaben geeignet. Bei der regenerativen Nachverbrennung (RNV) ist ein Wärmerückgewinnungssystem in eine thermische oder katalytische Nachverbrennung integriert. Dadurch werden die Brennstoffverbräuche stark reduziert. Diese Anlagen sind aber wegen der Trägheit des meist eingesetzten Festbettwärmetauschers nur für Abluftströme wirtschaftlich einsetzbar, die kontinuierlich über einen längeren Zeitraum anfallen (Schichtbetrieb).

Erwähnenswert ist, daß thermische Abgasreinigungsverfahren während der letzten Förderaktion der österreichischen Kommunalkredit AG 1996 - 1997 nicht gefördert wurden.

### **Adsorption:**

Aktivkohle, spezielle Adsorberharze (makromolekulare synthetische Verbindungen), Zeolithe etc. sind Beispiele für Substanzen, die VOCs adsorbieren und bei höherer Temperatur wieder desorbieren können. Bei einfachen Faßadsorbern wird das beladene Adsorbens extern regeneriert oder durch Verbrennung entsorgt. Festbettadsorber sind üblicherweise zumindest doppelt ausgeführt, um eine kontinuierliche Betriebsweise zu ermöglichen. Während ein System adsorbiert, kann das andere zB durch Spülung mit Dampf regeneriert werden. Auch relativ teure vollkontinuierliche Systeme, wie zB Rotoradsorber und Wirbelbettadsorber sind im Einsatz. In einzelnen Fällen kann das wiedergewonnene Lösemittel direkt oder nach Destillation als Lösemittel im Prozess wieder eingesetzt werden.

**Absorption:**

Bei Absorptionsverfahren wird der Abluftstrom in einer Kolonne, die Einbauten oder Füllkörper zur Verbesserung des Stoffaustausches enthält, mit einer Waschflüssigkeit in Kontakt gebracht, in der sich die abzuscheidende Komponente löst. In der Regenerationskolonne wird dann das beladene Waschwasser zB durch Strippen mit Dampf oder durch Rektifikation von der Komponente befreit. Für wasserlösliche Lösemittel mit polaren Gruppen, wie Alkohole, Ketone, Aldehyde und Amine, kann Wasser als Waschflüssigkeit eingesetzt werden. Apolare Lösemittel werden mit Polyglycolethern gewaschen.

**Biofilter/Biowäscher:**

Organische Stoffe können auch von Mikroorganismen abgebaut werden. Seit längerer Zeit werden Biofilter, bei denen das Bettmaterial meist aus Kompost und einem Auflockerungsmittel wie Rinde oder Hackschnitzeln besteht, für die Behandlung von geruchsintensiver Abluft eingesetzt. Vor etwa 10 Jahren wurde begonnen, Biofilter auch für industrielle Abluft einzusetzen. Während des Betriebes von Biofiltern bilden sich bestimmte Populationen an Mikroorganismen aus, die in der Lage sind, die in der Abluft enthaltenen VOCs abzubauen. Die Abluft muß angefeuchtet werden, um ein Austrocknen des Biofilters zu verhindern. Im Vergleich zu den anderen Abluftreinigungsverfahren sind Biofilter empfindlicher gegenüber Schwankungen im Abluftstrom und auch schwieriger auf bestimmte Betriebsbedingungen einzustellen. Aus diesem Grund haben sie sich nicht in breitem Maße durchgesetzt. Bei der Geruchsminderung sind sie jedoch Stand der Technik.

Biowäscher sind Waschverfahren, bei denen entweder die Waschlösung Mikroorganismen enthält (Belebtschlamm) oder bei denen auf den in der Kolonne befindlichen Füllkörpern Mikroorganismen aufgewachsen sind. Die Mikroorganismen bauen die Schadstoffe ab. Biowäscher müssen auf den jeweiligen Einsatzbereich durch Pilotversuche zugeschnitten werden.

## 8. Auswirkung rechtlicher Rahmenbedingungen

Die österreichische Bundesregierung hat sich im Ozongesetz darauf geeinigt, etappenweise die anthropogenen Emissionen der Ozonvorläufersubstanzen VOC und NO<sub>x</sub> um mindestens 70% des Wertes des Basisjahres (für VOC 1988, für NO<sub>x</sub> 1985) zu reduzieren (Ozongesetz BGBl 210/1992):

<b>Reduktionsziel</b>	<b>VOC- Emissionsreduktion Basisjahr: 1988</b>	<b>NO<sub>x</sub>- Emissionsreduktion Basisjahr: 1985</b>
bis 31. 12. 1996	mindestens 40%	mindestens 40%
bis 31. 12. 2001	mindestens 60%	mindestens 60%
bis 31. 12. 2006	mindestens 70%	mindestens 70%

*Tabelle 8-1: Etappenweise Reduktion der Emissionen der Ozonvorläufersubstanzen VOC und NO<sub>x</sub> gemäß Ozongesetz BGBl 210/1992*

Die Festlegung der Minderungsziele erfolgte in Hinblick darauf, zukünftig die Überschreitungen des Grenzwertes der Vorwarnstufe von Ozon zu verhindern (Dreistundenmittelwert 100 ppb bzw. 0,200 mg/m<sup>3</sup>).

Die österreichische Bundesregierung hat sich außerdem im Rahmen des "Protokolls zu dem Übereinkommen von 1979 über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung betreffend die Bekämpfung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen oder ihres grenzüberschreitenden Flusses" (BGBl 164/1997) zu einer Reduktion der VOC-Emissionen um 30% bis 1999 im Vergleich zu dem Niveau 1988 verpflichtet.

An dieser Stelle muß vermerkt werden, daß für den Bereich Lösemittelsatz für Farben, Lacke und Klebstoffe die Vorgaben des Ozongesetzes für 1996, die VOC-Emissionen um mindestens 40% zu reduzieren, erfüllt wurden. Auch die Vorgaben des Genfer Übereinkommens zur Reduktion der VOC um 30% bis 1999 wurden bereits erfüllt.

Gleichzeitig mit dem Beschluß des Nationalrates zum Ozongesetz (BGBl. 210/1992) wurde im Rahmen einer EntschlieÙung ein Maßnahmenplan zur Reduktion der Emissionen der Ozonvorläufersubstanzen NO<sub>x</sub> und VOC beschlossen. Unter anderem sah der Maßnahmenplan vor, eine Verordnung für den Bereich der Lackierereien (sowohl Alt- als auch Neuanlagen) zu erlassen, in der Emissionsgrenzwerte nach dem Stand der Technik festzulegen sind, sowie eine zweite Lösungsmittelverordnung für Bereiche wie Reinigungsmittel und Pflegemittel.

Lösungsmittelverordnung 1995 (BGBl. 872/1995) und Lackieranlagenverordnung (BGBl. 873/1995) wurden gemeinsam im Parlament verabschiedet und sind am 1. 1. 1996 in Kraft getreten.

