Abschlußbericht zum Projekt

Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen

von

Dr. Thomas Kuhlbusch
LM-Chem. Astrid John

Projektleitung: Prof. Heinz Fissan

Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
Prozeß- und Aerosolmeßtechnik

In Kooperation mit

Prof. K.-G. Schmidt
Dr. F. Schmidt

Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
Verfahrenstechnik

für das

Ministerium für Umwelt, Raumordnung
und Landwirtschaft, NRW

08.06.2000

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis II
Abbildungsverzeichnis III
Tabellenverzeichnis V
1 Einleitung 1
2 Geräte, Aufbau und Standortbeschreibung der Stationen 3
3 Ergebnisse 9
3.1 Allgemeine Qualitätskontrolle 9
3.2 Zeitreihen Massenkonzentrationen (manuelle Filtriersammler) 11
3.3 Zeitreihen Massenkonzentrationen (kontinuierliche Filtriersammler) 13
3.4 Zeitreihen Anzahlkonzentrationen 14
3.5 Zeitreihen der chemischen Inhaltsstoffe 17
3.6 Zeitreihen der meteorologischen Bedingungen und Rückwärtstrajektorien 23
3.7 PM2.5/10 Verhältnisse der Massenkonzentrationen und Inhaltsstoffe 25
3.8 Tagesgänge 27
3.9 Windrichtungsabhängigkeiten 33
4 Diskussion 40
4.1 Vergleich der manuellen Filtriersammler untereinander 40
4.2 Vergleich der TEOM mit manuellen Filtriersammlern 44
4.3 Vergleich der optisch und thermisch bestimmten Rußkonzentrationen (BC) 48
4.4 Vergleiche von Geräten und Filtermaterialien für die chemische Analytik 50
4.5 Massenkonzentrationen und Massenverhältnisse 52
4.6 Durchschnittliche Massenkonzentrationen der chemischen Inhaltsstoffe 55
4.7 Windrichtungsabhängigkeiten 60
4.8 Chemische Zusammensetzung ("Filterkuchen") 61
4.9 Quellenzuordnung 64
4.10 Tagesgänge und Quellbeiträge regionaler Quellen 68
4.11 Beitrag der Winderosion zu PM 10 Massenkonzentrationen 71
4.12 Prozeßuntersuchungen zu Zeiträumen erhöhter PM 10 Massenkonzentrationen 74
5 Zusammenfassung 79
6 Literaturverzeichnis 82
Anhang 85
Anhang A Filterpläne 85
Anhang B Zeitliche Verläufe der chemischen Inhaltsstoffe 87
Anhang B1 Zeitreihen der chemischen Inhaltsstoffe 87
Anhang B2 PM 2.5/PM 10-Verhältnisse der chemischen Inhaltsstoffe 93
Anhang C Zeitreihen und Tagesgänge der kontinuierlichen Geräte 95
Anhang C1 Zeitreihen der Anzahlkonzentrationsverhältnisse (APS) 95
Anhang C2 Zeitreihen der PM 2.5/10 Massenverhältnisse (TEOM) 96
Anhang C3 Zeitreihen der Sonneneinstrahlung 97
Anhang C4 Tagesgänge Temperatur und Windgeschwindigkeit 97
Anhang D Multielementanalyse mit der TXRF 98
Anhang E Veröffentlichungen, Vorträge und Poster im Rahmen des Projektes 101
Anhang E1 Veröffentlichungen 101
Anhang E2 Vorträge und Poster 102

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Partikelvolumenverteilung atmosphärischer Aerosole 1
Abbildung 2: Abscheidecharakteristik von Partikeln in der menschlichen Lunge 2
Abbildung 3: Plan der eingesetzten Geräte und deren Meßwerte 4
Abbildung 4: Aufbau der Station in Voerde-Spellen 6
Abbildung 5: Lageplan Spellen (©1999Mapquest.com, Inc.) 7
Abbildung 6: Lageplan Oberhausen (©1999Mapquest.com, Inc.) 7
Abbildung 7: Lageplan Duisburg (©1999Mapquest.com, Inc.) 8
Abbildung 8: Lageplan Düsseldorf (©1999Mapquest.com, Inc.) 9
Abbildung 9: Beispiel des Vergleichs der TEOMs für PM 10 (Spellen, Sep.-Okt. 97; 30 min. Mittelwerte) 10
Abbildung 10: Vergleich der Windrichtung an der Station in Oberhausen (Höhe 3 m ü. G.) mit der in Essen-Vogelsang (TEMES-Meßnetz, 20 m ü. G.) 10
Abbildung 11: Zeitreihen der PMx Massenkonzentrationen (manuelle Filtriersammler) 11
Abbildung 12: Zeitreihen der Massenkonzentrationen (kontinuierliche Filtriersammler) 14
Abbildung 13: Zeitreihen der PMx Anzahlkonzentrationen 15
Abbildung 14: Ausgewählte Anzahl- und Massengrößenverteilungen 16
Abbildung 15: Vergleich der PM 10 Anzahl- (APS) und Massenkonzentrationen (man. Filtriersammler) für Spellen Sep.-Okt. 97 17
Abbildung 16: Zeitreihen der optisch bestimmten BC-Massenkonzentrationen 19
Abbildung 17: Zeitreihen der Ruß-Konzentrationen 19
Abbildung 18: Zeitreihen der Konzentrationen an organischem Kohlenstoff (OC) 20
Abbildung 19: Zeitreihen der Konzentrationen der Summe der analysierten PAHs 20
Abbildung 20: Zeitreihen der Nitrat-Konzentrationen 21
Abbildung 21: Zeitreihen der Sulfat-Konzentrationen 21
Abbildung 22: Zeitreihen der Ammonium-Konzentrationen 22
Abbildung 23: Zeitreihen der Blei-Konzentrationen 22
Abbildung 24: Zeitreihen der Eisen-Konzentrationen 23
Abbildung 25: Zeitreihen der Windgeschwindigkeit (TEMES-Meßnetz) 24
Abbildung 26: Zeitreihen des Niederschlages (TEMES-Meßnetz) 24
Abbildung 27: Zeitreihen der Transportstrecke und der Verweilzeit über dem Meer (Rückwärtstrajektorien) 25
Abbildung 28: Zeitreihen der PM 2.5/10 Massenverhältnisse (man. Filtriersammler) 26
Abbildung 29: Zeitreihen der PM 2.5/10 Massenverhältnisse (TEOM) 27
Abbildung 30: Tagesgänge der PM 10 Massenkonzentrationen (TEOM) 29
Abbildung 31: Tagesgänge der PM 2.5 Massenkonzentrationen und PM 2.5/10 Verhältnisse (TEOM) 30
Abbildung 32: Tagesgänge BCo und BCo/PM 2.5 32
Abbildung 33: Windrosen der Windrichtungshäufigkeit 33
Abbildung 34: Windrosen der PM 10 Massenkonzentrationen 35
Abbildung 35: Windrosen der PM 2.5 Massenkonzentrationen 35
Abbildung 36: Windrosen der Gesamtschwebstaub-Massenkonzentrationen (TSP) 36
Abbildung 37: Windrosen der BC_O-Massenkonzentrationen 37
Abbildung 38: Windrosen der PM 2.5/10 Massenkonzentrationsverhältnisse 38
Abbildung 39: Windrosen der BC_O/PM 2.5 Massenkonzentrationsverhältnisse 38
Abbildung 40: Windrosen des mittleren Niederschlages 39
Abbildung 41: Windrosen der mittleren Windgeschwindigkeit 40
Abbildung 42: DHA 80 vs. LVS 3 41
Abbildung 43: LVS 3 II vs. LVS 3 I 42
Abbildung 44: LVS 3 vs. DHA 80 43
Abbildung 45: LVS 3 vs. RAAS 43

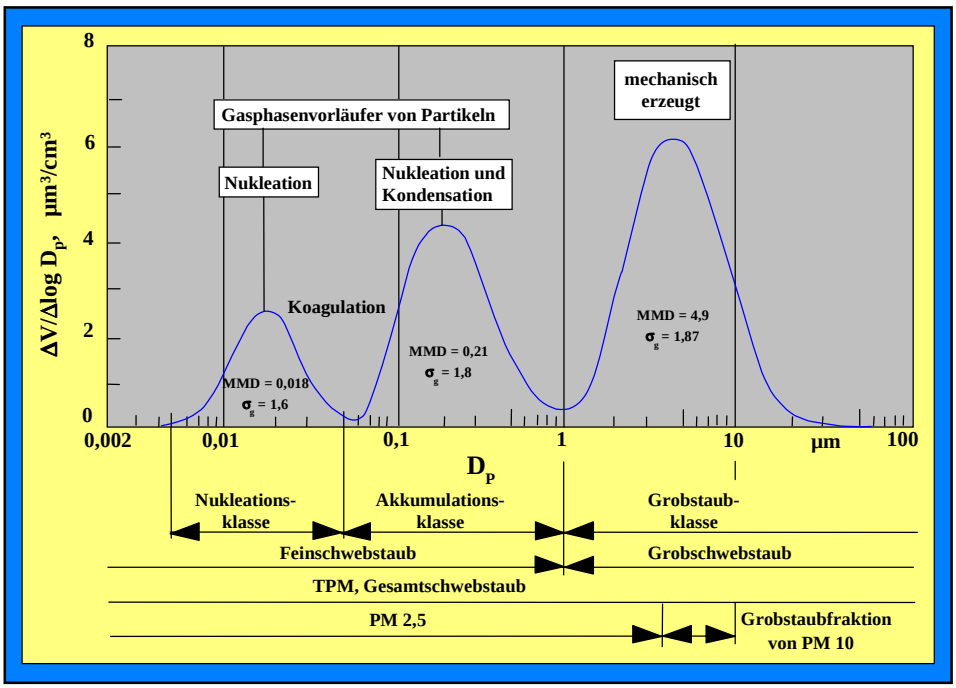
Abbildung 46: DHA 80 vs. RAAS 44
Abbildung 47: Vergleich TEOM mit den manuellen Filtriersammlern.....46
Abbildung 48: Vergleich BC_O zu BC_t 48
Abbildung 49: Korrelation zwischen dem BAP/COR-Verhältnis und der Gesamt-PAH-Konzentration 58
Abbildung 50: Chemische Zusammensetzung der PM 2.5-Fraktionen 62
Abbildung 51: Chemische Zusammensetzung der PM 10-Fraktionen 63
Abbildung 52: Idealisierte Tagesgänge für die städtischen Hintergrundstationen 68
Abbildung 53: Idealisierte Tagesgänge für die ländliche Stationen Spellen 70
Abbildung 54: Beispiel zur Berechnung des Winderosionsbeitrages zu PM 10 (Oberhausen, Filterwerte) 72
Abbildung 55: Zeitreihen und Episoden mit erhöhten PM 10 Massenkonzentrationen 74
Abbildung 56: Zeitreihen der Cadmium-Konzentrationen 87
Abbildung 57: Zeitreihen der Nickel-Konzentrationen 87
Abbildung 58: Zeitreihen der Beryllium-Konzentrationen.....88
Abbildung 59: Zeitreihen der Arsen-Konzentrationen 88
Abbildung 60: Zeitreihen der Zink-Konzentrationen 89
Abbildung 61: Zeitreihen der Benzo[a]pyren-Konzentrationen 89
Abbildung 62: Zeitreihen der Benzo[e]-pyren-Konzentrationen.....89
Abbildung 63: Zeitreihen der Benz[a]antracen-Konzentrationen.....90
Abbildung 64: Zeitreihen der Dibenz[a,h]antracen-Konzentrationen 90
Abbildung 65: Zeitreihen der Benzo[g,h,i]perylen-Konzentrationen.....91
Abbildung 66: Zeitreihen der Coronen-Konzentrationen 91
Abbildung 67: Zeitreihen der Chlorid-Konzentrationen.....91
Abbildung 68: Zeitreihen der Natrium-Konzentrationen 92
Abbildung 69: Zeitreihen der Kalium-Konzentrationen.....92
Abbildung 70: Zeitreihen der Calcium-Konzentrationen 93
Abbildung 71: Zeitreihen der Magnesium-Konzentrationen 93
Abbildung 72: Zeitreihen der PM 2.5/PM 10-Verhältnisse für Ruß 94
Abbildung 73: Zeitreihen der PM 2.5/PM 10-Verhältnisse für Nitrat.....94
Abbildung 74: Zeitreihen der PM 2.5/PM 10-Verhältnisse für Sulfat.....94
Abbildung 75: Zeitreihen der PM 2.5/PM 10-Verhältnisse für Calcium.....94
Abbildung 76: Zeitreihen der APS-Anzahlkonzentrationsverhältnisse 95
Abbildung 77: Zeitreihen der PM 2.5/10 Massenverhältnisse (TEOM).....96
Abbildung 78: Zeitreihen der Strahlung 97
Abbildung 79: Tagesgänge der Temperatur und Windgeschwindigkeit 97
Abbildung 80: Aufbau des Kaskaden-ISP für die Multielementanalytik mit der TXRF 98
Abbildung 81: Zeitreihen der Elemente Calcium, Eisen und Schwefel (vorläufige Daten).....99

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chemische Inhaltsstoffbestimmung.....5
Tabelle 2: Standorte und Zeiträume der Meßkampagnen.....6
Tabelle 3: Fehler in der Massenkonzentrationsbestimmung durch Wägeunsicherheit 12
Tabelle 4: Übersicht der chemischen Analytik.....17
Tabelle 5: Vergleich TEOM und manuelle Filtriersammler.....47
Tabelle 6: Vergleich zwischen Aethalometer und VDI-Referenzverfahren für BC.....49
Tabelle 7: Massenkonzentrationen und PM 2.5/10 Verhältnisse.....53
Tabelle 8: Hochrechnungen der Überschreitungen der Tagesmittelgrenzwerte.....54
Tabelle 9: Massenverhältnis TEOM zu manuellen Filtriersammlern.....54
Tabelle 10: Vergleich der Metallkonzentrationen 55
Tabelle 11: Vergleich der EC- und OC-Massenkonzentrationen 56
Tabelle 12: Vergleich der PAH-Massenkonzentrationen 58
Tabelle 13: Vergleich der Massenkonzentrationen der mit der Ionenchromatographie bestimmten Inhaltsstoffe 59
Tabelle 14: Anteile an den SO_2-Emissionen für Deutschland (nach CORINAIR 90) 65
Tabelle 15: Anteile an den NO_x-Emissionen für Europa (nach CORINAIR 90) 65
Tabelle 16: Anteile an den NH_3-Emissionen für die Nordhalbkugel (nach Böttger et al. 1978) 65
Tabelle 17: Beiträge verschiedener Quellen zu den Massenkonzentrationen an den einzelnen Standorten.....66
Tabelle 18: Anteile an einzelnen Emissionen für Nordrheinwestfalen (nach Emissionskataster LUA NRW, 1999).....66
Tabelle 19: Beiträge verschiedener Quellen zu den Massenkonzentrationen an den einzelnen Standorten (nach Emissionskataster LUA NRW).....67
Tabelle 20: Vergleich der Quellenzuordnung über die europäischen/nationalen Emissionskataster bzw. das des Landes Nordrhein-Westfalen 67
Tabelle 21: Beiträge regelmäßiger, regionaler Quellen zur Immissionssituation 71
Tabelle 22: Zusammenfassung der gemittelten Abschätzungen der Anteile von aufgewirbelten und Hintergrundpartikeln an PM 2.5-10 73
Tabelle 23: Spellen, 1.9.-17.10. 1997 75
Tabelle 24: Spellen, 8.7.-5.8. 1998 76
Tabelle 25: Oberhausen, 11.2.-9.3. 1998.....76
Tabelle 26: Duisburg, 5.10.-4.11. 1998 77
Tabelle 27: Zusammenfassung der Episoden mit erhöhten PM 10 Massenkonzentrationen ...77
Tabelle 28: Übersicht über die analysierten Inhaltsstoffe während der 1. Meßkampagne.....85
Tabelle 29: Übersicht über die analysierten Inhaltsstoffe während der 2. Meßkampagne.....86
Tabelle 30: Übersicht über die analysierten Inhaltsstoffe während der 3. Meßkampagne.....86
Tabelle 31: Übersicht über die analysierten Inhaltsstoffe während der 4. Meßkampagne.....86
Tabelle 32: Übersicht über die PM 2.5/PM 10-Verhältnisse der chemischen Inhaltsstoffe.....93
Tabelle 33: Mittlere Elementkonzentrationen [ng/m³] der 5. Meßkampagne (vorläufige Werte).....100

1 Einleitung

Bereits vor ca. 200 Jahren wurde erkannt, daß luftgetragener Staub gesundheitliche Auswirkungen auf den Menschen hat. Sir Percival Pott bemerkte, daß Schornsteinfeger, die extrem hohen Rußkonzentrationen[1] ausgesetzt waren, ungewöhnlich häufig an Hodenkrebs erkrankten (Goldberg, 1985). Diese Erkrankungen wurden wahrscheinlich durch die im Ruß enthaltenen kanzerogenen Substanzen wie Benzo(a)pyren verursacht. In den 70er und 80er Jahren dieses Jahrhunderts folgten die ersten wirkungsbezogenen, epidemiologischen Studien, die einen deutlichen Zusammenhang zwischen atmosphärischer Gesamtschwebstaubbelastung und Atemwegserkrankungen bzw. Sterblichkeitsraten zeigten. Etwa zur gleichen Zeit erfolgten erste Messungen der Größenverteilung atmosphärischer, luftgetragener Partikel.
Abbildung 1 zeigt eine typische Größenverteilung luftgetragener Partikel in der Außenluft (nach Whitby, 1978, und John, 1993). Es sind drei signifikante Größenklassen zu erkennen. Die Klasse mit einem medianen Partikeldurchmesser um 0,018 µm (1 µm = $1*10^{-6}$ m) wird als



nach Whitby (1978) und John (1993)

Abbildung 1: Partikelvolumenverteilung atmosphärischer Aerosole

Nukleationsklasse bezeichnet. Diese entsteht hauptsächlich durch Gas-zu-Partikel-Umwandlungsprozesse (chemische Reaktionen und Kondensation) und anschließender Koagulation. Partikel dieser Größenklasse haben eine relativ kurze Verweilzeit in der Atmosphäre und werden z. B. in der Nähe von Verbrennungsquellen beobachtet. Partikel der Nukleationsklasse koagulieren meistens mit Partikeln der nächsten Größenklasse, der Akkumulationsklasse (0,21 µm medianer Durchmesser). Die letztere Klasse bildet sich auch mittels Gas-zu-Partikel-Umwandlungsprozessen oder durch Koagulation. Die Partikel der Akkumulationsklasse wachsen während ihrer atmosphärischen Verweilzeit durch Kondensation weiter an, bis eine trockene oder nasse Deposition erfolgt. Durch diesen Prozeß wird die Partikelgröße der Akkumulationsklasse auf wenige Mikrometer im Durchmesser beschränkt und kann somit klar von der nächst größeren Klasse, der Grobstaubklasse (≈ 4,9 µm) unterschieden werden. Partikel der letzten Klasse gelangen hauptsächlich durch mechanische Prozesse wie

[1] Luftgetragener Staub aus nicht vollständig verbranntem, organischem Brennmaterial

Aufwirbelung von Erdkrustenmaterial, Seesalz und Pflanzenteilchen in die Atmosphäre. Auf Grund der Herkunft, Entstehungsprozesse und relativ kurzen Verweilzeit in der Atmosphäre ist der Grobstaub stark orts- und zeitabhängig.

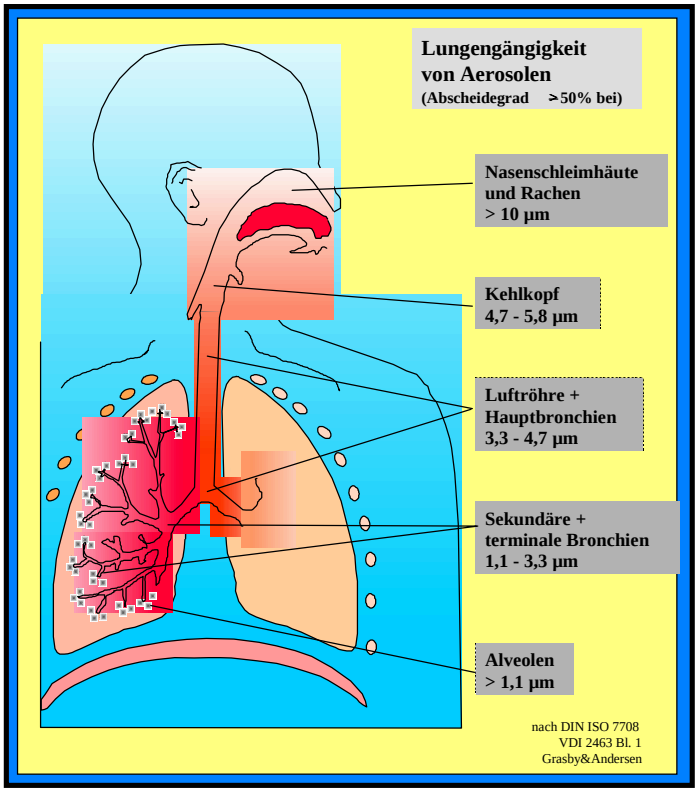


Abbildung 2: Abscheidecharakteristik von Partikeln in der menschlichen Lunge

In den 80er Jahren dieses Jahrhunderts wurde auch die Lungengängigkeit von Partikeln untersucht. Abbildung 2 zeigt schematisch die Eindringtiefe von Partikeln in Abhängigkeit von deren aerodynamischen Durchmessern. Es ist deutlich ein Zusammenhang zu erkennen; je kleiner die Partikel, desto größer die Eindringtiefe in die Lunge. Partikel mit einem Durchmesser von größer 10 µm werden bereits im Nasen- und Rachenbereich abgeschieden, Partikel kleiner als ca. 4 µm passieren sogar den Kehlkopf und die Hauptbronchien und gelangen somit in die Lungenflügel. Die feinsten Partikel mit Durchmessern kleiner als 1 µm gelangen bis in die Lungenbläschen (Alveolen).
Die neuen Entwicklungen in der Aerosolmeßtechnik erlauben seit Ende der 80er Jahre eine größenfraktionierte Schwebstaubmassen- und -inhaltsstoffbestimmung. Zusammen mit den Ergebnissen aus der Lungengängigkeit von luftgetragenen Partikeln kann somit eine Differenzierung von Stäuben in einatembare und nicht-einatembare Fraktionen erfolgen. Resultierend aus den Untersuchungen der Lungengängigkeit von Partikeln sind heutzutage vor allem zwei Fraktionen, PM 10 (Partikel mit einem Durchmesser von ≤ 10 µm; einatembar) und PM 2.5 (lungengängig, Feinschwebstaub), von Interesse. Neue epidemiologische Studien in den 90er Jahren konnten nun den Einfluß verschiedener Partikelgrößen auf Atemwegserkrankungen und Mortalität untersuchen. So fanden Katsouyanni et al. (1995) z. B., daß kurzzeitige Anstiege der Luftschadstoffkonzentrationen, häufig ausgedrückt als Feinschwebstaub, zu einem Anstieg der Sterblichkeit führen: 3,5 von 1.000.000 Menschen sterben zusätzlich bei einem Anstieg des 3-Tagesmittelwertes von PM 10 um 50 µg/m³. Studien in den USA und Europa fanden für Partikel < 10 µm keine Wirkungsschwellen und gesundheitliche Beeinträchtigungen auch noch bei sehr geringen Tagesmitteln der PM 10 Konzentrationen (Dockery et al., 1993; Pope et al., 1995). Insbesondere eine epidemiologische Studie in mehreren Großstädten der USA hat einen deutlichen Zusammenhang zwischen zunehmenden Mortalitätsraten und

zunehmenden Konzentrationen an „feinen Partikeln (< 2,5 µm, PM 2.5)“ aufgezeigt (Dockery et al., 1993). Eine Studie von Wichmann (1996) deutet an, daß insbesondere Partikel < 1 µm gesundheitliche Auswirkungen haben. In dieser Studie, in der Auswirkungen von Partikeln mit Durchmessern zwischen 0,01 und 2,5 µm untersucht wurden, wurde festgestellt, daß Effekte wie „Husten“ und „Krank fühlen während des Tages“ bei der kleinsten Staubfraktion (0,01-0,1 µm) am stärksten ausgebildet waren. Diese Ergebnisse der epidemiologischen Studien führten zu Diskussionen über bisherige Meßmethoden und Standards in der Luftreinhaltung. Mitte 1999 wurde eine neue Richtlinie (Council Directive 1999/30/EC) des Europäischen Rates erlassen, die die Messung von PM 10 und PM 2.5 vorschreibt und Grenzwerte für PM 10 setzt. Zur Zeit gibt es aber nur wenige detaillierte, längerfristige Studien über Partikelgrößenverteilungen, -massenverteilungen und deren chemische Inhaltsstoffe in Bezug auf die neue Richtlinie.
Mit diesem Hintergrund startete Ende 1996 im Rahmen des Umweltforums der GMU-Duisburg ein neues, interdisziplinäres, vom Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft (MURL) gefördertes Projekt „Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen“. Unter der Leitung von Prof. Dr. Heinz Fissan und Koordinierung von Dr. Thomas Kuhlbusch kooperierten die Fachgebiete Prozeß- und Aerosolmeßtechnik (Prof. Dr. H. Fissan), und Verfahrenstechnik/Umwelttechnik (Prof. Dr. K.-G. Schmidt) der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg und das Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA, Dr. Pfeffer) mit dem Ziel (1) die luftgetragenen Partikel möglichst umfassend physikalisch und chemisch zu beschreiben, (2) einen Vergleich zwischen vorhandenen Meßgeräten zur Schaffung einer Vergleichbarkeit der Ergebnisse durchzuführen und (3) Quellen, Herkunft, Ausbreitung und Transport luftgetragener Partikel (Anzahl-, Massengrößenverteilung, chemische Größenverteilung) zu untersuchen. Außerdem wurden auch neue, von der Prozeß- und Aerosolmeßtechnik weiterentwickelte Geräte im Dauerbetrieb unter Umweltbedingungen getestet. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen von mehreren Feldmeßkampagnen an verschiedenen Standorten im Großraum Duisburg mit unterschiedlichen Belastungsgraden durchgeführt und die Ergebnisse aus diesen sind in diesem Bericht zusammengefaßt.

2 Geräte, Aufbau und Standortbeschreibung der Stationen

Abbildung 3 zeigt das Meßplanungsschema des Projektes. Allgemein wird nach diesem Meßplan das zu untersuchende Meßobjekt Schwebstaub physikalisch und chemisch partikelgrößenabhängig beschrieben. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß auf Grund der verschiedenen atmosphärischen Verweilzeiten und des unterschiedlichen Ursprungs signifikante chemische Unterschiede zwischen den Größenklassen zu erwarten sind.

Physikalische Beschreibung

Die Partikelgrößenverteilung wird mit Hilfe zweier Instrumente quasi on-line bestimmt. Ein DMPS (Differential Mobility Particle Sizer) trennt Partikel nach ihrer elektrischen Mobilität im Anschluß einer elektrischen Aufladung. Diese Partikel werden dann in einem Kondensationskeimzähler erfaßt und in eine Anzahl-Größenverteilung umgerechnet. Das DMPS mißt Partikel im Größenbereich von 0,1-0,9 µm. Für den anschließenden Partikelgrößenbereich bis ca. 15 µm wird ein APS (Aerodynamic Particle Sizer) verwendet, der Partikel nach ihrer Masse und Strömungswiderstand trennt. Durch die Kombination der Ergebnisse beider Meßgeräte werden quantitative Informationen über die Anzahlgrößenverteilung der Partikel erhalten.
Neben der Partikelanzahlgrößenverteilung wird auch die Massenverteilung für vier Größenklassen erfaßt (Gesamtpartikelmasse, PM 10, PM 2.5, PM 1.0). Als on-line Geräte werden das β-Staubmeter zur Erfassung der Gesamtschwebstaubmasse und zwei TEOM (Tapered Ele-

ment Oscillating Microbalance) für die PM 10 und PM 2.5 Fraktion verwendet. Das β-Staubmeter, auch β-Staubmonitor genannt, arbeitet nach dem Prinzip der massenabhängigen Abschwächung von β-Strahlen. Beim TEOM wird der im angesaugten Luftstrom enthaltene Schwebstaub auf einem Filter abgeschieden, der Bestandteil einer oszillierenden Einheit ist. Mit Änderung der Filterbeladung ändert sich die Frequenz der oszillierenden Einheit. Diese Frequenzänderung wird in Massenänderung pro Zeit und mit dem bestimmten Volumenstrom in atmosphärische Partikelmassenkonzentrationen umgerechnet.
Als Geräte zur diskontinuierlichen Erfassung der größenfraktionierten atmosphärischen Schwebstaubmassenkonzentrationen werden konventionelle Filterabscheider mit verschiedenen Probenahmeköpfen eingesetzt. Größenfraktionen, die im Rahmen dieses Projektes untersucht werden, sind PM 10, PM 2.5 und PM 1.0. Die verwendeten Probenahme-

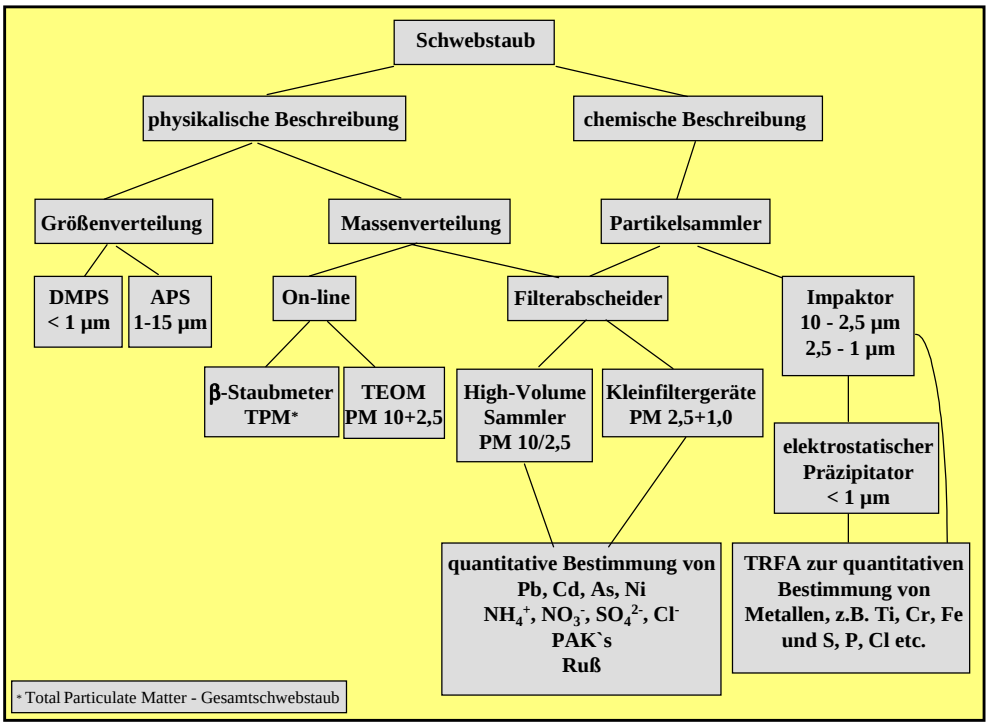


Abbildung 3: Plan der eingesetzten Geräte und deren Meßwerte

köpfe arbeiten nach dem Impaktionsprinzip, bei dem alle Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von größer als dem Gewünschten (z. B. > 10 µm, PM 10) auf einer Impaktionsoberfläche abgeschieden werden und nur kleinere Partikel auf die Filter gelangen. Die Partikelmasse wird durch Differenzwägung vor und nach der Beladung mit luftgetragenen Partikeln bestimmt und in Verbindung mit den aufgezeichneten Volumenströmen in Massenkonzentrationen (µg/m³) umgerechnet.
Als Sammelgeräte wurden ein High-Volume-Sammler (DHA 80, Digitel) und zwei Kleinfiltergeräte (LVS 3, Derenda) verwendet, die mit einem Volumenstrom von 30 m³/h bzw. 2,3 m³/h betrieben werden. Bei der ersten Meßkampagne in Voerde-Spellen stand uns zusätzlich ein Grasby & Andersen PM 2.5 Filtriersammler (US Referenzsammler, 1 m³/h) zur Verfügung. Im Gegensatz zu den on-line Meßgeräten werden die Filtergeräte hauptsächlich zur Bestimmung von 24 Stunden-Mittelwerten verwendet.

Chemische Beschreibung

Zur größenabhängigen chemischen Beschreibung luftgetragener Aerosole werden sowohl die mit den oben aufgeführten Sammelgeräten beprobten Filter als auch ein speziell für diese Zwecke entwickelter Kaskadenimpaktor mit einem elektrostatischen Präzipitator für die Größenstufen < 10 µm, < 2,5 µm und < 1,0 µm verwendet. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über

die chemischen Substanzen, die in den Filter- und Kaskadenimpaktorproben quantitativ bestimmt werden. Ebenfalls werden in Tabelle 1 die hauptsächlichen Quellen, der Partikelgrößenbereich in dem mengenmäßig die größten Anteile der Substanz erwartet werden und die Meßmethode aufgeführt.

Tabelle 1: Chemische Inhaltsstoffbestimmung

Substanz	Hauptsächliche Quellen	Größe	Art der Bestimmung
Ca, Si	Krustenmaterial Windaufwirbelungen	> 2 µm	TRFA
Pb	Verbrennungsprozesse, industrielle Prozesse	< 2 µm	AAS, TRFA
PAK's Ruß	Verbrennungsprozesse	< 2 µm	HPLC Coulometrie
Fe, Cd, As, Ni, Ti, etc.	Industrielle Prozesse, Krustenmaterial	häufig bimodal	AAS, TRFA
NH_4^+	Tierhaltung	< 1 µm	Ionenchromatographie
NO_3^-, SO_4^{2-}	aus NO_x und SO_2 bzw. DMS durch Gas-zu-Partikel-Umwandlungen	< 1 µm	Ionenchromatographie

u. a.

PAK's: poly-aromatische Kohlenwasserstoffe, TRFA: Total Reflektierende Röntgenfluoreszenzanalyse, AAS: Atom-Absorptionsspektrometrie, HPLC: High Performance Liquid Chromatography, bimodal: zwei Peaks, DMS: Dimethylsulfid (CH_3SCH_3) vorrangig aus Ozeanen.

Der Kaskadenimpaktor mit anschließendem elektrostatischem Präzipitator (Dixkens et al., 1993) wurde im Rahmen dieses Projektes speziell zur Anwendung des hochempfindlichen chemischen Analyseverfahrens TRFA entwickelt. Insbesondere bei den kleineren Partikelfraktionen (PM 2.5 und PM 1.0) muß mit relativ geringen Massen gerechnet werden. Um trotzdem für die chemische Analyse eine vergleichbare Zeitauflösung von 6-24 h (zu der der anderen Meßgeräte) zu erreichen, wird die TRFA eingesetzt. Luftgetragene Partikel werden in dem entwickelten Kaskadenimpaktor direkt auf den Probenträgern der TRFA abgeschieden, so daß keine Vorbehandlungsschritte benötigt werden. Bei der TRFA wird die gesamte Probe mit fokussierten Röntgenstrahlen bestrahlt und die atomspezifischen Fluoreszenzenergien quantitativ detektiert. Dieses ermöglicht eine gleichzeitige, quantitative Multielementbestimmung (z. B. Si, P, S, Ca, Ti, Cr etc.) der Probe.

Aufbau der Stationen

Für die Messungen an allen Stationen außer auf dem Dach der Universität Duisburg standen uns Meßcontainer aus dem TEMES-Meßnetz des Landesumweltamtes NRW zur Verfügung. In diesen Containern wurden die online Meßgeräte β-Staubmeter, zwei TEOM's und der Immissionsimpaktor (ISP) für die TRFA eingebaut. Das APS und das Aethalometer waren in einem LIB-Gehäuse außerhalb des Containers untergebracht. Die manuellen Filtriersammler konnten außen aufgestellt werden. Bei den Messungen auf dem Dach der Universität Duisburg und an der Verkehrsstation in Düsseldorf waren die TEOM's, der ISP und das DMPS in extra klimatisierten Gehäusen aufgestellt. Abbildung 4 zeigt als Beispiel den Aufbau der Station in Voerde-Spellen. Die Sammelhöhe aller Meßinstrumente war bei allen Meßkampagnen 3 m.

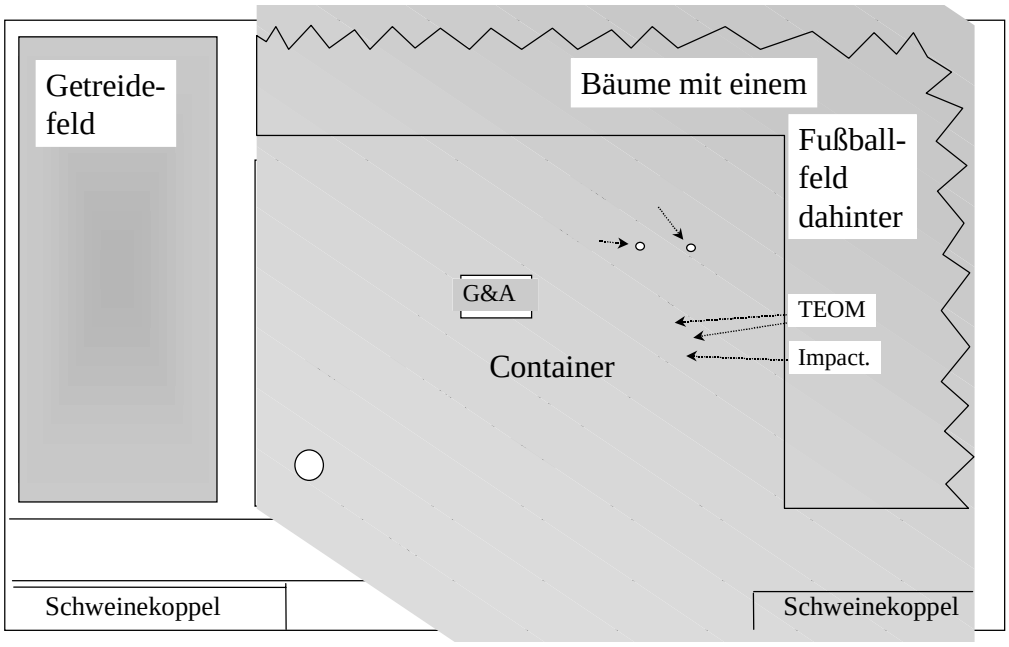


Abbildung 4: Aufbau der Station in Voerde-Spellen

Standortbeschreibungen

Insgesamt wurden fünf Meßkampagnen an vier verschiedenen Standorten im Ruhrgebiet durchgeführt.

Tabelle 2: Standorte und Zeiträume der Meßkampagnen

Meßkampagne	Standort	Charakterisierung	Zeitraum
MK 1	Voerde-Spellen	ländlich	1. Sep. –17. Okt. 97
MK 2	Oberhausen	städtisch Hintergrund	11. Feb. –9. Mär. 98
MK 3	Voerde-Spellen	ländlich	8. Jul. – 5. Aug. 98
MK 4	Duisburg	städtisch-industriell	5. Okt. – 5. Nov. 98
MK 5	Düsseldorf	Verkehrsstation	4.-29. Nov. 99

Die Standorte wurden nach ihrer Verfügbarkeit und Standorttypen ausgewählt. Als generelle Standorttypen wurden eine ländliche, zwei städtische und eine Verkehrsstation untersucht. Am ländlichen Standort wurde außerdem sowohl im Sommer als auch im Herbst eine Meßkampagne durchgeführt.

Voerde-Spellen: (ländlich)
Die Station Voerde-Spellen liegt etwa 30 km nordwestlich von Duisburg. Die Station ist direkt umgeben von Schweinekoppeln, Weizen- und Maisfeldern, und einigen Bäumen und einem Fußballplatz in nordwestlicher Richtung. Der nächstgelegene Ort ist Voerde-Spellen mit ca. 500 Einwohnern in nordwestlicher Richtung. Es gibt keine Industrie in der direkten Umgebung. Ein Kraftwerk liegt ca. 5 km in südwestlicher Richtung und eine chemische Fabrik auch ca. 5 km entfernt in nordnordwestlicher Richtung. Die Straße direkt vor der Station ist kaum befahren und wird hauptsächlich von Bauern mit ihren Traktoren benutzt (ca. 2 Fahrzeuge pro Stunde).

