

Troposphärisches Isopren: Anteile aus Straßenverkehr und aus biogenen Quellen

von

Rupert HOLZINGER, Carsten WARNEKE, Alfons JORDAN, Armin HANSEL & Werner LINDINGER *)

Tropospheric Isoprene: Concentrations from Traffic and Biogenic Emissions Respectively

Synopsis: Diurnal variations of the concentrations of isoprene, benzene and toluene have been measured on-line using Proton-Transfer-Reaction Mass-Spectrometry during various periods of time from March 1997 till August 1997 at the western outskirts of Innsbruck. While emissions of benzene and toluene nearly solely occur due to fossil fuel burning (predominately traffic), isoprene originates mainly from biogenic sources and only to a small part from traffic emissions. Simultaneously occurring short term maxima of the concentrations of benzene, toluene and isoprene due to traffic events allow for calculation of the contribution of isoprene concentration from fossil fuel burning. In March diurnal maxima of isoprene are typically at levels of 1 ppbV with contributions of 10 to 20 % originating from traffic emissions and the main rest coming from biogenic sources. In August, when isoprene maxima are at levels of several ppbV the contributions of traffic are almost negligible.

1. Einleitung und Experimentelles:

Die am Institut für Ionenphysik entwickelte Methode der Protonen-Transfer-Reaktions Massenspektrometrie (PTR-MS) zur Messung von gasförmigen Spurenkomponenten vereint die Vorteile einer hohen Empfindlichkeit und Genauigkeit mit der Fähigkeit, zeitlich stark schwankende Konzentrationen on-line zu erfassen (HANSEL et al. 1995, LINDINGER et al. 1998). Im Bereich der umweltrelevanten Anwendungen ermöglicht die Messung des Tagesverlaufes der Konzentrationen von verschiedenen volatilen organischen Komponenten (VOCs) in der Außenluft deren eindeutige Zuordnung zu anthropogenen und natürlichen Quellen. Dies wird anhand von troposphärischem Isopren (C_5H_8) erläutert. C_5H_8 wird aus den Blättern und Nadeln von Pflanzen emittiert, ist aber auch im Abgas von Kraftfahrzeugen enthalten.

Die Methode der Protonen-Transfer-Reaktions Massenspektrometrie (PTR-MS) verbindet die Idee der chemischen Ionisation mit der Schwarm-Technik der Flow-Drift-Tubes. In einer Ionenquelle werden H_3O^+ Ionen erzeugt, die nicht mit den neutralen Bestandteilen der reinen Luft reagieren, aber mit den meisten Spurenkomponenten der Luft nicht-dissoziative Protonentauschreaktionen durchführen. Die H_3O^+ Ionen werden über ein Linsensystem in eine Driftrohre geleitet, in der die Protonentauschreaktionen stattfinden. Da nur Spurenkomponenten mit den Primärionen reagieren, können die Bestandteile der reinen Luft (N_2 , O_2 , Ar, CO_2) als Puffergas verwendet werden. Die gebildeten Sekundärionen werden durch ein Quadrupol-Massenspektrometer massenselektiert und mit einem Sekundärelektronenvervielfacher detektiert. Da sich Reaktionskonstanten

*) Anschrift der Verfasser: Dr. R. Holzinger, Dr. C. Warneke, Dr. A. Jordan, Dr. A. Hansel und Univ.-Prof. Dr. W. Lindinger, Institut für Ionenphysik der Universität Innsbruck, Technikerstraße 25, A-6020 Innsbruck, Österreich.

k von Protonenaustauschreaktionen und die Reaktionszeit t in Driftröhren sehr genau berechnen lassen, können die Neutralgasdichten $[R_i]$ direkt aus dem Verhältnis der Zählraten von Primärionen $i(\text{H}_3\text{O}^+)$ zu Sekundärionen $i(\text{R}_i\text{H}^+)$ mit Hilfe der Beziehung

$$i(\text{R}_i\text{H}^+) = i(\text{H}_3\text{O}^+) (1 - e^{-k[R]t}) = i(\text{H}_3\text{O}^+) [R] kt$$

berechnet werden. Diese Beziehung ist gültig, solange die Abnahme des Primärionensignals durch Bildung von Sekundärionen vernachlässigbar ist.