### 8.1 Lackieranlagenverordnung

Die Lackieranlagenverordnung gilt für alle Betriebsanlagen, in denen Lackieranlagen verwendet werden. Sie gilt sowohl für Neuanlagen, als auch mit einer Übergangsfrist für Altanlagen. In Tabelle 8-2 sind die wichtigsten Bestimmungen für VOCs zusammengefaßt. Werden lösemittelarme Beschichtungsmittel im Sinne der Lösemittelverordnung in einer Lackieranlage eingesetzt, ist keine Abluftreinigung notwendig. Außerdem schreibt die Lackieranlagenverordnung Emissionsgrenzwerte für Staub (3 mg/m<sup>3</sup> für Neuanlagen, 5 mg/m<sup>3</sup> für Altanlagen) sowie Emissionsgrenzwerte für thermische Abluftreinigungsanlagen (jeweils 100 mg/m<sup>3</sup> für CO und NO<sub>x</sub>, 150 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> bei stickstoffhaltigen Lösemitteln) vor.

Lösemittel- verbrauch kg/a	Emissions- grenzwert mg/m <sup>3</sup>	Abluftreinigung	Wirksamkeit ab
<b>Neuanlagen</b>			
bis 2000	100		1.1.1996
über 2000 > 15 kg/d < 10 kg/h	30 75	thermische Abluftreinigung sonstige Abluftreinigung	1.1.1996
über 2000 > 10 kg/h	20 50	thermische Abluftreinigung sonstige Abluftreinigung	1.1.1996
<b>Altanlagen</b>			
bis 2000	150		1.1.2001
2000 bis 5000 > 10 kg/d	30 75	thermische Abluftreinigung sonstige Abluftreinigung	1.1.2001
über 5000	30 75	thermische Abluftreinigung sonstige Abluftreinigung	1.1.1999

Tabelle 8-2: Gesamt C-Gehalt der flüchtigen organischen Verbindungen für Lackieranlagen in Österreich (Lackieranlagenverordnung).

Einen Hinweis, wie betroffene Firmen auf die rechtlichen Rahmenbedingungen reagieren werden, kann aus der Förderaktion "Emissionsminderung von organischen Lösemitteln" der österreichischen Kommunalkredit AG 1991 - 1993, deren Ergebnisse vorliegen, abgeleitet

werden. Die Zielgruppen dieser Aktion waren vor allem holz- und metallverarbeitende Betriebe, die Verpackungsindustrie, Druckereien und die chemische Industrie. Gefördert wurden Investitionen für Anlagen, die der Applikation und Trocknung von Beschichtungsstoffen oder der Reinigung lösemittelhaltiger Abluft dienen.

Insgesamt wurden Investitionen bei 124 Unternehmen gefördert. Die statistische Auswertung der dadurch erzielten Einsparung an Lösemitteln ist in Tabelle 8-3 wiedergegeben. Durch das Förderungsprogramm werden rund 10000 t VOCs pro Jahr eingespart. Etwa 64% dieser Menge wird in Nachverbrennungsanlagen zerstört. Eine genaue Analyse der geförderten Anlagen zeigt, daß Nachverbrennungsanlagen fast ausschließlich bei Druckereien installiert wurden. Etwa 24% der Reduktionsmenge wird durch Primärmaßnahmen, vor allem im Bereich von Lackieranlagen, eingespart.

Werkstoff	Primärmaßnahmen			Sekundärmaßnahmen	
	Wasserlack, UV-Lack	Pulverbeschichtung	Schmelzlackharz	Nachverbrennung	Aktivkohle
Holz	607,67			21,55	
Papier, Karton	12,00			205,00	217,00
Eisen und Stahl	461,31	203,50		30,10	6,40
NE-Metalle				89,20	31,50
Kunststofffolien	859,9		200,00	5479,20	350,00
Kunststoff, div.	238,00			319,00	
Textilien	2,00				
Leder	137,00				
<b>Summe</b>	<b>2317,88</b>	<b>203,50</b>	<b>200,00</b>	<b>6144,05</b>	<b>604,90</b>

*Tabelle 8-3: VOC-Reduktion durch die Förderaktion der österreichischen Kommunalkredit AG 1991 - 1993 (insgesamt 9470 t).*

Eine weitere, auf Lackieranlagen begrenzte Förderaktion wurde 1996-1997 von der Österreichischen Kommunalkredit AG durchgeführt ("Lackieranlagen-Aktion"). Von dieser Förderaktion gibt es noch keine abschließende Bewertung der VOC-Reduktion, da einige Projektanträge bei Abschluß der Recherchen für diese Studie noch in Bearbeitung waren. Rücksprache mit den verantwortlichen Referenten zeigt die Tendenz, daß auch bei dieser Förderaktion von den einreichenden Firmen Primärmaßnahmen der Vorzug gegeben wird. Bei dieser Förderaktion sind allerdings Nachverbrennungsanlagen von der Förderung ausgeschlossen.

Es ist daher anzunehmen, daß sich diese Tendenz auch bei Umsetzung der Lackieranlagenverordnung fortsetzen wird. In allen Fällen, in denen die Unternehmen durch Umstellung auf lösemittelarme Systeme der Lackieranlagenverordnung genüge tun können, wird auf sekundäre Abluftreinigungsanlagen verzichtet werden. Hinweise auf die technische Machbarkeit von Seiten der Lackindustrie finden sich in (Barnert, 1998).

## 8.2 Lösemittelverordnung

Der Gesetzgeber hat mit der ersten Lösungsmittelverordnung 1991 (BGBl 492/1991) das ambitionierte Ziel verfolgt, schrittweise den Gehalt an organischen Lösungsmittel in bestimmten Zubereitungen, wie Farben, Lacke, Anstrichmittel, Holzschutzmittel, Klebstoffe auf 10% zu reduzieren. Ab 1. 1. 1996 hätten nur mehr solche Farben, Lacke und Anstrichmittel zugelassen werden sollen, die maximal einen Anteil von 10% an organischen Lösungsmitteln beinhalten. Unter bestimmten Voraussetzungen hätten gewerbliche Verwender Ausnahmen in Anspruch nehmen können.

Es zeigte sich jedoch, daß die erste Lösungsmittelverordnung von teilweise zu optimistischen Annahmen ausgegangen war. Die tatsächliche technische Entwicklung von lösungsmittelarmen Lackprodukten, vor allem jene der wasserverdünnbaren Anstrichmittel, ist teilweise an die Grenzen des technisch Machbaren gestoßen. Insbesondere treten Probleme in Bereichen auf, in denen besondere Anforderungen an Haltbarkeit und Qualität der beschichteten Oberfläche gestellt werden, bzw. bei bestimmten unvermeidbaren Verarbeitungsbedingungen im Freien, wie tiefe Temperatur oder hohe Luftfeuchtigkeit. Diese Gründe machten eine Novelle der ersten Lösungsmittelverordnung notwendig.