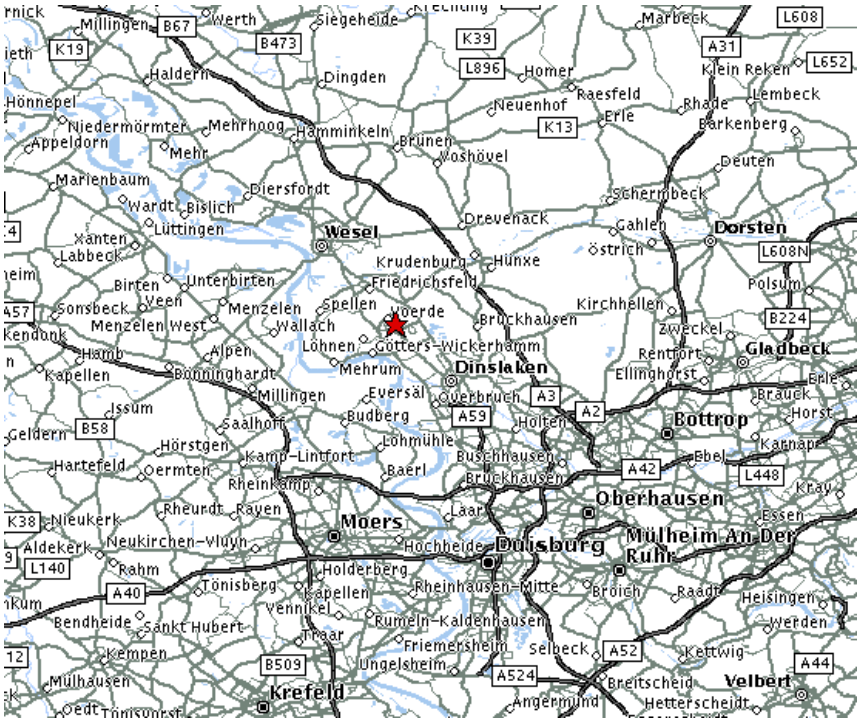


Abbildung 5: Lageplan Spellen (©1999Mapquest.com, Inc.)

Oberhausen: (städtischer Hintergrund)

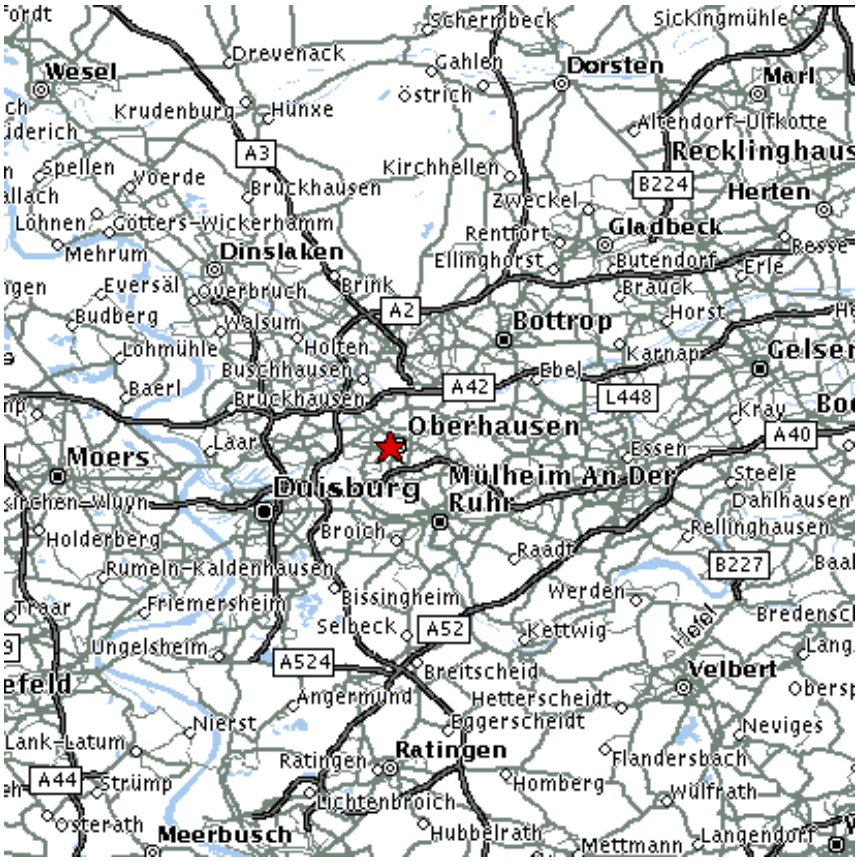


Abbildung 6: Lageplan Oberhausen (©1999Mapquest.com, Inc.)

Diese Station liegt am Rand eines Schulhofes in dem städtischen Wohngebiet Oberhausen-Osterfeld. Es gibt keine größeren Industrieanlagen in der näheren Umgebung. Eine wenig befahrene Straße führt in ca. 100 m Abstand in südlicher Richtung an der Station vorbei. Die

Station ist in der weiteren Umgebung 500-1000 m von mehreren Hauptstraßen umgeben und mehrere Autobahnen liegen in der weiteren Umgebung.

Duisburg:

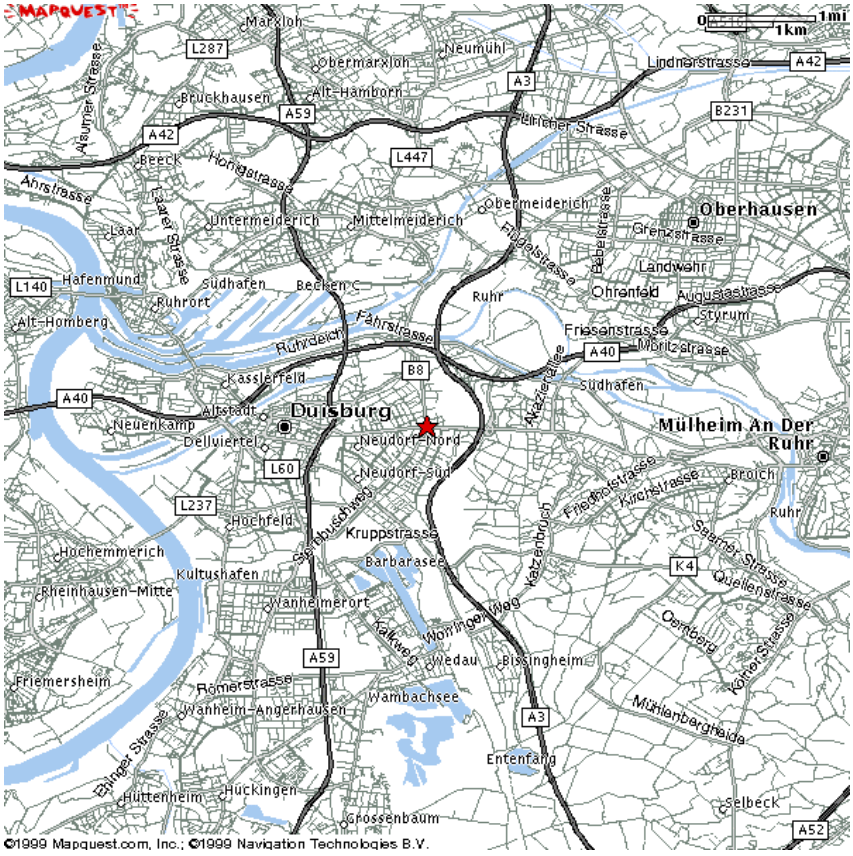


Abbildung 7: Lageplan Duisburg (©1999Mapquest.com, Inc.)

Die Station in Duisburg war auf dem Dach des BB-Gebäudes der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg und lag ca. 54 m über Grund. Das Gebäude liegt in einem Wohngebiet, ist aber in näherer Umgebung (von West bis Nord) von Industrie, hauptsächlich stahlverarbeitender Industrie, umgeben. In einem Umkreis von ca. 5 km liegen in westlicher, nördlicher und östlicher Richtung Autobahnen. Mehrere Hauptstraßen liegen in der näheren Umgebung der Meßstation. Auf Grund der Lage in einem städtischen Wohngebiet und der naheliegenden Industrie kann dieser Standort als industriell beeinflußte städtische Hintergrundstation angesehen werden. Durch die erhöhte Lage der Station wird der Standort geringer durch Emissionen in der unmittelbaren Umgebung beeinflußt.

Düsseldorf: (Verkehrsstation)
Dieser Standort ist hauptsächlich durch Verkehr beeinflußt und liegt auf einer Insel zwischen zwei dreispurigen Straßen. Zählungen zeigen ein durchschnittliches Verkehrsaufkommen von etwa 35000 Fahrzeugen am Tag. Der Verkehr verläuft während der Hauptverkehrszeiten nur stockend. In nordnordwestlicher Richtung liegt in unmittelbarer Nähe eine Großbaustelle.
In der gleichen Richtung etwa 2 km entfernt liegt der Stadtkern von Düsseldorf. Ansonsten ist die Station hauptsächlich von Wohn- und Geschäftsgebieten umgeben.

Abbildung 8: Lageplan Düsseldorf (©1999Mapquest.com, Inc.)

3 Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln werden die bestimmten Meßwerte und für die Dateninterpretation wichtigen Verhältnisse vorgestellt. Weitere Hilfsdaten, die bei der Interpretation und Diskussion nur teilweise benötigt werden, sind im Anhang aufgeführt. Im nächsten Kapitel "Diskussion" werden die hier vorgestellten Werte in Hinblick auf Datenqualität und Vergleichbarkeit, Überschreitungen der Grenzwerte, räumliche Quellenzuordnung, relevante atmosphärische Prozesse und wichtige Quellen ausgewertet und diskutiert.

3.1 Allgemeine Qualitätskontrolle

Zur allgemeinen Qualitätskontrolle wurden verschiede Maßnahmen und Überprüfungen der Datensätze durchgeführt. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten aufgelistet.

a) Reinigung der Vorabscheider alle 3-4 Tage
b) Überprüfung und gegebenenfalls Kalibrierung der Volumenströme alle 7 Tage
c) Führen von Datenblättern für jedes Gerät und jeden Filter
d) Überprüfung der eingesetzten Geräte vor und nach jeder Meßkampagne
e) Vergleich der bestimmten Massenkonzentrationen mit den gleichen Filtriersammlern

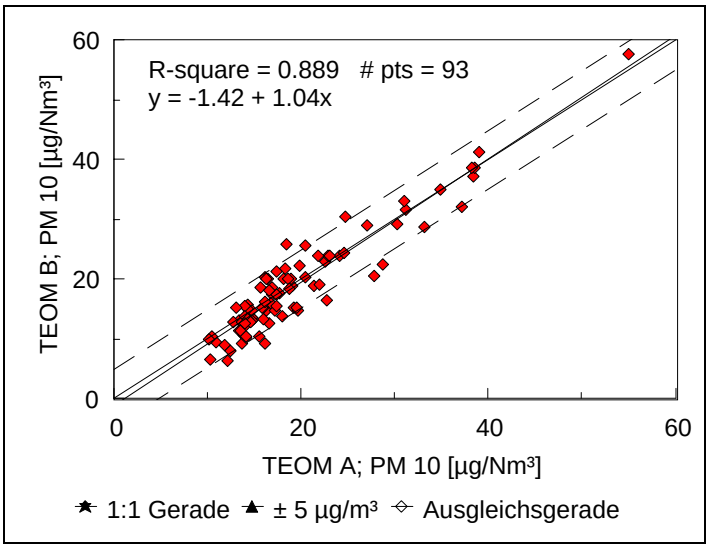


Abbildung 9: Beispiel des Vergleichs der TEOMs für PM 10 (Spellen, Sep.-Okt. 97; 30 min. Mittelwerte)

f) Vergleich der bestimmten Massenkonzentrationen mit den verschiedenen Filtriersammlern
g) Vergleich der bestimmten BC_O-Massenkonzentrationen zwischen Aethalometer und der thermischen Inhaltsstoffanalyse
h) Vergleich der chemischen Inhaltsstoffanalytik mit verschiedenen Filtermaterialien
i) Überprüfung der Beeinflussung der örtlichen Bebauung auf die Windrichtung

Abbildung 10 zeigt eine Zeitreihe der Windrichtung während der Meßkampagne in Oberhausen gemessen an der Station (3 m ü. G.) und in Essen-Vogelsang (TEMES-Meßnetz; 20 m ü. G.). Beide Zeitreihen zeigen eine gute Übereinstimmung. Hieraus kann geschlossen werden, daß die örtliche Bebauung an der Station in Oberhausen nicht die Windrichtung beeinflußt. Diese Vergleiche wurden für die Stationen in Spellen, Oberhausen und Duisburg durchgeführt und es wurde kein Einfluß der örtlichen Bebauung auf die Windrichtung festgestellt.

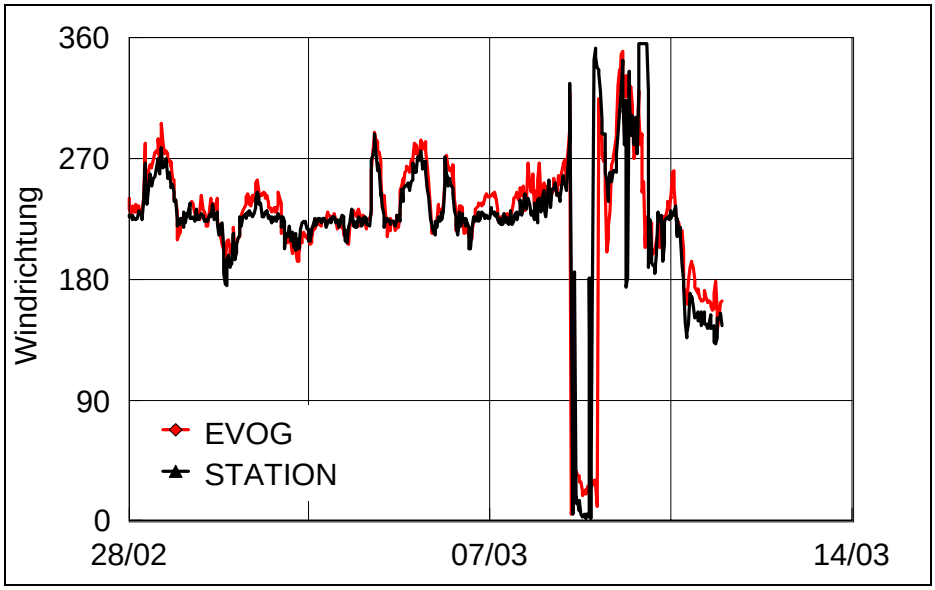


Abbildung 10: Vergleich der Windrichtung an der Station in Oberhausen (Höhe 3 m ü. G.) mit der in Essen-Vogelsang (TEMES-Meßnetz, 20 m ü. G.)

j) Überprüfung der Daten aus den Rückwärtstrajektorien
Soweit vorhanden wurden die Daten aus den Rückwärtstrajektorien, insbesondere die Windrichtung, mit den vor Ort gemessenen Daten verglichen. Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung gefunden.

3.2 Zeitreihen Massenkonzentrationen (manuelle Filtriersammler)

Die wichtigsten der Parameter, die während der Meßkampagnen erfaßt wurden, waren die Massenkonzentrationen für PM 10 und PM 2.5. Die Graphen in Abbildung 11 a-e zeigen die zeitlichen Verläufe dieser Massenkonzentrationen für die fünf Meßkampagnen.

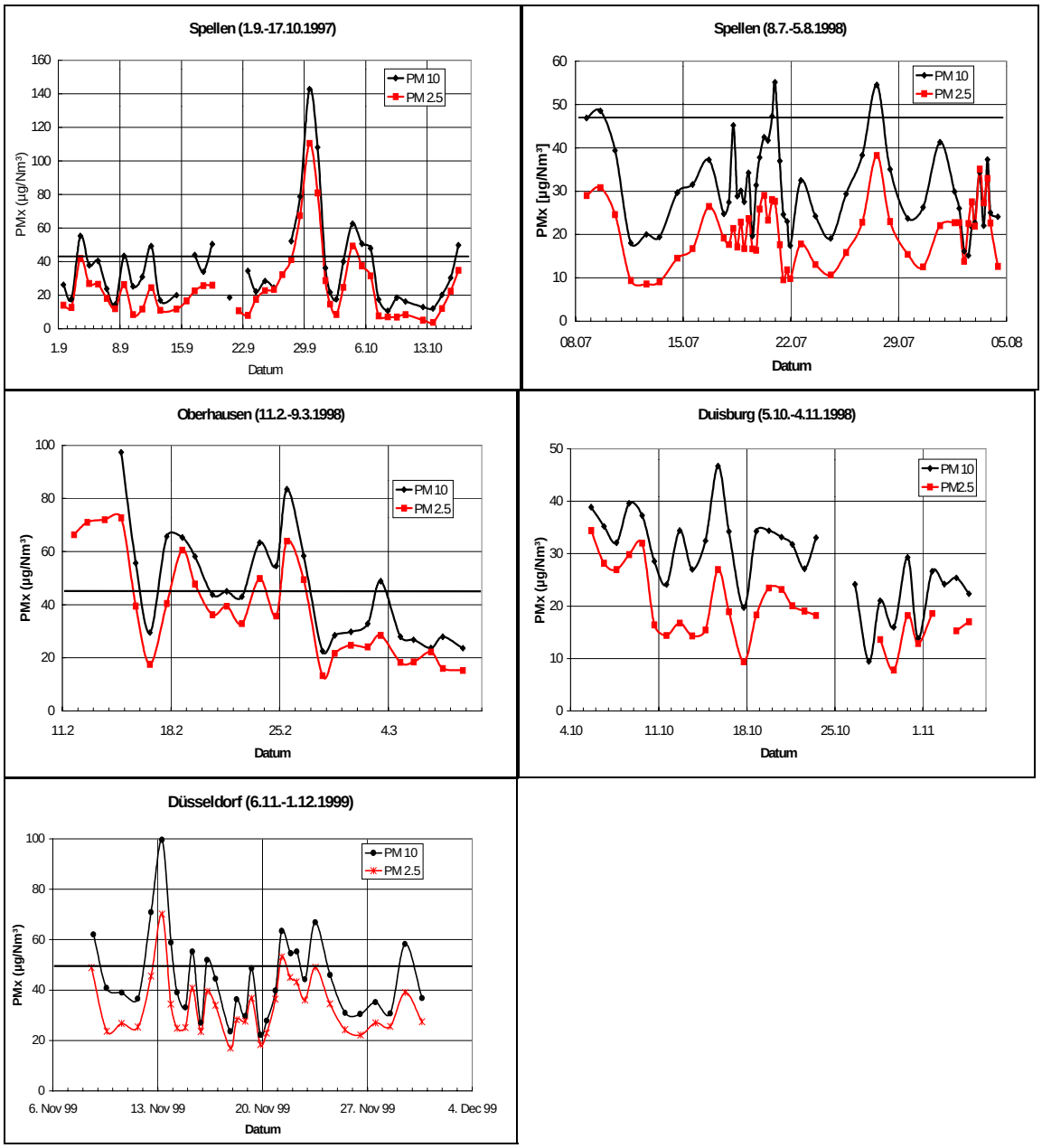


Abbildung 11: Zeitreihen der PMx Massenkonzentrationen (manuelle Filtriersammler)

Während der ersten beiden Meßkampagnen (Spellen und Oberhausen) wurde der Einsatz der Filtriersammler als PM 10- bzw. PM 2.5-Geräte zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der Meßgeräte getauscht. In den drei letzten Meßkampagnen (Spellen, Duisburg, Düsseldorf)

wurden die beiden LVS 3 (Kleinfiltergeräte) für PM 10 und das DHA 80 (Digitel) für PM 2.5 kontinuierlich eingesetzt.
Als Filtermaterial wurden hauptsächlich Quarzglasfaserfilter (Munktel, MK 360) eingesetzt. Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit bezüglich chemischer Inhaltsstoffanalyse wurden auch teilweise Glasfaserfilter (Machery & Nagel, MN 85/70 BF) verwendet. Das Gerät von Grasby & Andersen (RAAS PM2.5-1) konnte grundsätzlich nur mit Teflonfiltern (Gelman, R2PJ) verwendet werden.
Zur Gewichtsbestimmung wurden die Filter 36 Stunden vor und nach der Belegung in einem klimatisierten Reinstraum ausgelegt und gewogen. Die Temperatur im Reinstraum betrug 20±2 °C und die relative Luftfeuchte (55±4)%. Bei jeder Meßkampagne wurden Blankfilter zur Bestimmung der Gewichtskonstanz und für die Messung der chemischen Inhaltsstoffe zur Blankkorrektur vergleichbar zu den belegten Filtern behandelt. Aus der Gewichtskonstanz ergaben sich ein mittlerer Fehler von maximal 24% beim LVS 3 und 19% beim DHA 80 (für einen Tagesmittelwert der Massenkonzentration von 5 µg/m³). Als Beispiel für die durch die Wägung verursachten Ungenauigkeiten sind in Tabelle 3 die in den Meßkampagnen in Oberhausen und Duisburg bestimmten Fehler aufgeführt. Es ist zu erkennen, daß die Wägeungenauigkeit bei höheren Massenkonzentrationen zu deutlich verringerten Fehlern führt.
Die Einlässe der manuellen Filtriersammler wurden alle drei bis vier Tage gereinigt und der Volumenstrom alle 7 Tage kontrolliert und gegebenenfalls neu einkalibriert.

Tabelle 3: Fehler in der Massenkonzentrationsbestimmung durch Wägeunsicherheit

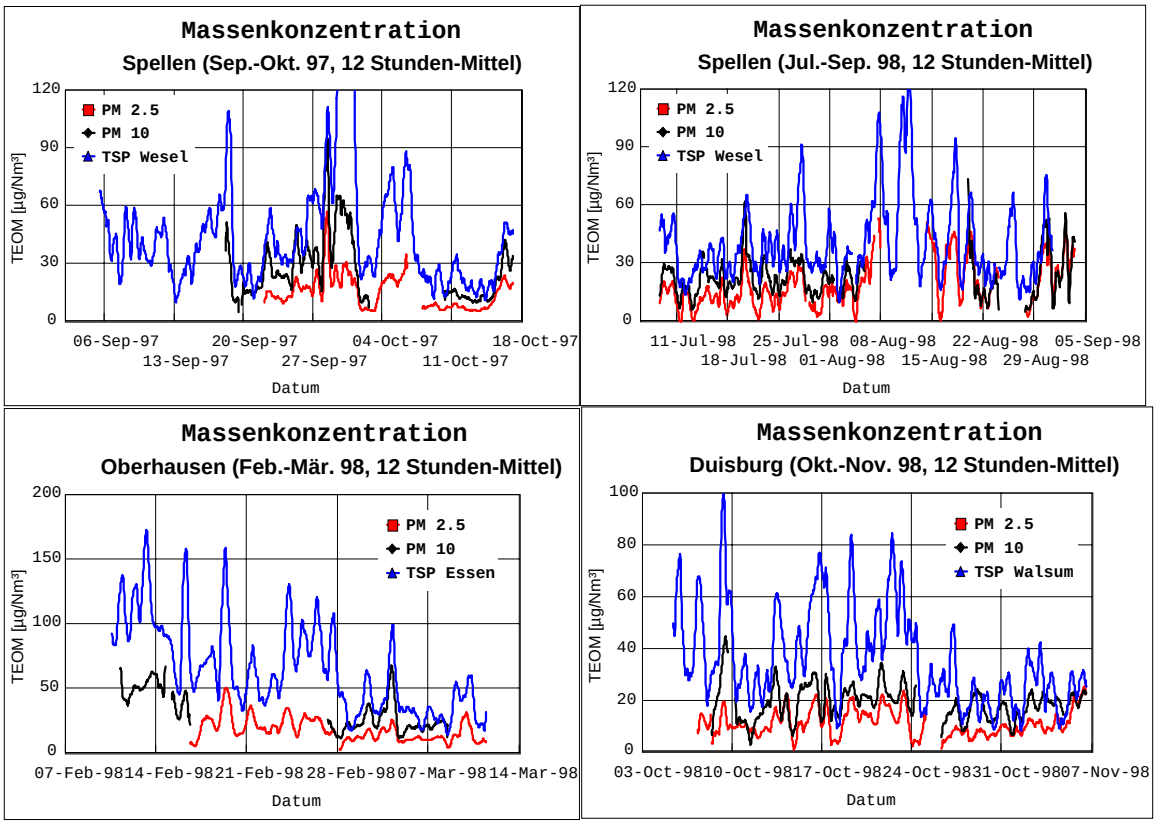
	Oberhausen		Duisburg	
LVS 3 (Auflösung Waage: 1 µg)				
µg/m³	mittlerer Fehler	max. Fehler	mittlerer Fehler	max. Fehler
	(±66 µg)	(±235 µg)	(±16 µg)	(±52 µg)
5	24,0%	85%	5,7%	19%
10	12,0%	43%	2,9%	9%
50	2,4%	9%	0,6%	2%
100	1,2%	4%	0,3%	1%
DHA 80 (Auflösung Waage: 100 µg)				
	(±685 µg)	(±2821 µg)	(±549 µg)	(±2000 µg)
5	18,9%	78%	15,2%	55%
10	9,5%	39%	7,6%	28%
50	1,9%	8%	1,5%	6%
100	0,9%	4%	0,8%	3%

Spellen 1
Die Ausfallzeiten für die PM 10 und PM 2.5 Massenkonzentrationen sind durch a) Kleben des Filtermaterials am Filterhalter, b) Querluftsaugen am Filterhalter, und c) zweimal durch manuelle Fehler beim Filterwechsel verursacht.
Oberhausen
Während der ersten drei Tage der Meßkampagne wurden alle Filtriersammler zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der chemischen Analytik und Massenkonzentrationsbestimmung mit PM 2.5 Einlässen betrieben.
Spellen 2
Kein Ausfall

Duisburg
Die Ausfallzeit vom 24.-26. Oktober ist auf einen Stromausfall durch Sturmschäden zurückzuführen. Am 2. November hatte der DHA 80 einen elektronischen Defekt.
Düsseldorf
Kein Ausfall

3.3 Zeitreihen Massenkonzentrationen (kontinuierliche Filtriersammler)

Parallel zu den manuellen, diskontinuierlichen Filtriersammlern wurden an den Meßstationen auch zwei kontinuierliche Filtriersammler (TEOM; je einer für die PM 10 und PM 2.5 Massenkonzentrationsbestimmung) eingesetzt. Die Verwendung der kontinuierlich arbeitenden Geräte erlaubt die Bestimmung von Tagesgängen und Untersuchungen von Prozessen, die die Massenkonzentration von PMx beeinflussen. Insbesondere die Tagesgänge geben Informationen, wieviel der PMx Masse aus der näheren Umgebung einer Meßstelle kommt.
Die Vergleichbarkeit der TEOM's untereinander wurde jeweils vor und nach einer Meßkampagne überprüft. Die Einlässe der TEOM's wurden alle drei bis vier Tage gereinigt und der Volumenstrom alle 7 Tage kontrolliert und gegebenenfalls neu einkalibriert.
Abbildung 6 zeigt die Zeitreihen der PM 10 und PM 2.5 Massenkonzentrationen an den verschiedenen Standorten. In diesen Abbildungen wird außerdem auch (außer für Düsseldorf auf Grund noch fehlender Daten) die Gesamtschwebstaubkonzentration (TSP) von einer nahe gelegenen TEMES-Meßstation gezeigt. Diese sind zum Vergleich mit der Meßstation mit aufgenommen. Allgemein zeigt sich ein paralleler Verlauf der TSP, PM 10 und PM 2.5 Massenkonzentrationen. Dieses wiederum zeigt, daß ein Großteil der Änderungen der Massenkonzentrationen ihre Ursache nicht in der Nähe der Meßstelle, sondern in einem größerem Umfeld haben.



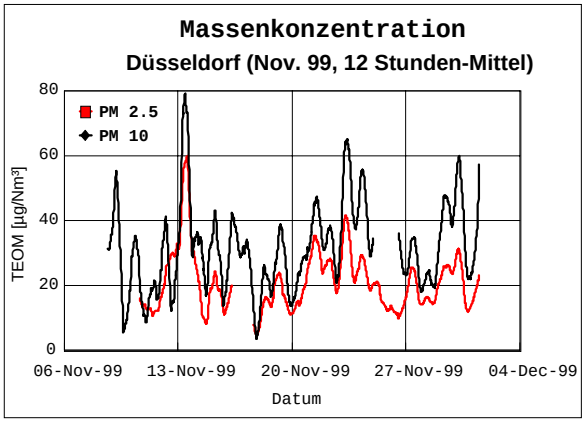


Abbildung 12: Zeitreihen der Massenkonzentrationen (kontinuierliche Filtriersammler)

Spellen 1
Die TEOM's konnten erst am 19. Sept. in der Meßstation eingebaut werden. Während der ersten 5 Tage liefen beide Geräte zur Überprüfung der Vergleichbarkeit parallel mit PM 10 Einlässen. Die Ausfälle zwischen dem 3.-10. Oktober sind auf Stromausfälle in dem Meßkontainer und Probleme mit den Filtern des TEOMs (PM 10) zurückzuführen.
Oberhausen
Vom 11.-17.2. liefen die beiden TEOM's zur Überprüfung der Vergleichbarkeit parallel mit PM 10 Einlässen. Vom 18.-27.2. liefen die beiden TEOM's parallel mit PM 2.5 Einlässen, wobei ein TEOM auf 50°C und das andere auf 30°C beheizt war. Die fehlenden PM 10 Werte gegen Ende der Meßkampagnen sind auf Probleme mit dem Filter des TEOMs zurückzuführen.
Spellen 2
Keine Ausfälle während der Meßkampagne außer für Kalibrierung und Filterwechsel. An diesem Standort wurden außerdem noch vom 14. August –4. September Meßwerte erfaßt, um die Geräte (TEOM's, APS, DMPS, und Aethalometer) zu überprüfen.
Duisburg
Allgemeiner Stromausfall vom 24.-26. Oktober durch Sturmschäden.
Düsseldorf
Die Ausfälle sind auf Probleme mit den Filtern der TEOMs zurückzuführen.

3.4 Zeitreihen Anzahlkonzentrationen

Die in Abbildung 13 gezeigten Zeitreihen der Anzahlkonzentrationen wurden mit einem Aerodynamischen-Partikel-Zähler (APS) aufgenommen. Dieser Partikelzähler erfaßt die Anzahlgrößenverteilung, d.h. die Anzahl der Partikel in einer Größenklasse z. B. 0.96-1.08 µm im aerodynamischen Durchmesser. Die Anzahlkonzentrationen in den einzelnen Größenklassen wurden entsprechend PM 1, PM 1-2.5 und PM 2.5-10 summiert. Die unterste Größenklasse, die vom APS erfaßt wird, ist 0,505 µm im Durchmesser, so daß die PM 1 Anzahlkonzentration nur den Größenbereich von 0,505-1,04 µm umfaßt.

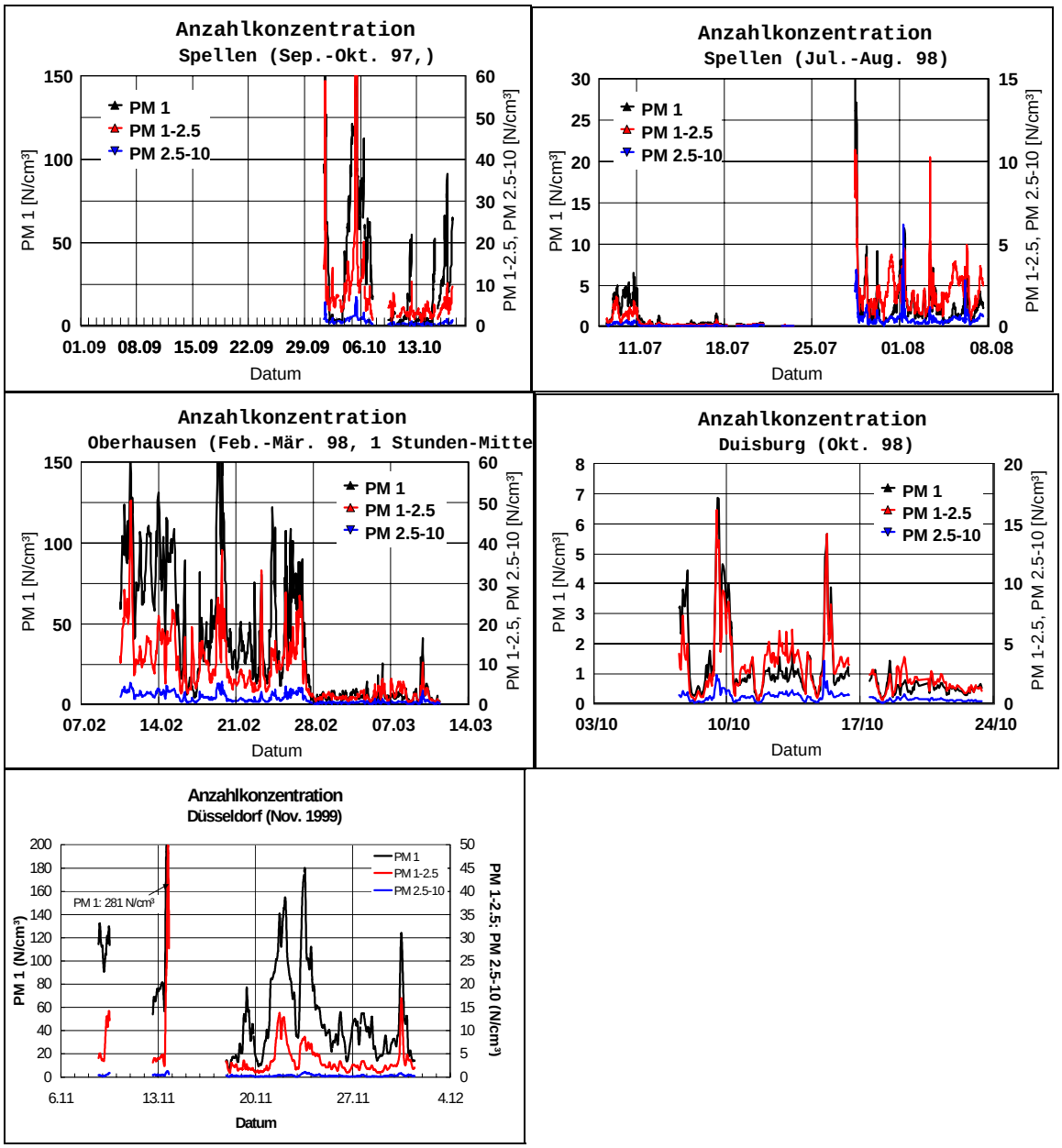


Abbildung 13: Zeitreihen der PMx Anzahlkonzentrationen

Spellen 1

Das APS konnte erst zum 1. Oktober an der Meßstation in Spellen aufgebaut werden. Der Ausfall vom 8.-9. Oktober ist auf Computerprobleme zurückzuführen.

Oberhausen

Keine Ausfälle außer für Wartung und Kalibrierung.

Spellen 2

Das APS zeigte Probleme am 21. und wurde anschließend im Labor repariert.

Duisburg

Allgemeiner Stromausfall vom 24.-26. Oktober. Dabei wurde der Computer für das APS beschädigt. Daher konnten keine Meßwerte nach dem 24. Oktober mehr erfaßt werden.

Düsseldorf

Die neue APS Software und der Computer führten zu Beginn der Meßkampagne zu häufigen Computerabstürzen. Die Daten vom 14.-17.11.99 wurden durch einen Datenübertragungsfehler gelöscht.

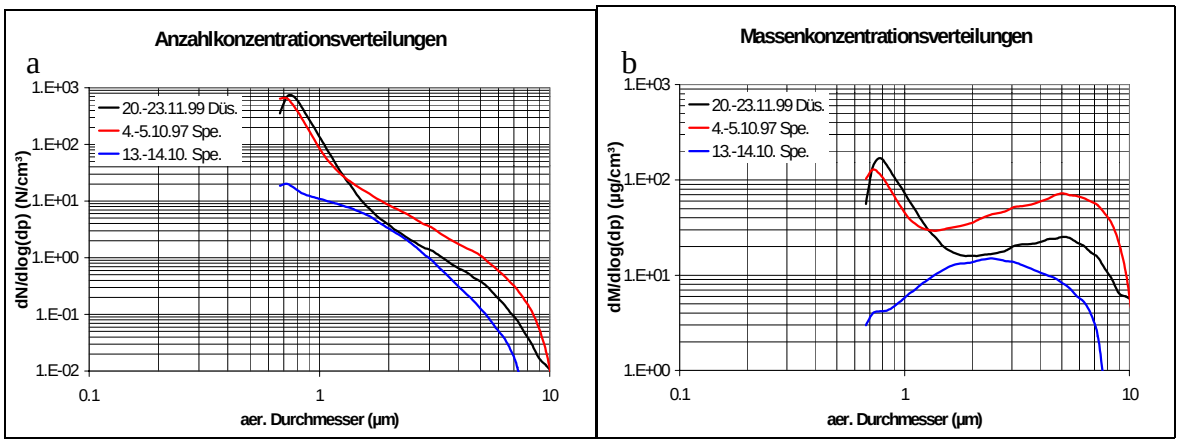


Abbildung 14: Ausgewählte Anzahl- und Massengrößenverteilungen

Abbildung 14a zeigt gemittelte Anzahlgrößenverteilungen für Spellen vom 4.-5.10.97 (50-60 µg/Nm³ PM 10) und 13.-14.10.97 (15-20 µg/Nm³ PM 10) und für Düsseldorf vom 20.-23.11.99 (40-60 µg/Nm³ PM 10). In Abbildung 14b wurden die Anzahlgrößenverteilungen unter verschiedenen Annahmen in Massengrößenverteilungen umgerechnet. Ein Vergleich der Anzahlgrößenverteilungen zeigt ähnliche Konzentrationen für Spellen (4.-5.10.97) und Düsseldorf (20.-23.11.99) für Partikelgrößen < 1 µm im Durchmesser. Die Anzahlkonzentrationen für Spellen (13.-14.10.97) liegen deutlich niedriger. Oberhalb von 1 µm zeigt Spellen (4.-5.10.97) die höchsten Konzentrationen. Diejenigen von Düsseldorf (20.-23.11.99) und Spellen (13.-14.10.97) liegen deutlich niedriger. Die Umrechnung zu den Massengrößenverteilungen zeigt ein ähnliches Bild zwischen den Verteilungen, wobei Spellen (4.-5.10.97) und Düsseldorf (20.-23.11.99) Maxima bei ca. 0,8 µm und 6 µm zeigen. Spellen (13.-14.10.97) zeigt bei diesen Größen keine ausgeprägten Maxima. In dieser Massengrößenverteilung ist um 3 µm ein breites Maximum zu sehen.

Die Unterschiede in den Größenverteilungen sind auf meteorologische Bedingungen und Quellen zurückzuführen. Spellen ist ein ländlicher Standort ohne wesentliche direkte Quellen für Partikel < 1 µm in unmittelbarer Umgebung. Die meteorologischen Bedingungen am 4.-5.10.97 waren mittlere Sonnenintensität, niedrige Windgeschwindigkeiten, kein Niederschlag und am 13.-14.10.97 mittlere Sonnenintensität, niedrige Windgeschwindigkeiten, Nebel und leichter Niederschlag. Die Unterschiede in den Größenverteilungen lassen sich durch Auswaschen (nasse Deposition) der Partikel < 1 µm und teilweise auch der Partikel > 1 µm erklären. Zum Anderen führt Nebel und Niederschlag auch zum Auswaschen von Partikelvorläufersubstanzen (z. B. NH_3, SO_2, NO_2), so daß photochemisch keine neuen Partikel gebildet werden, die mit Partikeln um 0,7 µm koagulieren. Für Partikel > 1 µm führt Niederschlag auch zu einer Verringerung der Quellstärke durch Winderosion (Bodenfeuchte). Diese Erklärungen werden durch die chemischen Inhaltsstoffanalysen für diese Zeiträume, die deutlich niedrigere Ionenmassenprozentanteile für PM 10 und PM 2.5 für den 13.-14.10.97 als den 4.-5.10.97 zeigen, unterstützt.

Für die Größenverteilungen in Düsseldorf (20.-23.11.99) liegen uns noch keine meteorologischen Daten vor. Allgemein können die Bedingungen aber als feucht mit mittlerer bis niedriger Sonnenintensität und niedrigen Windgeschwindigkeiten beschrieben werden. Diese Station ist deutlich durch hohes Verkehrsaufkommen geprägt. Die hohen Konzentrationen in dem Partikelgrößenbereich < 1 µm können hier wahrscheinlich durch den Verkehr erklärt werden. Diese Erklärung wird u. a. auch durch die hohen BCo-Werte im Vergleich zu Spellen unterstützt.

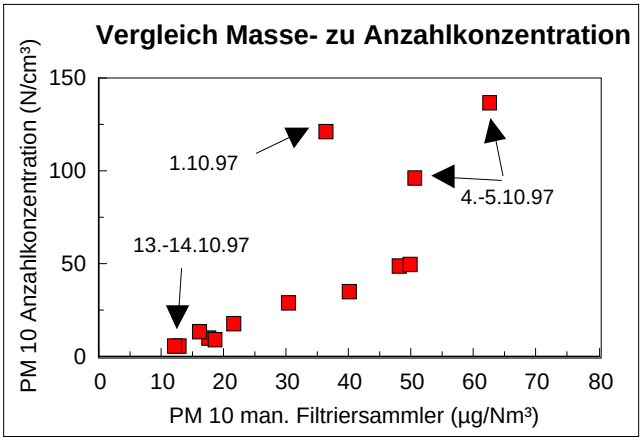


Abbildung 15: Vergleich der PM 10 Anzahl- (APS) und Massenkonzentrationen (man. Filtriersammler) für Spellen Sep.-Okt. 97

Abbildung 15 zeigt die PM 10 Anzahl-(0.5-10 µm Durchmesser) und Massenkonzentrationen für Spellen (Sep.-Okt. 97). Diese Abbildung verdeutlicht, daß eine Korrelation zwischen den Anzahl- und Massenkonzentrationen besteht. Diese Korrelation ist aber von der Größenverteilung abhängig. Die Datenpaare im unteren Teil der Abbildung (zeigen eine fast lineare Korrelation) sind alle durch Niederschlag und Nebel beeinflußt, wohingegen die Datenpaare vom 1.10. und 4.-5.10. von Tagen ohne Niederschlag und niedrigen Windgeschwindigkeiten stammen (vergleiche Abbildung 14).