Die hier gezeigten Ergebnisse stammen aus einer Messserie, die zwischen November 1996 und Juni 1998 am westlichen Stadtrand von Innsbruck durchgeführt wurde. An 67 Tagen wurden Außenluftkonzentrationen von verschiedenen VOCs gemessen. Die zu analysierende Luft wurde durch einen 10 m langen Teflonschlauch (PFA, Innendurchmesser 1.6 mm) zur PTR-MS-Apparatur transportiert. Der Gaseinlass befand sich in einer Höhe von 1.3 Metern über dem Boden und war ca. 5 m vom Laborgebäude entfernt. Zusätzlich wurden meteorologische Daten wie Helligkeit, Temperatur, Windgeschwindigkeit und Windrichtung gemessen, die später mit den gemessenen Konzentrationsverläufen korreliert wurden.

Die Quellen für Luftkonzentrationen von Benzol, Toluol und anderen aromatischen Verbindungen sind Emissionen aus dem Straßenverkehr (De Frè et al. 1994). Da in Umgebungen wie Innsbruck keine anderen wesentlichen Quellen für diese Komponenten vorhanden sind, können sie als Leitkomponenten für Verkehrsemissionen wertvolle Informationen über die Quellen anderer VOCs liefern. Anhand der Konzentrationsverläufe von Benzol, Toluol und Isopren kann gezeigt werden, wie sowohl saisonale Konzentrationsschwankungen als auch Schwankungen im Tagesverlauf interpretiert werden können, um auf die Quellen für diese Konzentrationen zu schließen.

2. Resultate und Diskussion:

Abb. 1 zeigt die Konzentrationsverläufe von Benzol und Toluol vom 2. bis 5. Mai 1997. Die gute Korrelation der Verläufe von Toluol und Benzol in Abb. 1, die während der gesamten Messserie von 67 Tagen beobachtet wurde, ist Resultat der gemeinsamen Quellen dieser Stoffe. Die einzige relevante Quelle für Konzentrationen dieser Komponenten sind Emissionen aus dem Straßenverkehr. Die Ergebnisse einer Verkehrszählung, die zeitgleich vom Innsbrucker Amt für Verkehrsplanung an der Kranebitter Allee durchgeführt

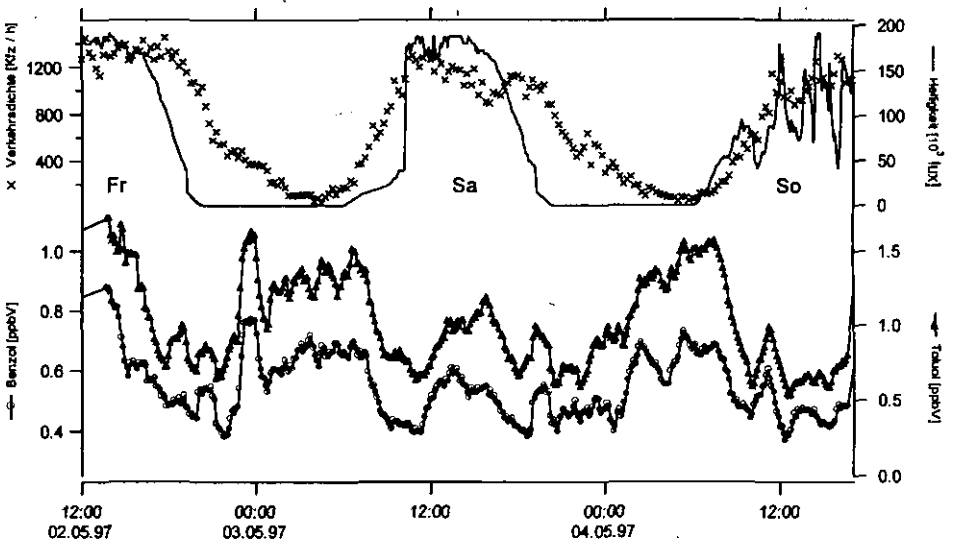


Abb. 1: Konzentrationsverläufe der Verkehrskomponenten Benzol und Toluol sowie Helligkeit im Bereich Technikerstraße 25 im Zeitraum 2. - 4. Mai 1997 gemeinsam mit den Ergebnissen der Verkehrszählung, die gleichzeitig an der nahegelegenen Kranebitter Allee vom Straßen- und Verkehrsamt der Stadt Innsbruck durchgeführt wurde.