Die wichtigsten Bestimmungen der Lösungsmittelverordnung 1995 sind:

- Maximaler CKW und Benzolgehalt von 0,1%
- Der Aromatengehalt wird beschränkt auf
  - Bautenschutzmittel, Antifouling- und Unterwasseranstriche, Elektroisolierlacke 20%
  - Kontaktkleber 15%
  - Fahrzeuglacke 15%
  - sonstige Zubereitungen 5%
- Der Gehalt an organischen Lösemitteln wird in Farben, Lacken und Anstrichmitteln begrenzt auf
  - Beschichtung von Kraftfahrzeugen, metallischen Werkstoffen oder Kunststoffen 15%
  - alle übrigen Verwendungsbereiche 10%
- Ethanol und Propanol sind von den Bestimmungen ausgenommen
- Für gewerbliche Verwendungen gibt es eine Reihe von Ausnahmen

Von Hackl und Malle (1993) wurde das Reduktionspotential der ersten Lösemittelverordnung (1991) für die Bereiche Lack und Klebstoffe abgeschätzt. Der Einsatz von CKW sollte auf unter 1 t, der Einsatz von Aromaten auf 7154 t reduziert werden. Es wurde prognostiziert, daß der Einsatz von organischen Lösemitteln von 53772 t auf 13788 t abnehmen wird.

Vergleicht man die Prognose von Hackl und Malle mit den Erhebungsdaten von Barnert (1998), so zeigten sich folgende Ergebnisse für die in der österreichischen Produktion von Farben, Lacken und Klebstoffen eingesetzten Lösemittel:

- Der Einsatz von CKWs hat zwischen 1990 und 1995 von 450 t auf 9 t abgenommen. Bis 2000 wird der CKW-Einsatz auf 1 t abnehmen.
- Der Einsatz an Aromaten hat im gleichen Zeitraum von 13500 t auf 4000 t abgenommen. Bis 2000 wird der Aromateneinsatz auf 3090 t weiter abnehmen.
- Der Einsatz an organischen Lösemitteln hat im gleichen Zeitraum von 53772 t auf 25986 t abgenommen. Bis 2000 wird eine weitere Abnahme auf 22472 t erwartet.

Für den Einsatz der CKW ist daher die Prognose von Hackl und Malle eingetreten, die Abnahme des Einsatzes an Aromaten war sogar deutlich höher, als erwartet. Diese Entwicklung ist sehr begrüßenswert, da es sich bei CKW und Aromaten um Verbindungsgruppen mit besonderer toxischer Wirkung handelt.

Die Annahmen bezüglich der technischen Weiterentwicklung der lösemittelarmen Lacke der 1. Lösungsmittelverordnung waren zu optimistisch. Die 2. Lösungsmittelverordnung 1995, in der die rechtlichen Vorgaben weitgehend an das derzeitige technisch Machbare angepaßt wurden, war daher notwendig. Aus diesem Grund war die tatsächliche Abnahme des Einsatzes organischer Lösemittel für die Herstellung von Lacken und Klebstoffen weniger drastisch als ursprünglich prognostiziert. Die erzielte Reduktion des Einsatzes organischer Lösemittel in Lacken und Klebstoffen ist dennoch mit 58% im Zeitraum 1990 bis 1995 beachtlich.

Wie bereits in Kapitel 6 dargestellt, hat durch diese Entwicklung der mittlere Lösemittelgehalt der Farben und Lacke von 39% auf 22% abgenommen. Der mittlere Lösemittelgehalt von lösemittelhaltigen Klebstoffen sank von 4,7% auf 3,5% ab.

## 9. Auswirkung auf die Ozonbildung

Zur Abschätzung der Auswirkungen, die die bereits erfolgte drastische Reduktion der Lösemiteleinsätze für die Herstellung von Farben, Lacken und Klebstoffen auf die Ozonbildung gehabt hat und welche Auswirkungen zukünftig zu erwarten sind, wurden folgende Arbeiten im Rahmen dieser Studie durchgeführt:

- 1) Das photochemische Ozonbildungspotential (POCP) der eingesetzten Lösemittel wurde bestimmt, um Rückschlüsse auf ihre Wirkung während Ozonepisoden im Vergleich zu VOC-Emissionen anderer Quellen zu ermöglichen
- 2) Für den Großraum Wien wurden die Auswirkungen auf die Ozonbildung mit Hilfe eines Ozonmodells durchgerechnet

### 9.1 Photochemisches Ozonbildungspotential (POCP)

Für die einzelnen Substanzen, deren Einsatz für die Herstellung von Farben, Lacken und Klebstoffen in Österreich im Rahmen dieser Studie erhoben wurden, konnte das Ozonbildungspotential errechnet werden. Dazu wurden Literaturwerte für die Konstanten der Reaktionen der einzelnen Verbindungen mit dem OH-Radikal verwendet (NIST 1994, Atkinson *et al.* 1997, Atkinson 1990, Harley and Cass 1995). Schließlich wurde ein mittleres Ozonbildungspotential durch Gewichtung berechnet. Die Ozonbildungspotentiale wurden auf Ethen normiert, dessen Ozonbildungspotential der Konvention nach willkürlich mit 100 festgesetzt wurde. Die Liste der Ozonbildungspotentiale der Lösemittel findet sich im Anhang 2.

Als mittleres Ozonbildungspotential der im Bereich Farben, Lacke und Klebstoffe eingesetzten Lösemittel wurde ein Wert von 27 erhalten. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem von Orthofer *et al.* (1991) angegebenen Wert für die gesamtösterreichischen Lösemittlemissionen von 24 überein. Die Ozonbildungspotentiale der anderen Quellgruppen sind deutlich höher: Verkehr 59, stationäre Verbrennung 69 und industrielle Prozesse 48 (Orthofer *et al.* 1991).

Für Vergleichszwecke wurden die nach Sektoren aufgetrennten VOC-Emissionsmengen mit den Ozonbildungspotentialen umgerechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 9-1a und 9-1b zu sehen.

Das im Vergleich zu allen anderen Sektoren geringe Ozonbildungspotential der Lösemittel wirkt sich folgendermaßen aus: Beträgt der Anteil der VOC-

Emissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen an den gesamtösterreichischen VOC-Emissionen (ohne Land- und Forstwirtschaft) 13%, so sinkt der Anteil bei Berücksichtigung des Ozonbildungspotentials auf 8%. Der Anteil der restlichen Lösemittel (Annahme: die Größenordnung der UBA Zahlen trifft zu) sinkt von 34% bei Berücksichtigung des Ozonbildungspotentials auf 19%.