3.5 Zeitreihen der chemischen Inhaltsstoffe

Die in diesem Abschnitt gezeigten Zeitreihen der chemischen Inhaltsstoffe wurden alle im Landesumweltamt NRW nach VDI-Standardverfahren von den mit den manuellen Filtriersammlern belegten Filtern bestimmt. Tabelle 4: listet die prinzipiellen analytischen Verfahren für die bestimmten Elemente oder Verbindungen auf.

Tabelle 4: Übersicht der chemischen Analytik

Substanz	Verfahren	Literaturverweis
Ruß (BC), TC	Thermisch-coulometrisch	VDI 2465 Blatt 1
Be, As, Zn, Pb, Fe, Ni, Cd	AAS	VDI 2267 Blatt 1
PAH	HPLC	LUA-NRW Vorschrift
Ionen (SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Cl^-, Mn^{2+})	Ionenchromatographie	VDI 3497 Blatt 3

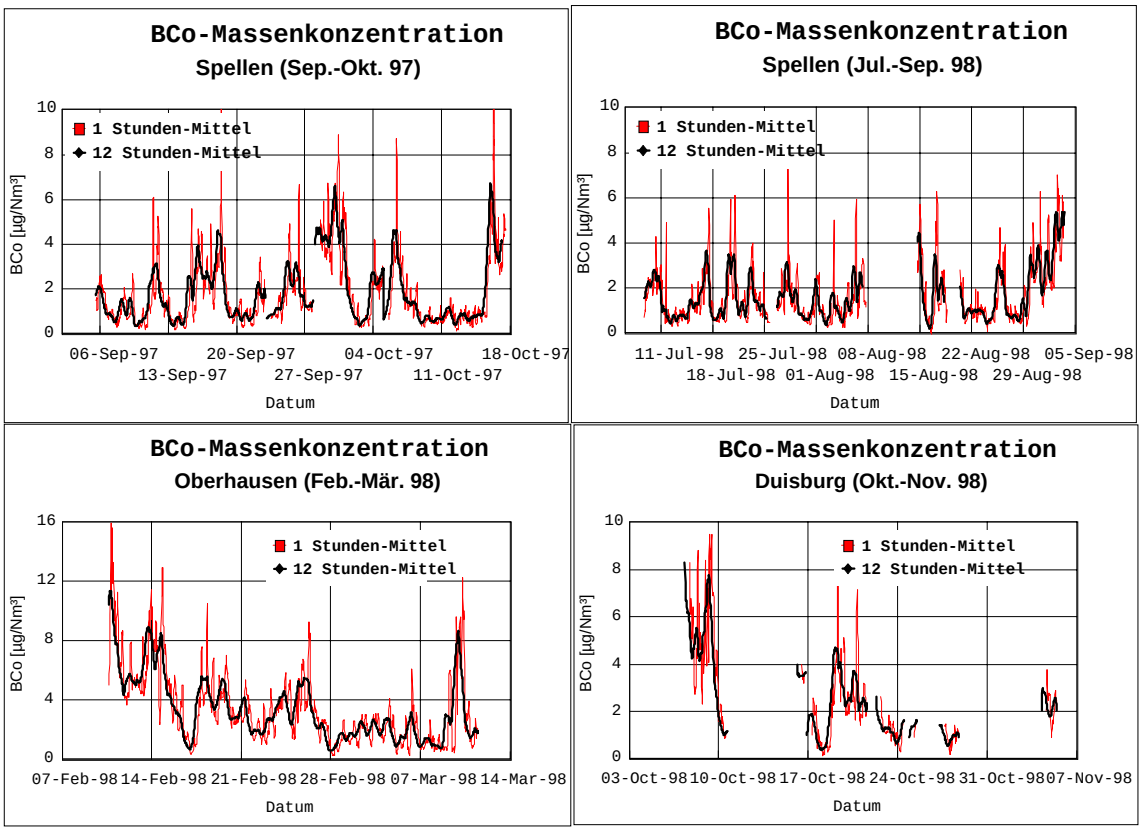
Die beprobten Filter wurden nach dem Auswiegen sofort eingefroren und bis zur chemischen Analytik bei -18°C gelagert. Die Analytik von PAH's, Ruß und Metallen erfolgte im Landesumweltamt (LUA) in Essen, die Ionenchromatographie wurde im LUA Recklinghausen durchgeführt.
Die Filterpläne, d.h. die Übersicht darüber, wann welches Element mit welchem Gerät und in welcher Größenfraktion bestimmt wurde, sind für die einzelnen Meßkampagnen im Anhang zusammengestellt. Da während der 1. Meßkampagne der Schwerpunkt auf Geräte- und Filtervergleichen bezüglich der Massenbestimmung und nicht auf der chemischen Analytik lag, sind hier umfassende Aussagen, z.B. über Unterschiede der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen, nur bedingt möglich. Tabelle 28 (Anhang A) gibt eine Übersicht über die analysierten Inhaltsstoffe in den Größenfraktionen PM 10 und PM 2.5 während dieser Meßkampagne in Spellen. Während der 2. Meßkampagne lag der Schwerpunkt neben der Erfassung der Zeitreihen der Inhaltsstoffe auf dem Vergleich der Filtriersammler be-

züglich der chemischen Analytik sowie unterschiedlicher Filtermaterialien. Tabelle 29 (Anhang A) gibt einer Übersicht über die analysierten Inhaltsstoffe für die Meßkampagne in Oberhausen. Während der 3. und 4. Meßkampagne liefen HVS und die beiden LVS parallel als PM 2.5- bzw. PM 10-Geräte, um komplette Zeitreihen der chemischen Inhaltsstoffe für die beiden Größenfraktionen zu erhalten (vgl. Tabelle 30 und Tabelle 31, Anhang A). Die chemische Analytik für die 5. Meßkampagne wird zur Zeit noch im Landesumweltamt durchgeführt, so daß hier noch keine Ergebnisse vorliegen.
Im folgenden sind die zeitlichen Verläufe der wichtigsten Inhaltsstoffe dargestellt. Die Zeitreihen der übrigen Substanzen finden sich im Anhang. Die Vorstellung der Inhaltsstoffkonzentrationen erfolgt unterteilt nach Metallen, elementarem und organischem Kohlenstoff, Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen und ionischen Bestandteilen. Ausfallzeiten der Inhaltsstoff-Konzentrationen sind durch Probleme bei der Analytik bedingt oder durch negative Konzentrationen, die nach Abzug der Filterblindwerte erhalten wurden. Während der 4. Meßkampagne fehlen außerdem Meßwerte aufgrund eines Stromausfalls.

Kohlenstoff

BC_O

Schwarzer Kohlenstoff (BC, Ruß) wurde neben dem thermisch-coulometrischen (BC_t) auch mit einem quasi on-line arbeitenden optischen Verfahren (BC_O), einem Aethalometer (Hansen et al., 1984), bestimmt. Damit ist BC auch der einzige chemische Inhaltsstoff, der kontinuierlich erfaßt wurde und für den Tagesgänge berechnet werden konnten.
Ruß (elementarer Kohlenstoff, EC, BC) ist ein wichtiger Indikator für unvollständige Verbrennungsprozesse. Da vor allem der Dieselruß als eine der wichtigsten cancerogenen Substanzen angesehen wird, wurde der zulässige Grenzwert für Ruß auf 8 µg/m³ gesenkt (23. BImSchV). Sowohl elementarer als auch organischer Kohlenstoff tragen einen bedeutenden Teil zur Partikelmasse des Schwebstaubes bei.



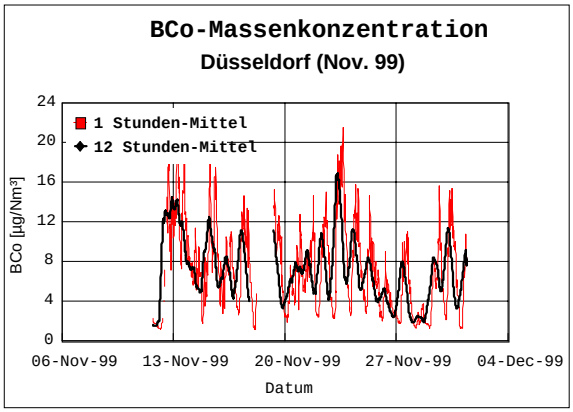


Abbildung 16: Zeitreihen der optisch bestimmten BC-Massenkonzentrationen

Spellen 1
Die kurzen Ausfallzeiten entstanden durch Probleme des Filterbandtransportes.
Oberhausen
Keine wesentlichen Ausfallzeiten.
Spellen 2
Die kurzen Ausfallzeiten entstanden durch Probleme des Filterbandtransportes. An diesem Standort wurden außerdem noch vom 14. August –4. September Meßwerte erfaßt, um die Geräte (TEOM's, APS, DMPS, und Aethalometer) zu überprüfen.
Duisburg
Die Ausfallzeiten entstanden durch Probleme des Filterbandtransportes. Am 11. Oktober wurde der Steuerungscomputer durch Wasser beschädigt. Die folgenden Ausfallzeiten sind auch auf Probleme mit dem Computer zurückzuführen. Allgemeiner Stromausfall vom 24.-26. Oktober durch Sturmschäden.
Düsseldorf
Die Ausfallzeit entstand durch einen Computerabsturz.

BC_t und OC

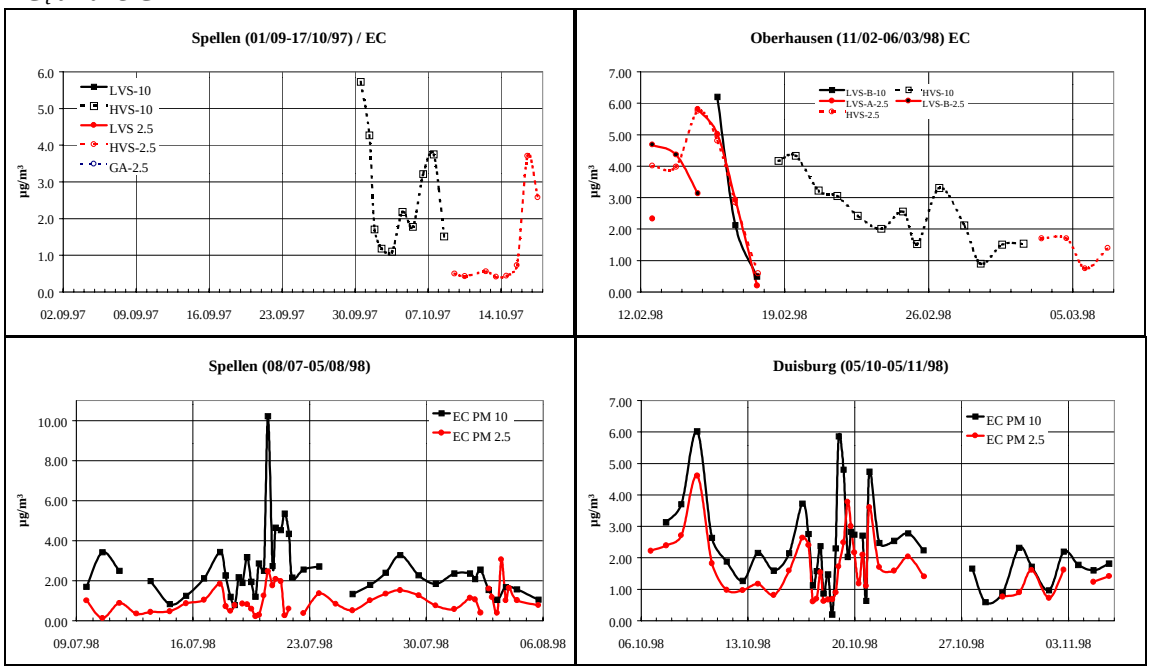


Abbildung 17: Zeitreihen der Ruß-Konzentrationen

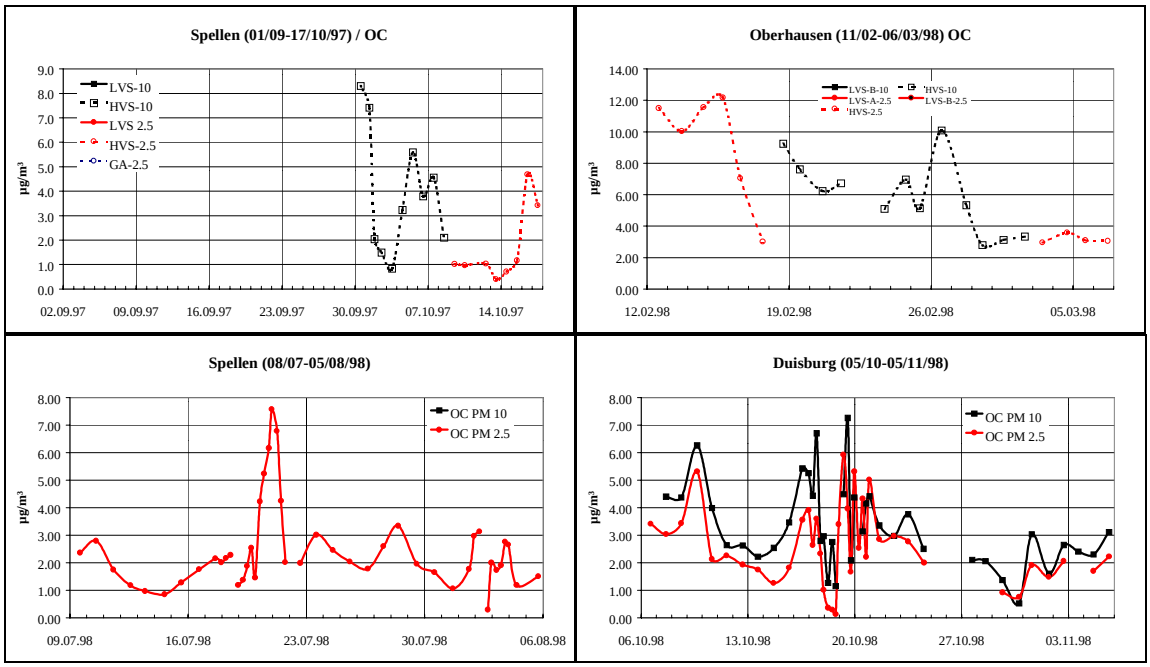


Abbildung 18: Zeitreihen der Konzentrationen an organischem Kohlenstoff (OC)

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Als Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden die Substanzen Benzo[a]pyren (BAP), Benzo[e]-pyren (BEP), Benz[a]antracen (BAA), Dibenz[a,h]antracen (DBA), Benzo[g,h,i]perylen (BPER) und Coronen (COR) bestimmt (Grafiken siehe Anhang B1). Hauptemittenten dieser teilweise krebserzeugenden Verbindungen sind Kokereien, Kraftwerke und Hausbrand sowie zum wesentlichen Teil der Kraftfahrzeugverkehr. Abbildung 19 zeigt beispielhaft die Summenkonzentrationen für die grundsätzlich ähnlich verlaufenden Zeitreihen der einzelnen analysierten PAHs.

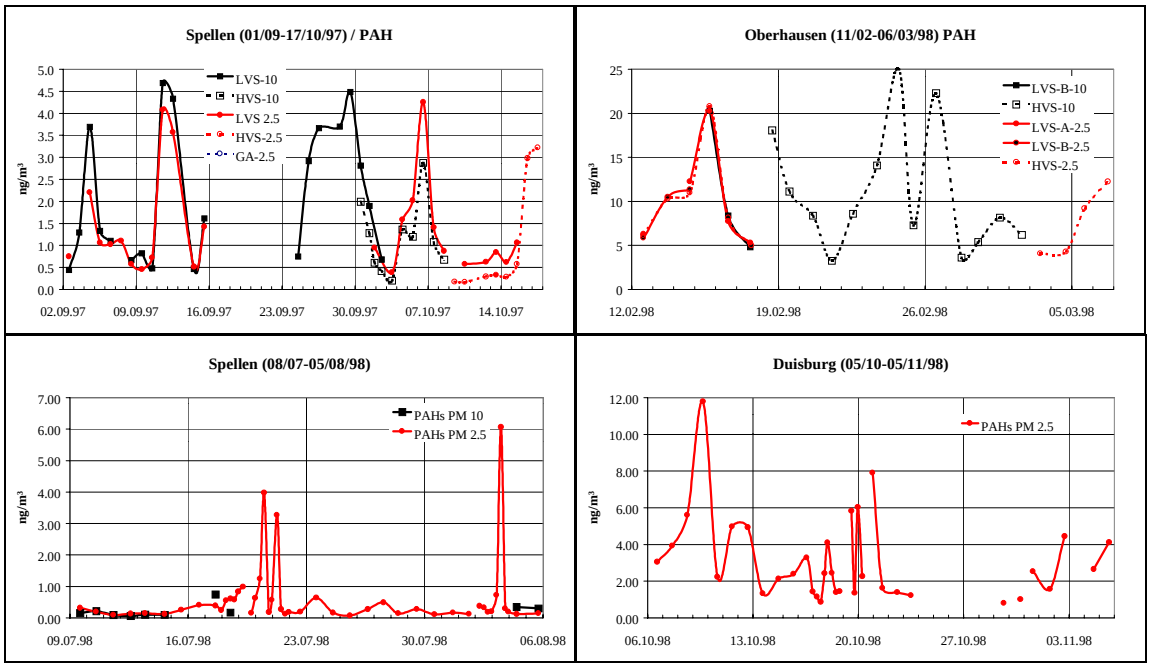


Abbildung 19: Zeitreihen der Konzentrationen der Summe der analysierten PAHs

Ionen

Die ionischen Inhaltsstoffe Nitrat, Sulfat und Ammonium tragen einen wesentlichen Anteil zur Partikelmasse bei. Wichtigste Quelle ist die Gas-zu -Partikel-Umwandlung aus den Vorläufersubstanzen Stickoxiden, Schwefeldioxid und Ammoniak. Sie sind hauptsächlich anthropogenen Ursprungs und stammen aus unterschiedlichen Verbrennungsprozessen sowie der Tierhaltung. Im folgenden sind die Zeitreihen der Nitrat-, Sulfat- und Ammoniumkonzentrationen dargestellt. Weitere Elemente, die mit Hilfe der Ionenchromatographie bestimmt wurden, sind Chlorid, Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium. Die letzteren drei lagen aber in recht niedrigen Konzentrationen vor und besonders für die 1. Meßkampagne, als mit dem GA-2.5-Filtriersammler gearbeitet wurde, meist unterhalb der Nachweisgrenze. Diese Werte sind daher nur zur Orientierung angegeben. Die zeitlichen Verläufe dieser Elemente finden sich im Anhang B1.

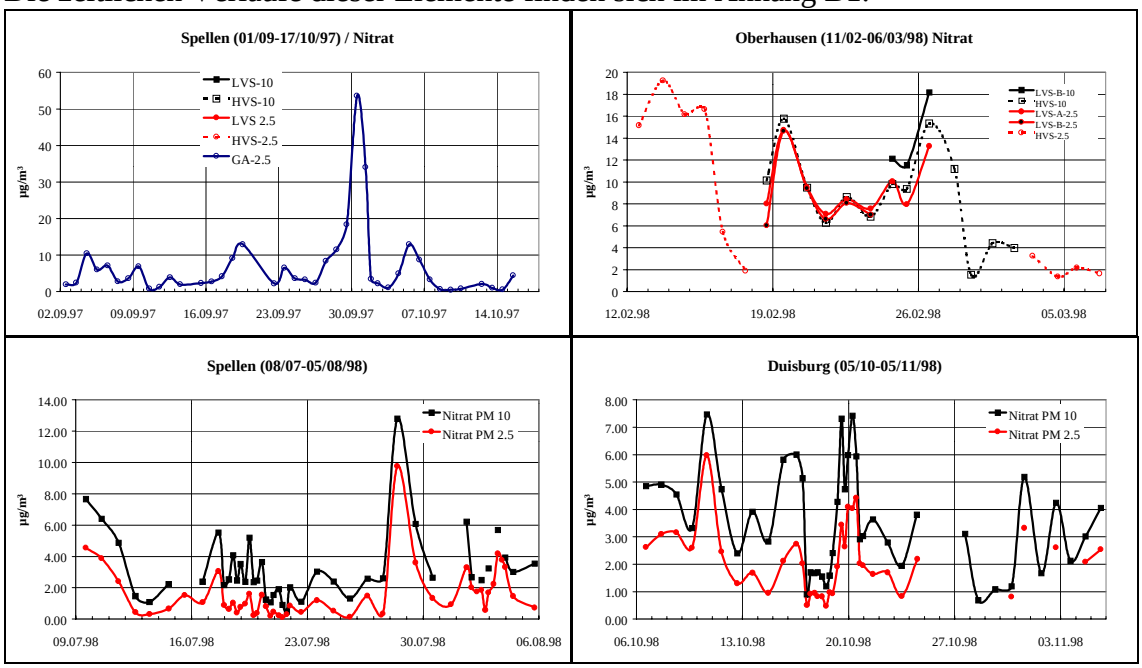


Abbildung 20: Zeitreihen der Nitrat-Konzentrationen

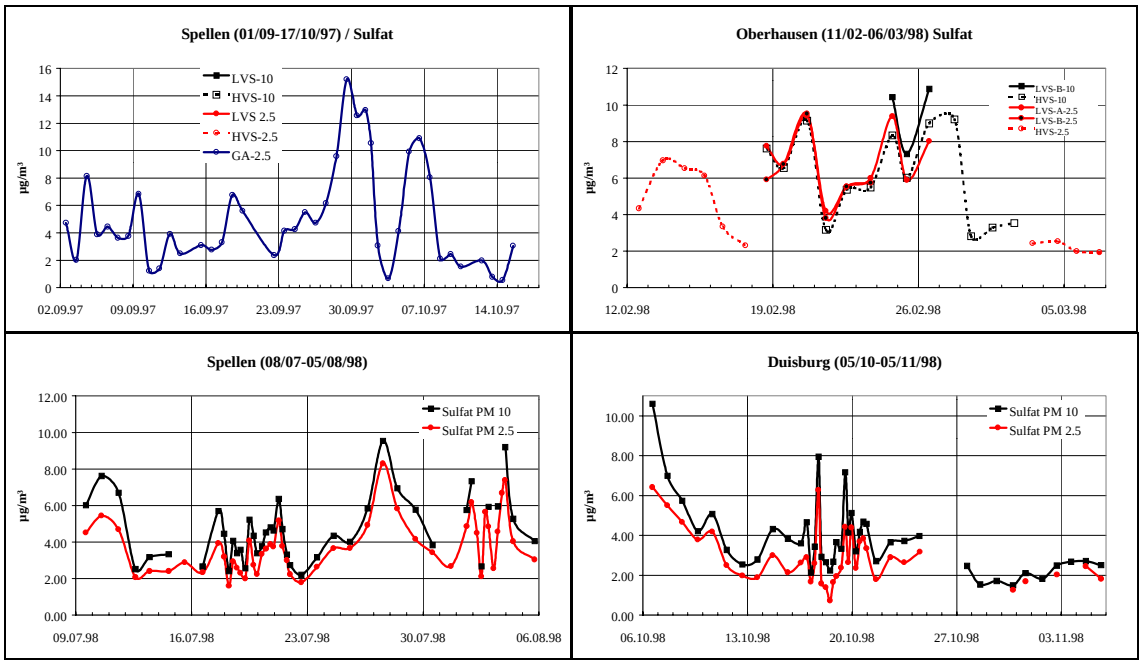


Abbildung 21: Zeitreihen der Sulfat-Konzentrationen

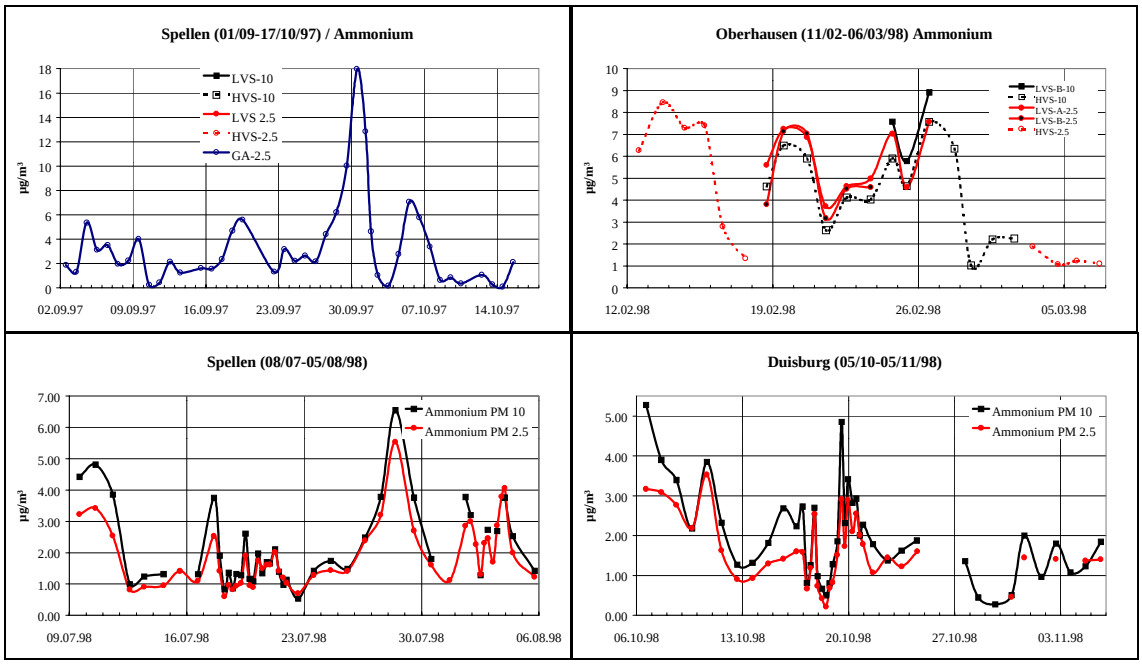


Abbildung 22: Zeitreihen der Ammonium-Konzentrationen

Metalle

Neben natürlichen Quellen wie z.B. Verwitterungsprozesse und Winderosion gelangen Metalle u.a. aus Feuerungsanlagen sowie bei ihrer Herstellung (Verhüttung) und Verarbeitung in die Außenluft. Mit Ausnahme von Zink und Eisen sind die untersuchten Metalle toxisch (Arsen, Blei, Beryllium) bzw. sind als cancerogen eingestuft (Nickel, Cadmium).

Als Beispiele für die meist vergleichbaren zeitlichen Verläufe der Metalle sind nachfolgend die Konzentrationen von Blei und Eisen dargestellt.

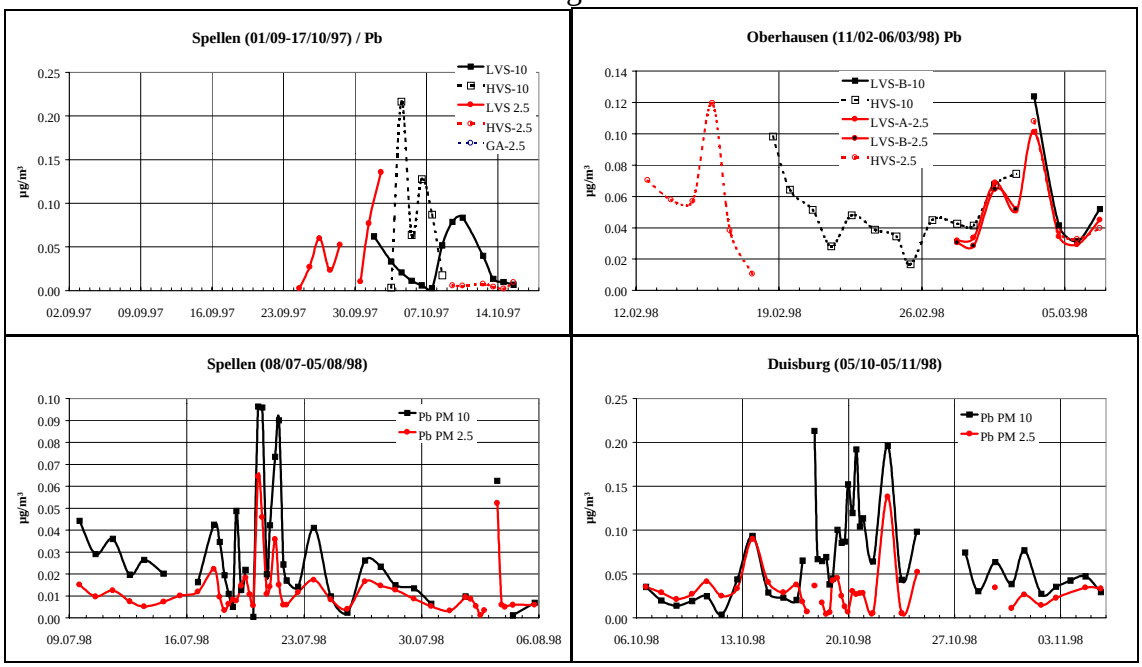


Abbildung 23: Zeitreihen der Blei-Konzentrationen

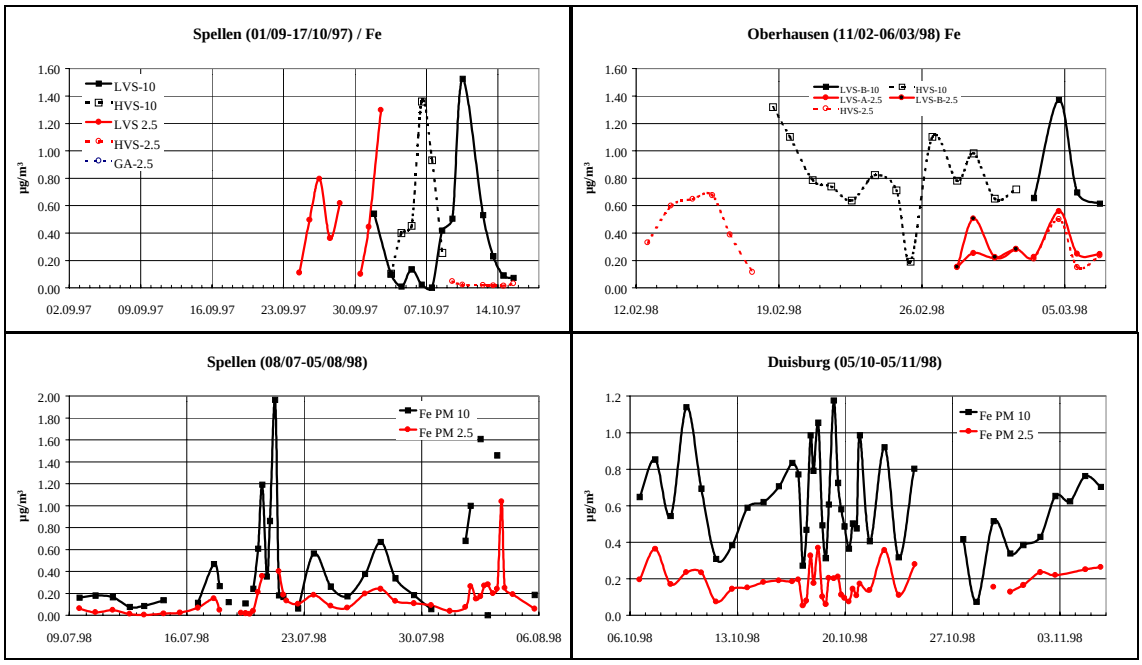


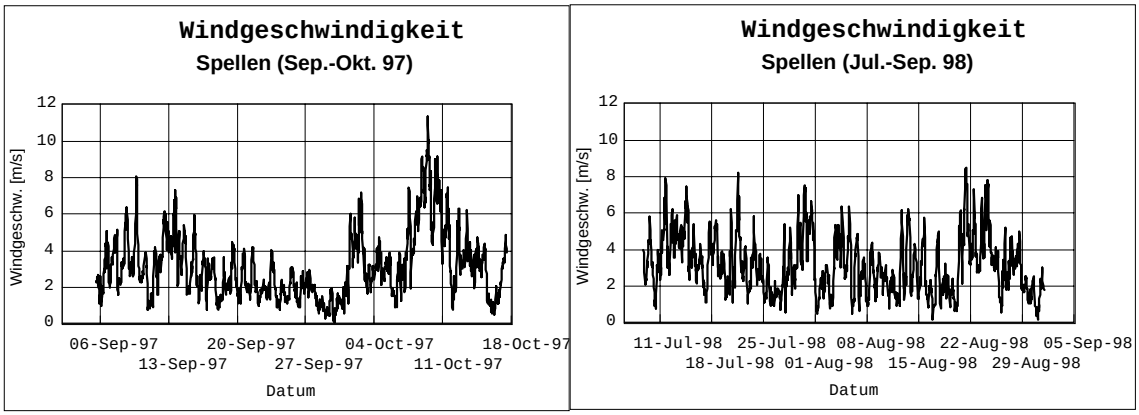
Abbildung 24: Zeitreihen der Eisen-Konzentrationen

3.6 Zeitreihen der meteorologischen Bedingungen und Rückwärtstrajektorien

Hier werden nur die Zeitreihen der für die Interpretation der Partikelmassenkonzentrationen wichtigsten meteorologischen Parameter graphisch dargestellt: Windgeschwindigkeit, Niederschlag, Wegstreckenlänge während der letzten 24 Stunden und Zeitanteile der Trajektorien über dem Meer während der letzten 72 Stunden. Die anderen Zeitreihen sind im Anhang C3 aufgeführt.

Windgeschwindigkeit

Die Windgeschwindigkeit hat in mehrfacher Hinsicht Einfluß auf PMx Massenkonzentrationen und Anzahlgrößenverteilungen. Die Winderosion von Krustenmaterial (vorrangig Partikel > 2 µm) ist abhängig von der Windgeschwindigkeit und führt bei erhöhten Windgeschwindigkeiten zu höheren PM 2.5-10 Massenkonzentrationen. Erhöhte Windgeschwindigkeiten führen aber auch zu einer besseren Durchmischung der Mischungsschicht mit der freien Troposphäre, welches im allgemeinen zu niedrigeren Massenkonzentrationen führt.



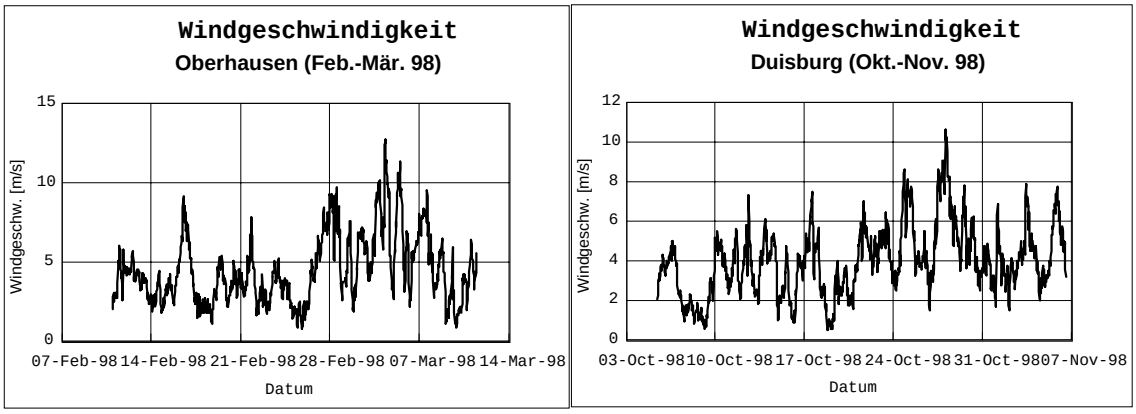


Abbildung 25: Zeitreihen der Windgeschwindigkeit (TEMES-Meßnetz)

Niederschlag

Niederschlag führt zu nasser Deposition insbesondere von hygroskopischen Partikeln, z. B. sulfat-, nitrat- und ammoniumhaltigen Partikeln. Diese Partikel, die hauptsächlich aus der Gasphase stammen, sind größtenteils < 2.5 µm (siehe auch PM 2.5/10 Verhältnisse dieser Substanzen). Niederschlag oder Nebel führen damit zu einer deutlichen Verringerung der Partikelkonzentrationen < 2.5 µm. Rußpartikel, die auch hauptsächlich in der feinen Partikelfraktion zu finden sind, sind hydrophob und werden nur im geringeren Maße ausgewaschen.

Nebel und Niederschlag erhöht auch die Bodenfeuchte, was die Winderosion von Krustenmaterial allgemein deutlich verringert. Somit führt Niederschlag zu einer allgemeinen Verringerung der Massen- und Anzahlkonzentrationen an PMx.

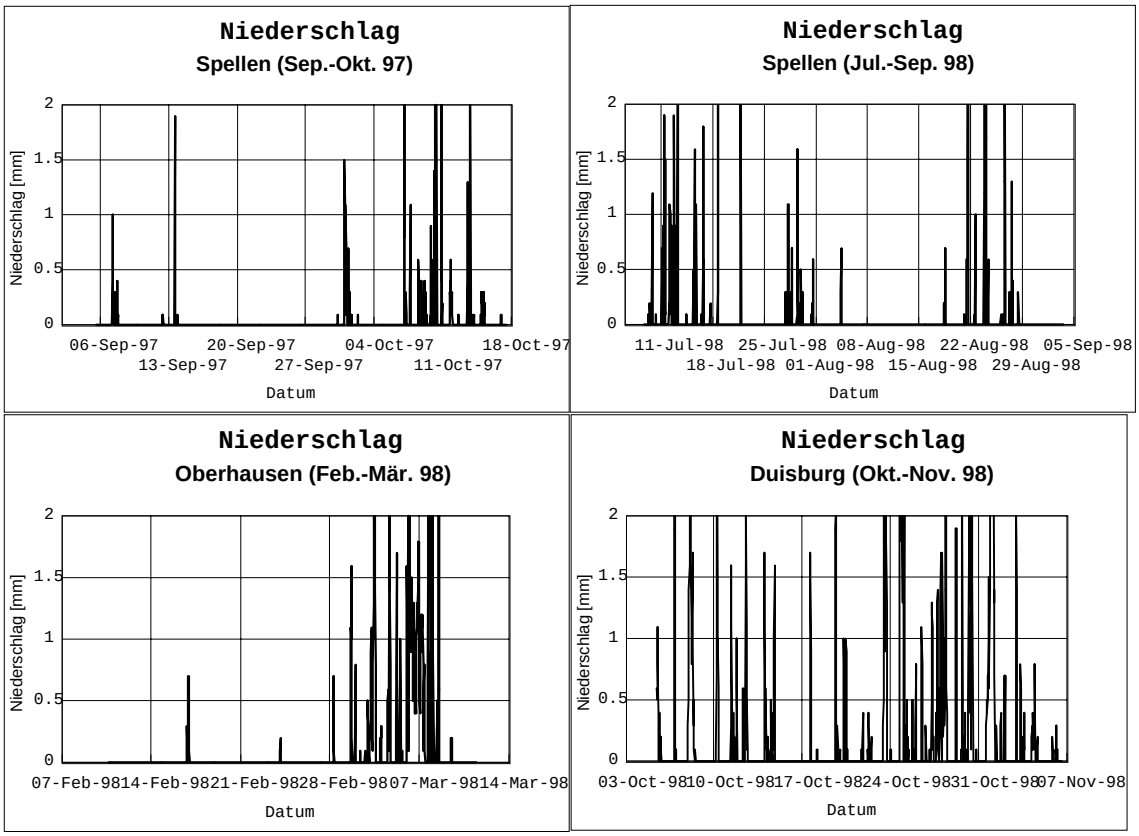


Abbildung 26: Zeitreihen des Niederschlages (TEMES-Meßnetz)

Wegstrecke (24 h) und Zeitanteile über dem Meer (aus Rückwärtstrajektorien)
Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes haben gezeigt, daß nicht nur die Windgeschwindigkeit an der Meßstation entscheidend für den Beitrag von Winderosion zur PM 10 Massenkonzentration sein kann. In der Abbildung 27 sind die während der letzten 24 Stunden zurückgelegten Wegstrecken der Luftpakete zur Meßstation und deren prozentuale Aufenthaltsdauer über dem Meer (z. B. Nordsee, Mittelmeer, Atlantik) während der letzten 72 Stunden aufgetragen. Die Zeiträume, in denen keine Daten für Rückwärtstrajektorien vorliegen, sind durch das Verlassen der Trajektorien des Modellierungsraumes verursacht. Für diese Zeiträume ist die Herkunftsregion der Luftmassen in den Abbildungen aufgeführt. Allgemein kann man für diese Zeiträume von langen Transportwegen während der letzten 24 Stunden ausgehen.
Die in den letzten 24 Stunden zurückgelegte Strecke ist ein Maß der Windgeschwindigkeit über diesen Zeitraum. Es ist somit ein Indikator für den möglichen Einfluß von Winderosion auf die PM 10 Massenkonzentrationen und die Vermischung der Mischungsschicht mit der freien Troposphäre. Verweilzeiten der Luftpakete über dem Meer müssen bei der Beurteilung von PMx Massenkonzentrationen und deren Quellen berücksichtigt werden. Anthropogene Quellen atmosphärischer Partikel liegen fast ausschließlich über dem Kontinent. Längere Verweilzeiten über den Meeren führen im allgemeinen zu z. B. niedrigeren PMx Massenkonzentrationen, niedrigeren BC-Konzentrationen, und erhöhten Na^+, Cl^-, Br^-, K^+ -Konzentrationen (Kuhlbusch et al., 1998).