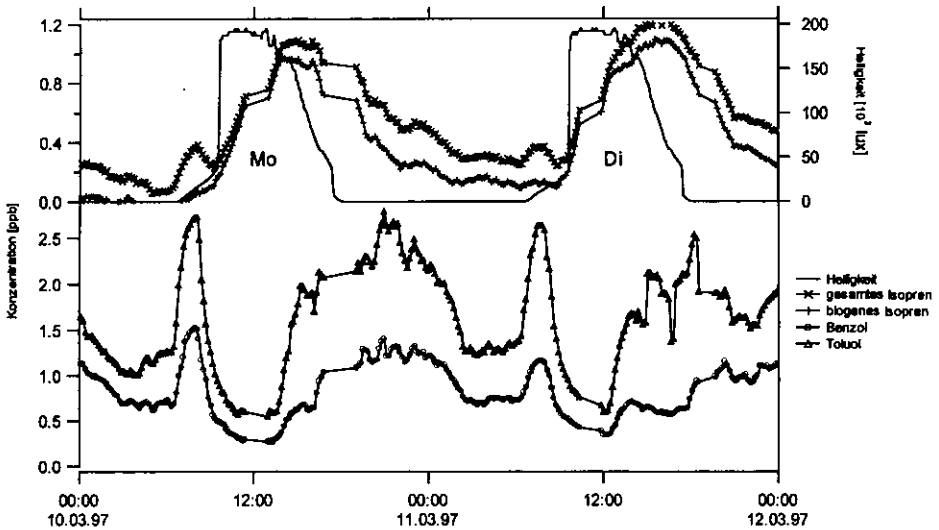


Abb. 2: Konzentrationen von Benzol, Toluol und Isopren sowie Helligkeit im Bereich Technikerstraße 25 im Zeitraum 10. - 12. März 1997. Der ermittelte anthropogene Anteil von Isopren wurde von der Isoprenkurve subtrahiert. Der daraus resultierende Verlauf entspricht dem natürlichen Anteil der Isoprenkonzentration und ist als biogenes Isopren eingezeichnet.

führt wurde, sind gemeinsam mit der gemessenen Helligkeit ebenfalls in Abb. 1 eingezeichnet. Die Kranebitter Allee ist die zur Messstation nächstgelegene Straße mit großem Verkehrsaufkommen. Die in Abb. 1 dargestellten Verkehrsdichten sind demnach repräsentativ für das Verkehrsaufkommen in der Umgebung der Messstation. Die Kurve spiegelt auch den Verlauf der Quellstärke für Emissionen von Benzol und Toluol. Entgegen der zunächst naheliegenden Annahme, dass die gemessenen Konzentrationen von Benzol und Toluol mit den Quellstärken korrelieren sollten, stellt man fest, dass die Konzentrationsverläufe offensichtlich durch andere Einflüsse geregelt werden. Die durchschnittlichen Konzentrationen in der Nacht sind wesentlich höher als die durchschnittlichen Konzentrationen am Tag, obwohl die Emissionen in der Nacht viel geringer sind. Grund für die geringen Konzentrationen während des Tages ist die stärkere Durchmischung der bodennahen Atmosphäre mit reiner Luft aus höheren Schichten. In der Nacht bildet sich eine stabile Inversionsschicht. Das Volumen, in das die Emissionen gemischt werden, wird dadurch geringer und die Konzentrationen steigen an, obwohl die Emissionsrate sinkt. Kurzzeitige Konzentrationsspitzen (z.B. 2.5.97, 23.30) treten auf, wenn Luftpakete, die starken Verkehrsemissionen ausgesetzt waren, zum PTR-MS transportiert werden. Im unteren Teil der Abb. 2 sind Konzentrationen von Benzol und Toluol am 10. und 11. März 1997 dargestellt, deren Verlauf durch typische meteorologische Bedingungen gemeinsam mit dem Emissionsmuster aus Abb. 1 reguliert wird. An beiden Tagen wurde ein starker Anstieg der Konzentrationen ab 6.30 registriert. Da zeitgleich die Verkehrsdichte stark zunimmt, ist dieser Konzentrationsanstieg leicht zu erklären. Der ab 8.00 eintretende Abfall der Konzentrationen ist Resultat der stärkeren atmosphärischen Durchmischung, infolge der Erwärmung des Bodens durch die Sonne. Durch diese beiden Faktoren, war die Konzentration dieser Komponenten am Morgen für zwei Stunden stark erhöht. Emissionen aus dem Straßenverkehr sind demnach die eindeutige Quelle für diese Konzentrations-spitzen.