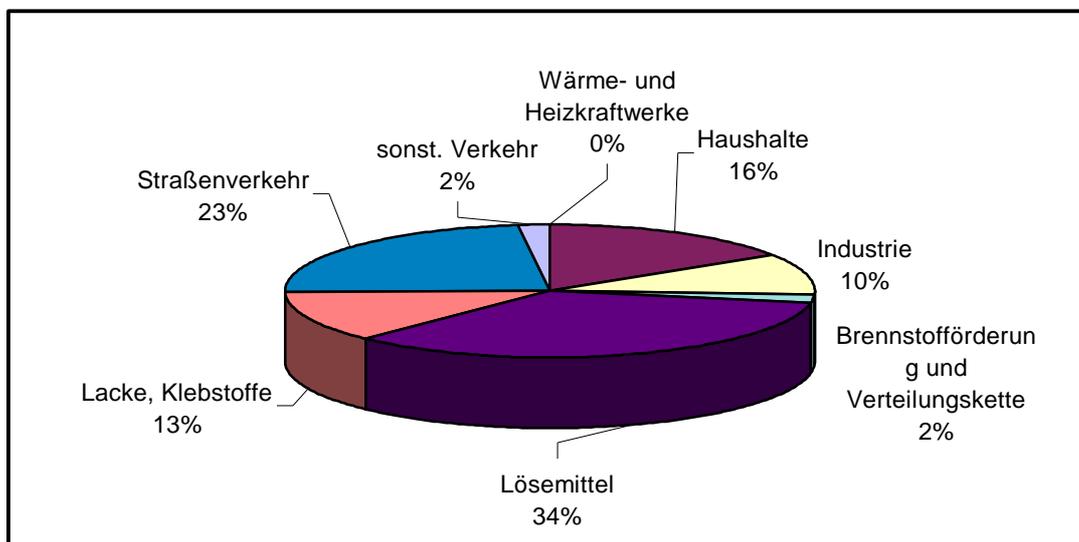


Abbildung 9-1a: Sektorale Aufteilung der VOC-Emissionen in Österreich 1995 (ohne Land- und Forstwirtschaft)

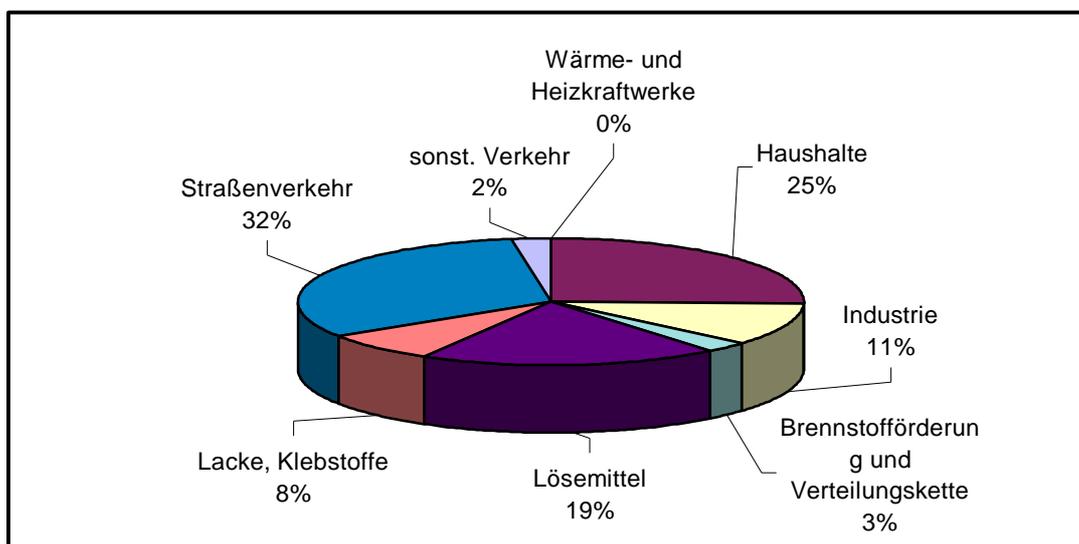


Abbildung 9-1b: Sektorale Aufteilung der VOC-Emissionen in Österreich 1995, gewichtet mit Ozonbildungspotentials (ohne Land- und Forstwirtschaft)

## 9.2 Modellierung für den Großraum Wien

Das Modell OZIP-R (Ozone Isopleth Plotting Package - Research version) (Gery and Crouse 1990) beruht auf einer Weiterentwicklung des bewährten Modells OZIP-M4 (Hogo and Gery 1988), einem Programmpaket zur Modellierung des Ozonverlaufs in städtischen Abgasfahnen. Beide Programme wurden im Rahmen von Anstrengungen zur Reduktion von Ozonvorläuferstoffen für die US-amerikanische Umweltschutzbehörde EPA entwickelt.

OZIP-R ist ein urbanes Modell, d.h. es berechnet näherungsweise die chemischen Vorgänge in einer Luftmasse, die sich im Verlauf eines Tages über eine Stadt bewegt. Das zugrunde gelegte Luftpaket bewegt sich ohne horizontale Diffusion entlang eines durch Windrichtung und Windgeschwindigkeit definierten Weges. Es nimmt dabei Schadstoffe vom Boden, der durch einen Emissionskataster repräsentiert wird, auf. Zugleich findet im Verlauf des Tages bei steigender Mischungsschichthöhe eine Verdünnung mit darüberliegender, eventuell vorbelasteter Luft statt. Abhängig von Temperatur und Sonneneinstrahlung werden die chemischen Prozesse rund um die Ozonbildung in einem "lumped mechanism" simuliert. Dieser Berechnungsansatz faßt Tausende Substanzen bzw. ihre reaktionskinetischen Differentialgleichungen zu empirisch ermittelten Klassen zusammen und ermöglicht so eine Simulation der vielfältigen und im Detail oft unerforschten luftchemischen Reaktionen.

An Eingaben benötigt das Modell einerseits dynamische meteorologische Felder (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Mischungsschichthöhe, Wind bzw. Trajektorie; Bewölkung und Niederschlagsrate gehen nicht ein), andererseits Emissionsdaten (Stickstoffoxide, Volatile Organic Compounds, Kohlenmonoxid, Isopren; u.a. gehen Terpen und Schwefeldioxid nicht ein). Wir haben für die in diesem Bericht aufgeführten Simulationen den Carbon-Bond-Mechanismus CBM-IV mit 9 Klassen von VOC und 83 Reaktionen verwendet. Die relative Verteilung der 9 Klassen untereinander wurde sorgfältig aus detaillierten Immissionsmessungen in städtischen und verkehrsreichen Gebieten (Lanzerstorfer et al. 1990, König et al. 1991, Dulson 1978) und aus den vorliegenden Emissionsbilanzen für Lösemittel erstellt und finden sich im Detail, ebenso wie die anderen Inputdaten, in Anhang 3.

Es wurden 3 Gruppen an Fällen durchgerechnet, die sich bezüglich der Basisdaten der VOC- und NOx-Emissionen unterscheiden. Für jeden Fall wurden mehrere Varianten gerechnet, in denen zusätzlich die Lösemittellemissionen aus den Bereichen Farben, Lacken und Klebstoffen variiert wurden.

1) Basisfall 1: Als Basis dienten Daten des Umweltbundesamtes Wien für das Jahr 1995, die der Bundesländerinventur für Wien entnommen wurden (BLI, 1997).

Variante 1: keine Lösemittlemissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen  
 Variante 2: Lösemittlemissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen Stand 1990  
 Variante 3: Lösemittlemissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen Stand 1995  
 Variante 4: Lösemittlemissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen Prognose 2000

2) Basisfall 2: Die NO<sub>x</sub> Emissionsdaten wurden aus der BLI entnommen. Die VOC-Emissionsdaten wurden mit dem in der Atmosphäre beobachteten NO<sub>x</sub>/VOC-Verhältnis von 3,17 nach unten korrigiert.