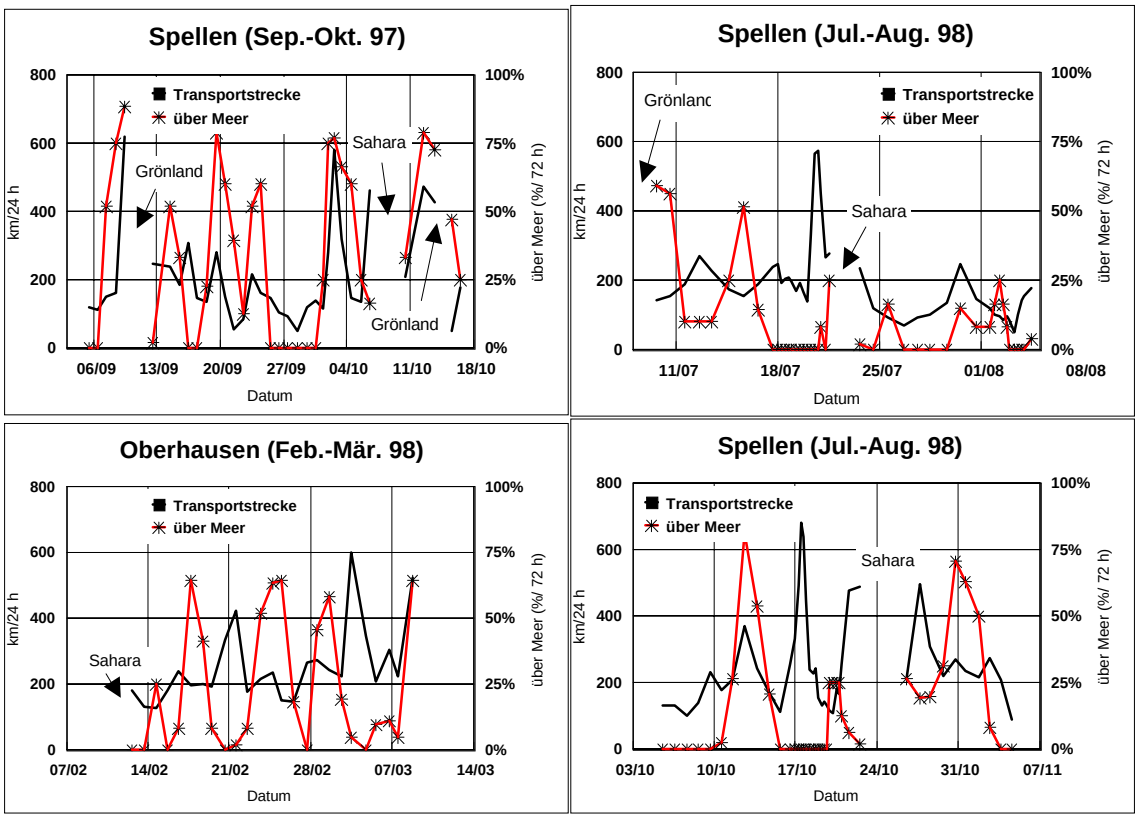


Abbildung 27: Zeitreihen der Transportstrecke und der Verweilzeit über dem Meer (Rückwärtstrajektorien)

3.7 PM2.5/10 Verhältnisse der Massenkonzentrationen und Inhaltsstoffe

In Abbildung 28 und Abbildung 29 werden die mit den manuellen bzw. automatischen Filtriersammlern bestimmten zeitlichen Verläufe der PM 2.5/10 Verhältnisse gezeigt. Das PM 2.5/10 Verhältnis gibt Aufschluß, ob wesentliche Quellen für Partikel < 2.5 µm oder > 2.5 µm den Meßstandort beeinflussen. Der zeitliche Verlauf zeigt Veränderungen in diesem

Verhältnis. Verbunden mit meteorologischen Daten und Werten aus der chemischen Analytik ergeben sich Information zu Prozessen und Faktoren, die die Größenverteilung beeinflussen. Ein höheres PM 2.5/10 Verhältnis während einer Episode mit hohen PM 10 Massenkonzentration zeigt, daß eine wesentliche Quelle < 2.5 µm diese erhöhten Massenkonzentrationen verursacht. Diese Information, verbunden mit z. B. erhöhten BC-Massenanteilen an PM 10 gibt einen direkten Hinweis auf die Verbrennung fossiler Brennstoffe als Mitverursacher der erhöhten Massenkonzentrationen.

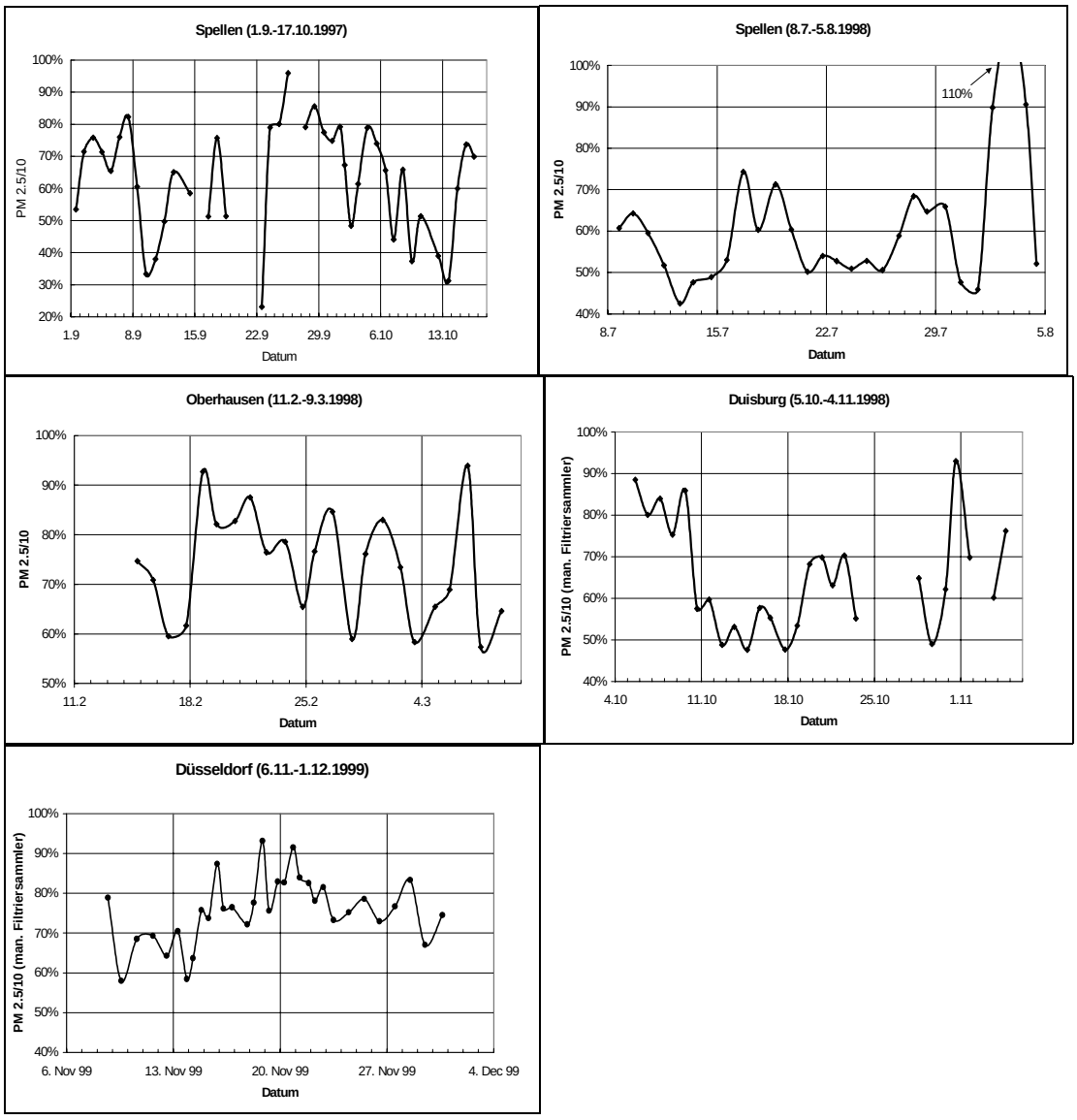
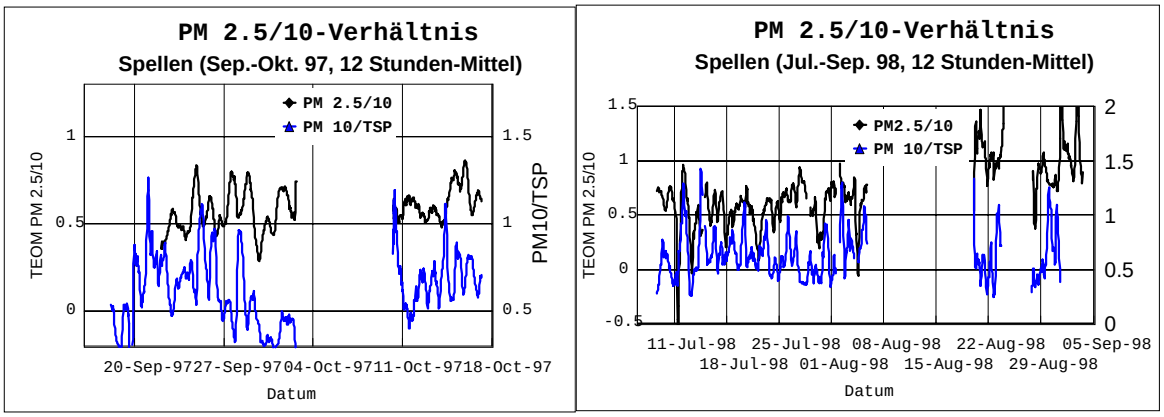


Abbildung 28: Zeitreihen der PM 2.5/10 Massenverhältnisse (man. Filtriersammler)



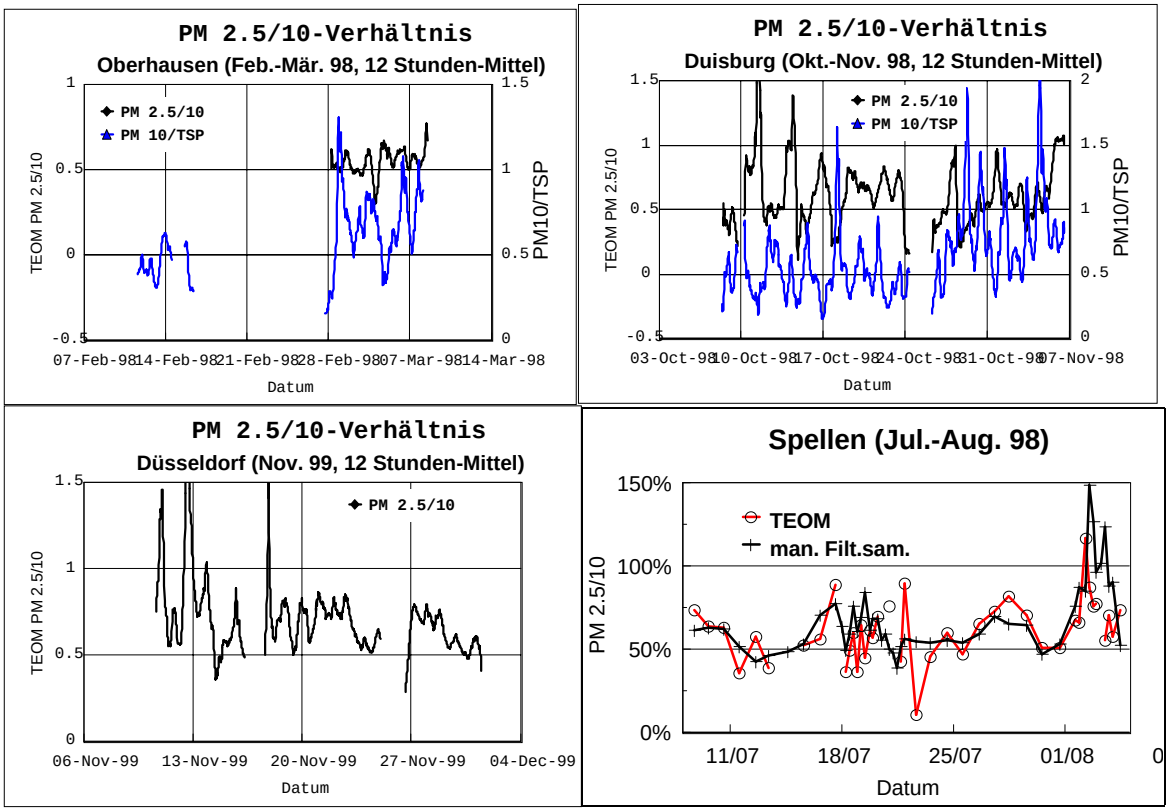


Abbildung 29: Zeitreihen der PM 2.5/10 Massenverhältnisse (TEOM)

Als letzte Graphik in Abbildung 29 sind die mit den manuellen und den automatischen Filtriersammlern bestimmten Zeitreihen der PM 2.5/10 Verhältnisse für die Meßkampagne in Spellen (Jul.-Aug. 98) aufgetragen. Es ist eine recht gute Übereinstimmung der Verläufe zu erkennen. Allgemein sind für die mit den kontinuierlichen Filtriersammlern bestimmten PM 2.5/10 Verhältnisse niedrigere Werte zu erwarten, da diese bei höheren Temperaturen als der Außenluft betrieben werden und somit semivolatile Substanzen nicht erfassen. Letztere Substanzen sind vorrangig in der Fraktion < 2.5 µm enthalten.

3.8 Tagesgänge

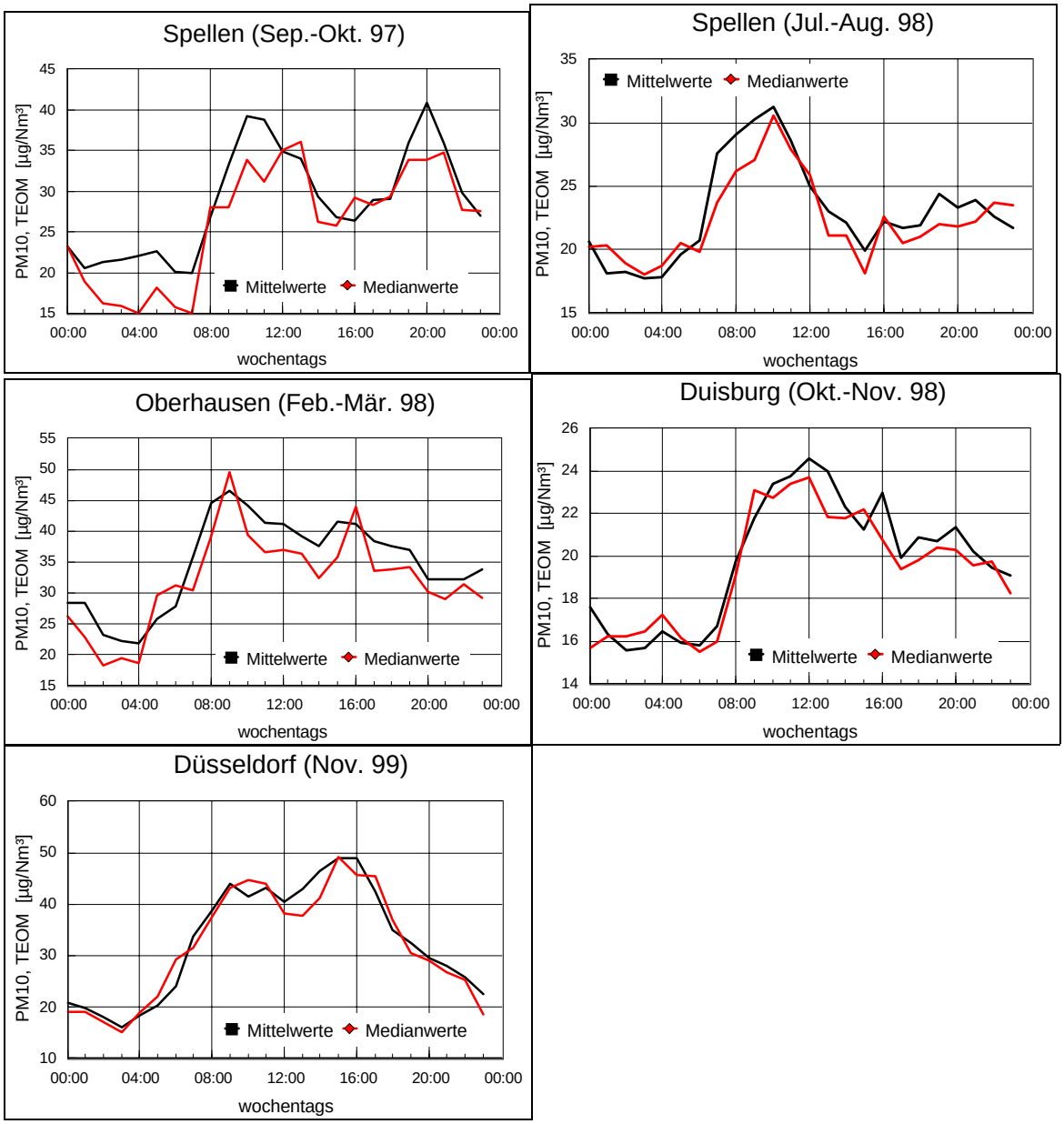
Für die Berechnung der Tagesgänge wurden die quasi on-line Daten der PMx Massenkonzentrationen, BCo-Massenkonzentrationen, Anzahlkonzentrationen und meteorologischen Daten aus dem TEMES-Meßnetz (LUA NRW) verwendet. Die Tagesgänge wurden separat für Wochentage und Wochenend- bzw. Feiertage berechnet. In Abbildung 30, Abbildung 31 und Abbildung 32 sind hauptsächlich die Tagesgänge für Wochentage der verschiedenen Meßkampagnen aufgeführt, da für diese ausreichend Daten zur Verfügung standen. Für die Meßkampagne in Spellen (Sep.-Okt. 97, ländlich) und Düsseldorf (Nov. 99, städtisch, Verkehr) sind als Beispiel die Tagesgänge für Wochenenden mit aufgeführt.
Die Auswertung der Tagesgänge erfolgt, da diese nur durch regelmäßige, sich täglich wiederholende Quellaktivitäten im näheren Umkreis einer Meßstation beeinflußt werden. Hauptsächlich Einfluß nehmen nur Quellen im Umkreis von ca. 3-4 Stunden Windtransport von der Station. Ausgehend von einer mittleren Windgeschwindigkeit von 3 m/s ergibt sich somit ein Einflußgebiet von 30-45 km im Umkreis einer Meßstation. Regelmäßige, sich täglich wiederholende Quellaktivitäten können z. B. die Tagesgänge im Verkehrsaufkommen, photochemische Partikelbildungsprozesse sowie Veränderungen in der Mischungshöhe und Windgeschwindigkeit sein (siehe Anhang C4 Tagesgänge Temperatur und

Windgeschwindigkeit).

Eine Auswertung der Unterschiede zwischen Wochentagen und Wochenenden bzw. Feiertagen ermöglicht, den anthropogenen Einfluß durch Werktätigkeiten und Verkehr zu untersuchen.

PM 10 Tagesgang

In der Abbildung 30 sind die Tagesgänge der mit den TEOMs bestimmten PM 10 Massenkonzentrationen für die verschiedenen Meßkampagnen aufgeführt. In allen Abbildungen wurde hier der Verlauf der Median- sowie der Mittelwerte aufgetragen, um Einflüsse von z. B. Tagen/Stunden mit Extremwerten oder ausgefallenen Werten zu erkennen. Diese Untersuchungen wurde für alle hier gezeigten Tagesgänge durchgeführt. Allgemein zeigen die Medianwerte einen sehr ähnlichen Tagesgang wie die Mittelwerte.



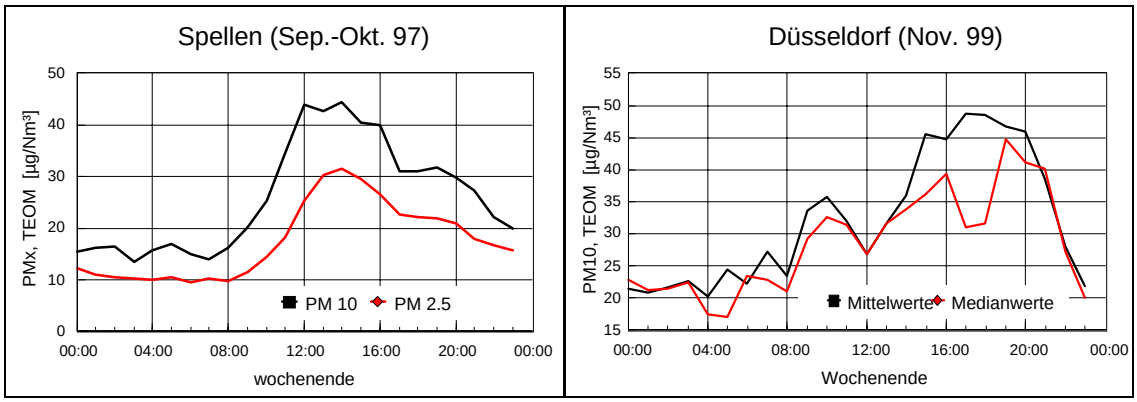
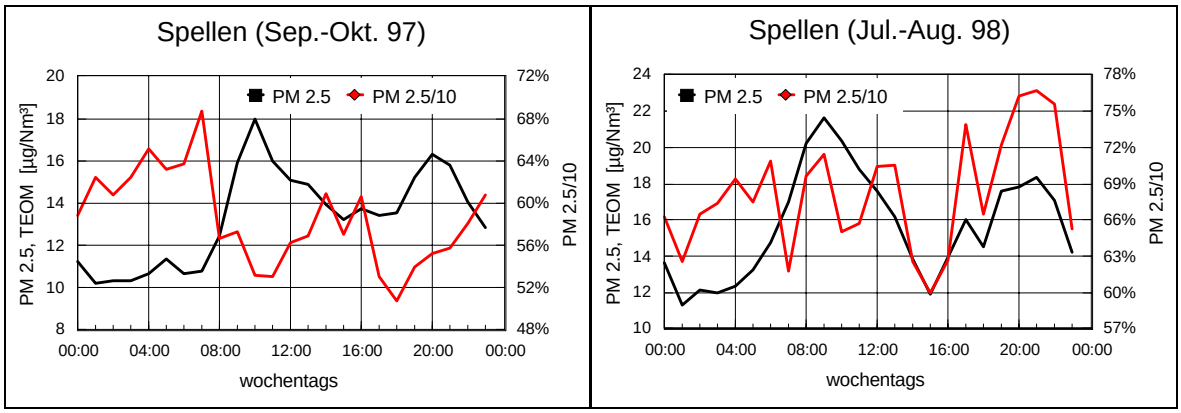


Abbildung 30: Tagesgänge der PM 10 Massenkonzentrationen (TEOM)

In allen Tagesgängen (außer für das Wochenende) ist ein Anstieg der Massenkonzentrationen zwischen 4-7 Uhr morgens zu erkennen. Ein Maximum ist zwischen 8-11 Uhr morgens zu erkennen gefolgt von einem allgemeinen Absinken der Massenkonzentrationen zum Mittag/frühen Nachmittag. Gegen 16 Uhr zeigen insbesondere die städtischen Stationen Oberhausen, Duisburg und Düsseldorf ein lokales Maximum. Dieses lokale Maximum liegt bei den beiden Meßkampagnen in Spellen um 20 Uhr. Nach 20 Uhr fällt bei allen Tagesgängen die Massenkonzentration bis zum Minimum zwischen 2-6 Uhr morgens ab.
Die Tagesgänge der PM 10 Massenkonzentration für Wochenenden in Spellen und Düsseldorf unterscheiden sich deutlich von denen für Wochentage. An Wochenenden ist das Maximum am Morgen zwischen 8-11 Uhr nicht vorhanden oder nicht so ausgeprägt. An der ländlichen Meßstation in Spellen ist das Tagesmaximum an Wochenenden zwischen 12-16 Uhr und an der städtischen Station in Düsseldorf zwischen 16-20 Uhr.

PM 2.5 und PM 2.5/10 Tagesgang
In der Abbildung 31 sind die Tagesgänge der PM 2.5 Massenkonzentration und des PM 2.5/10 Massenverhältnisses für die 5 Meßkampagnen für Wochentage gezeigt. Die letzten beiden Graphen in dieser Abbildung zeigen für Spellen (Sep.-Okt. 97) und Düsseldorf (Nov. 99) die entsprechenden Tagesgänge für Wochenenden.



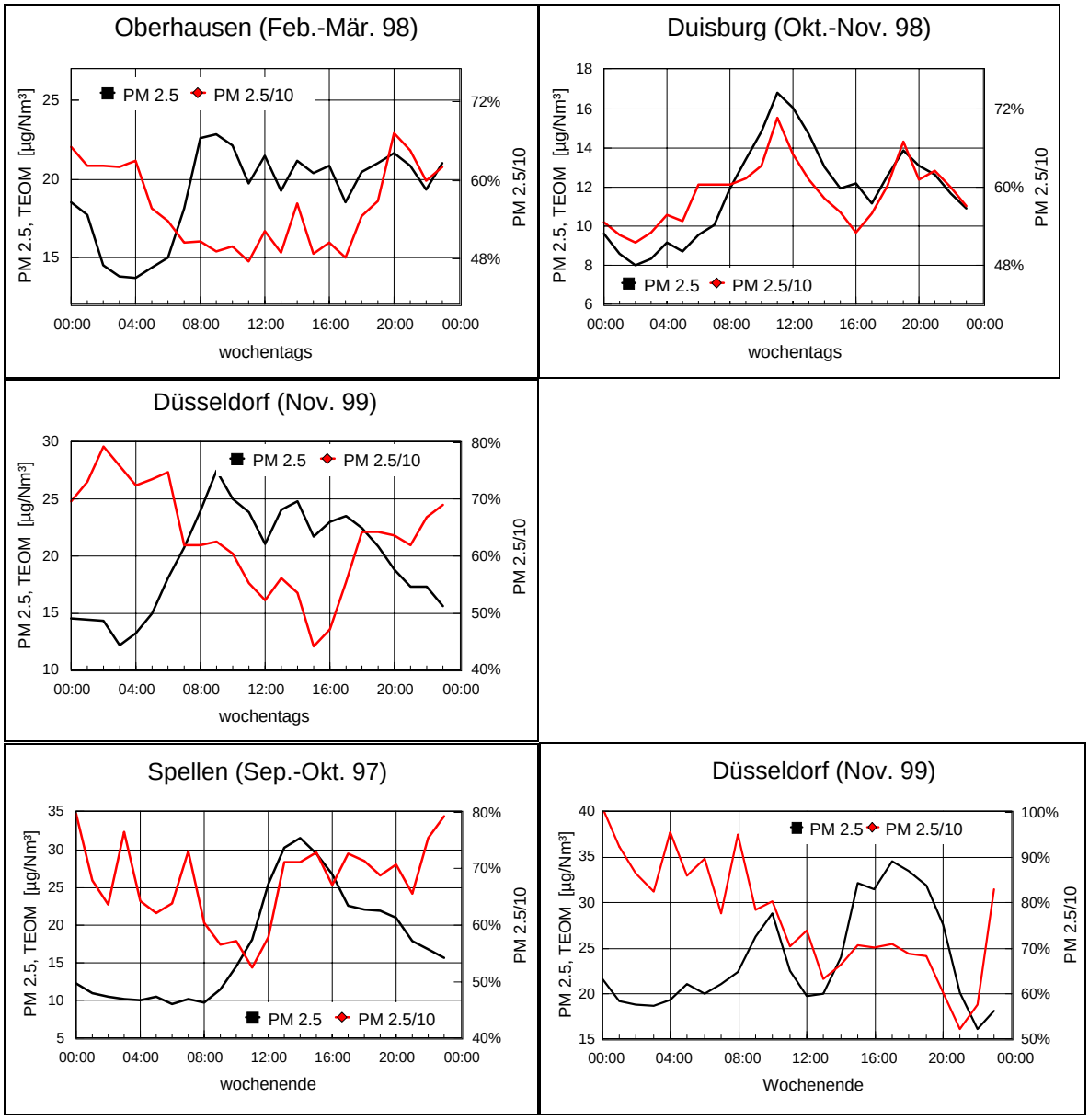


Abbildung 31: Tagesgänge der PM 2.5 Massenkonzentrationen und PM 2.5/10 Verhältnisse (TEOM)

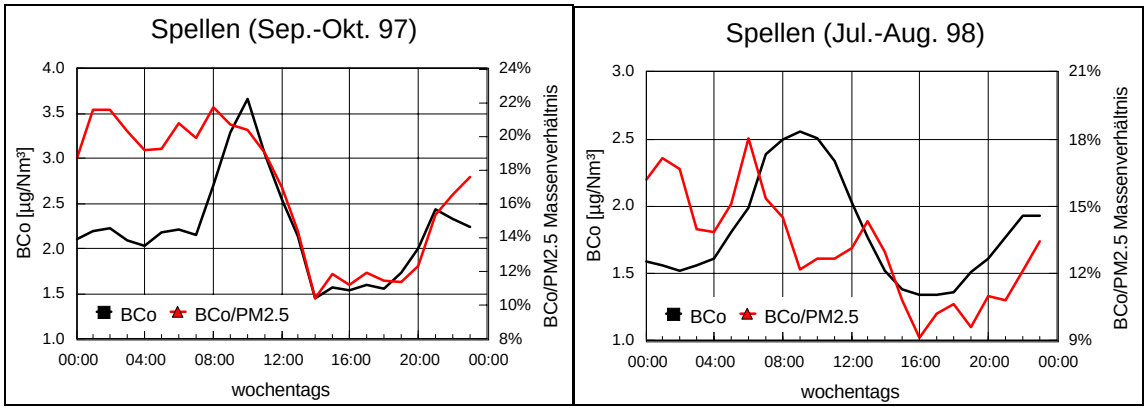
Der Tagesgang der PM 2.5 Massenkonzentrationen wird sowohl durch „Grobstaubquellen“, d. h. z. B. Winderosion, mechanische Aufwirbelung (Partikel > ca. 1 µm im Durchmesser), und durch „Feinstaubquellen“, z. B. Gas-zu-Partikel-Umwandlungsprozesse, Verbrennung fossiler Brennstoffe (Partikel < 1 µm im Durchmesser), beeinflußt. Diese nicht eindeutige Zuordnung der Quellen liegt an dem von der EU festgelegten cut-off der Vorabscheider von 2,5 µm. Partikel aus Grobstaubquellen sind zwar hauptsächlich > 2,5 µm, können aber durch ihre Größenverteilung die Massenkonzentration von PM 2.5 durch Partikel von 1-2,5 µm maßgeblich beeinflussen.

Das Massenverhältnis von PM 2.5/10 kann generell als ein Indikator verwendet werden, ob ein Standort maßgeblich durch Feinstaub- oder Grobstaubquellen beeinflußt wird. Der Tagesgang dieses Verhältnisses liefert Informationen über regelmäßige Quellprozesse, die entweder eher zur Grobstaubfraktion (2,5-10 µm) oder zur Feinstaubfraktion (0-2,5 µm) beitragen.

Wochentags: Ähnlich wie bei den PM 10 Tagesgängen liegen die Tagesminima zwischen 2-6 Uhr morgens. Dann steigen die Massenkonzentrationen wochentags bei allen Meßkampagnen bis zum Tagesmaximum gegen 8-11 Uhr morgens an. Wochentags zeigen die Tagesgänge der

ländlichen Station Spellen und der Meßstation auf dem Dach der Universität in Duisburg gegen 15-17 Uhr ein lokales Minimum, welches von einem lokalen Maximum um 20 Uhr gefolgt wird. Die Tagesgänge der städtischen Stationen Düsseldorf und Oberhausen zeigen hingegen nur ein leichtes Abfallen der Massenkonzentrationen von 12-20 Uhr und keine ausgeprägten Minima.
Für die Meßkampagnen Spellen (Sep.-Okt. 97), Oberhausen und Düsseldorf zeigen die Tagesgänge der PM 2.5/10 Massenverhältnisse hohe Verhältnisse für die Nacht, welche zwischen 4-7 Uhr abfallen und gegen 17 Uhr wieder ansteigen. Für die Meßkampagne Spellen (Jul.-Aug. 98) ist kein eindeutiger Tagesgang zu erkennen. Der Tagesgang des Massenverhältnisses während der Meßkampagne in Duisburg verläuft fast parallel zu den PM 2.5 Massenkonzentrationen.
Wochenenden: Bei den PM 2.5 Tagesgängen für Wochenenden ist das morgentliche Maximum der Massenkonzentrationen nicht vorhanden oder nicht so stark ausgeprägt wie bei den Tagesgängen für die PM 10 Massenkonzentrationen. Allgemein zeigen die Tagesgänge der PM 2.5/10 Massenverhältnisse nachts hohe Verhältnisse mit absinkenden Verhältnissen zum frühen Morgen.

BC_O und BC_O/PM 2.5 Tagesgang
BC_O (Black Carbon, schwarzer Kohlenstoff, Ruß; optisch bestimmt) wurde mit einem Aethalometer quasi-online parallel zu den PM 10 und PM 2.5 Massenkonzentrationen bestimmt. Die Quelle von BC_O ist in Deutschland hauptsächlich die Verbrennung von fossilen Brennstoffen zur Stromerzeugung (Braunkohle- und Steinkohlekraftwerke), Hausfeuerung und Verkehr. Bei letzterem sind es vor allem Dieselfahrzeuge (Privatkraftfahrzeuge, Lastkraftwagen, Lokomotiven), die zu den Emissionen an BC beitragen.
In der Abbildung 32 sind die Tagesgänge von BC_O und dem BC_O/PM 2.5 Verhältnis für die 5 Meßkampagnen wochentags und für 2 Meßkampagnen für Wochenenden zu sehen. Aus dem Tagesgang von BC_O können regelmäßige Quellprozesse wie z. B. Berufsverkehr und/oder Hausfeuerung erkannt werden. Durch Koppelung von Tagesgängen der Partikelmassenkonzentrationen und des BC_O werden außerdem Informationen über den Beitrag der Verbrennung fossiler Brennstoffe zur Massenkonzentration erhalten.
Wochentags: BC_O Massenkonzentrationen zeigen ähnlich wie die PM 10 und PM 2.5 Massenkonzentrationen morgens gegen 4 Uhr ein Minimum bei allen Meßkampagnen. Das Tagesmaximum wird zwischen 8-11 Uhr morgens erreicht, gefolgt von einem lokalen Minimum am frühen Nachmittag. Die städtischen Stationen Duisburg und Oberhausen zeigen ein lokales Maximum gegen 20 Uhr, die städtische Station in Düsseldorf gegen 15 Uhr, wohingegen die ländliche Station Spellen am Nachmittag oder Abend kein ausgeprägtes Maximum aufweist. Es ist zu bemerken, daß die BC_O-Massenkonzentrationen in Spellen nachmittags niedriger als nachts liegen.



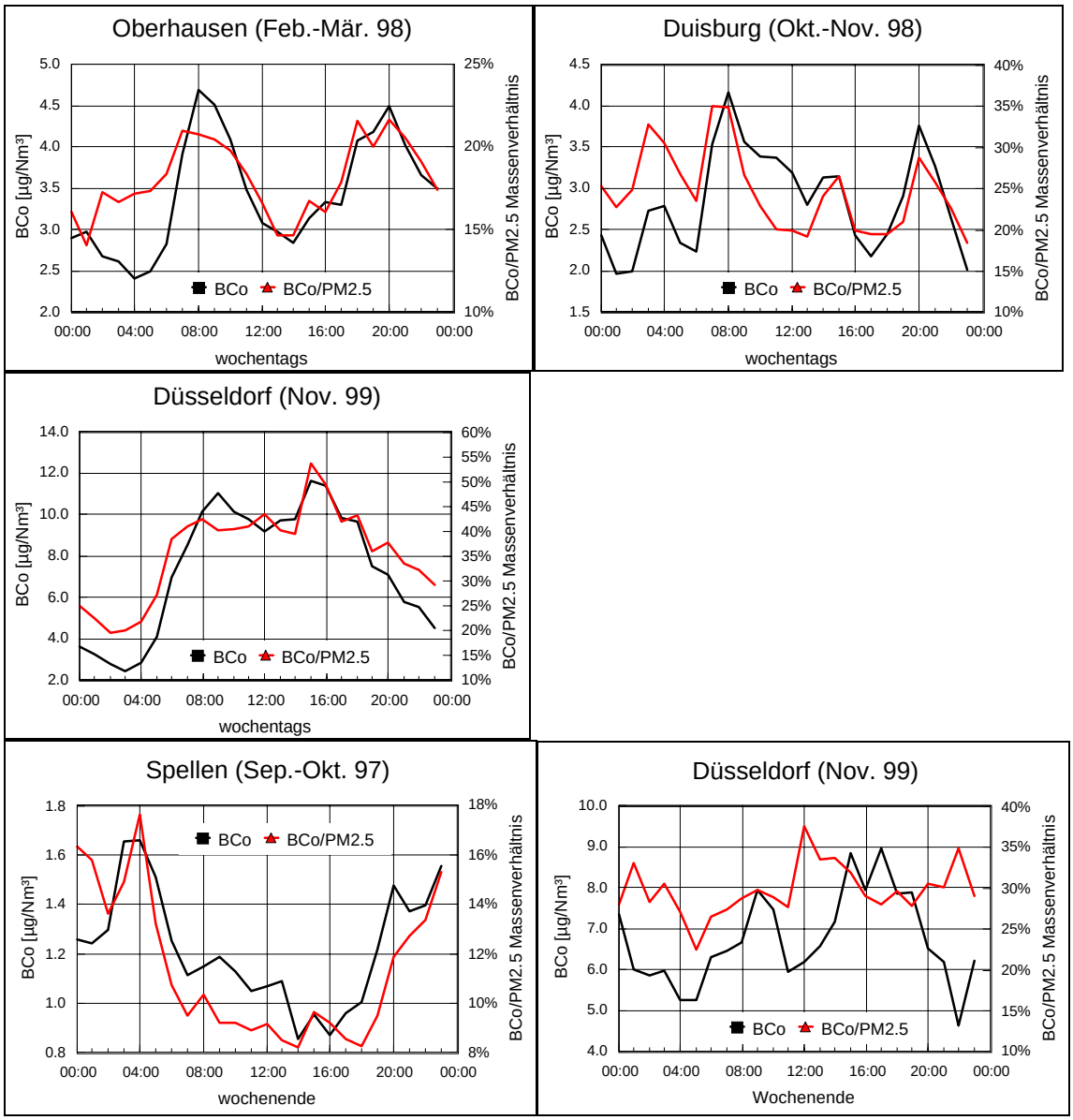


Abbildung 32: Tagesgänge BCo und BCo/PM 2.5

Auch bei den Tagesverläufen des BC_O/PM 2.5 Massenverhältnisses können die städtischen und die ländliche Station unterschieden werden. Bei den städtischen Stationen verläuft der Tagesgang des Verhältnisses relativ parallel zu den BC_O-Massenkonzentrationen. Bei den beiden Meßkampagnen in Spellen ist trotz deutlich steigender BC_O-Massenkonzentrationen am Morgen kein Anstieg des Verhältnisses zu erkennen. Bei fast allen Tagesgängen (außer für Düsseldorf) weist das BC_O/PM 2.5 Massenverhältnis zwischen 12-18 Uhr das Tagesminimum auf.

Wochenenden: An der ländlichen Station in Spellen liegt an Wochenenden die BC_O-Massenkonzentration nachts deutlich über derjenigen am Tag. Der Tagesgang des BC_O/PM 2.5 Massenkonzentrationsverhältnisses verläuft parallel zu dem der BC_O-Massenkonzentration. Der Tagesgang der BC_O-Massenkonzentration in Düsseldorf verläuft parallel zu dem der PM 2.5 Massenkonzentration mit einem lokalem Maximum am Morgen und dem Tagesmaximum gegen 16 Uhr. Das BC_O/PM 2.5 Verhältnis zeigt für diesen Standort an Wochenenden keinen ausgeprägten Tagesgang.