Im oberen Teil der Abb. 2 sind Konzentrationen von Isopren und die Helligkeit dargestellt. Da die Konzentrationen von Isopren augenscheinlich einen anderen Verlauf zeigen als jene von Benzol und Toluol, ist

offensichtlich, dass Emissionen aus dem Straßenverkehr nicht die dominierende Quelle für diese Konzentrationen sein können. Bei sonnigem Wetter beginnt die Isoprenkonzentration in der Früh stark zu steigen. Kurz vor Beginn der Dämmerung wird ein Maximum erreicht, worauf die tagsüber kontinuierlich aufgebaute Konzentration innerhalb von wenigen Stunden abgebaut wird. Isopren ist eine seit langem bekannte, starke und gut untersuchte biogene Emission. Der beobachtete Tagesverlauf lässt sich gut mit Emissionen aus dieser Quelle erklären. Wie auch in Laborexperimenten festgestellt wurde, benötigt die biogene Emission von Isopren Licht und ist überdies stark temperaturabhängig (FLYCKT 1979, LAMB et al. 1987, GUENTHER et al. 1991, FEHSENFELD et al. 1992). In der Nacht sollte keine biogene Emission von Isopren beobachtet werden. Ebensowenig kann sie einsetzen, bevor nicht die Sonne für die notwendige Temperatur und Lichtstärke sorgt. Folglich setzt die biogene Isoprenemission erst ein, nachdem die nächtliche Inversionsschicht aufgelöst ist, und hört auf, bevor sie sich wieder gebildet hat. Kurzzeitige Konzentrationsspitzen von Isopren kurz vor oder kurz nach dem Sonnenaufgang können nicht mit biogenen Emissionen erklärt werden. Da aber solche Spitzen zeitgleich mit jenen von Benzol und Toluol beobachtet wurden (Abb. 2; 10. u. 11.3.97, 7.00) muß neben biogenen Emissionen eine weitere Quelle von Isopren aus dem Straßenverkehr angenommen werden.

Im Verlauf der gesamten Messserie von 67 Tagen wurden viele kurzzeitige Konzentrationsspitzen der Leitkomponenten für Verkehrsemissionen beobachtet. Während solcher Ereignisse wurde stets auch ein Anstieg der Konzentration von Isopren gemessen. Durch den Vergleich der Konzentrationsanstiege der reinen Verkehrskomponenten mit jenem von Isopren während dieser Ereignisse, erhält man die relative Emissionsrate von Isopren aus dem Straßenverkehr bezüglich dieser Komponenten. Mit Hilfe dieser Information und dem Konzentrationsverlauf der Leitkomponenten für Emissionen aus dem Straßenverkehr, kann der Anteil der Isoprenkonzentration aus dem Straßenverkehr berechnet und von der Gesamtisoprenkonzentration subtrahiert werden. In Abb. 2 ist der daraus resultierende Verlauf als biogenes Isopren eingezeichnet, da diese Kurve jenem Anteil der Isoprenkonzentration entspricht der aus natürlichen Quellen stammt. In der Nacht beträgt der Anteil von Isopren aus dem Straßenverkehr durchschnittlich 50 % der gemessenen Isoprenkonzentrationen. In den frühen Morgenstunden oder während Konzentrationsspitzen der Verkehrskomponenten kann oft nahezu die gesamte gemessene Isoprenkonzentration mit Emissionen aus dem Straßenverkehr erklärt werden. Tagsüber, wenn die biogenen Quellen von Isopren aktiv sind, verringert sich der Anteil der Isoprenkonzentration aus dem Straßenverkehr drastisch.