Variante 1: keine Lösemittlemissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen  
 Variante 2: Lösemittlemissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen Stand 1990  
 Variante 3: Lösemittlemissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen Stand 1995  
 Variante 4: Lösemittlemissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen Prognose 2000

3) Sensitivitätsanalyse: Da die in den beiden Basisfällen berechneten maximalen Ozonwerte keine Unterschiede zeigten, wurden in diesem Fall die NO<sub>x</sub>-Emissionsdaten variiert, um zu Testen, ob die Ozonbildung NO<sub>x</sub>-limitiert ist.

Variante 1: NO<sub>x</sub>-Emissionsdaten plus 20 %  
 Variante 2: NO<sub>x</sub>-Emissionsdaten minus 20 %  
 Variante 3: NO<sub>x</sub>-Emissionsdaten wie in Basisfällen 1 und 2

### **Ergebnisse:**

Als Ergebnis der Modellrechnungen wird die maximale Ozonkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit, die die Luftmasse reagiert, erhalten. Die Zeit kann mit Hilfe der angenommenen Windgeschwindigkeit in Entfernungen umgerechnet werden. Diese Darstellungsart wurde für die Abbildungen 9-2, in der die Basisfälle 1 und 2 dargestellt sind und für die Abbildung 9-3, die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse zeigt, gewählt. Das Luftpaket beginnt seine Reise in Schwechat. Meßdaten aus dem Marchfeld, ergänzt durch Emissionsdaten des Raumes Schwechat sind die Ausgangsdaten. Daraus ergibt sich am Anfang (Entfernung 0 km) eine Ozonkonzentration von 80 ppb. Dieser Wert entspricht typischerweise den Ozonwerten, die bei sommerlichen Ozonepisoden im Luv von Wien gemessen werden. Das Luftpaket wandert dann über die Stadt Wien hinweg Richtung Wienerwald (Exelberg). Die durch die Stadt Wien emittierten Stickstoffoxide führen vorerst zu einer Verringerung der Ozonkonzentration um etwa 10 ppb. Aus den zusätzlich durch den Großraum Wien in das Luftpaket einfließenden Emissionen und die statt-findenden luftchemischen Reaktionen steigt die Ozonkonzentration an und erreicht ihr Maximum im Wienerwald bei einer Entfernung von etwa 28 km.

Die verschiedenen Varianten der Basisfälle 1 und 2 zeigen keinen nennenswerten Unterschied in der maximalen Ozonkonzentration, die bei 103 bzw. 102 ppb lag (Abbildung 9-2).

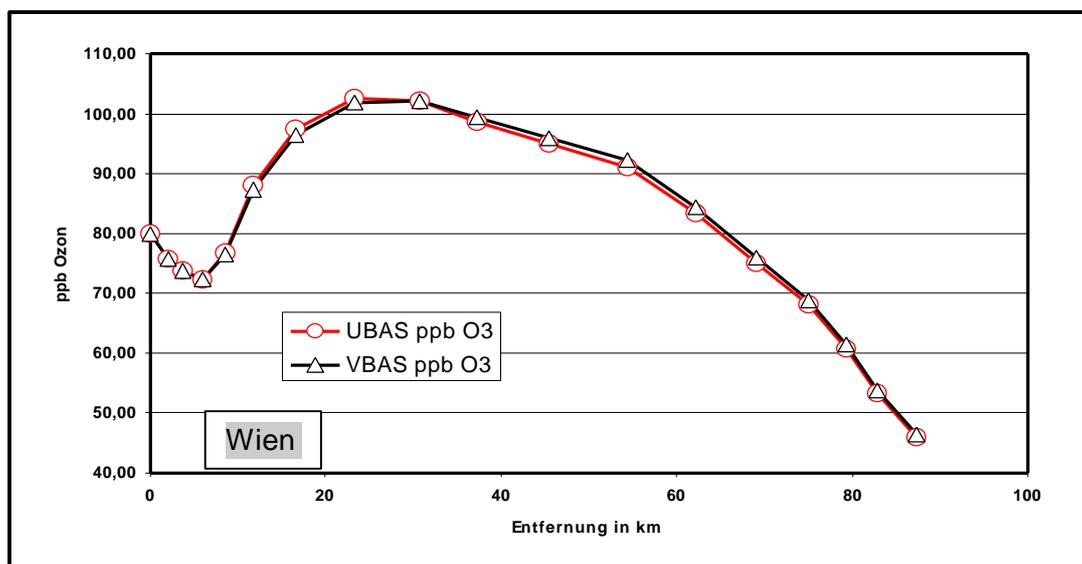


Abbildung 9-2: Modellierung der maximalen Ozonkonzentration für die Basisfälle 1 (UBAS) und 2 (VBAS)

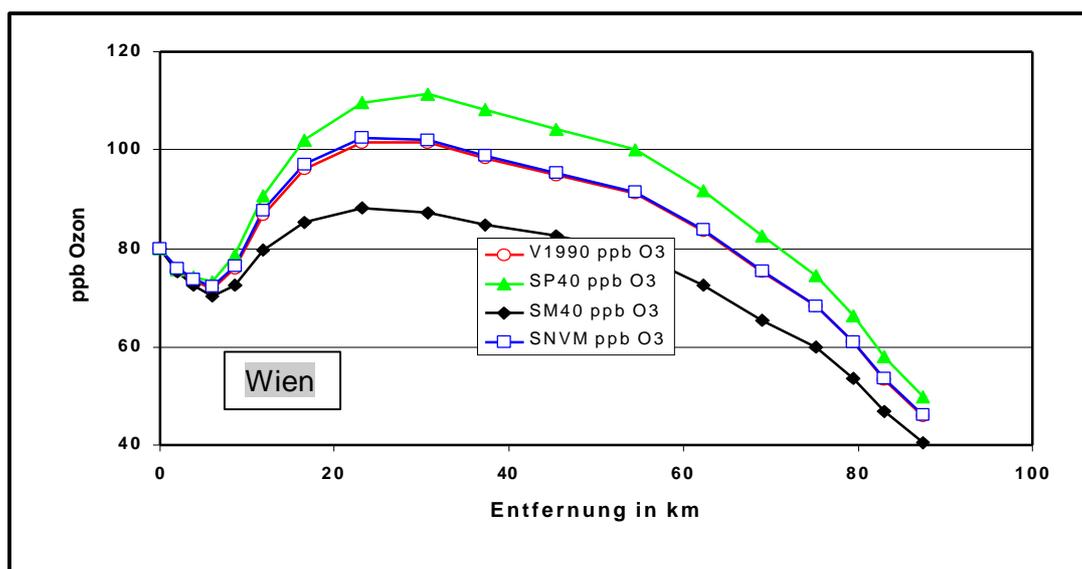


Abbildung 9-3: Modellierung der maximalen Ozonkonzentration für die Sensitivitätsanalyse +20% NO<sub>x</sub> (SP40), -20% NO<sub>x</sub> (SM40) im Vergleich zum Basisfall (SNVM und V1990).