3.9 Windrichtungsabhängigkeiten

In diesem Abschnitt sind die Windrichtungsabhängigkeiten der verschiedenen quasi on-line gemessenen Massenkonzentrationen (TSP, PM 10, PM 2.5 und BC_O), deren Verhältnisse zueinander und die wichtigen meteorologischen Parameter in den Graphen für die verschiedenen Meßkampagnen dargestellt. Für die meteorologischen Daten und TSP wurden Meßwerte aus einer nahegelegenen TEMES-Station (LUA NRW) verwendet.
Ausgangsdatensatz für diese Analyse waren die 30 min. Mittelwerte der gemessenen Partikelparameter und meteorologischen Daten. Die mit den manuellen Filtriersammlern erhaltenen Informationen bezüglich Windrichtungsabhängigkeit wurden nicht eingehender untersucht, da auf Grund des geringen Datensatzes diese statistisch keine signifikanten Aussagen ergeben würden.
Grundlage für die Berechnung der Windrosen war die Richtlinie VDI 3786 Blatt 2. Zur Berechnung wurden die Daten nach der Windrichtung sortiert und anschließend der Mittelwert für ein Richtungsintervall von z. B. 5-14,9° (= 10°) gebildet.
Allgemein dienen die Untersuchungen zu Windrichtungabhängigkeiten der Quellen-lokalisierung und –identifizierung.

Windrichtungshäufigkeit und Rückwärtstrajektorien

Abbildung 33 zeigt die Anzahl der Messungen pro Windrichtung während der Meßkampagnen. Diese Rosen beschreiben also den für die anschließenden Windrosen zu Grunde liegenden Datensatz.

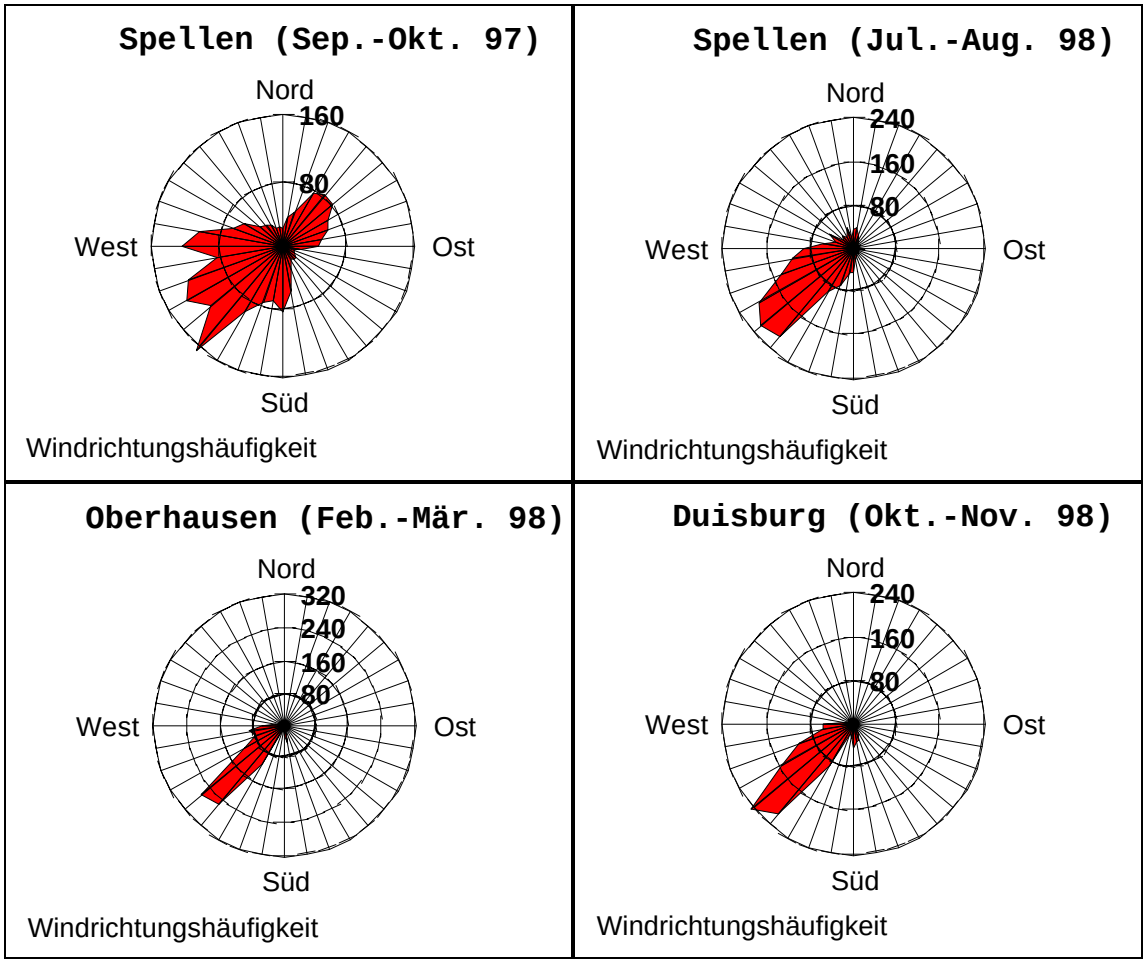
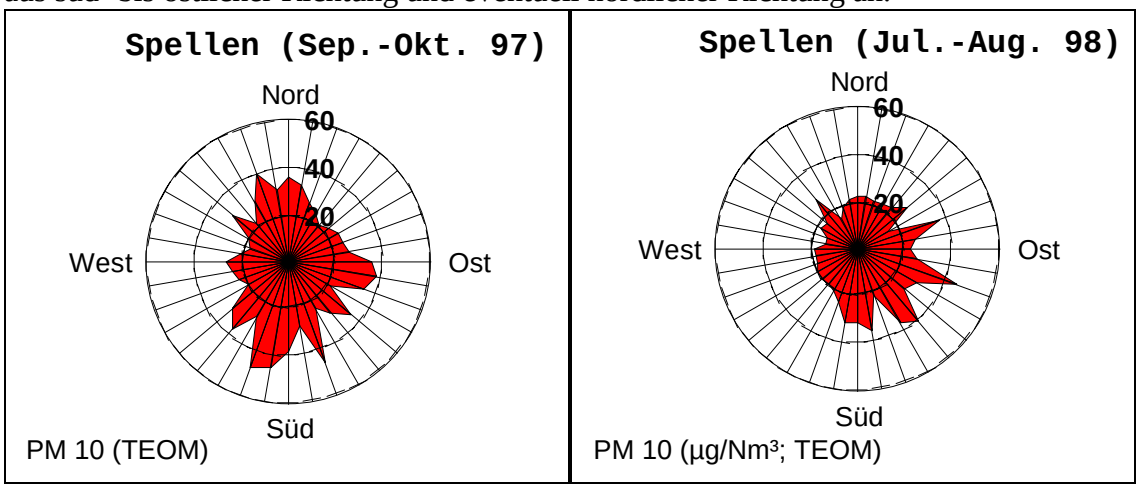


Abbildung 33: Windrosen der Windrichtungshäufigkeit

Bei allen vier, hier dargestellten Meßkampagnen ist eine klare Hauptwindrichtung, süd-west, zu erkennen. Nur während der ersten Meßkampagne in Spellen (Sep.-Okt. 97) ist eine breitere Windrichtungsverteilung zu erkennen.
Während der Meßkampagne in Oberhausen (Feb.-Mär. 98) lagen maximal 8 Meßwerte in den 10° Intervallen zwischen 330°-150°. Der Wind kam nie aus der Windrichtung zwischen 50°-100°. Aus diesem Grund wird auf die Windrosen für Oberhausen im Folgendem nicht näher eingegangen.
Während der Meßkampagne in Duisburg sind die Windrichtungen zwischen 0°-130° mit maximal 10 Meßwerten pro 10° Intervall vertreten. Allgemein kam der Wind nur selten aus nördlicher Windrichtung.
Diese vor Ort gemessenen Windrichtungen beschränken den Einfluß lokaler bis maximal regionaler Quellen auf Partikelmassenkonzentrationen auf die südwestliche Region der Meßstandorte.
Zur Beurteilung des Ferntransportes wurden für die einzelnen Tage der verschiedenen Meßkampagnen auch Rückwärtstrajektorien berechnet (Naumann, 1999). Die Rückwärtstrajektorien beschreiben den zurückgelegten Weg der Luftpakete während der letzten 72 Stunden vor Ankunft an der Meßstation. Während der vier Meßkampagnen, für die die Rückwärtstrajektorien berechnet wurden, kam die Luft aus 180°-360°. Nur während dem 26.-29.9.1997 (Spellen) und 5.-8.10.98 (Duisburg) kamen die Luftpakete aus östlicher Richtung (Ostdeutschland und Polen).
Aus den Rückwärtstrjektorien ist allgemein zu erkennen, daß die Luftpakete hauptsächlich über Großbritannien, Spanien, Frankreich und den Benelux-Ländern durch anthropogene kontinentale Quellen beeinflußt werden. Ferntransport aus östlicher und südlicher Richtung (Polen, Tschechei, Jugoslawien, Schweiz, Italien) beeinflußt die PMx Massenkonzentrationen nur während ausgewählter Episoden.

PM 10
Die unterschiedlichen Häufigkeiten beeinflussen deutlich die Windrosen, wie es insbesondere für die Station in Oberhausen zu erkennen ist. An dieser Station kommt die PM 10 (PM 2.5, TSP) Massenkonzentration fast ausschließlich aus nord-westlicher Richtung. Dieses heißt nicht, daß es keine PMx-Quellen in den übrigen Himmelsrichtungen dieser Meßstation gab, sondern nur, daß aus diesen Windrichtungen keine Meßwerte, bzw. nur wenige Meßwerte mit niedrigen Konzentrationen gemessen wurden.
Für die PM 10 Windrosen in Spellen ist keine absolute Vorzugswindrichtung für erhöhte Massenkonzentrationen zu erkennen. Die Windrosen deuten aber erhöhte Konzentrationen aus süd- bis östlicher Richtung und eventuell nördlicher Richtung an.



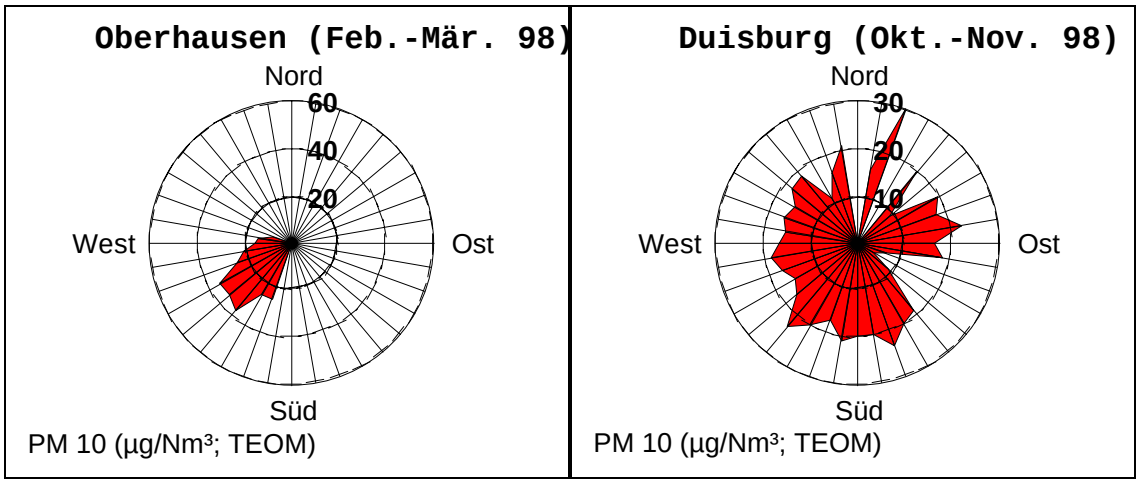


Abbildung 34: Windrosen der PM 10 Massenkonzentrationen

Bei der Interpretation der Windrose für Duisburg sind die wenigen Meßwerte aus 0°-130° zu beachten. Allgemein deuten sich aber erhöhte PM 10 Massenkonzentrationen für die Winde aus nördlicher, östlicher und südlicher Richtung an.

PM 2.5

Die PM 2.5 Windrosen in Spellen deuten erhöhte Konzentrationen aus süd- bis östlicher Richtung ähnlich wie die PM 10 Windrosen an. Erhöhte PM 2.5 Massenkonzentrationen aus nördlicher Richtung sind nur während der ersten Meßkampagne zu erkennen.

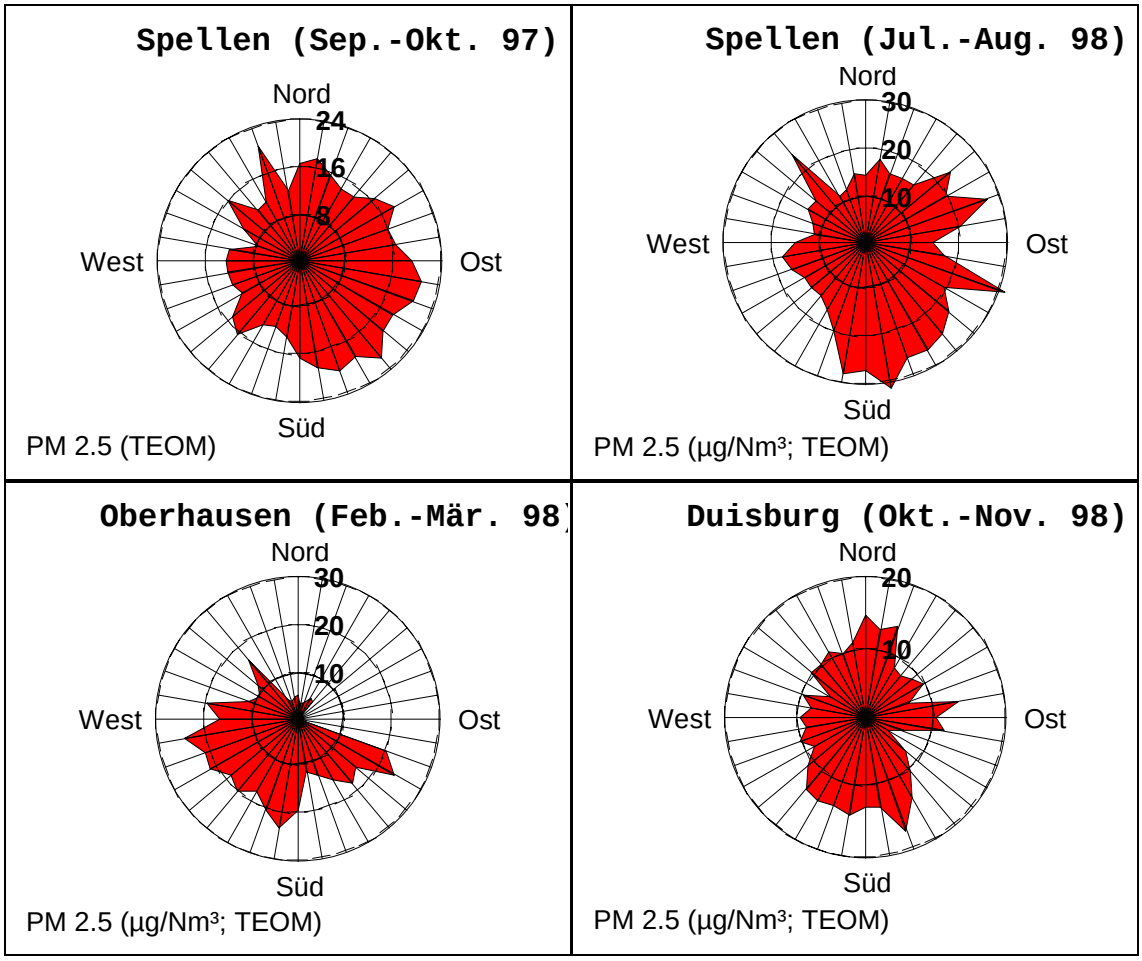


Abbildung 35: Windrosen der PM 2.5 Massenkonzentrationen

Allgemein sind für die Meßkampagne in Duisburg, ähnlich wie bei PM 10, erhöhte PM 2.5 Massenkonzentrationen für die Winde aus nördlicher, östlicher und südlicher Richtung zu erkennen. Am ausgeprägtesten sind hier die erhöhten PM 2.5 Massenkonzentrationen aus südlicher Richtung.

Gesamtschwebstaub (TSP)

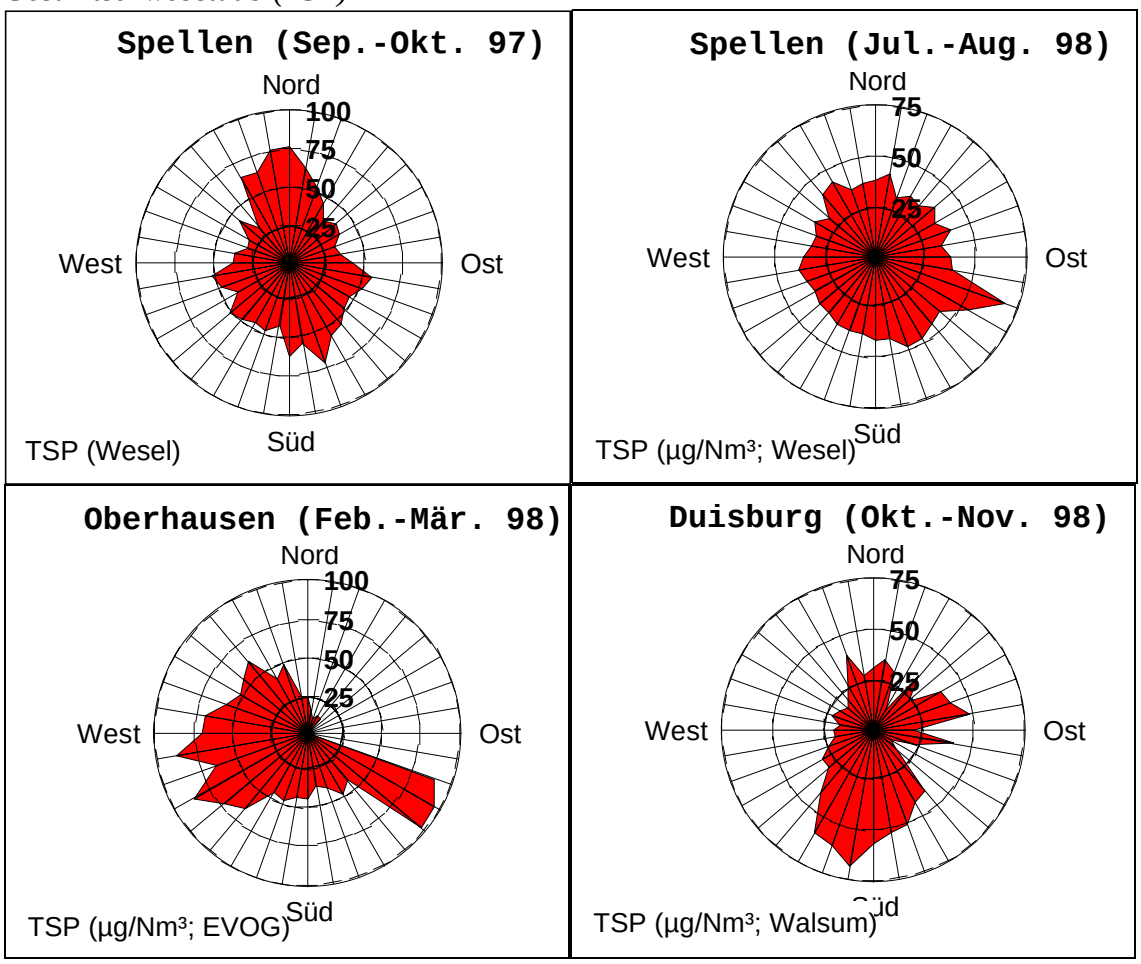


Abbildung 36: Windrosen der Gesamtschwebstaub-Massenkonzentrationen (TSP)

Die TSP Windrosen in Spellen deuten erhöhte Konzentrationen aus südlicher bis östlicher Richtung ähnlich wie die PM 10 und PM 2.5 Windrosen an. Erhöhte TSP wie auch PM 2.5 Massenkonzentrationen aus nördlicher Richtung sind nur während der ersten Meßkampagne zu erkennen.
Allgemein sind für die Meßkampagne in Duisburg, ähnlich wie bei PM 10 und PM 2.5, erhöhte TSP Massenkonzentrationen für die Winde aus nördlicher, östlicher und südlicher Richtung zu erkennen. Am ausgeprägtesten sind hier auch die erhöhten TSP Massenkonzentrationen aus südlicher Richtung.

BC_O

Die BC_O Windrosen in Spellen zeigen erhöhte Konzentrationen aus südlicher bis östlicher Richtung. Es sind keine ausgeprägten erhöhten BC_O Massenkonzentrationen aus nördlicher Richtung zu erkennen.

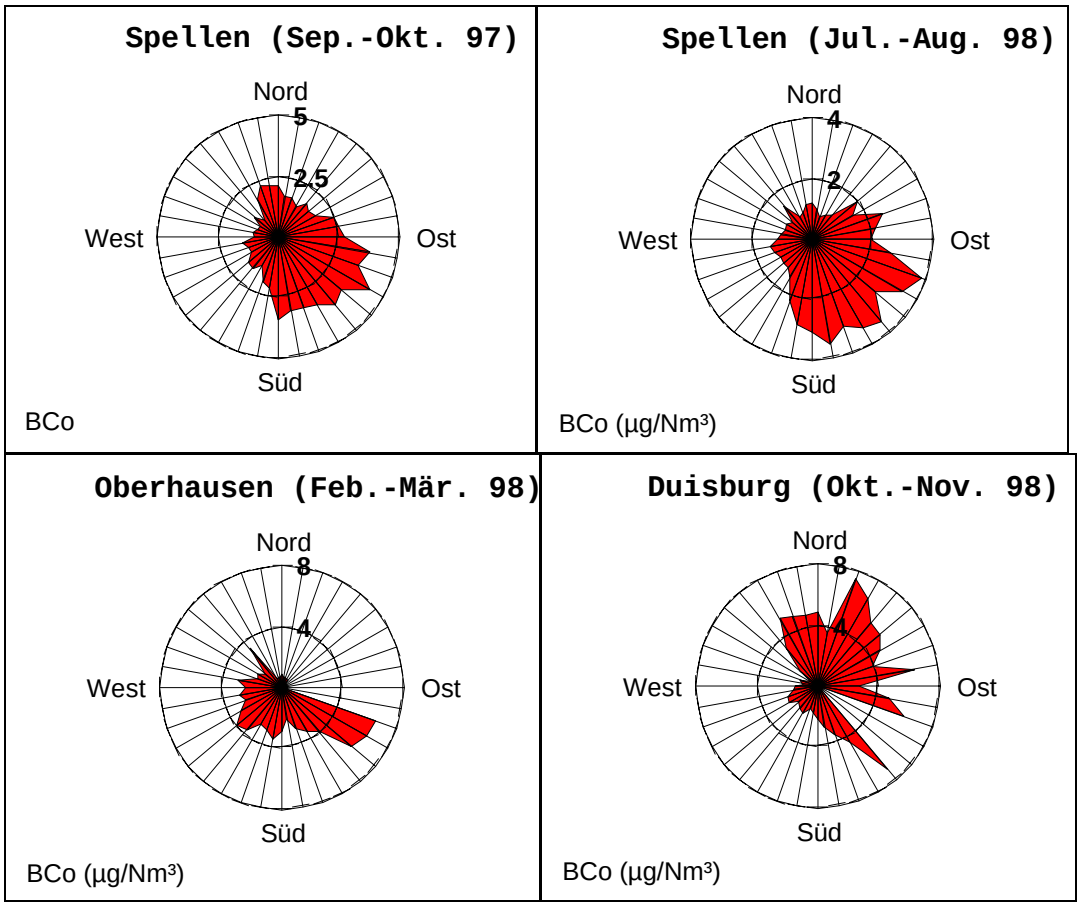


Abbildung 37: Windrosen der BC_O-Massenkonzentrationen

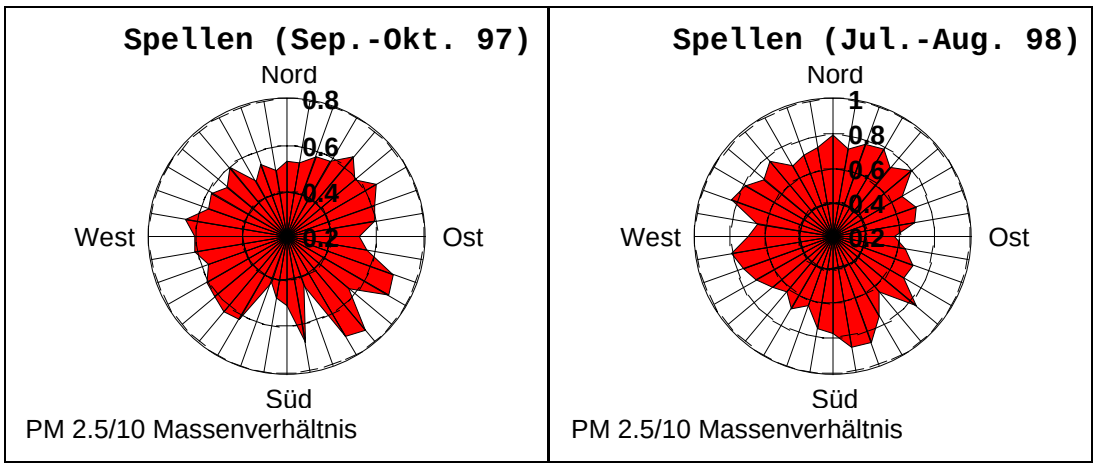
Auf Grund von Computer-Problemen während der Meßkampagne in Duisburg liegt nur ein lückenhafter Datensatz für BC_O Konzentrationen vor, der die Windrose deutlich beeinflußt. Daher wird diese Windrose nicht eingehender beschrieben und diskutiert.

PM 2.5/10 Massenverhältnisse

Windrosen der PM 2.5/10 Massenverhältnisse wurden erstellt, um spezifischer Fein- oder Grobstaubquellen zu erkennen.

Für die Meßkampagnen in Spellen sind erhöhte PM 2.5/10 Verhältnisse aus südlicher bis östlicher Richtung zu erkennen

Für die Meßkampagne in Duisburg scheinen die höchsten Verhältnisse aus östlicher Richtung zu kommen, wobei diese mittleren Verhältnisse nur aus maximal 8 Datenpaaren berechnet wurden und somit keine generelle Tendenz widerspiegeln. Die wenigen Datenpaare sind auch durch starke Niederschläge beeinflußt (Abbildung 40)



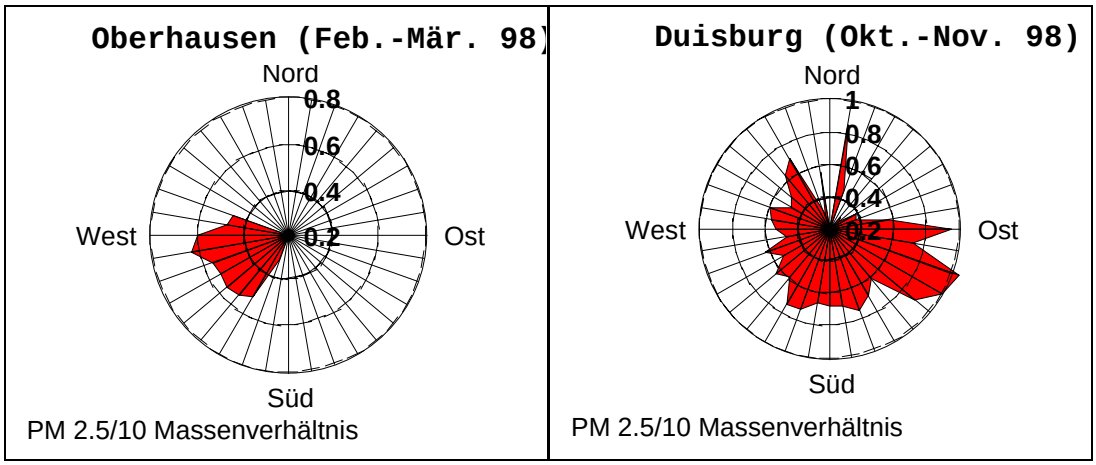


Abbildung 38: Windrosen der PM 2.5/10 Massenkonzentrationsverhältnisse

BC_O/PM 2.5

Die Windrosen der BC_O/PM 2.5 Verhältnisse wurden erstellt, um zu untersuchen, aus welchen Windrichtungen die Quellen von Partikeln signifikant durch Verbrennungsprozesse von fossilen Brennstoffen beeinflußt wurden.

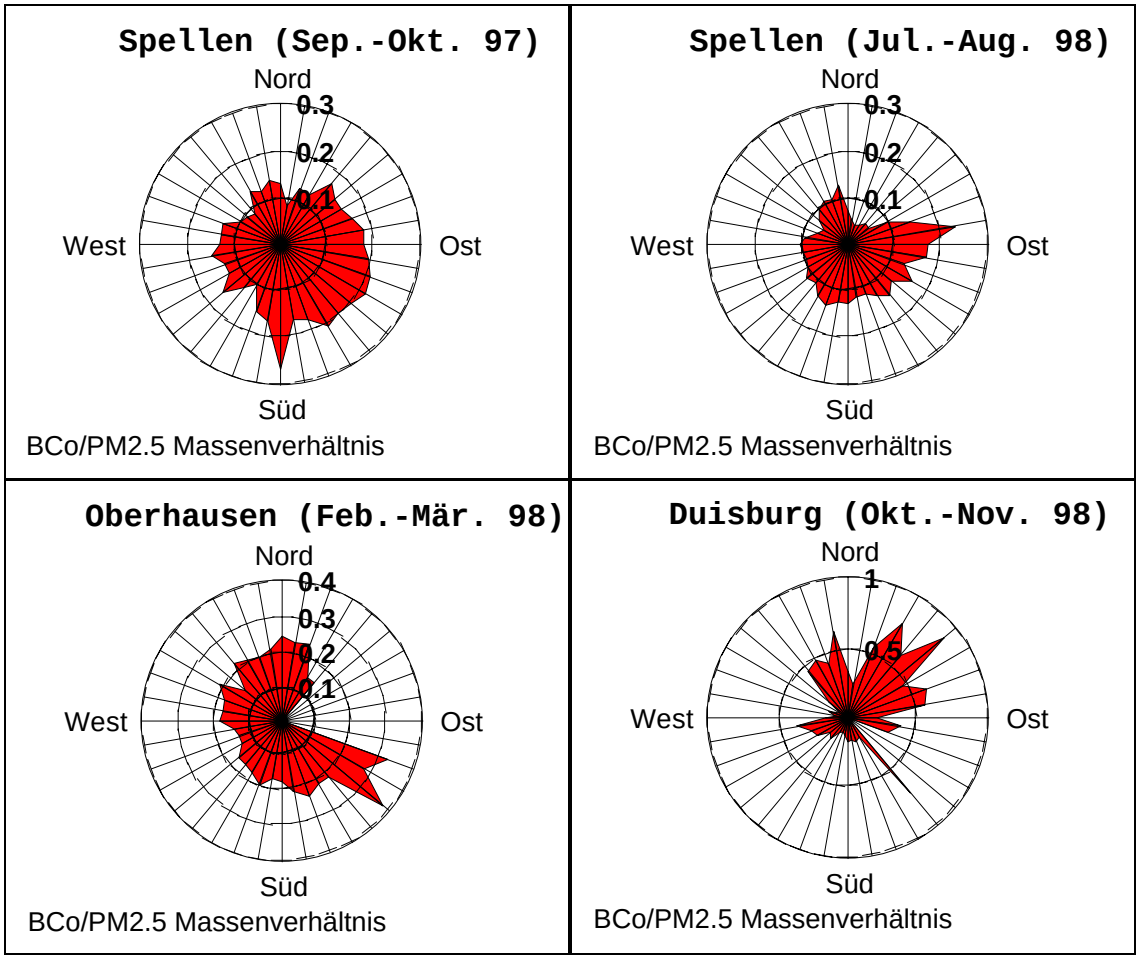


Abbildung 39: Windrosen der BC_O/PM 2.5 Massenkonzentrationsverhältnisse

Für Spellen sind die höchsten Verhältnisse aus östlicher bis südlicher Windrichtung zu erkennen. Auf die Windrosen für Oberhausen und Duisburg wird hier auf Grund des

eingeschränkten Datensatzes (stark eingeschränkte Windrichtung, Computer-Probleme) nicht näher eingegangen.

Niederschlag

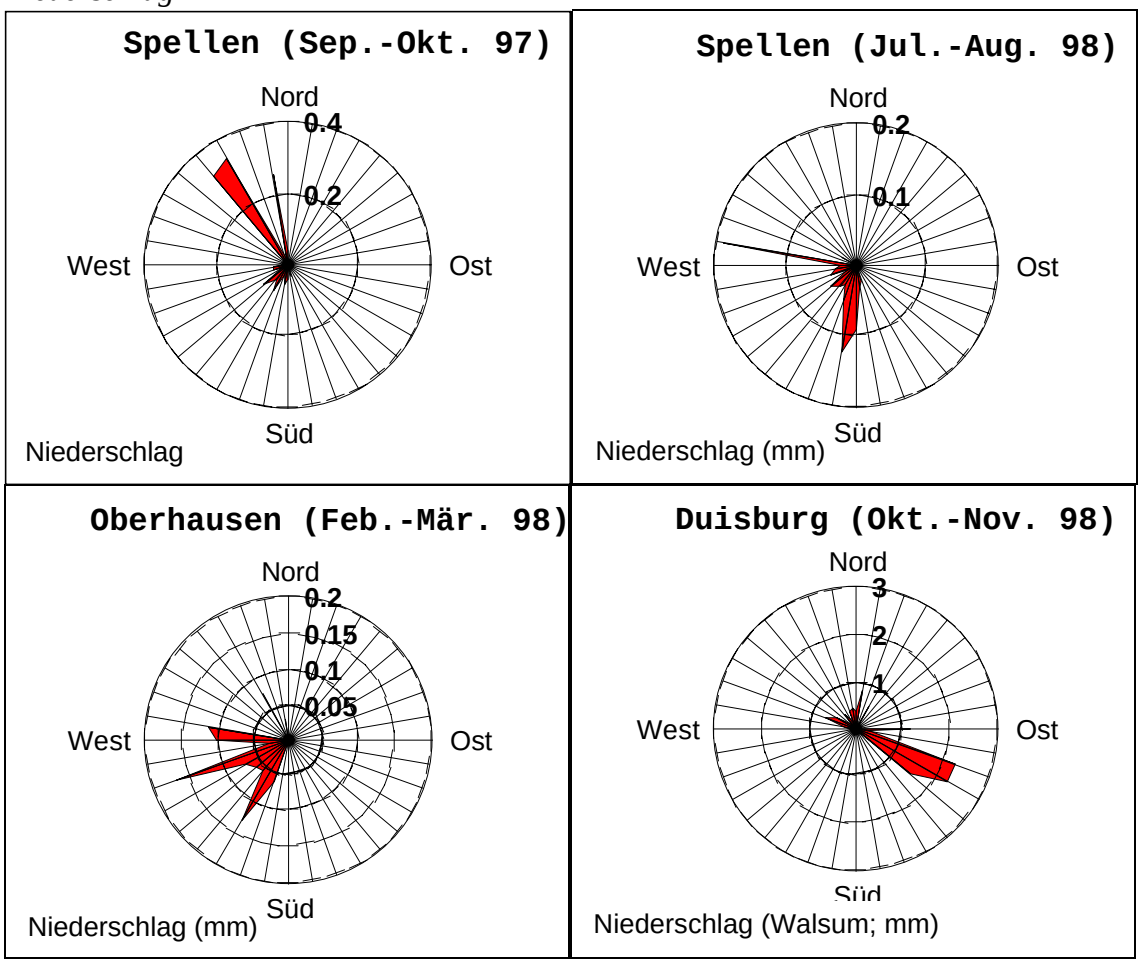


Abbildung 40: Windrosen des mittleren Niederschlages

Die Windrosen der Niederschläge wurden erstellt, da nasse Deposition von Partikeln die Partikelmassenkonzentrationen stark beeinflußt. Dieses kann sehr gut an den Meßwerten der PM 2.5, PM 10 und TSP Massenkonzentrationen für Duisburg aus 110°-130° erkannt werden. Alle Windrosen zeigen aus dieser Windrichtung extrem niedrige Massekonzentrationen. Bei allen anderen Meßkampagnen lagen die mittleren Niederschläge deutlich niedriger und haben die Windrosen der Massenkonzentrationen nicht sichtbar beeinflußt.

Windgeschwindigkeit

Winderosion kann bei trockenem Wetter und hohen Windgeschwindigkeiten eine wesentliche Grobstaubquelle darstellen. Niedrige Windgeschwindigkeiten hingegen deuten auf verringerte Durchmischungsprozesse mit der freien Troposphäre und führen somit auch eher zu erhöhten PMx Massenkonzentrationen.

Während der Meßkampagnen in Spellen kamen die mittleren hohen Windgeschwindigkeiten aus südlicher bis westlicher Richtung. Auch während der Meßkampagne in Duisburg war der Wind stärker aus südlicher bis westlicher Richtung mit etwas kräftigeren Winden aus südlicher Richtung.

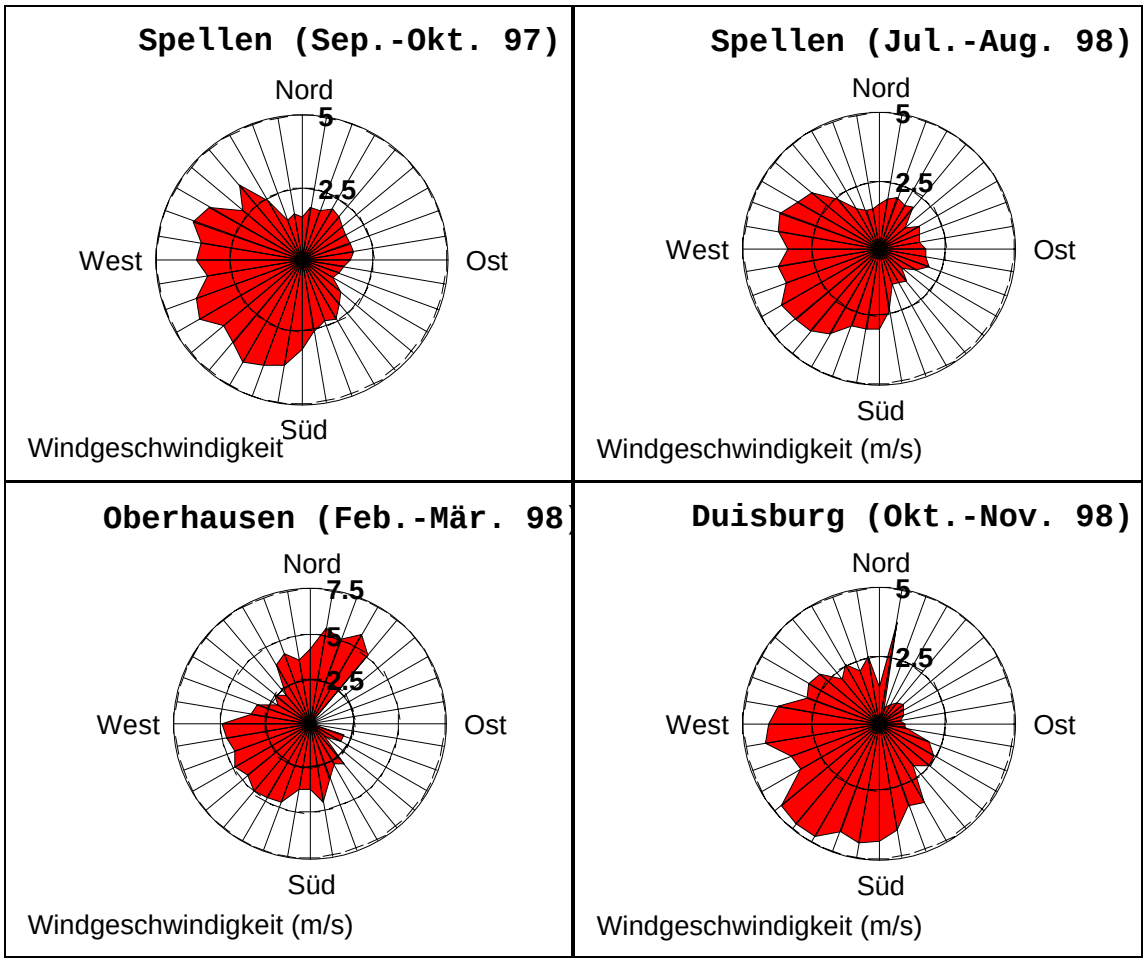


Abbildung 41: Windrosen der mittleren Windgeschwindigkeit

4 Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse, die im Ergebnisteil vorgestellt und diskutiert wurden, in Richtung verschiedener Fragestellungen (Qualitätskontrolle, Vergleichbarkeit, Quellenzuordnung, Prozeßuntersuchungen etc.) ausgewertet.

4.1 Vergleich der manuellen Filtriersammler untereinander

Ein Bestandteil der Untersuchungen war, die Vergleichbarkeit der verschiedenen manuellen Filtriersammler für PM 10 und vor allem PM 2.5 zu untersuchen, da zu Beginn des Projektes kaum Daten über Vergleichbarkeit vorlagen und diese die Basis der Dateninterpretation sind.