Mit fortschreitender Vegetationsperiode beginnen die biogenen Emissionen, die im Gegensatz zu den im Jahresverlauf konstanten Verkehrsemissionen stark ansteigen, die Gesamtkonzentration von Isopren zunehmend zu dominieren. In Abb. 3 sind Konzentrationsverläufe von Isopren, Benzol und Toluol am 22. und 23. August 1997 dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung ist kaum ein Unterschied zwischen den Konzentrationen des gesamten Isoprens und des biogenen Isoprens zu erkennen. Die Biosphäre hat im Sommer die größte Aktivität und anthropogene Quellen von Isopren haben nur noch einen geringen Anteil an der gemessenen Gesamtkonzentration, die im August wesentlich höher ist als im März.

Zeitlich hoch aufgelöste Messungen der Isoprenkonzentration eignen sich auch, um die direkte Abhängigkeit der Isoprenemission von der Lichtstärke zu zeigen. Abb. 4 zeigt den Verlauf der Isoprenkonzentration am 4. September 1997 gemeinsam mit der Helligkeit. Während bis Mittag ungetrübter Sonnenschein herrschte, war der Nachmittag von abwechselnden Bewölkungs- und Sonnenscheinphasen gekennzeichnet. Die Detailvergrößerung in Abb. 4 zeigt deutlich, dass die Konzentration von Isopren sofort zu sinken beginnt, sobald die Sonne mit Wolken bedeckt ist. Selbst Bewölkungsphasen von wenigen Minuten (kurz vor und um 14.00) haben schon ein Absinken der Konzentration zur Folge. Aufgrund der inhomogenen Verteilung der biogenen Isoprenquellen, ist das emittierte Isopren am Ort der Messung noch nicht homogen in der Atmosphäre verteilt. Deswegen ist die Konzentration von Isopren, neben der gemessenen Korrelation zwischen Lichtstärke und

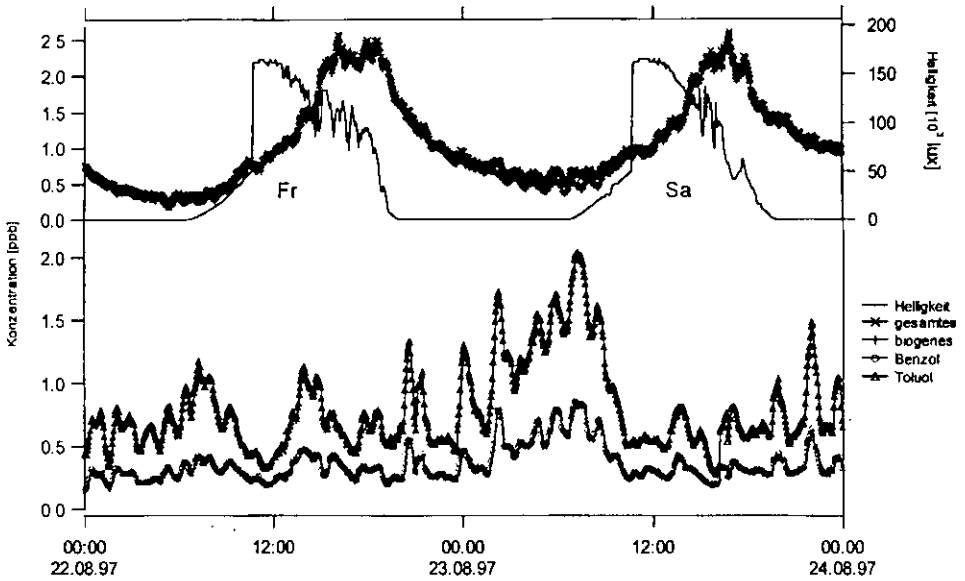


Abb. 3: Konzentrationen von Benzol, Toluol und Isopren sowie Helligkeit im Bereich Technikerstraße 25 im Zeitraum 22. - 24 August 1997. Der anthropogene Anteil der Isoprenkonzentration ist im Vergleich zum biogenen Anteil sehr gering. Aus diesem Grund sind die Kurven "gesamtes Isopren" und "biogenes Isopren" fast identisch.