Die Sensitivitätsanalyse zeigt, daß die Maximale Ozonkonzentration bei 20%iger Zunahme der NO<sub>x</sub>-Emissionen um 8 ppb zunimmt, und bei 20%iger Abnahme der NO<sub>x</sub>-Emissionen um 15 ppb abnimmt (Abbildung 9-3).

Das Ergebnis der Modellierung zeigt daher, daß für den Großraum Wien, mit Ausnahme des Kerngebietes der Stadt, die Ozonbildung vermutlich NO<sub>x</sub>-

limitiert ist. Die Konsequenz daraus ist, daß zur Absenkung der Maximalwerte der Ozonkonzentration während sommerlicher Ozonepisoden, wie sie außerhalb des Stadtgebietes im Wienerwald gemessen werden, vordringlich die NO<sub>x</sub>-Emissionen zu reduzieren sind.

Auch andere Ozonmodelle, die für den östlichen Teil Österreichs entwickelt wurden, kommen zu ähnlichen Ergebnissen (Winiwarter et al. 1997). Demnach ist die Ozonbildung zwar im Stadtgebiet VOC-limitiert, außerhalb des Stadtgebietes jedoch NO<sub>x</sub>-limitiert.

Solange die Ozonbildung NO<sub>x</sub>-limitiert ist, hat eine Reduktion der VOC-Emissionen keinen Effekt auf die kurzfristig während Ozonepisoden auftretenden erhöhten Ozonwerte. Aus diesem Grund hat die Modellrechnung auch keinen Effekt auf die Ozonbildung durch die Reduktion der VOC-Emissionen des Bereiches Farben, Lacke und Klebstoffe gezeigt.

## 10. Validierungsansätze über Immissionsmessungen

Lösemittel, die in die Atmosphäre emittiert werden, sollten bei Immissionsmessungen wiedergefunden werden können. Die Zusammenhänge zwischen Emissionsmengen und der Konzentration einzelner organischer Verbindungen in der Atmosphäre sind komplex. Folgende Problemkreise und Einschränkungen gelten:

- Für einzelne organische Verbindungen gibt es meist mehrere Emissionsquellen. Bei einigen Verbindungen gibt es dominierende Quellen, zB der Verkehr für Benzol
- Die Zusammensetzung der VOC-Emissionen nach Einzelverbindungen der meisten Quellen ist nicht ausreichend genau bekannt
- Organische Verbindungen haben unterschiedliche Aufenthaltszeiten in der Atmosphäre
- Sehr reaktive Verbindungen werden rasch aus der Atmosphäre entfernt
- Sehr reaktionsträge Verbindungen können sich in der Atmosphäre anreichern
- Geringe Wiederfindungsraten einiger organischer Verbindungen (vor allem sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen) bei der Probenahme können zur Unterschätzung der Außenluftkonzentration führen
- Kontaminationen während der Probenahmen und Analyse können zu einer Überschätzung der Außenluftkonzentration führen (zB Aceton)

Dennoch ist die Validierung von Emissionsinventuren durch Immissionsmessungen eine verbreitete und unter anderem auch im Rahmen von CORINAIR vorgeschlagene Methode (McInnes 1996).

Als Ansatz für die Validierung wurde folgende Vorgangsweise gewählt:

- 1) Annahme, daß Benzol ausschließlich vom Verkehr emittiert wird
- 2) Basierend auf VOC-Immissionsmessungen im Tauerntunnel (Straßentunnel) an einem Wochentag (Freitag) des Jahres 1988 (Gregori *et al.* 1989) wurden die VOC-Verkehrsemissionen in Österreich des Jahres 1995 nach Einzelverbindungen aufgeschlüsselt.
- 3) Als Vergleichswerte für die Außenluftkonzentration von VOCs in einem Ballungsraum dienten VOC Messungen in Wien am Dach des AKH im Jahr 1992 (Puxbaum *et al.* 1994).
- 4) Das Verhältnis von Benzolemissionen zur Außenluftkonzentration von Benzol wurde verwendet, um die zu erwartenden Außenluftkonzentrationen der aus Farben, Lacken und Klebstoffen emittierten Lösemittel abzuschätzen.

Für diese stark vereinfachende Betrachtungsweise ist es unerheblich, ob außer diesen quantifizierten Quellen noch andere Quellen existieren. Sie würden die Außenluftkonzentration erhöhen.

Die Ergebnisse des Validierungsansatzes finden sich in Tabelle 10-1.

Verbindung	Fingerprint Verkehr Tauerntunnel	Emissionen Verkehr	Emissionen Lösemittel (Farben, Lacke, Klebstoffe)	Summe	Immissionen AKH Wien	Errechnete Mindestkonzentration
	in % der Summe	t/Jahr	t/Jahr	t/Jahr	ppbC	ppbC
Butylazetat			3722,9	3722,9		8,4
o-, m-, p-Xylol	7,3	4788,07	3698,3	8486,37	14,49	19,0
Aceton			3476,2	3476,2		7,8
Ethylacetat			1807,5	1807,5		4,1
Isobutylacetat			1481,4	1481,4		3,3
Methoxypropylacetat			951,7	951,7		2,1
Isobutanol			848,6	848,6		1,9
Methoxypropanol			834,4	834,4		1,9
Toluol	10,5	6886,95	780,1	7667,05	20,41	17,2
Methylisobutylketon			574,4	574,4		1,3
Isopropanol			470,5	470,5		1,1
Propylenglykol			453,7	453,7		1,0
Butylglykol			451,4	451,4		1,0
Diethylenglykol			378,6	378,6		0,8
Ethanol			378,1	378,1		0,8
Cyclohexan	0,5	327,95	362,7	690,65	1,65	1,6
n-Butanol			324,9	324,9		0,7
Methylethylketon			291,1	291,1		0,7
Ethoxypropanol			246,5	246,5		0,6
Heptan	1,1	721,49	178,5	899,99	3,51	2,0
Methanol			159,9	159,9		0,4
Butyldiglykol			146,2	146,2		0,3
n-Methylpyrolidon			135,8	135,8		0,3
Ethylidiglykol			108,3	108,3		0,2
Diacetonalkohol			95,2	95,2		0,2
Butylglykolacetat			78,7	78,7		0,2
Dipropylenglykolmethylether			65,6	65,6		0,1
Ethylenglykol			65,2	65,2		0,1
Monoethylenglykol			64,6	64,6		0,1
Dipropylenglykol			50	50		0,1
Methoxybutanol			44,9	44,9		0,1
Ethylglykolacetat			40,7	40,7		0,1
Methylacetat			36,2	36,2		0,1
Propylencarbonat			34,8	34,8		0,1
Butyldiglykolazetat			33,9	33,9		0,1
Vinytoluol			30	30		0,1
Ethylglykol			29,4	29,4		0,1
Isophoron			27	27		0,1
Ethylenglykoldiacetat			23,6	23,6		0,1
Methylidiglykol			20	20		0,0
Ethylhexanol			17,4	17,4		0,0
Cyclohexanon			15,8	15,8		0,0
Ethoxypropylacetat			15,8	15,8		0,0
Methylenglykol			15,4	15,4		0,0
Benzol	6,2	4066,58	0	4066,58	9,13	9,1

*Tabelle 10-1: Ergebnisse des Validierungsansatz durch Immissionsmessungen*

Die organischen Verbindungen sind in Tabelle 10-1 nach der Einsatzmenge für die Herstellung von Farben, Lacken und Klebstoffen geordnet.