Filtriersammler und Vorabscheider

Während den Meßkampagnen standen uns folgende manuelle Filtriersammler durchgehend oder teilweise zur Verfügung:

2 LVS 3 oder Kleinfiltergeräte (Derenda), Volumenstrom 2,3 m³/h, PM 10 oder PM 2.5

1 (2) DHA 80 (Digitel), Volumenstrom 30 m³/h, PM 10, PM 2.5 oder PM 1 (der PM 1 Einlaß wurde im Rahmen dieses Projektes entwickelt und in der 5. Meßkampagne in Düsseldorf eingesetzt.)

(1) RAAS 2.5-1 (Grasby-Andersen), Volumenstrom 1,0 m³/h, PM 2.5 (WINS Einlaß, US Federal Reference Method)

Der PM 2.5 Vorabscheider für das RAAS 2.5-1, WINS, wurde in Verbindung mit einem Vorabscheider für PM 10 (US Federal Register, 1997) betrieben. Das LVS 3 und DHA 80 wurden beide mit einem einstufigen PM 2.5 Vorabscheider betrieben. Beide Geräte wurden teilweise auch parallel mit einem PM 10 Vorabscheider zur Qualitätskontrolle betrieben. Der im Laufe dieses Projektes entwickelte PM 1 Vorabscheider für das DHA 80 wurde während der 5. Meßkampagne in Düsseldorf eingesetzt, aber nicht mit anderen kommerziell erhältlichen PM 1 Filtriersammlern verglichen.
Die Vergleiche der PM 2.5 Filtriersammler erfolgten, da zu Beginn des Projektes keine Vergleichsmessungen der Geräte für PM 2.5 vorlagen, wir aber für die chemische Analytik und Verhältnisberechnungen Informationen über die Vergleichbarkeit und Feldtauglichkeit der Geräte benötigten. Die bei diesen Vergleichsuntersuchungen gewonnen Informationen wurden und werden auch in der CEN-Arbeitsgruppe (TC 264/WG 15: European standard method for the determination of PM 2.5 mass concentration) verwendet. Außerdem wurden Teile der Ergebnisse in einem Report des Umweltbundesamtes (Laskus et al., 1999) und im Rahmen einer Konferenz veröffentlicht (Kuhlbusch et al., 1999).

Meßstationen
Die Vergleichsmessungen wurden an zwei Stationen, Spellen und Oberhausen, durchgeführt und sind in den Abbildungen gekennzeichnet (Voerde = Spellen). Der RAAS PM 2.5-1 stand uns nur während der ersten Meßkampagne in Spellen zur Verfügung.
Die PM 2.5 Massenkonzentrationen variierten in Spellen zwischen 2-120 µg/Nm³ und 13-77 µg/Nm³ in Oberhausen.

Interne Qualitätskontrolle
Neben den Standardprozeduren zur Qualitätskontrolle, Blankfilter, Volumenstromüberprüfungen, Reinigung der Vorabscheider etc., wurde auch ein Vergleich Filtriersammler LVS 3 und DHA 80 mit PM 10 Vorabscheidern zur internen Qualitätskontrolle durchgeführt (Abbildung 42). Ein Vergleich dieser Filtriersammler wurde schon an verschiedenen Standorten zuvor durchgeführt (Nehse und Siegel, 1997; LFU, 1998, de Sager et al., 1999) und zeigte generell eine sehr gute Übereinstimmung der Geräte.

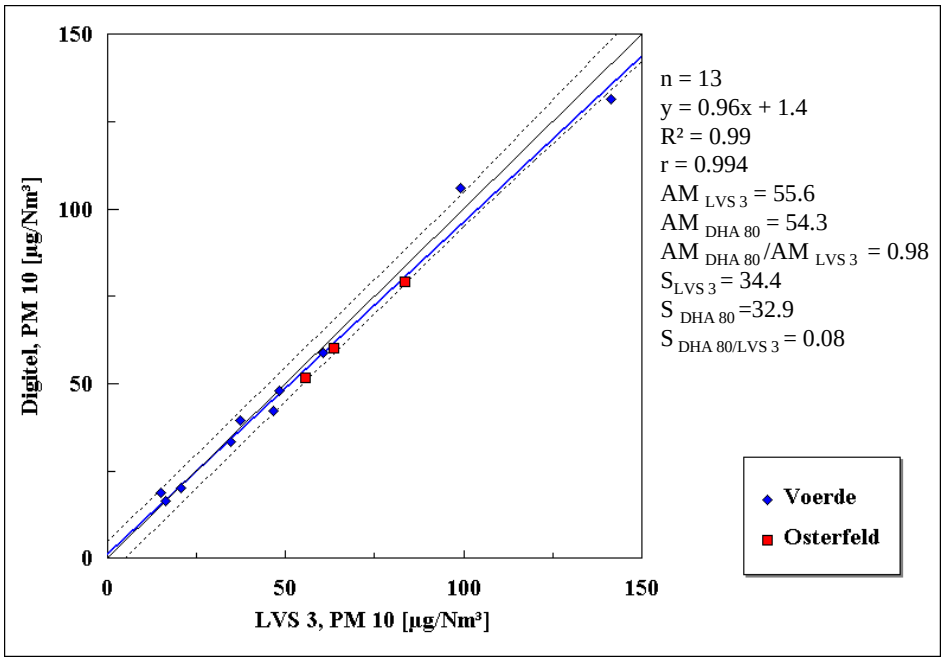


Abbildung 42: DHA 80 vs. LVS 3

Abbildung 42 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Filtriersammler in einem Konzentrationsbereich von 15-141 µg/Nm³. In dieser Abbildung, wie auch in den folgenden, sind neben den Einzelwerten eine 1:1 Gerade und der nach EN 12341 erlaubte Unsicherheitsbereich eingezeichnet. Außerdem sind rechts neben der Graphik die Anzahl der Wertepaare, die Geradengleichung, der Korrelationskoeffizient, die arithmetischen Mittelwerte und deren Verhältnis, sowie die Standardabweichungen und deren Verhältnis wie in EN 12341 beschrieben aufgeführt.

Unsicherheitsbereich des LVS 3 PM 2.5 Filtriersammlers
Doppelbestimmungen zur Bestimmung des Unsicherheitsbereiches konnten nur für den LVS 3 durchgeführt werden. Bei den anderen Filtriersammlern stand uns nur jeweils ein Gerät zur Verfügung.

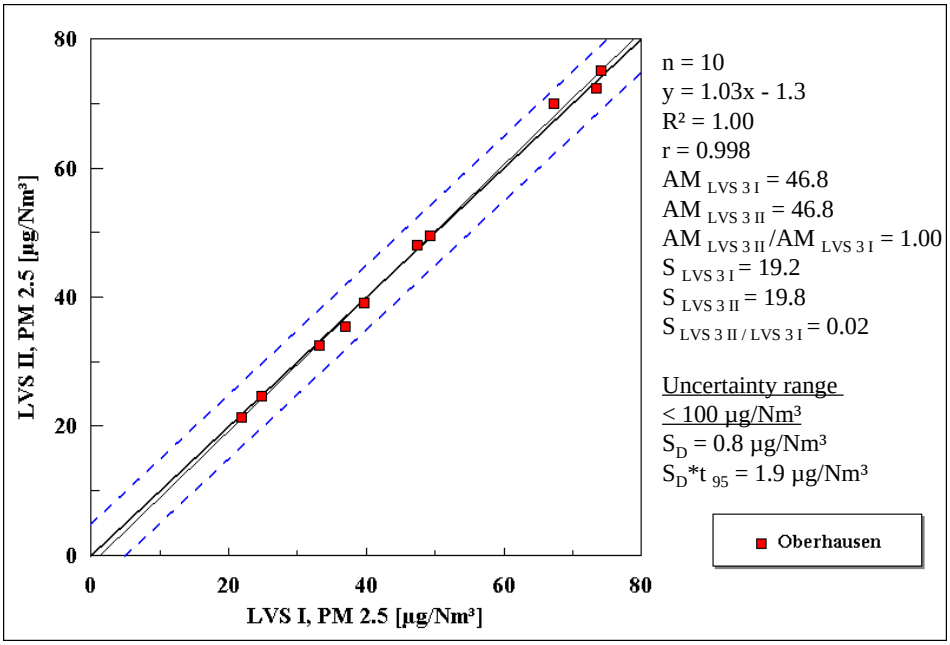


Abbildung 43: LVS 3 II vs. LVS 3 I

Der Vergleich der beiden LVS 3 zeigt mit einem Unsicherheitsbereich von 1,9 µg/Nm³ (2,1 µg/Nm³, Berlin, Laskus et al., 1999) eine sehr gute Vergleichbarkeit der Filtriersammler. Vergleichsmessungen des RAAS PM 2.5-1 in Berlin ergaben einen Unsicherheitsbereich von 4,0 µg/m³ und des DHA 80 in Karlsruhe von 2,4 µg/Nm³ (Laskus et al., 1999). Falls für PM 2.5 die gleichen Kriterien für die Vergleichbarkeit festgelegt werden wie für PM 10 in der EN 12341, würden alle Sammler voraussichtlich das Kriterium der Vergleichbarkeit zweier identischer Filtriersammler erfüllen.

Vergleich der verschiedenen Filtriersammler
Die Resultate der Vergleichsmessungen zwischen den verschiedenen Filtriersammlern sind in Abbildung 44 bis Abbildung 46 dargestellt. Die Datensätze folgender manueller Filtriersammler wurden miteinander verglichen:

LVS 3	vs.	DHA 80,	Abbildung 44
LVS 3	vs.	RAAS,	Abbildung 45
DHA 80	vs.	RAAS,	Abbildung 46

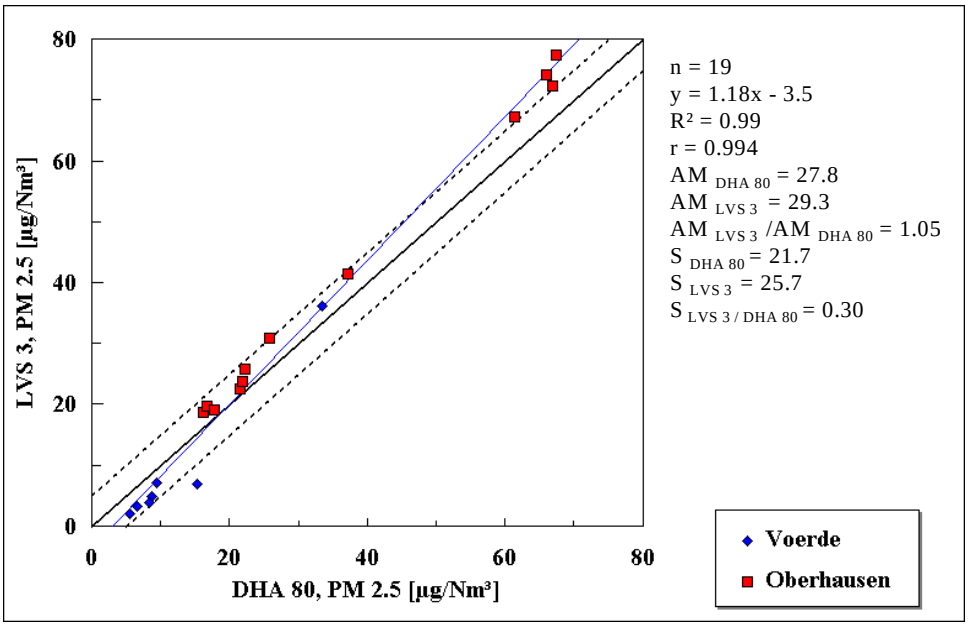


Abbildung 44: LVS 3 vs. DHA 80

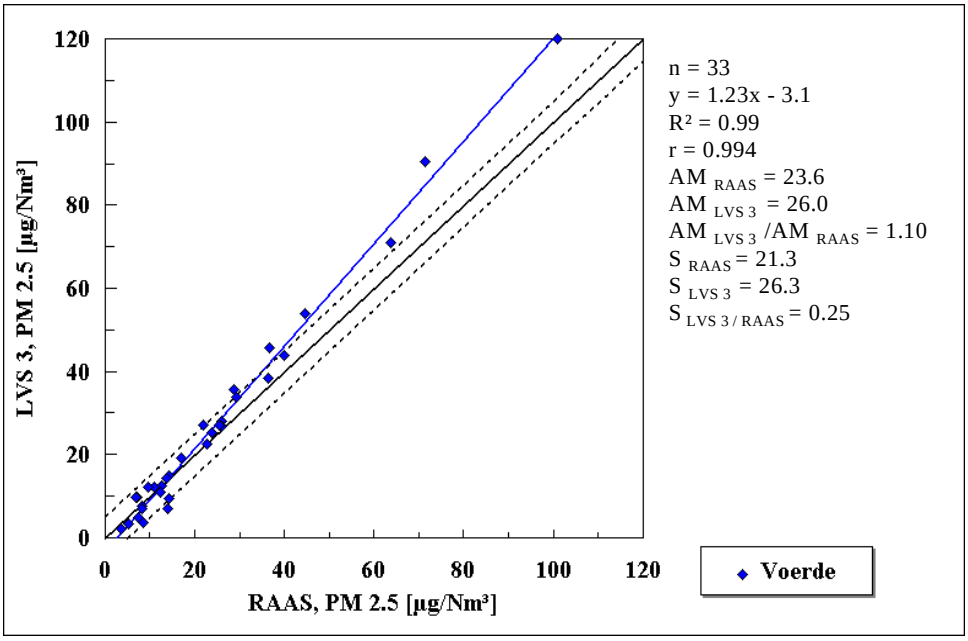


Abbildung 45: LVS 3 vs. RAAS

Die Ausgleichsgeraden für den LVS 3 zum DHA 80 und RAAS PM 2.5-1 zeigen Steigungen von deutlich größer als 1 und schneiden die Y-Achse bei etwa 3,5 µg/Nm³. Die Korrelationen sind mit $R^2 = 0{,}99$ in beiden Fällen sehr gut.
Zu Beginn des Projektes wurde das DHA 80 mit einem PM 2.5 Vorabscheider ausgeliefert, dessen cut-off deutlich höher (bei 4,2 µm d_{ae}) als die geforderten 2,5 µm d_{ae} lag. Nach unserem Hinweis änderte die Firma den Vorabscheider und ein korrigierter Vorabscheider stand uns für die letzten 7 Tage in Spellen zur Verfügung. Da der RAAS PM 2.5-1 nur während der ersten Meßkampagne in Spellen zur Verfügung stand, stehen für den Vergleich DHA 80 vs. RAAS nur 6 Wertepaare zur Verfügung. Der Konzentrationsbereich während dieser 6 Tage erstreckte sich nur von 2-15 µg/Nm³. Trotz dieser nur geringen Konzentrationsunterschiede zeigt die Ausgleichsgerade eine recht gute Übereinstimmung der beiden Geräte. Die gute Übereinstimmung der beiden Geräte wird über den indirekten Vergleich mit dem LVS 3 bestätigt.

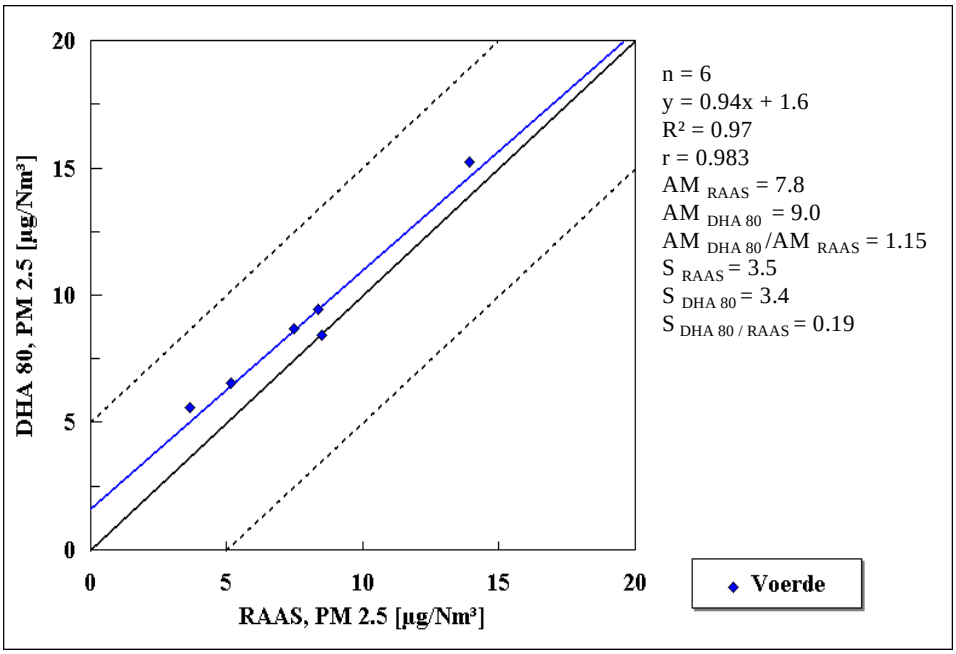


Abbildung 46: DHA 80 vs. RAAS

Vergleichsmessungen der drei Filtriersammler an anderen Standorten ergaben unterschiedliche Ergebnisse. In Madrid wurden ähnliche Korrelationen bestimmt, aber mit einem etwas geringeren Unterschied zwischen dem RAAS und dem LVS 3. In Berlin zeigten beide Geräte eine sehr gute Übereinstimmung (Laskus et al., 1999).
Diese inhomogenen Ergebnisse der Vergleiche sind eventuell auf unterschiedliche Filtermaterialien (RAAS – Teflon, LVS 3 und DHA 80 – Quarzglas- bzw. Glasfaserfilter) und die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen der gesammelten Partikel zurückzuführen. Verschiedene Untersuchungen haben den Einfluß von chemischer Zusammensetzung, meteorologischen Bedingungen, Volumenströmen bzw. Druckabfall über den Filter und Filtermaterial auf die Massenkonzentationsbestimmung gezeigt (Chow et al., 1994; Abraham, 1999; Tsai und Perng, 1998; Kuhlbusch et al., 1999). Ein ausführlicher Vergleich verschiedenster PM 2.5 Filtriersammler wird voraussichtlich in den nächsten Jahren an 8 Standorten in Europa im Rahmen der CEN Arbeitsgruppe „PM 2.5 Standardisierung“ durchgeführt.

4.2 Vergleich der TEOM mit manuellen Filtriersammlern

Zwei TEOMs, je einer betrieben mit US Referenz PM 10 und PM 2.5 Vorabscheidern, wurden während der Meßkampagnen parallel zu EN 12341 äquivalenten, manuellen PM 10 Filtriersammlern (DHA 80, LVS 3) und PM 2.5 Filtriersammlern (DHA 80, LVS 3, RAAS PM 2.5-1) betrieben. Die TEOMs wurden bei den zum Vergleich der Geräte herangezogenen Datensatz auf 50°C und einen Volumenstrom von 3 l/min eingestellt. Dieses sind die vom Gerätehersteller empfohlenen Einstellungen.
Der Vergleich zwischen TEOMs und den manuellen Filtriersammlern wurde durchgeführt, um die Vergleichbarkeit der quasi on-line Daten mit denen der manuellen Filtriersammler (Referenzverfahren) zu untersuchen. Dieser Vergleich ist Grundlage, um Aussagen bezüglich mit TEOMs bestimmten Massenkonzentrationen in Hinblick auf die Referenzverfahren und Quellen machen zu können. Desweiteren werden TEOMs z. B. in Großbritannien und Frankreich in Meßnetzen zur Überwachung der Luftreinhaltung eingesetzt. Somit ermöglicht dieser Vergleich auch eine Beurteilung der Daten aus diesen Ländern.

Chemische Analyse

Standardgemäß wurden die mit den PM 10 und PM 2.5 Fraktionen beladenen Filter der manuellen Filtriersammler im Rahmen dieses Projektes vom Landesumweltamt NRW chemisch auf Ionen (NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+), Metalle (Ni, Cd, Fe, Pb, Zn, As, Be), Kohlenstoff (BC, OC, TC) und PAK's analysiert. Um zu untersuchen, welchen Effekt das Heizen auf 50°C von beladenen Filtern auf die chemische Zusammensetzung hat, wurden zwei Filter geteilt und jeweils eine Hälfte auf 50°C erhitzt, wohingegen die zweite Hälfte unbehandelt blieb. Die anschließende chemische Analyse der Filter zeigte signifikante Verluste an NH_4^+, NO_3^- und Cl^- bei 50°C, außerdem wurden auch Verluste von PAK's festgestellt. Diese Ergebnisse stimmen gut mit anderen in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen überein (Abraham, 1999). Allgemein zeigen die Veröffentlichungen, daß ein Erhitzen von Filtern zum Verdampfen von NH_4^+, NO_3^-, Cl^-, PAK's, semivolatilem organischem Kohlenstoff und Wasser führt.

Um den Effekt des Erwärmens der Filter auf 50°C auf die bestimmte Massenkonzentration zu untersuchen, wurden die mit dem TEOM gemessenen Massenkonzentrationen mit denen der manuellen Filtriersammler korreliert. Außerdem wurden die Korrelationsuntersuchungen auch mit „korrigierten" TEOM-Werten durchgeführt. Unter der Annahme, daß die massenmäßig wichtigsten semivolatilen Komponenten NH_4NO_3 und NH_4Cl sind, wurden die mit den manuellen Filtriersammlern gesammelten NH_4^+, NO_3^-und Cl^- Massenkonzentrationen zu den TEOM Massenkonzentrationen addiert.

In Abbildung 47 werden die Korrelationen zwischen den TEOM's und den manuellen Filtriersammlern für zwei Meßkampagnen für die PM 2.5 Fraktion als Beispiel gezeigt. TEOM + SV steht hier für die korrigierten TEOM Massenkonzentrationen (SV, Summe der Semivolatilen, NH_4^+, NO_3^-und Cl^-). In der Abbildung werden die Anzahl der Wertepaare, die Ausgleichsgeradengleichung und die Korrelationskoeffizienten angeführt. Die Werte in Klammern beziehen sich hier auf eine Ausgleichsgerade, die durch den Ursprung gezwungen wurde.

Sowohl für Spellen (Sep.-Okt. 97) als auch für Oberhausen (Feb.-Mär. 98) zeigen die Graphen in Abbildung 47 für die unkorrigierten TEOM Massenkonzentrationen deutliche Minderbefunde mit Steigungen < 0,5. Die entsprechenden Korrelationskoeffizienten liegen < 0,77. Unter Berücksichtigung der Verluste an NH_4NO_3 und NH_4Cl verändern sich die Steigungen auf > 0,9 und die Korrelationskoeffizienten liegen bei 0,99 und 0,93.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse aller Korrelationsuntersuchungen nach Größenfraktion zusammengefaßt. Innerhalb einer Größenfraktion sind die Ergebnisse der Korrelation in TEOM (50°C) und TEOM + Semivolatile (Σ NH_4^+, NO_3^-, Cl^-) für jede Meßkampagne unterteilt. Für die 5. Meßkampagne in Düsseldorf liegen die Ergebnisse der chemischen Analyse zur Zeit noch nicht vor. Die Regressionsdaten in der Tabelle wurden für lineare Ausgleichsgeraden, die durch den Ursprung gezwungen wurden, berechnet. Ein Vergleich der mittleren Steigungen für die unkorrigierten TEOM-Werte für PM 10 und PM 2.5 zeigen einen steileren Zusammenhang für PM 10 (0,71) als für PM 2.5 (0,58). Dieses Ergebnis läßt sich durch die Größenverteilung der semivolatilen Substanzen (NH_4^+, NO_3^-, Cl^-, PAK's, semivolatiler organischer Kohlenstoff) erklären. Diese Substanzen stammen aus primären oder sekundären Partikelquellen mit Partikeldurchmessern von normalerweise < 1 µm d_{ae}. Partikel in der Größenklasse 2,5-10 µm d_{ae} werden hauptsächlich durch mechanische Prozesse aufgewirbelt und sind von der chemischen Zusammensetzung zumeist nicht semivolatil. Somit führt das Erhitzen der Filter zu größeren Unterschieden bei der PM 2.5 im Vergleich zur PM 10 Fraktion. Für beide Größenfraktionen liegen die Korrelationskoeffizienten (R^2) bei 0,55 und deuten auf einen schlechten linearen Zusammenhang hin.

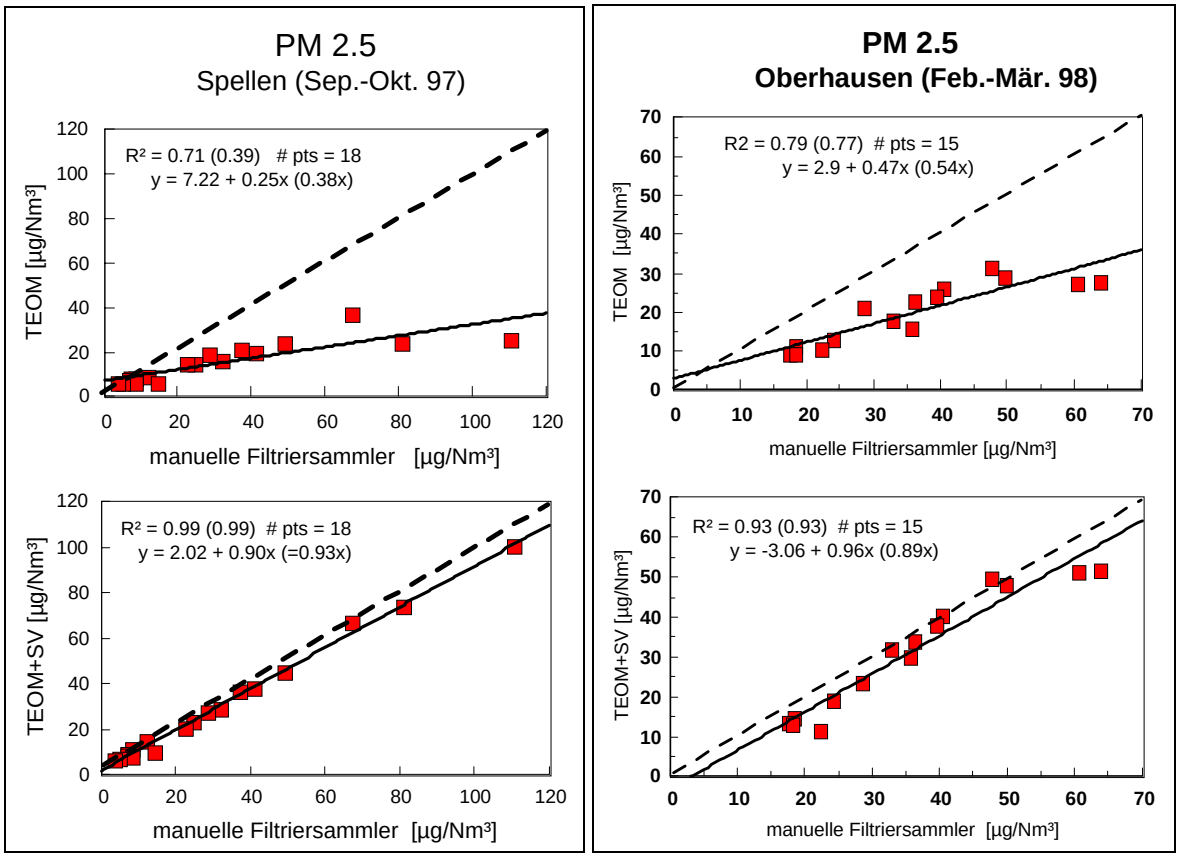


Abbildung 47: Vergleich TEOM mit den manuellen Filtriersammlern

Die Addition der Summe der semivolatilen Substanzen (von den Filtern der manuellen Filtriersammler) zu den TEOM-Werten (korrigierte TEOM-Werte) verbesserte für beide Größenfraktionen die Steigung und die Korrelationskoeffizienten. Die Korrelationskoeffizienten steigen auf 0,7 (PM 10) und 0,82 (PM 2.5). Die mittleren Steigungen verbessern sich für PM 2.5 von 0,58 auf 0,91 und für PM 10 von 0,71 auf 0,92. Der höhere Korrelationskoeffizient und die deutlich verbesserte Steigung der PM 2.5 Fraktion im Vergleich zu PM 10 reflektiert die größere Bedeutung der semivolatilen Substanzen (NH_4^+, NO_3^-, Cl^-) für die PM 2.5 Fraktion als für die PM 10 Fraktion.

Bei der Interpretation der Korrelationen der korrigierten TEOM-Werte mit den manuellen Filtriersammlern ist zu beachten, daß die Addition der Summe der semivolatilen Substanzen (NH_4^+, NO_3^-, Cl^-) zu einer Überkorrektur führt, da Chlorid, Ammonium und Nitrate auch teilweise als nicht flüchtige Verbindungen, z. B. NaCl, $(NH_4)_2SO_4$, in den Partikeln vorliegen können. Diese bisher einfache „Korrektur“ der Verluste an semivolatilen Substanzen kann eventuell durch die Bestimmung der wirklichen NH_4NO_3 und NH_4Cl Konzentrationen verbessert werden.

Sowohl aus den Unterschieden in den Korrelationkoeffizienten für unkorrigierte und korrigierte TEOM-Werte als auch aus Abbildung 47 ist zu erkennen, daß die Einführung eines konstanten Korrekturfaktors zu keiner erheblichen Verbesserung der Korrelationen zwischen manuellen Filtriersammlern und TEOMs führt. Insbesondere die Meßwerte der ersten Meßkampagne in Spellen verdeutlichen den Zusammenhang zwischen Minderbefunden durch TEOMs und der chemischen Zusammensetzung der Partikel. Während dieser Meßkampagne wurden die extrem hohen Massenkonzentrationen (bis zu 150 µg/Nm³) hauptsächlich durch die Ionen Sulfat, Nitrat und Ammonium verursacht. Am 29/9/97 z. B. bestimmte das TEOM 63 µg/Nm³ für PM 10 und 25 µg/Nm³ für PM 2.5. Die entsprechenden Werte der manuellen Filtriersammler lagen bei 142 µg/Nm³ bzw. 110 µg/Nm³. Beim anderen Extrem, niedrigen Massenkonzentrationen am 10.10.97 z. B. lagen die entsprechenden Werte bei 14 µg/Nm³ und

16 µg/Nm³ (TEOM bzw. manuelle Filtriersammler PM 10) und 8 µg/Nm³ (TEOM und manuelle Filtriersammler PM 2.5).

Tabelle 5: Vergleich TEOM und manuelle Filtriersammler

Standort	Monat	Semivoltile* [µg/Nm³]	Steigung	R^2	Anzahl der Wertepaare
PM 10					
Spel 1	Aug.-Sept.		0,57	0,58	18
Spel 2	Jul.-Aug.		0,68	0,40	39
Oberhausen	Feb.-Mar.		0,78	0,68	5
Duisburg	Oct.-Nov.		0,66	0,55	37
	Mittelwert		**0,71**	**0,54**	ohne Spel 1
PM 10 + SV					
Spel 1	Aug.-Sept.	n.d.	---	---	---
Spel 2	Jul.-Aug.	7±4	0,90	0,64	39
Oberhausen	Feb.-Mar.	5±3	0,98	0,78	5
Duisburg	Oct.-Nov.	7±3	0,89	0,67	37
	Mittelwert	**6,3**	**0,92**	**0,70**	
PM 2.5					
Spel 1	Aug.-Sept.		0,38	0,39	18
Spel 2	Jul.-Aug.		0,71	0,51	45
Oberhausen	Feb.-Mar.		0,54	0,78	15
Duisburg	Oct.-Nov.		0,69	0,56	28
	Mittelwert		**0,58**	**0,56**	
PM 2.5 + SV					
Spel 1	Aug.-Sept.	11±15	0,93	0,99	18
Spel 2	Jul.-Aug.	4±3	0,90	0,70	45
Oberhausen	Feb.-Mar.	12±8	0,89	0,92	15
Duisburg	Oct.-Nov.	4±2	0,91	0,66	28
	Mittelwert	**7,8**	**0,91**	**0,82**	

* Semivolatile: Ammonium, Nitrat, Chlorid

Die einfache Korrektur der TEOM-Werte durch Addition der bestimmten semivolatilen Substanzen verdeutlicht den Einfluß des Erwärmens der Filter auf 50°C auf die Bestimmung der PMx Massenkonzentrationen durch den Verlust von NH_4NO_3 und NH_4Cl. Die Steigung der korrigierten TEOM-Werte für PM 10 und PM 2.5 von ca. 0,9 zeigt, daß im Mittel mindestens 10 % der Partikelmasse durch das Verdampfen anderer semivolatiler Substanzen, z. B. Wasser und semivolatile organische Substanzen, verursacht wird. Die vergleichbaren Steigungen der korrigierten PM 10 und PM 2.5 Ausgleichsgeraden (beide um 0,9) kann durch eine ungefähre Gleichverteilung der unkorrigierten semivolatilen Substanzen zwischen den PM 2.5 und PM 2.5-10 Fraktionen erklärt werden.
Obwohl die Korrelationskoeffizienten und Steigungen zwischen den TEOMs und den manuellen Filtriersammlern durch die eingeführte Korrektur deutlich verbessert wurde, erfüllen die hier gezeigten Werte nicht die in der EN 12341 aufgeführten Bedingungen der Äquivalenz mit Referenzgeräten.
Weder mit den TEOMs noch den manuellen Filtriersammlern werden jedoch die tatsächlichen PMx Massenkonzentrationen, die an der Außenluft vorliegen, bestimmt. Beide Verfahren zeigen mehr oder weniger starke Verluste semivolatiler Substanzen und Massenbeeinflussung durch chemische Reaktion auf den Filtern (Chow et al., 1993, Kuhlbusch et al., 1999).

Zusammenfassend ergibt sich aus der Korrektur der TEOM-Werte durch Addition der Summe der semivolatilen Substanzen (NH_4^+, NO_3^-, Cl^-) und dem Vergleich mit den manuellen Filtriersammlern:

- eine lineare Regression mit Steigungen um 0,9 für PM 10 und PM 2.5
- Korrelationskoeffizienten (R^2) von 0,7 und 0,82 für PM 10 und PM 2.5
- Korrelationskoeffizienten und Steigungen der korrigierten TEOM PM 10 Massenkonzentrationen entsprechen nicht den PM 10 Äquivalenzbedingungen der EN 12341
- Semivolatile Substanzen beeinflussen stärker PM 2.5 als PM 10 Massenkonzentrationen
- ein einfacher, eventuell standortabhängiger Korrekturfaktor für PM 10 und PM 2.5 führt voraussichtlich nicht zur Erfüllung der EN 12341
- Episoden mit durch z. B. semivolatile Substanzen verursachten hohen PMx Massenkonzentrationen werden von den TEOMs in dieser Ausführung nicht erkannt

4.3 Vergleich der optisch und thermisch bestimmten Rußkonzentrationen (BC)

BC wurde während der Meßkampagnen sowohl optisch (Aethalometer, quasi on-line) als auch mit einem thermischen Verfahren (VDI 2465, Blatt 1) von den belegten Filtern bestimmt.

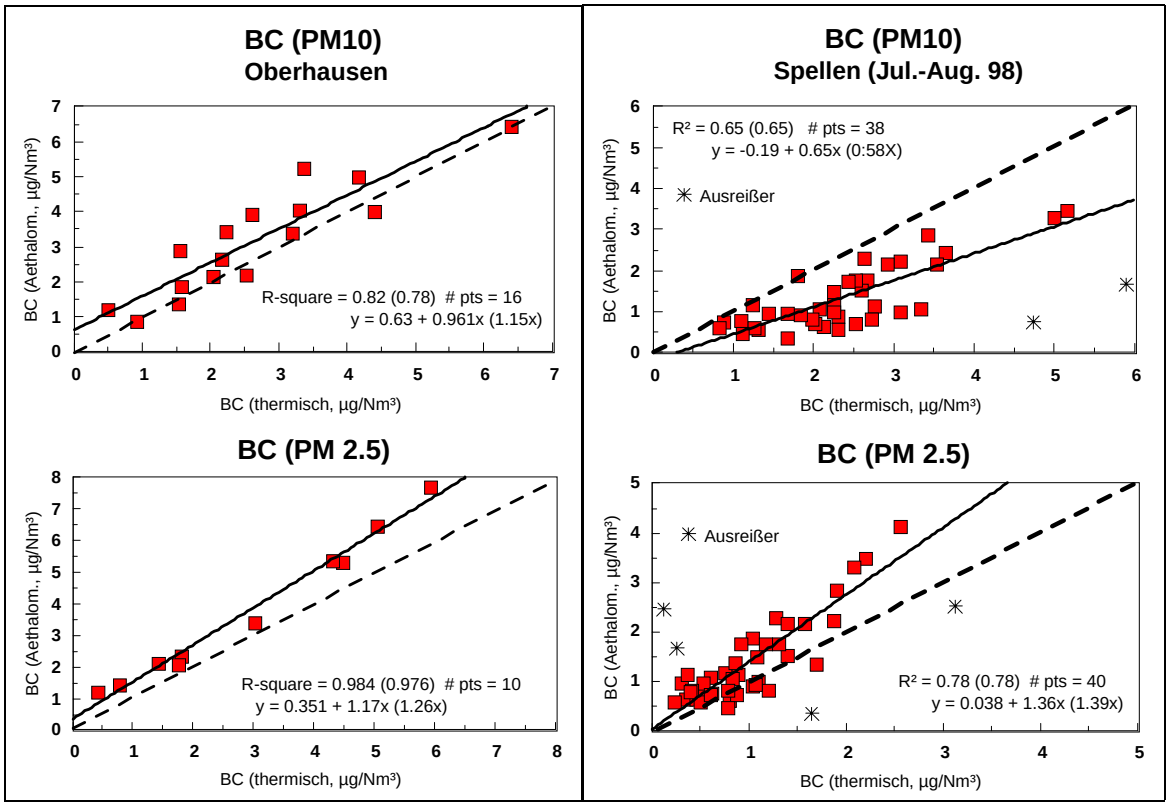


Abbildung 48: Vergleich BC_O zu BC_t

Das optische Verfahren beruht auf der Verringerung der Transmission von weißem Licht durch Ablagerung von Partikeln auf einem Filter. Diesem Verfahren liegt die Annahme zu Grunde, daß BC die einzige lichtabsorbierende Verbindung in Partikeln ist. Mit Hilfe des spezifischen Absorptionskoeffizienten von BC (19 m²/g für BC in Quarzglasfaserfiltern) und der gemessenen Änderung in der Transmission wird die BC-Massenkonzentration berechnet.
Das thermische Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit und der thermischen Stabilität von BC. Als BC wird bei diesem Verfahren die Kohlenstofffraktion bezeichnet, die nach einer Extraktion und thermischen Desorption auf dem Filter verbleibt.

Somit verwenden die beiden Analysemethoden unterschiedliche physikalisch-chemische Eigenschaften zur quantitativen Bestimmung von BC. Die optisch bestimmten BC-Werte sind in diesem Bericht mit BC_O und die thermisch bestimmten mit BC_t gekennzeichnet.

Tabelle 6: Vergleich zwischen Aethalometer und VDI-Referenzverfahren für BC

PM 10	Monate	Steigung	Konstante µg/Nm³	r²	Anzahl Wertepaare	σ m²/g
Spel. 1	Sep.-Okt.	0,94	-0,25	0,95	9	17,9
Spel. 2	Jul.-Aug.	0,65	-0,19	0,65	38	12,4
Oberhausen	Feb.-Mär.	0,96	0,63	0,82	16	18,2
Duisburg	Okt.-Nov.	0,91	0,15	0,66	24	17,3
Mittel		***0,87***	***0,09***	***0,77***		***16,44***

PM 2.5	Monate	Steigung	Konstante µg/Nm³	r²	Anzahl Wertepaare	σ m²/g
Spel. 1	Sep.-Okt.	1,35	0,06	0,996	8	25,7
Spel. 2	Jul.-Aug.	1,36	0,04	0,78	40	25,8
Oberhausen	Feb.-Mär.	1,17	0,35	0,98	10	22,2
Duisburg	Okt.-Nov.	1,28	-0,05	0,86	25	24,3
Mittel		***1,29***	***0,10***	***0,90***		***24,51***

Andere Standorte	Monate	Steigung	Konstante µg/Nm³	r²	Anzahl Wertepaare	σ m²/g
PM 10						
Dübendorf, Schweiz, ländlich, Verkehr hoch (BUWAL Bericht Nr. 80, 1997)						
	Apr. 95	0,72	0,13	0,96	29	13,7
	Mai 95	0,90	0,09	0,86	26	17,1
	Jun. 95	0,80	0,27	0,89	26	15,2
	Okt. 95	0,64	-0,11	0,82	30	12,2
	Dez. 95	0,70	-0,14	0,83	28	13,3
Mittel		***0,76***	***0,03***	***0,85***		***14,44***
Schwerin, Stadt, Verkehr hoch (TÜV Nord, 31.10.97, Bericht)						
	Winter	0,74	0,35	0,87	?	14,1
	Sommer	0,81	0,19	0,91	?	15,4
Mittel	***9/96-7/97***	***0,78***	***0,26***	***0,89***	***56***	***14,82***
TSP						
Mainz, Hintergrund ländlich (Kuhlbusch et al., 1998)						
	6/94-7/94	0,41	-0,07	0,73	36	7,8

Die Korrelationskoeffizienten aus den verschiedenen Meßkampagnen und Größenfraktionen (Tabelle 6) zeigen einen engen Zusammenhang zwischen optisch und thermisch bestimmtem BC in PM 10 und PM 2.5. Abbildung 48 zeigt als Beispiel die Korrelationen für Spellen (Jul.-Aug. 98) und Oberhausen. Die bestimmten Korrelationkoeffizienten (R^2) liegen für PM 10 im Bereich von 0,65 bis 0,95 und für PM 2.5 von 0,78 bis 1,00. Diese Werte für PM 10 sind

vergleichbar mit Messungen in Deutschland (Petzold 1995; Petzold, Niessner, 1994) und in der Schweiz (BUWAL, 1997). Große Unterschiede im Proportionalitätsfaktor zwischen den optisch und thermisch bestimmten BC sind zwischen den verschiedenen PMx-Fraktionen und Standorten zu finden (Tabelle 6). Nach Gleichung

$dM = dA/\sigma_{BC} \Leftrightarrow dA/dM = \sigma_{BC}$

dM: BC-Massenänderung, dA: Änderung der Abschwächung, σ_{BC}: spezifischer Absorptionsquerschnitt

läßt sich aus der Steigung der Regressionsgeraden der Absorptionsquerschnitt σ_{BC} bestimmen. Das Aethalometer wird Standard gemäß mit einem σ_{BC} von 19 m²/g betrieben. Andere Autoren (BUWAL, 1997; Petzold 1995; Petzold und Niessner, 1994; Liousse et al., 1993) fanden standortabhängige und saisonale Unterschiede zwischen den σ_{BC}-Werten mit bis zu einem Faktor 2,4. Eine schlüssige Erklärung für die Variabilität des σ_{BC}-Wertes liegt zur Zeit noch nicht vor. Nach Petzold et al. (1997) ist die Frage, ob die Standort- und saisonale Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten σ_{BC} mit geeigneten Kalibrierfaktoren korrigiert werden kann, zur Zeit noch offen.