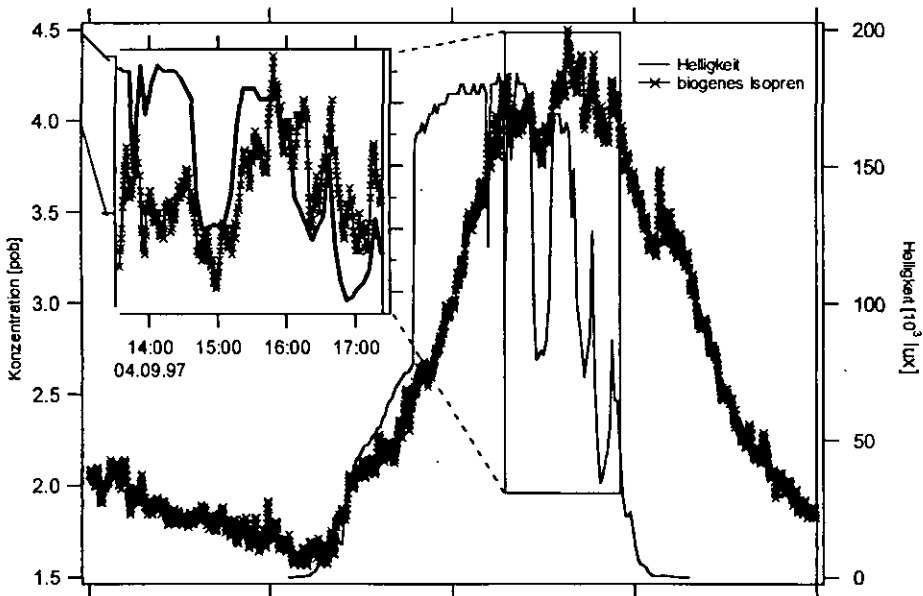


Abb. 4: Verläufe der Isoprenkonzentration und der Lichtintensität im Bereich Technikerstraße 25 am 4. September 1997. Während längerer Bewölkungsphasen zwischen 13.30 und 17.30 wurde eine positive Korrelation zwischen der Isoprenkonzentration und der Lichtstärke beobachtet.

Isoprenkonzentration, auch von den lokal vorherrschenden Luftströmungen abhängig. Die Konzentrationschwankungen im Minutenbereich sowie die Störung der Korrelation mit der Lichtstärke um 16.15 und der Konzentrationsanstieg kurz vor 19.00 können dadurch erklärt werden.

Dank: Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unter Projekt 12022 unterstützt.

3. Literatur:

- DE FRÉ, R., P. BRUYNSERAEDE & J.G. KRETZSCHMAR (1994): Air Pollution Measurements in Traffic Tunnels. *Env. – Health Perspectives*; 102; Supplement 4.
- FEHSENFELD, F., J. CALVERT, R. FALL, P. GOLDAN, A. GUENTHER, C.N. HEWITT, B. LAMB, S. LIU, M. TRAINER, H. WESTBERG & P. ZIMMERMANN (1992): Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. – *Global Biogeochem. Cycles*. 6: 389 - 430.
- FLYCKT, D.L. (1979): Seasonal variation in volatile hydrocarbon emissions from ponderosa pine and red oak. – Master thesis Wash State Univ.
- GUENTHER, A.B., R.K. MONSON & R. FALL (1991): Isoprene and monoterpene emission rate variability: Observations with eucalyptos and emission rate algorithm development. – *J. Geophys. Res.* 96: 10.799 - 10.808.
- HANSEL, A., A. JORDAN, R. HOLZINGER, P. PRAZELLER, W. VOGEL & W. LINDINGER (1995): Proton transfer mass spectrometry: on-line trace gas analysis at ppb level. – *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 149/150: 609 - 619.
- LAMB, B., A. GUENTHER, D. GAY & H. WESTBERG (1987): A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions. – *Atmospheric Environmen*: 2380 - 2390.
- LINDINGER, W., A. HANSEL & A. JORDAN (1998): On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Medical applications, food control and environmental research. – *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 173.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte des naturwissenschaftlichen-medizinischen Verein Innsbruck](#)

Jahr/Year: 1999

Band/Volume: [86](#)

Autor(en)/Author(s): Lindinger Werner, Jordan Alfons, Hansel Armin, Warneke Carsten, Holzinger Rupert

Artikel/Article: [Troposphärisches Isopren: Anteile aus Straßenverkehr und aus biogenen Quellen. 7-12](#)