Mischungen von organischen Verbindungen (zB Testbenzine, Kerosine) wurden von der Betrachtung ausgenommen.

Unter der Annahme, daß im sommerlichen Wien (die VOC-Messung fand im Juni statt) der Verkehr und die Lösemittlemissionen die Hauptquellen für VOC sind, und daß die Emissionen aus Farben, Lacken und Klebstoffen wiederum den Großteil der Lösemittlemissionen, zumindest für die betrachteten Verbindungen darstellen, zeigt sich größenordnungsmäße Übereinstimmung der errechneten und der gemessenen Immissionskonzentrationen für die Verbindungen Xylole, Toluol, Cyclohexan und Heptan.

Beachtlich ist, und das ist das wichtige Ergebnis dieses Validierungsansatzes, daß Lösemittel, die in bedeutender Menge eingesetzt werden, bei den Immissionsmessungen nicht gefunden wurden. Die Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens liegt bei 0,1 ppbC. Selbst wenn die Genauigkeit des Verfahrens etwa um eine Größenordnung schwankt, sollten Verbindungen, die in größeren Mengen als 100 t/Jahr emittiert werden, in der Atmosphäre wiedergefunden werden. Die Auswertung der Chromatogramme zeigte keine unidentifizierten Peaks, die auf Verbindungen hindeuten, die in diesen Konzentrationen in der Außenluft enthalten sein könnten.

Daß viele dieser Verbindungen nicht nachgewiesen werden konnten, läßt nun folgende Schlüsse zu:

- Die Verbindungen werden nicht räumlich und zeitlich gleichmäßig emittiert. (Da sie bei der Verwendung von Farben, Lacken und Klebstoffen frei werden, ist dieser Schluß relativ unwahrscheinlich.)
- Die Verbindungen gelangen nicht in die Atmosphäre, da sie durch Abgasreinigungsanlagen etc. in bedeutenden Mengen abgebaut werden.
- Das analytische Verfahren muß für die Probenahme und Analyse dieser sauerstoffhaltiger organischen Verbindungen optimiert werden.

Dieser Validierungsansatz sollte weiter verfeinert werden, wobei insbesondere

- Emissionen von Einzelverbindungen aus anderen Emissionsquellen wie Verkehr und Farben, Lacke und Klebstoffe, quantifiziert und berücksichtigt werden sollten und
- Messungen durchzuführen sind, deren Ziel die Bestimmung der Außenluftkonzentration dieser in nennenswerten Mengen emittierten Verbindungen ist.

## 11. Literatur

- AFORMA: Branchenkonzept Farb- und Lackabfälle sowie zugehörige organische Lösemittel (chlorfrei), Arbeitsgemeinschaft f. Optimierung des Rohstoffeinsatzes und der Materialverwertung von Anstrichstoffen im Auftrag des BM f Umwelt, Jugend und Familie, 1996.
- Atkinson R.: Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds: A Review, Atmospheric Environment Vol. 24A, pp 1- 41, 1990.
- Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F. Jr., Kerr J. A., Rossi M. J. and Troe J.: Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol 26/3, pp 521 ff, 1997.
- Barnert H.: Möglichkeiten und Grenzen umweltverträglicher Beschichtung (Lacke, Klebstoffe, Bautenschutzmittel, Holzschutzmittel), Studie des Österreichischen Lackinstituts, Wien, 1998.
- Baumann R., Grösslinger E., Radunsky K., Schneider J. und Spangl W.: Bodennahes Ozon in Österreich, Bestandsaufnahme und Maßnahmen, Umweltbundesamt Wien, UBA-BE-063, Wien, 1996.
- Baumann R., Cabela E., Kromp-Kolb H., Musalek G., Schneider J., Spangl W., Stohl A., Winiwarer W. und Wotawa G.: Pannonisches Ozon-Projekt (POP), Zusammenfassender Endbericht, Seibersdorf Report OEFZS-A--4136, Seibersdorf, 1997.
- Berger B. und Radunsky K.: Materialien für eine Ozonstrategie, Umweltbundesamt report UBA-90-054, Wien, 1991.
- Berner P., Obermeier A., Friedrich R., Ondratschek D. und Schaber K.: Strategien zur Minderung der VOC-Emissionen ausgewählter Emittentengruppen in Baden-Württemberg, PEF-Projekt "Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung, Forschungsbericht FZKA-PEF xxx, Stuttgart, 1996.
- BGBl 210/1992: Ozongesetz, Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, Jahrgang 1992.
- BGBl 164/1997: Protokoll zu den Übereinkommen von 1979 über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung betreffend die Bekämpfung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen oder ihres grenzüberschreitenden Flusses samt Anhängen und Erklärung, Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, Jahrgang 1997.

- BGBl 872/1995: Lösungsmittelverordnung 1995, Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, Jahrgang 1995.
- BGBl 873/1995: Lackieranlagen-Verordnung, Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, Jahrgang 1995.
- BLI 95: Die Bundesländer Luftschadstoff-Inventur 1995 (BLI 95), Umweltbundesamt Wien, <http://www.ubavie.gv.at/info/emi/bundesl/bundesl.htm>, zuletzt geändert am 31. 7. 1997.
- BMU: Ozonbericht 97, Entwurf, Stand 19. November 1997, Bundesministerium für Umwelt, 1997.
- BMWA: Chemiebericht 1997, Entwurf, Bundesministerium für wirtschaftliche Angelegenheiten, 1998.
- Bräutigam M. und Kruse D.: Ermittlung der Emissionen organischer Lösemittel in der Bundesrepublik Deutschland, Forschungsbericht 10404116/01 im Auftrag des Umweltbundesamtes, Grundlagen und Hauptergebnisse, Consulting Services Max Bräutigam, Köln, 1992a.
- Bräutigam M. und Kruse D.: Ermittlung der Emissionen organischer Lösemittel in der Bundesrepublik Deutschland, Forschungsbericht 10404116/01 im Auftrag des Umweltbundesamtes, Materialband I - Definitionen, Inlandsverbrauch, Emissionen, Consulting Services Max Bräutigam, Köln, 1992b.
- Bräutigam M. und Kruse D.: Ermittlung der Emissionen organischer Lösemittel in der Bundesrepublik Deutschland, Forschungsbericht 10404116/01 im Auftrag des Umweltbundesamtes, Materialband II - Hauptanwendungs- und spezielle Anwendungsbereiche - Lösemittelleinsatz, Trends, Inlandsverbrauch, Emissionen, Consulting Services Max Bräutigam, Köln, 1992c.
- Bufalini J. J., Walter T. A. and Bufalini M. M.: Ozone Formation Potential of Organic Compounds, Environmental Science & Technology Vol 10/9, pp 908-912, 1976.
- Buonicore A. J. und Davis W. T. (Eds.): Air Pollution Engineering Manual, Van Nostrand Reinhold, New York NY, USA, 1992.
- BUWAL: Vom Menschen verursachte Luftschadstoff-Emissionen in der Schweiz von 1990 bis 2010, Schriftenreihe Umwelt Nr. 256, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern 1995.
- BUWAL: Handbuch Emissionsfaktoren für stationäre Quellen, Ausgabe 1995, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern 1995.