Bei allen Untersuchungen von Petzold, BUWAL und TÜV Nord (BUWAL, 1997; Petzold 1995; Petzold und Niessner, 1994; TÜV Nord, 1997) wurden die Aethalometerwerte mit thermisch bestimmten BC_t-Werten von mit PM 10 Fraktionen beladenen Filtern durchgeführt. Berechnungen der korngrößenabhängigen Abscheidungen in der Ansaugleitung des Aethalometers ergaben für diesen einen d_{p50} von 3,3 µm d_{ae} mit einem sehr flachen Kurvenverlauf.

Dieser cut-off des Aethalometers erklärt die Unterschiede in den berechneten σ_{BC}-Werten für die Vergleiche BC_O und BC_t für die PMx Fraktionen PM 2.5, PM 10 und TSP mit entsprechenden mittleren σ_{BC}-Werten von 25 m²/g, 14-16 m²/g und 8 m²/g. Wie anhand der Steigungen für die verschiedenen Meßstandorte in Tabelle 6 zu erkennen ist, liegen die Aethalometerwerte BC_O im Durchschnitt ca. 10 % niedriger als die BC_t-Werte für PM 10 und etwa 30 % höher als die BC_t-Werte für PM 2,5. Die Korrelationskoeffizienten zeigen im Durchschnitt einen deutlich besseren linearen Zusammenhang zwischen BC_O zu BC_t für PM 2.5 im Vergleich zu BC_t für PM 10.

Zusammenfassend ergibt sich aus dem Vergleich BC_O zu BC_t:

- guter linearer Zusammenhang für PM 2.5
- akzeptabler linearer Zusammenhang für PM 10.
- Der bestimmte Zusammenhang zwischen BC_O und BC_t für PM 10 ist vergleichbar zu anderen Standorten in Deutschland und der Schweiz (σ_{BC}-Werte: 12,2-17,1 in Schwerin und Dübendorf; 12,4-18,2 Ruhrgebiet)
- BC_O Massenkonzentrationen können in erster Näherung unkorrigiert für BC_t verwendet werden.

4.4 Vergleiche von Geräten und Filtermaterialien für die chemische Analytik

Metalle

Gerätevergleich

Während der 1. Meßkampagne in Spellen wurden in einem Zeitraum von 6 Tagen LVS und HVS parallel als PM 10-Geräte betrieben (03/10-08/10/97). Dabei wurden mit den beiden Geräten zwar vergleichbare Massenkonzentrationen bestimmt, aber keine Übereinstimmung der Metallkonzentrationen festgestellt. Da für Metalle keine Probleme bei der Probenahme auftreten sollten, läßt dies auf Probleme bei der chemischen Analytik schließen. Da die Zeitreihen für die einzelnen Metalle für die LVS- bzw. HVS-Filter jeweils ähnliche Verläufe zeigen, sind die Schwierigkeiten eher auf die Probenvorbereitung (Aufschluß der Filter etc.) als auf die Messung der Elemente zurückzuführen.

Während der 2. Meßkampagne erfolgte ein Vergleich (PM 2.5) zwischen den beiden LVS sowie zwischen LVS uns HVS. Bei guten Übereinstimmungen der Massenkonzentrationen (LVS-A-2.5 / LVS-B-2.5= 0,99 und LVS-A-2.5 / HVS-2.5=1,14) zeigte sich auch eine recht gute Übereinstimmung der Metallkonzentrationen (Summe aus Blei, Cadmium, Nickel, Arsen, Zink und Eisen mit LVS-A-2.5 / LVS-B-2.5=1,16 und LVS-A-2.5 / HVS-2.5 =1,06). Beryllium wurde nicht in die Mittelwertbildung einbezogen, da es meist an der Nachweisgrenze lag und keine plausiblen Verhältnisse ergab. Weiterhin ist darauf hinzuweisen, daß es bei der Nickelanalytik teilweise zu Schwierigkeiten aufgrund von Kontaminationen kam (Auskunft von Herrn Dr. Gladtke, Landesumweltamt NRW).
Grundsätzlich zeigte sich insbesondere bei niedrigen Beladungen der Filter, daß es bei der Bestimmung der Metallkonzentrationen mit dem HVS geringere Schwierigkeiten gab als mit dem LVS, da aufgrund des deutlich höheren Volumenstromes die für die Analytik zur Verfügung stehende größere Partikelmasse die Unsicherheiten bei der Metallbestimmung deutlich reduzierten.

Elementarer Kohlenstoff / Organischer Kohlenstoff
Gerätevergleich
Aufgrund von Problemen bei der Analytik stehen für die 1. Meßkampagne nur die BC_t-Daten für den HVS zur Verfügung. Bei Vergleichen zwischen den Geräten während der 2. Meßkampagne zeigte sich, daß die BC_t-Werte zwar oft gut übereinstimmten (Verhältnisse der Konzentrationen von 1,0), allerdings gab es bei Verhältnissen von beispielsweise 0,4 für PM 2.5/PM 2.5 oder 0,8 für PM 10/PM 2.5 auch häufiger unplausible Werte. Diese waren jedoch aufgrund der Vergleichbarkeit der Massenkonzentrationen nicht auf gerätebedingte Probleme, sondern auf Schwierigkeiten bei der chemischen Analytik zurückzuführen.
Für die 3. und 4. Meßkampagne wurden die BC_t-Werte für beide Größenfraktionen analysiert. Organischer Kohlenstoff dagegen konnte für die 1. -3. Meßkampagne nur für den HVS bestimmt werden, so daß ein Vergleich nur für die 4. Meßkampagne für die beiden Größenfraktionen möglich ist.

Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
Gerätevergleich
Während der 1. Meßkampagne wurden die PAHs mit dem HVS in der PM 10-Fraktion und mit dem LVS in der PM 10- oder PM 2.5-Fraktion bestimmt. Aufgrund der unterschiedlichen Größenfraktionen ist eine quantitative Aussage zwar nur bedingt zulässig, aber es zeigte sich bei gut übereinstimmendem zeitlichem Verlauf und einem Korrelationskoeffizienten R^2=0,97, daß mit dem HVS für die PM 10-Fraktion grundsätzlich nur etwa 2/3 der mit dem LVS ermittelten Konzentrationen (PM 10 oder PM 2.5) bestimmt wurden. Da die Filter der beiden Geräte gleich behandelt wurden, ist anzunehmen, daß die Konzentrationsunterschiede auf den höheren Druckabfall am Filter des HVS zurückzuführen sind. Detailliertere Betrachtungen zeigten aber keinen Zusammenhang zwischen den Differenzen HVS/LVS und dem Dampfdruck der einzelnen PAHs auf.
Das Verhältnis der PAH-Gesamtkonzentrationen lag während der 2. Meßkampagne für den Vergleich LVS/HVS (PM 2.5) bei 1,09 und damit in guter Übereinstimmung mit dem Verhältnis der Massenkonzentrationen von 1,13.
Der Vergleich zwischen den beiden Meßkampagnen zeigt, daß die Geräteunterschiede vermutlich jahreszeitlich bedingt sind. Während der höhere Druckabfall am Filter des HVS gegenüber dem LVS im Spätsommer (MK 1 in Spellen) zu niedrigeren PAH-Konzentrationen führte, ergaben sich bei der Meßkampagne in Oberhausen bei deutlich niedrigeren Temperaturen keine Unterschiede zwischen den Geräten.

Ionenchromatographie
Filtervergleich

Da im Landesumweltamt noch keine Erfahrung in der Analytik der ionischen Bestandteile für Schwebstaub vorlagen, wurde in Zusammenarbeit mit dem Labor in Recklinghausen die Probenvorbereitung auf Grundlage der VDI 3497 Blatt 3 entwickelt. Da diese Richtlinie den Einsatz von Teflonfiltern fordert, konnten die Ionen für die 1. Meßkampagne nur für die PM 2.5-Fraktion bestimmt werden, da der GA-2.5-Filtriersammler im Gegensatz zu den übrigen Geräten mit Teflonfiltern betrieben wurde.
In der 2. Meßkampagne wurde der Vergleich zwischen Teflon- und Quarzfaserfiltern durchgeführt. Bei einem Verhältnis der Massenkonzentrationen LVS-A-2.5 / LVS-B-2.5=0,99 ergab sich ein durchschnittliches Verhältnis für die analysierten Ionen von 1,05 (Teflon/Quarz), mit einem Minimum bei Calcium von 0,91 und einem Maximum bei Chlor von 1,16. Im Rahmen der Analysengenauigkeit ergibt sich damit kein Unterschied in den Konzentrationsbestimmungen für den Einsatz von Teflon- oder Quarzfaserfiltern, so daß für die weiteren Analysen für die gesamte Analytik nur noch Quarzfaserfilter eingesetzt wurden.

4.5 Massenkonzentrationen und Massenverhältnisse

In Tabelle 7 sind die wichtigsten Kenndaten der PM 10 und PM 2.5 Massenkonzentrationen sowie deren Massenverhältnis für die fünf Meßkampagnen zusammengefaßt. Die Daten im ersten Teil der Tabelle beruhen auf Daten, die mit den manuellen Filtriersammlern bestimmt wurden. Im zweiten Teil wurden die mit den TEOMs erhaltenen Daten zusammengefaßt.
In der Council Direktive (1999) werden im Anhang III neben anderen ein Jahresgrenzwert von 40 µg/Nm³ und ein Tagesgrenzwert von 50 µg/Nm³ festgelegt. Letzterer darf nicht häufiger als 35 mal im Jahr überschritten werden. Diese Grenzwerte treten schrittweise in Kraft mit einer jährlichen linearen Reduzierung alle 12 Monate bis zum Grenzwert am 1. Januar 2005. In einer früheren Version der Council Direktive (1999) waren zuerst auch Aktionsschwellenwerte für PM 2.5 vorgesehen. In der Veröffentlichung der Direktive wurden diese Grenzwerte jedoch gestrichen und orientierende Messungen von PM 2.5 vorgeschrieben. Die Informationen bezüglich PM 10 und PM 2.5 müssen jährlich von den Mitgliedsstaaten an die Kommission übermittelt werden.
Zum 31. Dezember 2003 hat die Kommission dem Europäischen Parlament einen Bericht über die Erfahrungen bei der Anwendung dieser Richtlinie vorzulegen. Dieser Bericht soll u. a. auch Informationen über neueste wissenschaftliche Forschungsergebnisse hinsichtlich der Folgen verschiedener Partikelfraktionen auf die menschliche Gesundheit und für Ökosysteme sowie über neueste technologische Entwicklungen einschließlich von Meßmethoden beinhalten. Hierfür werden u. a. auch die bestimmten PM 2.5 Massenkonzentrationen herangezogen.
Der städtische Standort in Duisburg kann in Hinblick auf die Grenzwerte nicht als repräsentativ betrachtet werden, da dieser auf dem Dach eines Universitätsgebäudes war und ca. 54 m über Grund lag. Auf Grund dieses Standortes und der hohen Niederschläge sind die an diesem Standort bestimmten Massenkonzentrationen die niedrigsten von allen fünf Meßkampagnen.
In Hinblick auf den Jahresgrenzwert der PM 10 Massenkonzentrationen deuten die städtischen Stationen in Oberhausen und Düsseldorf ein Überschreiten an. Die PM 10 Massenkonzentrationen an diesen Standorten betrugen 45,9 µg/Nm³ bzw. 44,5 µg/Nm³. Der Vergleich der TSP Werte von Oberhausen für den Februar in den Jahren 1992-1994 (LUA NRW, 1995) zum Jahresmittelwert zeigt eine im Mittel deutlich über dem Jahresmittelwert liegende TSP Massenkonzentration. Der gleiche Vergleich für den November für Düsseldorf zeigt stark um den Jahresmittelwert schwankende TSP Massenkonzentrationen. Unter Berücksichtigung des saisonalen Einflusses auf die PM 10 Massenkonzentrationen ist ein

Überschreiten des Jahresgrenzwertes für die Station in Düsseldorf zu erwarten und für Stationen vergleichbar zu der in Oberhausen wahrscheinlich.

Tabelle 7: Massenkonzentrationen und PM 2.5/10 Verhältnisse

		Spellen Sep. 97	Spellen Jul. 98	Oberhausen Feb. 98	Duisburg Okt. 98	Düsseldorf Nov. 99
Filtriersammler						
PM 10	Mittel	36,7	30,9	45,9	28,8	44,5
(µg/Nm³)	Median	30,3	29,7	43,7	29,3	38,9
	Min.	10,6	15,1	22,5	9,4	23,5
	Max.	142,8	55,1	97,3	46,7	79,2
	Überschr.*	7/43	2/27	13/26	0/29	7/23
PM 2.5	Mittel	24,5	20,3	38,4	19,6	32,9
(µg/Nm³)	Median	22,3	21,9	36,0	18,3	27,9
	Min.	3,8	8,6	13,3	7,8	17,0
	Max.	110,6	38,2	72,7	34,4	52,3
PM 2.5/10	Mittel	63,0%	60,7%	73,6%	65,2%	75,7%
	Median	65,7%	56,4%	74,7%	62,6%	75,9%
	Min.	23,1%	42,5%	57,3%	47,6%	58,0%
	Max.	95,9%	111,0%	93,9%	93,0%	93,1%
TEOM						
PM 10	Mittel	28,3	21,2	30,7	19,4	31,9 [a]
(µg/Nm³)	Median	26,4	20,3	25,2	19,4	29,8 [a]
	Min.	11,3	7,5	13,4	10,7	16,0 [a]
	Max.	63,3	36,0	57,8	38,3	51,1 [a]
PM 2.5	Mittel	15,4	14,2	18,1	10,8	20,9 [a]
(µg/Nm³)	Median	14,7	13,9	16,9	10,4	18,8 [a]
	Min.	5,9	6,4	9,1	6,3	9,4 [a]
	Max.	37,2	26,3	31,5	17,2	40,6 [a]
PM 2.5/10	Mittel	59,5%	60,9%	55,1%	58,7%	74,1% [a]
	Median	60,5%	61,7%	55,2%	58,0%	73,9% [a]
	Min.	41,1%	36,3%	48,2%	28,3%	45,1% [a]
	Max.	76,1%	90,4%	65,4%	85,2%	121,3% [a]

*: Anzahl der Überschreitungen von 50 µg/Nm³ bezogen auf Tagesmittelwerte; [a] Mittelungszeiträume nicht übereinstimmend mit den Werten der Filtriersammler

Für beide Meßkampagnen in Spellen ergeben sich mittlere PM 10 Massenkonzentrationen, die niedriger liegen als der Jahresgrenzwert. Vergleiche der TSP-Werte aus dem Meßzeitraum (Juli-Oktober) in den Jahren 1992-1994 (LUA NRW, 1995) mit dem Jahresmittelwert zeigen Massenkonzentrationen normalerweise im Bereich der Jahresmittelwerte. Für diese und vergleichbare Stationen ist in Hinblick auf den Jahresgrenzwert kein Überschreiten zu erwarten.

Etwas anders sieht es in Hinblick auf die Überschreitungen der Tagesmittelwerte aus. In Tabelle 8 sind die Anzahl der Überschreitungen pro Meßzeitraum aus Tabelle 7 für ein ganzes Jahr hochgerechnet worden.

Die Hochrechnung aus Tabelle 7 zeigt, daß für die städtischen Stationen Oberhausen und Düsseldorf sehr wahrscheinlich mit einem Überschreiten der erlaubten Anzahl an Überschreitungen der Tagesgrenzwerte zu erwarten ist. Die Hochrechnung zeigt aber auch,

daß die Grenze für Tagesgrenzwerte an der ländlichen Station in Spellen überschritten werden kann.

Tabelle 8: Hochrechnungen der Überschreitungen der Tagesmittelgrenzwerte

Standort	Zeitraum	Überschreitungen pro Jahr
Spellen	Sep.-Okt. 97	**59**
Spellen	Jul.-Aug. 98	27
Spellen	Summe	**47**
Oberhausen	Feb.-Mär. 98	**182**
Duisburg	Okt.-Nov. 98	0
Düsseldorf	Nov. 99	**111**

Während allen Meßkampagnen wurden keine besonderen meteorologischen Bedingungen festgestellt, die deutlich höhere oder niedrigere Massenkonzentrationen in Bezug auf die Grenzwerte erwarten lassen.

PM 2.5 und PM 2.5/10 Verhältnis

Für die PM 2.5 Massenkonzentrationen ergibt sich für die fünf Meßkampagnen die gleiche Reihenfolge (Oberhausen > Düsseldorf > Spellen 97 > Spellen 98 > Duisburg). Die Reihenfolge ergibt sich sowohl aus den arithmetischen Mittelwerten als auch den Medianwerten. Absolut liegen die PM 2.5 Massenkonzentrationen zwischen 30-40 µg/Nm³ an den städtischen Stationen und 20-25 µg/Nm³ an der ländlichen Station in Spellen.

Neben den PM 10 und PM 2.5 Massenkonzentrationen ist auch ein Unterschied zwischen den PM 2.5/10 Verhältnissen an den städtischen Standorten im Vergleich zum ländlichen Standort festzustellen. Dieses Verhältnis liegt an den städtischen Stationen bei ca. 75 % und in Spellen bei ca. 62 %.

Anhand der absoluten Massenkonzentrationen ist, in Übereinstimmung mit bisherigen Erfahrungen, festzustellen, daß städtische Gebiete eine größere Quelle für Partikel sind als ländliche Gebiete (lokaler Einfluß). Der Unterschied der PM 2.5/10 Verhältnisse zwischen städtischen und ländlichen Gebieten kann hier nicht auf erhöhte Grobstaubquellen in ländlichen Gebieten zurückgeführt werden, da die absoluten PM 10 Massenkonzentrationen in ländlichen Gebieten niedriger liegen als in städtischen Gebieten. Daher kann der Unterschied der PM 2.5/10 Verhältnisse nur durch vermehrte Emissionen von Feinstaubpartikeln in städtischen Gebieten erklärt werden.

TEOM

In Tabelle 7 sind zum Vergleich auch die mit den TEOMs erhaltenen Kenndaten aufgeführt. In Kapitel 4.2 wurde die Vergleichbarkeit der TEOM-Meßwerte mit den Werten der manuellen Filtriersammlern geometrisch untersucht. In Tabelle 9 sind neben diesen geometrischen Werten auch die mit Hilfe der Tabelle 7 berechneten arithmetischen Verhältnisse zusammengefaßt.

Tabelle 9: Massenverhältnis TEOM zu manuellen Filtriersammlern

TEOM/man.	Spellen Sep. 97	Spellen Jul. 98	Oberhausen Feb. 98	Duisburg Okt. 98	Düsseldorf Nov. 99	Mittelwert
PM 10 (arit.)	0,77	0,69	0,67	0,67	0,72	0,70±0,04
(geo.)	0,57	0,68	0,78	0,66		0,71
PM 2.5(arit.)	0,63	0,70	0,47	0,55	0,64	0,60±0,09
(geo.)	0,38	0,71	0,54	0,69		0,58
PM 2.5/10	0,94	1,00	0,75	0,90	0,98	0,91±0,10

Dieser Vergleich zeigt deutliche Minderbefunde der TEOMs auf Grund der Verdampfung semivolatiler Substanzen. Im Mittel lassen sich keine signifikanten Unterschiede in den geometrisch und arithmetisch ermittelten Verhältnissen erkennen. Es ist interessant zu bemerken, daß das Verdampfen von Partikeln vorrangig aus der PM 2.5 Fraktion durch das Erhitzen der Filter auf 50°C das PM 2.5/10 Verhältnis nur wenig beeinflußt.

4.6 Durchschnittliche Massenkonzentrationen der chemischen Inhaltsstoffe

Metalle

Tabelle 10: Vergleich der Metallkonzentrationen

	PM2.5 Pb µg/m³	**PM10 Pb µg/m³**	**PM2.5 Cd ng/m³**	**PM10 Cd ng/m³**	**PM2.5 Ni ng/m³**	**PM10 Ni ng/m³**	**PM2.5 Be ng/m³**	**PM10 Be ng/m³**	**PM2.5 As ng/m³**	**PM10 As ng/m³**	**PM2.5 Zn µg/m³**	**PM2.5 Zn µg/m³**	**PM10 Fe µg/m³**	**PM 10 Fe µg/m³**
MK 1														
MW	0.006	0.086	0.355	1.648	0.766	5.887	0.003	0.015	0.279	1.589	0.012	0.144	0.025	0.584
Stabwn	0.002	0.071	0.323	1.139	0.354	4.704	0.000	0.010	0.132	0.928	0.005	0.130	0.011	0.431
Min	0.002	0.004	0.037	0.337	0.172	0.268	0.003	0.004	0.124	0.402	0.005	0.011	0.016	0.104
max	0.009	0.216	1.020	3.420	1.268	12.769	0.003	0.033	0.485	3.016	0.019	0.385	0.046	1.360
Anzahl	6	6	6	5	5	6	1	5	6	6	6	6	6	6
MK 2														
MW	0.057	0.050	1.775	0.826	8.683	7.856	0.009	0.015	2.349	2.006	0.163	0.116	0.386	0.812
Stabwn	0.032	0.021	1.619	0.412	10.645	7.379	0.007	0.006	1.174	0.730	0.125	0.050	0.199	0.266
min	0.011	0.017	0.115	0.017	1.803	2.692	0.000	0.007	0.921	0.767	0.011	0.029	0.116	0.191
max	0.120	0.098	5.332	1.389	38.497	31.838	0.023	0.032	4.431	3.408	0.387	0.206	0.677	1.320
Anzahl	10	13	10	13	10	13	10	13	10	13	10	13	10	13
MK 3														
MW	0.013	0.029	0.335	0.632	4.372	16.050	0.003	0.045	0.682	2.047	0.036	0.174	0.153	0.457
Stabwn	0.013	0.025	0.225	0.452	4.829	18.537	0.003	0.045	0.823	2.042	0.047	0.239	0.172	0.479
min	0.001	0.000	0.083	0.077	0.223	0.169	0.000	0.000	0.001	0.007	0.002	0.003	0.003	0.056
max	0.064	0.096	1.260	2.149	25.892	81.339	0.011	0.217	4.711	7.716	0.275	1.354	1.037	1.967
Anzahl	46	37	45	42	43	27	34	42	33	28	46	37	41	33
MK 4														
MW	0.030	0.068	0.470	1.263	4.012	58.494			1.178	1.975	0.099	0.211	0.182	0.612
Stabwn	0.024	0.050	0.388	0.878	5.966	72.689			0.765	1.256	0.071	0.121	0.081	0.247
min	0.004	0.004	0.048	0.122	0.216	0.178			0.109	0.208	0.009	0.031	0.053	0.074
max	0.138	0.213	2.245	4.198	23.914	290.85			4.378	4.935	0.295	0.507	0.368	1.176
Anzahl	37	40	38	42	25	32			37	33	36	35	39	42
MW 1996 TSP														
Spellen	0.05		1.4		3.9		0.027		2				0.72	
Ober-hausen	0.05		1.4		4.5		0.030		3				0.91	
Wal-sum	0.07		2.4		6.3		0.037		3				1.36	

MK 1: HVS-2.5 08/10-15/10/97
HVS-10 02/10/-08/10/97

MK 2: HVS-2.5 11-16/02; 3-6/03/98
HVS-10 17/02-02/03/98

MK 3: HVS-2.5 08/07-05/08/98
LVS-10 08/07-05/08/98

MK 4: HVS-2.5 05/10-05/11/98
LVS-10 05/10-05/11/98

Tabelle 10 zeigt eine Übersicht über die Metallkonzentrationen für die beiden Partikelgrößenfraktionen während der vier Meßkampagnen. Zum Vergleich sind die vom Landesumweltamt im Gesamtschwebstaub ermittelten Konzentrationen für 1996 mit aufgeführt, als die Stationen Spellen und Oberhausen noch im TEMES -Meßnetz betrieben wurden.

Der Vergleich der während der Meßkampagnen erhaltenen Metallkonzentrationen zeigt, daß die Konzentrationen der PM 2.5-Fraktionen an der ländlichen Station grundsätzlich niedriger liegen als an den städtischen Stationen. Beim Vergleich zwischen Oberhausen und Duisburg fällt auf, daß in der feinen Fraktion in Oberhausen höhere Metallkonzentrationen gemessen wurden als in Duisburg. Auf Grund des Standortes auf dem Dach des Universitätsgebäudes und der während der 4. Meßkampagne doch recht extremen Wetterbedingungen, sind diese Verhältnisse nicht als repräsentativ für das Jahr anzunehmen. Für die PM 10-Fraktion sind dagegen die Konzentrationen in Duisburg meist höher als in Oberhausen, jedoch zeigt sich hier ein weniger einheitliches Bild.
Werden die Daten der Nickelanalytik nicht berücksichtigt, die aufgrund von Kontaminationen bei der Probenvorbereitung zu hoch liegen, so liegen die Daten der Metalle der PM 10-Fraktionen vergleichbar mit denjenigen, die 1996 für Gesamtschwebstaub bestimmt wurden.
In der Council Directive 1999 wird neben der Schwebstaubmasse mit dem Grenzwert für Blei von 0,5 µg/m³ auch die Konzentration eines Inhaltsstoffes geregelt. Für alle Stationen ergaben sich für die 4 Meßkampagnen aber Bleikonzentrationen, die ca. um einen Faktor 10 unterhalb des genannten Grenzwertes liegen. Auch durch Einzelwerte wurde die Konzentration von 0,5 µg/m³ zu keiner Zeit überschritten.

Elementarer Kohlenstoff / Organischer Kohlenstoff

Tabelle 11: Vergleich der EC- und OC-Massenkonzentrationen

	PM 2.5 EC (Ruß) µg/m³	**PM 10 EC (Ruß) µg/m³**	**PM 2.5 OC µg/m³**	**PM 10 OC µg/m³**
MK 1				
MW	1.17	2.64	1.67	3.93
Stabwn	1.18	1.46	1.43	2.40
min	0.41	1.10	0.39	0.83
max	3.70	5.73	4.68	8.31
Anzahl	8	10	8	10
MK 2				
MW	2.75	2.51	6.80	5.97
Stabwn	1.70	1.02	3.89	2.22
min	0.59	0.89	2.95	2.79
max	5.75	4.33	12.18	10.09
Anzahl	10	13	10	12
MK 3				
MW	1.00	2.60	2.44	
Stabwn	0.62	1.63	1.50	
min	0.12	0.78	0.29	
max	3.05	10.21	7.57	
Anzahl	45	38	45	
MK 4				
MW	1.70	2.32	2.57	3.31
Stabwn	0.94	1.29	1.40	1.50
min	0.61	0.20	0.13	0.52
max	4.61	6.02	5.92	7.26
Anzahl	39	40	39	39

MK 1: HVS-2.5 08/10-17/10/97
HVS-10 29/09/-08/10/97
MK 2: HVS-2.5 11-16/02; 3-6/03/98
HVS-10 17/02-02/03/98
MK 3: HVS-2.5 08/07-05/08/98
LVS-10 08/07-05/08/98
MK 4: HVS-2.5 05/10-05/11/98
LVS-10 05/10-05/11/98

Tabelle 11 zeigt eine Übersicht über die Konzentrationen an elementarem und organischem Kohlenstoff für die beiden Partikelgrößenfraktionen während der Meßkampagnen.

Die Konzentrationen für elementaren Kohlenstoff liegen in der PM 2.5-Fraktion für die ländliche Station Spellen mit 1,2 µg/m³ (MK 1) bzw. 1,0 µg/m³ (MK 3) erwartungsgemäß am niedrigsten. Mittlere Konzentrationen zeigt die Station Duisburg, an der zu dieser Zeit relativ niedrige Massenkonzentrationen gemessen wurden, und die höchsten BC_t-Werte wurden an der ebenfalls städtischen Station Oberhausen bestimmt. Erstaunlicherweise liegen die PM 10-Konzentrationen an allen Stationen mit ca. 2,5 µg/m³ recht ähnlich, wobei jedoch die Mittelwerte an den beiden ländlichen Stationen durch recht hohe Einzelwerte jeweils deutlich beeinflußt wurden. Vergleichbare Verhältnisse zeigen auch die Konzentrationen an organischem Kohlenstoff für die beiden Größenfraktionen.
Auch für die Rußkonzentrationen liegen die an den Meßstationen bestimmten Werte deutlich unter dem in der 23. BImSchV festgelegten Grenzwert von 8 µg/m³.

Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
Tabelle 12 zeigt eine Übersicht über die PAH-Konzentrationen für die beiden Partikelgrößenfraktionen während der vier Meßkampagnen. Zum Vergleich sind die vom Landesumweltamt im Gesamtschwebstaub ermittelten Konzentrationen für 1996 mit aufgeführt, als die Stationen Spellen und Oberhausen noch im TEMES -Meßnetz betrieben wurden.
Die Konzentrationen der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe liegen für die ländliche Station Spellen für beide Größenfraktionen niedriger als die Konzentrationen der städtischen Stationen, wobei in Oberhausen deutlich höhere Werte bestimmt wurden als in Duisburg.
Ein Vergleich der PAH-Massenkonzentrationen mit dem Jahresmittelwert 1996 zeigt, daß die Konzentrationen in Spellen für beide Meßkampagnen deutlich unter dem dort gemessenen Jahresmittelwert liegen. Auch wenn man bedenkt, daß mit dem HVS im Vergleich zu anderen Filtriersammlern unter Umständen niedrigere Konzentrationen bestimmt werden, sind die Unterschiede signifikant und weisen auf den Jahresgang der PAH-Konzentrationen hin. Dabei werden im Winter höhere Werte gefunden als im (Spät)Sommer, als die Meßkampagnen in Spellen stattfanden. Während der 4. Meßkampagne auf dem Unidach im Oktober/November lagen die PAH-Konzentrationen relativ niedrig wie auch die Massenkonzentrationen zu dieser Zeit. Die Meßkampagne in Oberhausen im Februar/März zeigt die höchsten Konzentrationen an PAHs.
Ebenfalls in Tabelle 12 dargestellt sind die Massenverhältnisse von Benzo[a]pyren und Coronen, die als Indikator für unterschiedliche Quellen herangezogen werden können (Li und Kamens, 1993). Während ein Verhältnis BAP/COR von 1/1 auf Verkehr als Quelle schließen läßt, sind Verhältnisse > 3 ein Hinweis auf Kohleverbrennung wie z.B. durch Hausbrand, Kokerei oder Kraftwerke. Weiterhin ist zu bemerken, daß Coronen photochemisch stabiler ist, d.h. unter Sonneneinstrahlung können die Verhältnisse der beiden PAH's zugunsten des Coronen verschoben sein.
Bei den Vergleichen der einzelnen Stationen und Größenfraktionen fällt zunächst auf, daß das BAP/COR-Verhältnis zu den kleineren Schwebstaubfraktionen hin (TSP/PM 10/PM 2.5) ebenfalls abnimmt. Daraus läßt sich schließen, daß die durch den Verkehr emittierten PAHs verstärkt in der feinen Staubfraktion vorkommen, während sich die durch andere Verbrennungsprozesse verursachten PAHs stärker in den gröberen Staubfraktionen finden. Die unter anderem durch Hausbrand verursachten Verschiebungen der PAH-Verhältnisse finden sich beim Vergleich der Meßkampagnen wieder. Während der Meßkampagnen in Spellen (wärmere Jahreszeit) liegen die BAP/COR-Verhältnisse niedriger als auf dem Unidach oder der Meßkampagne im Winter in Oberhausen, wo die höchsten Verhältnisse gemessen wurden. Während dieser Meßkampagne ergab sich insbesondere für die PM 10-Fraktion auch eine gute Korrelation (R^2=0,81) zwischen dem BAP/COR-Verhältnis und der Gesamt-PAH-Konzentration (vgl. Abbildung 49). Daraus läßt sich schließen, daß verschiedene Quellen (Verkehr und andere Verbrennungsprozesse) zu einer Grundbelastung beitragen. Werden jedoch erhöhte Konzen-

trationen gemessen, so wird diese Zusatzbelastung hauptsächlich durch andere Quellen als Verkehr verursacht wie z.B. Hausbrand, wobei die PAH-haltigen Emissionen hauptsächlich im Grobstaubanteil zu finden sind. An den anderen Standorten, an denen zu anderen Jahreszeiten gemessen wurde, konnte dieser Zusammenhang nicht gefunden werden.

Tabelle 12: Vergleich der PAH-Massenkonzentrationen

	PM 2.5 BAP ng/m³	PM 10 BAP ng/m³	PM 2.5 BEP ng/m³	PM 10 BEP ng/m³	PM 2.5 BAA ng/m³	PM 10 BAA ng/m³	PM 2.5 DBA ng/m³	PM 10 DBA ng/m³	PM 2.5 BPER ng/m³	PM 10 BPER ng/m³	PM 2.5 COR ng/m³	PM 10 COR ng/m³	PM 2.5 PAHs ng/m³	PM 10 PAHs ng/m³	PM 2.5 BAP / COR	PM 10 BAP / COR
MK 1																
MW	0.21	0.20	0.28	0.40	0.11	0.14	0.03	0.03	0.28	0.32	0.11	0.11	1.00	1.17	1.31	1.69
Stabwn	0.29	0.13	0.33	0.26	0.14	0.10	0.04	0.02	0.34	0.21	0.12	0.06	1.22	0.76	0.62	0.63
min	0.02	0.03	0.05	0.06	0.02	0.02	0.00	0.00	0.04	0.06	0.02	0.03	0.17	0.20	0.8	0.92
max	0.73	0.42	0.90	1.00	0.37	0.37	0.10	0.07	0.93	0.79	0.33	0.22	3.22	2.87	2.48	2.85
Anzahl	8	10	8	10	8	10	8	10	8	10	8	10	8	10	8	10
MK 2																
MW	1.42	1.79	3.17	3.76	1.21	1.58	0.22	0.28	2.52	2.91	0.57	0.56	9.12	10.87	2.36	2.82
Stabwn	0.93	1.38	1.50	2.13	0.73	1.23	0.12	0.21	1.32	1.67	0.28	0.26	4.76	6.72	0.45	1.08
min	0.49	0.32	1.61	1.26	0.50	0.32	0.09	0.06	1.06	0.92	0.27	0.24	4.07	3.24	1.69	1.37
max	3.80	5.01	6.66	7.95	3.18	4.62	0.48	0.75	5.53	6.09	1.14	1.16	20.78	25.04	3.35	5.57
Anzahl	10	13	10	13	10	13	10	13	10	13	10	13	10	13	10	13
MK 3																
MW	0.10	0.02	0.17	0.14	0.08	0.02	0.03	0.02	0.18	0.07	0.06	0.03	0.60	0.22	1.28	0.75
Stabwn	0.22	0.02	0.30	0.08	0.15	0.01	0.04	0.02	0.31	0.07	0.08	0.03	1.09	0.19	0.78	0.36
min	0.00	0.01	0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.08	0.06	0.18	0.38
max	1.25	0.06	1.64	0.26	0.81	0.04	0.23	0.08	1.74	0.25	0.40	0.12	6.07	0.74	3.81	1.58
Anzahl	45	10	45	4	46	8	46	6	46	10	46	9	46	10	45	9
MK 4																
MW	0.68		1.21		0.50		0.07		0.99		0.34		3.77		2.01	
Stabwn	0.78		1.05		0.50		0.06		0.91		0.31		3.47		0.83	
min	0.10		0.27		0.04		0.01		0.23		0.08		0.79		0.32	
max	3.62		5.67		2.44		0.24		4.10		1.21		16.90		4.48	
Anzahl	39		39		39		28		39		39		39		39	
MW 1996 TSP																
Spellen	0.87		1.03		0.84		0.10		0.91		0.28		4.03		3.11	
Osterfeld	2.14		2.65		1.95		0.30		2.00		0.56		9.60		3.82	
Walsum	1.50		1.71		1.43		0.17		1.56		0.52		6.89		2.88	

MK 1: HVS-2.5 08/10-17/10/97
HVS-10 29/09/-08/10/97

MK 2: HVS-2.5 11-16/02; 3-6/03/98
HVS-10 17/02-02/03/98

MK 3: HVS-2.5 08/07-05/08/98
LVS-10 08/07-05/08/98

MK 4: HVS-2.5 05/10-05/11/98

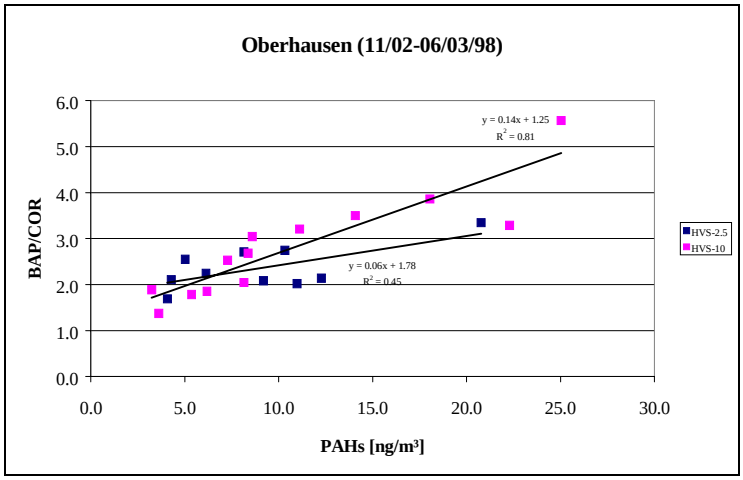


Abbildung 49: Korrelation zwischen dem BAP/COR-Verhältnis und der Gesamt-PAH-Konzentration

Ionenchromatographie

Tabelle 13 zeigt eine Übersicht über die Inhaltsstoffe, die für die vier Meßkampagnen mit Hilfe der Ionenchromatographie bestimmt wurden.