- CONCAWE: Volatile Organic Compound Emissions: An Inventory for Western Europe, CONCAWE report 2/86, Den Haag, 1986.
- CORINAIR 90: CORINAIR 90 Summary Report Nr. 1, European Emission Inventory for Air Pollutants EEA/053/95, final version, European Topic Centre on Air Emissions, 1995.
- Donninger R. und Vorbach U.: Lösungsmittel, Schriftenreihe des Wirtschaftsförderungsinstituts Band 284, Wirtschaftskammer Österreich, Wien, 1996.
- Dulson W.: Organisch-Chemische Fremdstoffe in Luft, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Nr. 47, Gustav Fischer Verlag Stuttgart, 1978.
- EEA: Recommendations for Revised Data Systems for Air Emission Inventories, final version, European Environment Agency, European Topic Centre on Air Emissions, topic report 1995/2, 1995.
- ENTEC: Branchenstudie Abfälle halogenfreier Lösemittel, ENTEC Gesellschaft für Abfallwirtschaft, Energie- und Umwelttechnik, im Auftrag des BM f Umwelt und der Wirtschaftskammer Österreich, Wien, 1994.
- Finlayson-Pitts B. J. and Pitts J. N. Jr.: Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- Gery M. W. and Crouse ?.: User's Guide for Executing OZIPR, Atmospheric Research Associates, Inc.; 729 Boylston Street, Suite 403, Boston, Massachusetts 02116, 1990.
- Gregori M., Lanzerstorfer Ch., Oberlinninger H., Puxbaum H., Biebl P., Gläser O. und Villinger J.: Tauerntunnel - Luftschadstoffuntersuchung 1988, Bericht 4/89, Abteilung für Umweltanalytik, Institut für Analytische Chemie, Technische Universität Wien, 1989.
- Hackl A. und Malle B.: Emissionen organischer Lösemittel in Österreich - Mengenanalyse und Verminderungspotentiale, Studie im Auftrag des BM f. Umwelt, Jugend und Familie, Inst. f. Verfahrens-, Brennstoff- und Umwelttechnik, Technische Universität Wien, 1993.
- Hackl A. und Vitovec W.: Kohlenwasserstoffemissionen aus der Mineralölkette in Österreich 1988, Studie im Auftrag der ÖMV-AG, Inst. f. Verfahrens-, Brennstoff- und Umwelttechnik, Technische Universität Wien, 1990.

- Harley R. A. and Cass G. R.: Modeling the Atmospheric Concentrations of Individual Volatile Organic Compounds, Atmospheric Environment Vol. 29A, pp 905-922, 1995.
- Hogo H. and Gery M.W.: Guidelines for using OZIPÄM4 with CBMÄIV or optional mechanisms, Volume 1, SYSAPP-88/001, Systems Applications, Inc., 101 Lucas Valley Road, San Rafael, CA 94903, 1988.
- König G. und Puxbaum H.: Transitstudie Tirol, Immissionsmessung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen, Endbericht, Abteilung Umweltanalytik, Institut für Analytische Chemie, TU Wien, 1991.
- Lanzerstorfer Ch. und Puxbaum H.: Volatile Hydrocarbons in and around Vienna, Austria, *Water, Air, and Soil Pollution* **51**: 345 - 355, 1990.
- McInnes G (Ed.): Atmospheric Emission Inventory Guidebook, first Edition, prepared by the EMEP Task Force on Emission Inventories, European Environment Agency, 1996.
- Malle B.: Emissionen organischer Lösemittel in Österreich - Mengenanalyse und Verminderungspotentiale, Dissertation, Technische Universität Wien, 1993.
- NRC: Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution, National Research Council, Committee on Tropospheric Ozone Formation and Measurement, National Academy Press, Washington, DC, 1991.
- ÖAW: Flüchtige Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre - Entstehung, Verhalten und Wirkungen, Luftqualitätskriterien VOC, Österreichische Akademie der Wissenschaften, Kommission für Reinhaltung der Luft, Wien, 1996.
- Orthofer R., Loibl W., Piechl T. und Urban G.: Flüchtige Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe in Österreich: Regionalisierte Emissionsinventur und Strategien der Emissionsminderung, Endbericht, Forschungszentrum Seibersdorf, OEFZS-A--2065, 1991.
- Orthofer R. und Urban G.: Abschätzung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen in Österreich, Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf, Bericht OEFZS--4492 NU--97/89, Seibersdorf, 1989.
- Orthofer R. und Winiwarter W.: Ozonsanierungsplan für das Überwachungsgebiet 1: Mitarbeit an der Erhebung der Grundlagen, Seibersdorf Report OEFZS-A-3756, Seibersdorf, 1996.
- Puxbaum H., König G., Etemad M., Ellinger R. und Knienider R.: Verteilungsmuster der flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) in

der Stadtatmosphäre von Wien und Graz, Teil I: Wien, Insitut für Analytische Chemie, Technische Universität Wien, TUV-IAC-LEA Bericht 6/94, revidierte erweiterte Fassung, Wien, 1994.

Rentz O., Röhl C., Oertel D., Holtmann T., Hein J. und Karl U.: Minderung der VOC-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland, Umweltbundesamt Berlin, Reihe Texte 11/94, Berlin, 1994.

Seinfeld J. H.: Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, John Wiley & Sons, New York, 1986.

Spangl W.: Untersuchung der Korrelation von Ozonwerten an den österreichischen Meßstellen und Einteilung Österreichs in Ozonüberwachungsgebiete, Umweltbundesamt Wien, Serie "Reports" UBA-92-064, Wien, 1993.

UBA: Umweltsituation in Österreich, Vierter Umweltkontrollbericht des Bundesministers für Umwelt an den Nationalrat, Teil A, Umweltbundesamt, Wien, 1996.

UBA: Lösemittlemissionen gesunken, NMVOC-Emissionen aus Lösemitteln in Österreich, Umweltbundesamt Wien, <http://www.ubavie.gv.at/info/ubainfo/1996/ui06/96-6-13.htm>, 1996.

UBA: Luftschadstoff-Trends in Österreich 1980-1996, Umweltbundesamt Wien, März 1998.

Windsperger A. und Turi K.: Emissionserhebung der Industrie für 1993 und 1994, Forschungsinstitut für Chemie und Umwelt, Technische Universität Wien, 1997.

Winiwarter W. und Züger J.: Pannonisches Ozon Projekt, Teilprojekt Emissionen, Forschungszentrum Seibersdorf, OEFZS-A--3601, 1995.

Winiwarter W., Kopcsa A. und Loibl W.: Zeitliche Disaggregation von Emissionsinventuren, Forschungszentrum Seibersdorf, OEFZS-A--2490, 1993.