Tabelle 13: Vergleich der Massenkonzentrationen der mit der Ionenchromatographie bestimmten Inhaltsstoffe

	PM2.5	PM 10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10
	Cl^-	Cl^-	NO_3^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	Na	Na	NH_4^+	NH_4^+	K	K	Ca	Ca	Mg	Mg
	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³
MK 1																
MW	0.215		6.60		5.01		0.25		3.33		*0.12*		*0.12*		*0.02*	
Stabwn	0.247		9.56		3.60		0.20		3.50		*0.09*		*0.24*		*0.03*	
min	0.010		0.52		0.56		0.04		0.10		*0.01*		*0.00*		*0.00*	
max	0.903		53.54		15.20		0.96		17.95		*0.37*		*1.45*		*0.10*	
Anzahl	39		41		41		41		41		*41*		*41*		*41*	
MK 2																
MW	0.665	1.76	8.30	8.68	3.85	6.12	0.21	0.92	3.89	4.44	0.19	0.16	0.09	0.39	0.04	0.15
Stabwn	0.362	1.01	7.09	3.98	1.89	2.32	0.13	0.64	2.91	1.90	0.12	0.05	0.04	0.19	0.02	0.11
min	0.084	0.15	1.35	1.54	1.94	2.81	0.10	0.17	1.08	1.02	0.06	0.06	0.03	0.17	0.01	0.04
max	1.098	3.76	19.24	15.78	6.97	9.22	0.58	2.46	8.46	7.57	0.38	0.25	0.16	0.81	0.07	0.47
Anzahl	10	13	10	13	10	13	10	13	10	13	10	13	10	13	6	13
MK 3																
MW	0.039	0.39	1.58	3.26	3.76	4.71	0.13	0.50	1.87	2.18	0.05	0.16	0.04	0.38	0.01	0.10
Stabwn	0.041	0.46	1.68	2.24	1.49	1.76	0.09	0.46	1.02	1.29	0.03	0.08	0.03	0.30	0.01	0.06
min	0.002	0.02	0.11	0.49	1.59	2.21	0.03	0.03	0.60	0.53	0.00	0.08	0.00	0.10	0.00	0.05
max	0.178	2.41	9.75	12.79	8.30	9.54	0.56	2.47	5.53	6.55	0.15	0.34	0.13	1.23	0.05	0.25
Anzahl	46	36	48	42	48	42	48	42	48	42	45	23	46	37	44	10
MK 4																
MW	0.211	1.11	2.15	3.54	2.87	3.75	0.18	0.75	1.63	1.97	0.06	0.11	0.05	0.36	0.01	0.20
Stabwn	0.161	0.94	1.22	1.86	1.34	1.81	0.13	0.66	0.83	1.14	0.02	0.03	0.02	0.13	0.02	0.09
min	0.002	0.08	0.47	0.69	0.74	1.50	0.03	0.03	0.21	0.28	0.02	0.07	0.01	0.12	0.00	0.06
max	0.633	4.42	5.97	7.47	6.42	10.60	0.49	2.88	3.53	5.28	0.10	0.19	0.12	0.71	0.05	0.34
Anzahl	36	42	37	42	37	42	37	42	37	42	37	22	36	42	37	19

MK 1: GA-2.5 01/09-15/10/97

MK 2: HVS-2.5 11-16/02; 3-6/03/98
HVS-10 17/02-02/03/98

MK 3: HVS-2.5 08/07-05/08/98
LVS-10 08/07-05/08/98

MK 4: HVS-2.5 05/10-05/11/98
LVS-10 05/10-05/11/98

Vergleicht man die Konzentrationen an ionischen Bestandteilen miteinander, so zeigt sich, daß die niedrigsten Werte nicht wie bei den anderen Bestandteilen üblich an der ländlichen Station gemessen wurden. Im Mittel finden sich zwar die höchsten Konzentrationen an der Station Oberhausen, die durchschnittlichen Werte der 1. Meßkampagne in Spellen liegen jedoch kaum niedriger. Betrachtet man die Maximalwerte für Nitrat, Sulfat und Ammonium für die 1. Meßkampagne, so zeigen sich in Spellen aufgrund einer Episode extrem hoher Massenkonzentrationen mehr als doppelt so hohe Werte als in Oberhausen. Auch für die 2. Meßkampagne in Spellen ergaben sich für Maximal- und Mittelwert noch höhere Massenkonzentrationen dieser sekundären Inhaltsstoffe als für die städtische Station Duisburg.

4.7 Windrichtungsabhängigkeiten

In Kapitel 3.9 werden die Windrosen für PMx-Massenkonzentrationen, BC_O-Massenkonzentrationen, die PM 2.5/10 und BC_O/PM 2.5-Verhältnisse und einige meteorologische Parameter (Windrichtungshäufigkeit, Niederschlag, Windgeschwindigkeit) gezeigt. Allgemein war die Vorzugswindrichtung Südwest bei allen Meßkampagnen. Diese Vorzugswindrichtung beschränkt, vor allem für die Meßkampagnen Spellen (Jul.-Aug. 98) und Oberhausen (Feb.-Mär. 98), Aussagen über Quellen aus anderen Windrichtungen. Auf der anderen Seite wird hierdurch der Einfluß lokaler und regionaler Quellen auf die PMx-Massenkonzentrationen auf Quellen in südwestlicher Richtung beschränkt.
Aus den 72 Stunden Rückwärtstrajektorien zu den ersten vier Meßkampagnen (Naumann, 1999) ist außerdem zu erkennen, daß Ferntransport hauptsächlich aus westlichen Richtungen die gemessenen Massenkonzentrationen beeinflußt (siehe auch Kapitel 3.9).

Spellen
Für beide Meßkampagnen in Spellen sind für TSP, PM 10 und PM 2.5 erhöhte Massenkonzentrationen aus südöstlicher Richtung zu erkennen. Am deutlichsten ist diese Richtungsabhängigkeit für die PM 2.5 Fraktion zu erkennen. Noch deutlicher ausgeprägt ist diese Windrichtung für erhöhte BC_O-Massenkonzentrationen. Ebenfalls sind für PM 2.5/10 und BCO/PM 2.5 leicht erhöhte Verhältnisse aus südöstlicher Richtung zu erkennen. Allgemein sind die Windgeschwindigkeiten aus dieser Richtung niedrig.
Die erhöhten Massenkonzentrationen aus südöstlicher Richtung deuten auf eine Quelle in dieser Richtung hin. Die stärkere Ausprägung der Windrichtungsabhängigkeit für die PM 2.5 Fraktion sowie leicht erhöhte PM 2.5/10 Verhältnisse deuten auf Feinstaubquellen. Dieses wird insbesondere durch die erhöhten BC_O-Massenkonzentrationen bestätigt, welches vorrangig in Partikelgrößen < 1 µm emittiert wird. In 20-100 km Entfernung in südöstlicher Richtung zur Meßstation in Spellen liegen große Ballungszentren (Duisburg, Oberhausen, Essen, Mühlheim etc.) und mehrere stark frequentierte Autobahnen. Aus diesen Informationen kann geschlossen werden, daß die PMx-Massenkonzentrationen, vor allem PM 2.5, durch den Transport von Partikeln aus diesen Ballungszentren beeinflußt wird.
Die hohe TSP-Massenkonzentration aus nördlicher Richtung während der ersten Meßkampagne in Spellen ist durch die Episode um den 29.9.97 verursacht. Dieses Maximum ist für die PM 2.5 und PM 10 Fraktionen nicht so ausgeprägt, da diese Fraktionen im Gegensatz zu TSP (ß-Staubmeter) mit den TEOMs bestimmt wurden und die hohen Massenkonzentrationen durch hohe Konzentrationen an semivolatilen Substanzen verursacht wurde. Ein Einfluß der Windgeschwindigkeit auf das PM 2.5/10 Verhältnis ist aus den Windrosen nicht zu erkennen.

Oberhausen
Windrichtungsabhängigkeiten der PMx-Massenkonzentrationen konnten für Oberhausen nicht festgestellt werden. Ursache hierfür ist die Einschränkung durch die Vorzugswindrichtung. Es liegen keine oder nur kaum Daten für die Windrichtungen von 330°-150° vor. Die Maxima in PM 2.5, TSP und BC_O Massenkonzentrationen aus 110°-130° basieren auf ein oder zwei Wertepaaren, die nicht als repräsentativ betrachtet werden können.

Duisburg
In Duisburg zeigen PM 2.5, PM 10 und TSP Maxima aus südlicher, östlicher und nördlicher Richtung. Diese Maxima können keinen spezifischen Quellen oder Quellgebieten zugeordnet werden und sind teilweise auf die wenigen Datenpaare aus den entsprechenden Windrichtungen oder Niederschläge (90°, 110°-130°) zurückzuführen.

Düsseldorf
Die Auswertung für die Meßkampagne in Düsseldorf muß noch erfolgen. Auf Grund des zu erwartenden starken Verkehrseinflusses auf die PMx-Massenkonzentration an dieser Station sind keine wesentlichen Informationen bezüglich Windrichtungen zu erwarten.

4.8 Chemische Zusammensetzung ("Filterkuchen")

Abbildung 50 und Abbildung 51 zeigen die chemische Zusammensetzung der PM 2.5- und PM 10-Fraktionen für die einzelnen Meßkampagnen.
Die Berechnung der prozentualen Zusammensetzung war für die 1. Meßkampagne nur für einen relativ kurzen Zeitraum möglich, in dem mit dem HVS-2.5 bzw. dem HVS-10 sowohl Metalle, elementarer und organischer Kohlenstoff als auch Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe parallel bestimmt wurden. Die Anteile der ionischen Bestandteile wurden vom GA-2.5-Filtriersammler übernommen. Da für die PM 10-Fraktion während dieser Meßkampagne keine Ionen analysiert werden konnten, wurden zur Berechnung die Konzentrationen in der PM 2.5-Fraktion herangezogen. Die Anteile der Ionen an der PM 10-Fraktion liegen somit für die 1. Meßkampagne zu niedrig und sind nur als Anhaltswerte zu verstehen. Für die 2. Meßkampagne wurden die prozentualen Anteile der Inhaltsstoffe ebenfalls für die Zeiträume bestimmt, in denen das HVS als PM 10- bzw. PM 2.5-Gerät eingesetzt wurde. Durch Vierteln der HVS-Filter konnten alle Inhaltsstoffe parallel bestimmt werden. Während der 3. und 4. Meßkampagne wurden die LVS- und HVS-Filtriersammler parallel mit PM 10- bzw. PM 2.5-Vorabscheider betrieben, so daß für diese Kampagnen die Berechnungen der chemischen Zusammensetzung für den gesamten Meßzeitraum möglich war. Da für die 3. Meßkampagne keine OC-Gehalte für PM 10 zur Verfügung stehen, wurden ersatzweise die PM 2.5-Konzentrationen herangezogen. Damit liegen diese Anteile an der PM 10-Staubmasse um schätzungsweise 2/3 zu niedrig. Für die Meßkampagne in Oberhausen wurden zugunsten der OC-Bestimmung in der PM 10-Fraktion keine PAHs analysiert. Diese fallen aber als Massenanteil für die chemische Zusammensetzung nicht ins Gewicht.
Für die Massenbilanzen wurden die Metalle als Oxide berechnet und die Werte des organischen Kohlenstoffs mit einem Faktor von 1,4 gewichtet ("Organic Matter", OM), um die nicht bestimmten Anteile an Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff etc. zu berücksichtigen.

Einen entscheidenden Anteil an der PM 2.5-Partikelmasse haben die ionischen Inhaltsstoffe Nitrat, Sulfat und Ammonium, die zu mehr als einem Drittel und während der 1. Messung in Spellen sogar zur Hälfte der Staubmasse beitrugen. Tendenziell etwas geringere Gehalte liegen in der PM 10-Fraktion vor, wobei aber auch hier die Massenanteile bei etwa einem Drittel liegen. Weitere Hauptinhaltsstoffe sind kohlenstoffhaltige Verbindungen, die für etwa 20-30% der Partikelmasse verantwortlich sind. Die prozentualen Anteile liegen in den PM 10-Fraktionen wiederum etwas niedriger als in den PM 2.5-Fraktionen. Für beide Partikel-Größenfraktionen finden sich die niedrigsten Gehalte der TC-Anteile für die beiden Meßkampagnen an der ländlichen Station Spellen und die höheren Anteile an den städtischen Stationen Oberhausen und Duisburg. Während für die PM 2.5-Fraktionen die BC_t-Anteile in Spellen und Oberhausen um die 6 % betragen, liegt der Anteil von elementarem Kohlenstoff in Duisburg mit über 9 % deutlich höher. Im Vergleich mit der ebenfalls städtischen Station Oberhausen sind an diesem Meßstandort aber auch die Massenkonzentrationen doppelt so hoch. Während die BC_t-Anteile an den einzelnen Stationen für die PM 2.5- und die PM 10-Fraktion bei etwa dem gleichen Wert liegen, findet sich der organische Kohlenstoff im PM 10-Schwebstaub zu einem etwas geringeren Anteil als in der feineren Staubfraktion.
Von den analysierten Metallen trägt lediglich Eisen mit etwa 1-3 % nennenswert zur Staubmasse bei, wobei die Gehalte im PM 10-Staub grundsätzlich höher liegen als in der PM 2.5-Fraktion. Ähnlich verhält es sich mit den übrigen Elementen Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium, die als Oxide jeweils zwischen ca. 0,2 und 2 % der Masse liefern und im Grobstaub stärker vertreten sind.

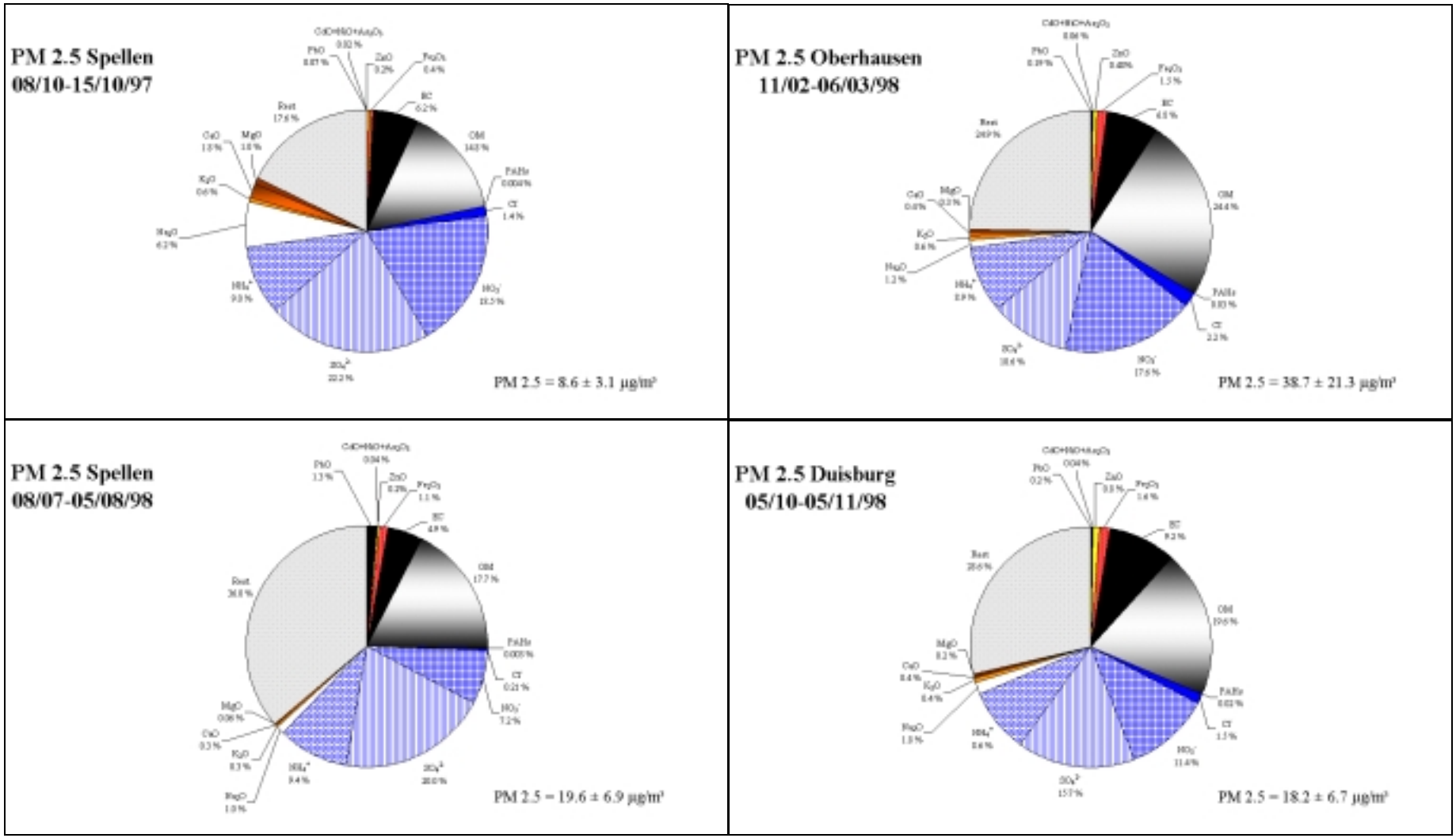


Abbildung 50: Chemische Zusammensetzung der PM 2.5-Fraktionen

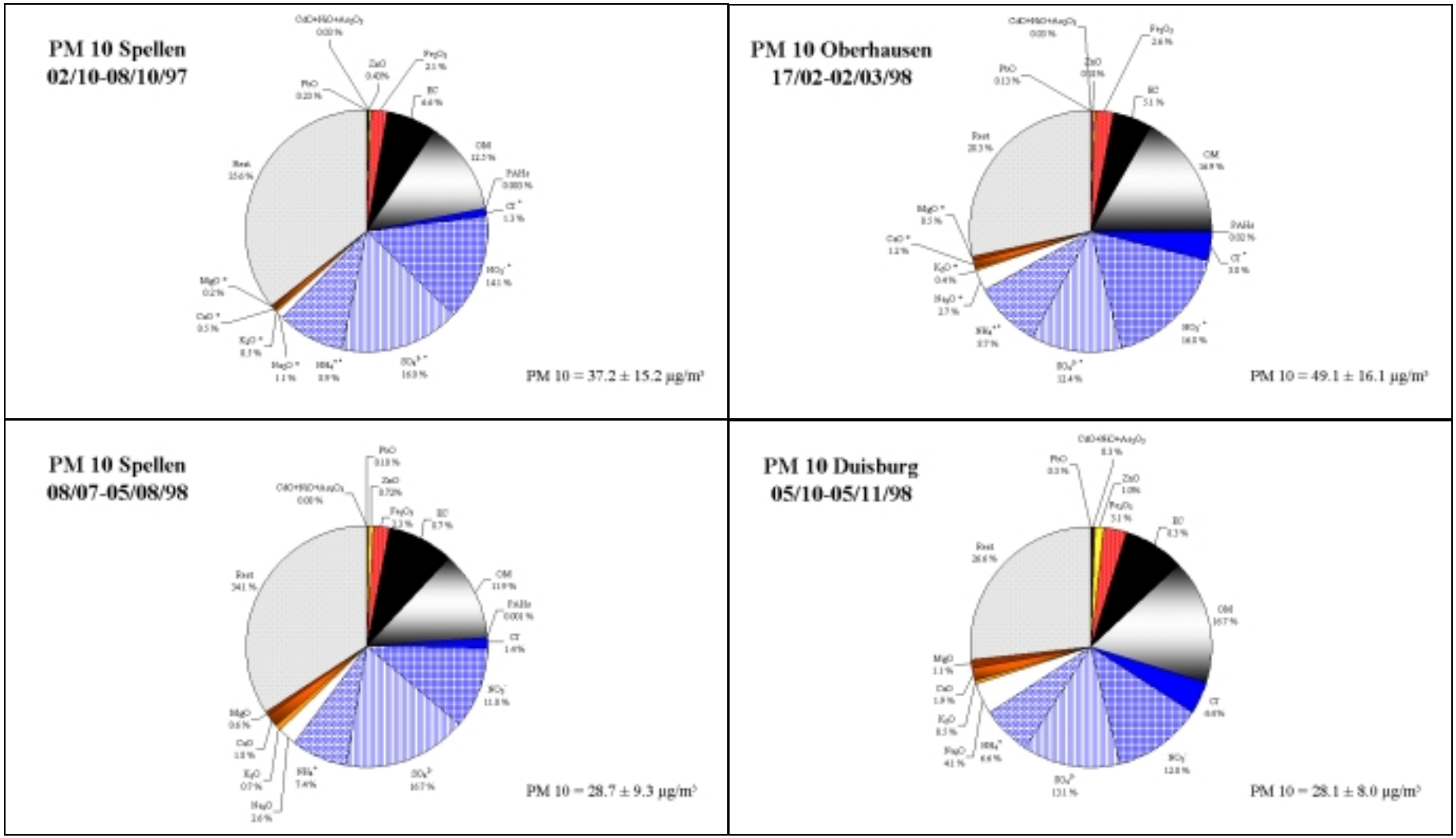


Abbildung 51: Chemische Zusammensetzung der PM 10-Fraktionen

Die Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe tragen zwar nicht zur Masse bei, liegen aber mit etwa 0,02 % an den städtischen Stationen um einen Faktor 10 höher als an der ländlichen Station Spellen.
Schließlich bleibt mit einem Viertel bis einem Drittel der Partikelmasse noch ein beträchtlicher "Rest" unbekannter Inhaltsstoffe, deren Identifizierung einen wichtigen Beitrag zur Beurteilung von Minderungsstrategien der Partikelbelastung liefern würde. Wichtige Inhaltsstoffe dieser Fraktion sind vermutlich die nicht analysierten Substanzen Aluminium, Silizium und Wasser.
Vergleicht man die Meßstandorte miteinander, so läßt sich sagen, daß die kohlenstoffhaltigen Anteile der PM 2.5- und PM 10-Fraktionen an der ländlichen Station niedriger liegen als an den städtischen Stationen. Während jedoch für die 1. Meßkampagne in Spellen die sekundären Inhaltsstoffe Nitrat, Sulfat und Ammonium recht hohe Anteile am PM 2.5- und PM 10-Staub zeigen, liegen die Daten für die 2. Meßkampagne in Spellen vergleichbar mit denen der städtischen Standorte. Für die betrachteten Meßzeiträume wurde daher bezüglich der chemischen Zusammensetzung kein signifikanter Unterschied zwischen der ländlichen und den städtischen Stationen gefunden.
Ähnliche Ergebnisse zeigten auch Untersuchungen in Baden-Württemberg, wo eine städtische Hintergrundstation (Karlsruhe), eine Verkehrsstation (Stuttgart) und eine ländliche Station untersucht wurden (UMEG, 1997). Die TC-Gehalte lagen dabei für die städtische Station bei 16 % und für die ländliche Station bei 17 % (PM 10) bzw. 17 % und 20 % (PM 2.5). Die Gehalte für Nitrat, Sulfat und Ammonium betrugen in der Summe 47 % (städtisch) und 43 % (ländlich) für PM 10 bzw. 54 % (städtisch) und 43 % (ländlich) für PM 2.5. Allgemein sind die Werte aus Spellen, Oberhausen und Duisburg vergleichbar mit denjenigen, die in Karlsruhe und der Schwäbischen Alb ermittelt wurden, wobei dort jedoch etwas niedrigere Kohlenstoff- und höhere Ionengehalte gemessen wurden. Eine deutlich unterschiedliche chemische Zusammensetzung zeigt dagegen die Verkehrsstation Stuttgart mit 34 % TC und 22 % Ionen (PM 10) bzw. 36 % TC und 26 % Ionen.
Deutliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung finden auch Hüglin et al. (1999 b) für den Vergleich einer Verkehrsmeßstation mit einer städtischen Hintergrundstation. Hier liegen die TC-Gehalte bei 35 % (Verkehr) und 27 % (städtisch) für PM 10 bzw. 43 % (Verkehr) und 31 % (städtisch) für PM 2.5. Die Werte für Nitrat, Sulfat und Ammonium betragen 20 % (Verkehr) und 34 % (städtisch) für PM 10 bzw. 26 % (Verkehr) und 40 % (städtisch) für PM 2.5. Die prozentualen Anteile der Inhaltsstoffe liegen damit für die städtische Station in etwa vergleichbar mit den Werten für Spellen, Oberhausen und Duisburg.
Aufgrund dieser Vergleiche ist zu erwarten, daß die chemische Zusammensetzung der Inhaltsstoffe für die 5. Meßkampagne am Verkehrsstandort Düsseldorf deutliche Unterschiede zu den während der 1. -4. Meßkampagne untersuchten Stationen zeigen wird.

4.9 Quellenzuordnung

Um als erste Abschätzung für die Meßstationen eine grobe Quellenzuordnung vornehmen zu können, werden die Daten aus den nachfolgend genannten Emissionskatastern zur Bestimmung der Beiträge zur Schwebstaubbelastung herangezogen. Dabei wird zunächst angenommen, daß die gasförmigen Vorläufersubstanzen Schwefeldioxid, Stickoxide und Ammoniak für die Masse des partikelförmigen Sulfats, Nitrats und Ammoniums verantwortlich sind. Bei diesen sogenannten sekundären Partikelbestandteilen ist zu beachten, daß der Emissionsort der Vorläufersubstanzen über mehrere hunderte von Kilometern enfernt vom Meßort liegen kann.

Der Hauptanteil des Sulfates stammt in Deutschland aus anthropogenen Schwefeldioxid-Emissionen mit nachfolgender Gas-zu -Partikel-Umwandlung. Tabelle 14 gibt eine Übersicht über die prozentualen Anteile der SO_2-Emissionen unterschiedlicher Quellen.

Tabelle 14: Anteile an den SO_2-Emissionen für Deutschland (nach CORINAIR 90)

öffentliche Stromerzeugung	industrielle Verbrennung	Kleinfeuerungsanlagen	Straßenverkehr	industrielle Prozesse	Treibstoff, Transport
27 %	40 %	15 %	7 %	7 %	4 %

Nitrate werden ebenfalls als sekundäre Partikel gebildet und entstehen aus den Vorläufersubstanzen Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid, die in Verbrennungsprozessen sowohl aus dem Luftstickstoff als auch aus dem im Treibstoff enthaltenen Stickstoff gebildet werden.

Tabelle 15: Anteile an den NO_x-Emissionen für Europa (nach CORINAIR 90)

öffentliche Stromerzeugung	industrielle Verbrennung	Kleinfeuerungsanlagen	Straßenverkehr	industrielle Prozesse	andere mobile Quellen, Maschinen	weitere
21 %	13 %	4 %	45 %	2 %	12 %	3 %

Partikelförmiges Ammonium wird aus Ammoniak gebildet, das zum überwiegenden Teil aus der Viehzucht und dem Düngereinsatz in der Landwirtschaft und damit ebenfalls aus anthropogenen Quellen stammt (siehe Tabelle 16). Kraftfahrzeugen und fossilen Brennstoffen kommt hier nur eine untergeordnete Bedeutung zu. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß neuere Untersuchungen an Fahrzeugen mit Drei-Wege-Katalysatoren erheblich höhere Ammoniak Emissionen zeigten als bei älteren Fahrzeugen ohne Katalysator. In einer Untersuchung von Fraser und Cass (1998) ergab sich ein Anteil des Straßenverkehrs an den Gesamtammoniakemissionen von etwa 15% im Vergleich zu 2%, bevor Drei-Wege-Katalysatoren in Fahrzeugen eingesetzt wurden.

Tabelle 16: Anteile an den NH_3-Emissionen für die Nordhalbkugel (nach Böttger et al. 1978)

Viehhaltung	N-haltiger Mineraldünger	Straßenverkehr	fossile Brennstoffe
86 %	8 %	1 %	0,4 %

Nach verschiedenen Studien (Hamilton und Mansfield, 1987; Pratsinis, 1988 und 1994; Cass, 1982; Hildemann, 1994) liegt der Anteil von Verkehr bei den BC_t-Emissionen bei etwa 90%. Bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe wird neben elementarem auch das etwa 1.5-fache an organischem Kohlenstoff emittiert (Chow, 1994).
Unter der Voraussetzung, daß die in den Tabelle 14 bis Tabelle 16 genannten Massenanteile der unterschiedlichen Emittenten und die oben genannten Zahlenwerte für die kohlenstoffhaltigen Substanzen auch für die untersuchten Standorte im Ruhrgebiet und zu den betrachteten Meßzeiträumen gültig sind, läßt sich eine erste ansatzweise Zuordnung der Partikelmassenkonzentrationen zu verschiedenen Quellen durchführen.
Berechnet man aus den Werten der chemischen Zusammensetzung der Schwebstaubmasse unter den oben genannten Voraussetzungen den Beitrag der unterschiedlichen Verursacher, so ergibt sich für die 4 Meßkampagnen folgendes Bild.

Tabelle 17: Beiträge verschiedener Quellen zu den Massenkonzentrationen an den einzelnen Standorten (nach CORINAIR 90 und Böttger et al. 1978)

PM 10	Verkehr	Strom-erzeugung	Industrie	Kleinfeue-rungsanlagen	Landwirt-schaft	gesamt
MK1 Spellen	22 %	7 %	10 %	5 %	8 %	52 %
MK2 Oberhausen	20 %	7 %	8 %	4 %	8 %	47 %
MK3 Spellen	26 %	7 %	9 %	5 %	7 %	54 %
MK4 Duisburg	25 %	6 %	8 %	4 %	6 %	49 %

(Berechnung der prozentualen Anteile nur unter Berücksichtigung der Inhaltsstoffe Nitrat, Sulfat, Ammonium, BC_t und OC)

Neben den oben aufgeführten Emissionskatastern stand uns gegen Abschluß dieses Berichtes das Emissionskataster des Landes Nordrhein-Westfalen zur Verfügung. Tabelle 18 zeigt für Schwefeldioxid, Stickoxide, Ammoniak und Schwarzen Kohlenstoff die dort aufgeführten Beiträge der einzelnen Emittenten.

Tabelle 18: Anteile an einzelnen Emissionen für Nordrheinwestfalen (nach Emissionskataster LUA NRW, 1999)

	Wärme, Energie	sonstige Industrie	Kleinfeuerungs-anlagen	Straßen-verkehr	sonstiger Verkehr	Viehwirt-schaft	Landwirt-schaft
SO_2	51,2 %	30,6 %	14,1 %	3,1 %	0,9 %		
NO_x	30,5 %	16,1 %	6,5 %	39,1 %	7,8 %		
NH_3	0,2 %	1,4 %		6,3 %		35,9 %	56,2 %
BC_t				77,6 %	22,4 %		

OC = 1,5*BC

Analog ergibt sich aus den Werten der chemischen Zusammensetzung der Schwebstaubmasse und den Daten des Emissionskatasters NRW unter den oben genannten Voraussetzungen der Beitrag der unterschiedlichen Verursacher:

Tabelle 19: Beiträge verschiedener Quellen zu den Massenkonzentrationen an den einzelnen Standorten (nach Emissionskataster LUA NRW)

PM 10	Wärme, Energie	sonstige Industrie	Klein-feuerungs-anlagen	Straßen-verkehr	sonstiger Verkehr	Vieh-wirt-schaft	Land-wirt-schaft	gesamt
MK1 Spellen	12,5 %	7,3 %	3,2 %	19,4 %	4,9 %	3,2 %	5,0 %	55,5 %
MK2 Oberhausen	11,5 %	6,6 %	2,8 %	17,4 %	4,3 %	3,1 %	4,9 %	50,6 %
MK3 Spellen	11,9 %	7,0 %	3,1 %	22,2 %	5,9 %	2,7 %	4,2 %	56,8 %
MK4 Duisburg	10,4 %	6,0 %	2,6 %	21,6 %	5,7 %	2,4 %	3,7 %	52,4 %

(Berechnung der prozentualen Anteile nur unter Berücksichtigung der Inhaltsstoffe Nitrat, Sulfat, Ammonium, BC_t und OC)

Faßt man die mit den unterschiedlichen Emissionskatastern erhaltenen Werte in den gleichen Kategorien zusammen, so ergibt der Vergleich (siehe Tabelle 20) sehr ähnliche Daten für die Quellbeiträge der einzelnen Verursacher.

Tabelle 20: Vergleich der Quellenzuordnung über die europäischen/nationalen Emissionskataster bzw. das des Landes Nordrhein-Westfalen

Kataster	Wärme, Energie, Industrie	Kleinfeuerungs-anlagen	Straßen-verkehr	Verkehr gesamt	Land- und Viehwirtschaft	gesamt
europäisch/ national	16 %	5 %	keine Daten	23 %	7 %	51 %
Nordrhein-Westfalen	18 %	3 %	20 %	25 %	7 %	54 %

Als wichtigste der betrachteten Quellen trägt der Verkehr zu etwa einem Viertel der PM 10-Massenkonzentrationen bei, wobei hier noch keine Massenanteile berücksichtigt sind, die durch Aufwirbelungen durch die Fahrzeuge entstehen und somit ebenfalls dem Verkehr zuzurechnen sind. Die berechneten Anteile liegen vergleichbar mit Werten aus der Literatur:
Für 17 britische "urban background"-Meßstellen lag der verkehrsbezogene Anteil an der PM 10 Masse in einem Bereich von 17-52 % (Airborne Particles Expert Group, 1999). Harrison et al. (1997) identifizierten den Verkehrsbeitrag zu 23 % an der PM 10 Masse. Eine Studie zum Source Apportionment von Hueglin et al. (1999) ergab für einen städtischen Standort, bezogen auf primäre Partikel, etwa 30 % Verkehrsbeitrag zu PM 10.
An den untersuchten Meßstandorten werden den Abschätzungen zufolge durch die Strom- und Wärmeerzeugung sowie durch industrielle Verbrennung und industrielle Prozesse etwa 17 % der an den jeweiligen Stationen bestimmten Partikelmassen verursacht. Durch Kleinfeuerungsanlagen, d.h. unter anderem Hausbrand, entstehen etwa weitere 4 % Massenanteil, und durch Landwirtschaft, insbesondere die Viehzucht, ergeben sich nochmals ca. 7 %.
Während für die anderen Quellen hauptsächlich Gas-zu-Partikel-Umwandlungen eine Rolle spielen, entstehen durch den Verkehr sowohl primäre als auch sekundäre Partikel. Das bedeutet, daß durch diese Quelle die Schwebstaubkonzentrationen einerseits lokal über die direkte Partikelemission erhöht wird. Zusätzlich erfolgt durch Partikelbildungsprozesse und Transportvorgänge ein Einfluß auf die Massenkonzentrationen im überregionalen Maßstab.

Damit sind an einer Meßstation die sekundären, verkehrsbedingten Immissionen nicht unbedingt auf den gleichen Quellort wie die primären Emissionen zurückzuführen.
Die hier genannten Resultate sind nur als erster Anhaltspunkt zu verstehen, da das verwendete Verfahren lediglich eine sehr grobe Zuordnung zu einzelnen Quellen ermöglicht. Für genauere Ergebnisse ist die Identifizierung von Emittenten über Fingerprints unterschiedlicher Quellen und Source-Receptor-Modelling notwendig.

4.10 Tagesgänge und Quellbeiträge regionaler Quellen

In Kapitel 3.8 sind die berechneten Tagesgänge für PM 10, PM 2.5, BC_O und die Verhältnisse PM 2.5/10 und BC_O/PM 2.5 gezeigt und diskutiert worden. In Abbildung 52 und Abbildung 53 sind die Tagesverläufe idealisiert für die städtischen Hintergrundstationen und die ländliche Station Spellen dargestellt.

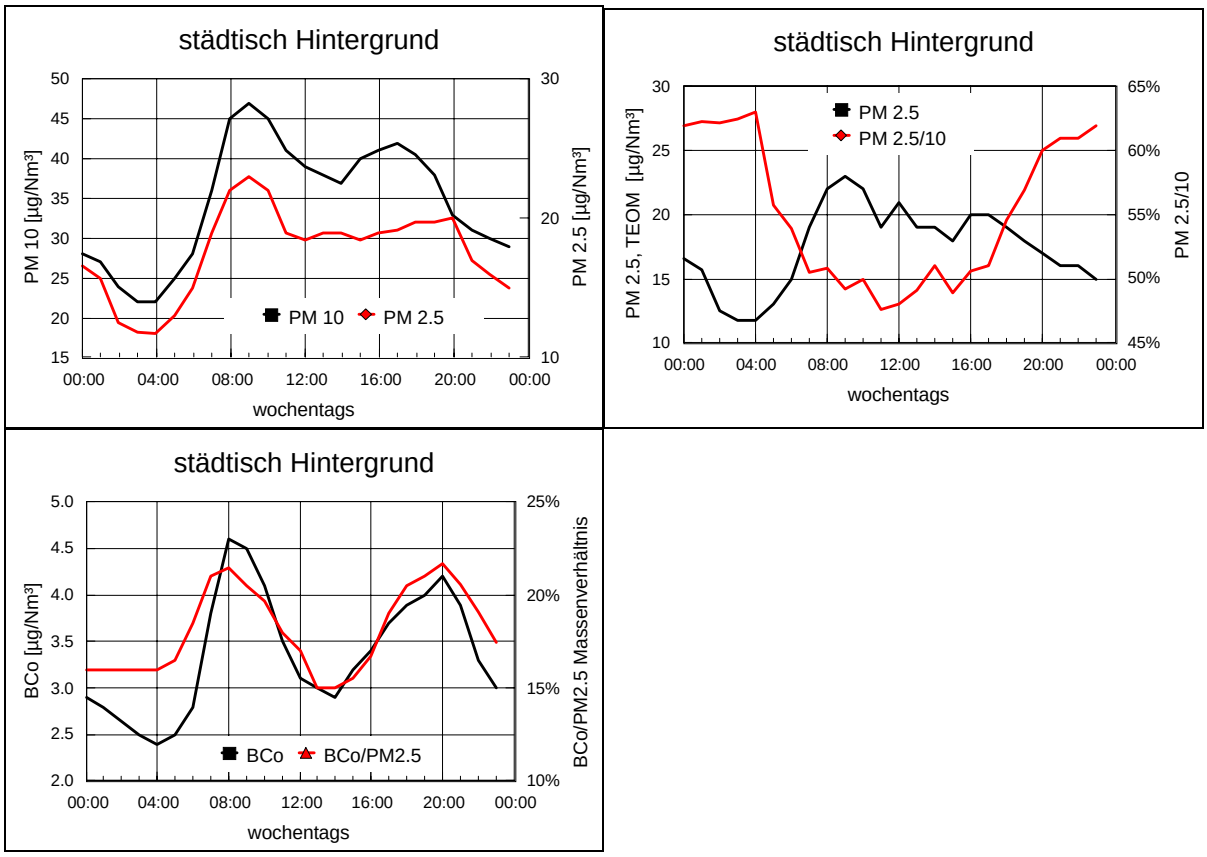
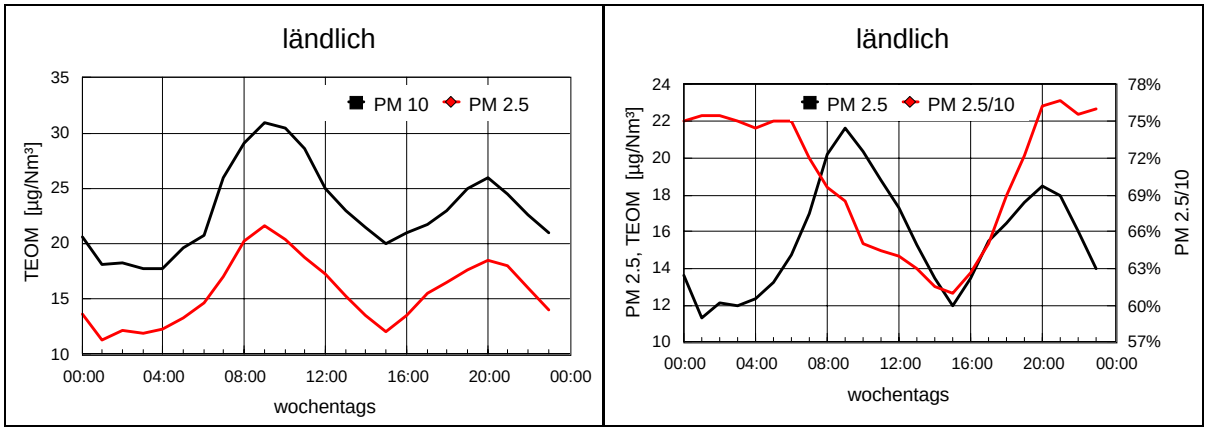


Abbildung 52: Idealisierte Tagesgänge für die städtischen Hintergrundstationen

Für alle bestimmten Massenkonzentrationen (PM 10, PM 2.5 und BC_O) ist ein morgendliches Maximum zwischen 8-10 Uhr zu erkennen. Gegen Mittag liegt ein lokales Minimum, gefolgt von einem lokalen Maximum zwischen 16-20 Uhr. Danach sinken die Massenkonzentrationen auf das Tagesminimum gegen 4 Uhr morgens. Dieser deutliche Tagesverlauf ist auf sich täglich wiederholende Quellprozesse und Tagesgänge in den meteorologischen Bedingungen zurückzuführen. Durch die relativ gute zeitliche Übereinstimmung der morgendlichen BC_O Maxima mit denen der PMx Massenkonzentrationen kann zumindest ein Teil der erhöhten Massenkonzentrationen am Morgen auf Verkehr zurückgeführt werden. Desweiteren könnten Hausfeuerungsanlagen während der Heizperioden auch zu einem solchen Tagesgang von BC beitragen.
Das lokale Maximum der PMx Massenkonzentrationen am Nachmittag liegt zwischen 16-20 Uhr, wobei das BC_O Maximum gegen 20 Uhr liegt. Daher scheinen am Nachmittag andere

Quellen als die Verbrennung von fossilen Brennstoffen wie z. B. Industrieanlagen und Winderosion, zu dem Tagesgang beizutragen. Insbesondere Winderosion (Anhang, Abbildung 79) würde auch den beobachteten Tagesgang der PM 2.5/10 Massenverhältnisse mit niedrigen Verhältnissen am Nachmittag und höheren Verhältnissen während der Nacht erklären.
Bei der Erklärung des Tagesganges der Massenkonzentrationen muß auch der Tagesgang der Mischungshöhe berücksichtigt werden. Steigende Mischungshöhen führen zu einer größeren Durchmischung der Mischungsschicht mit der freien Troposphäre und damit zu sinkenden Massenkonzentrationen. Der übliche Tagesgang der Mischungshöhe ist eine niedrige Mischungshöhe während der Nacht, die gegen 10 Uhr beginnend (je nach Jahreszeit) ansteigt. Das Maximum der Mischungshöhe liegt am frühen Nachmittag (14-15 Uhr). Der Tagesgang der Windgeschwindigkeit (Anhang, Abbildung 79) ist generell ein guter Indikator für die Veränderungen der Mischungshöhe. Die Änderungen der Mischungshöhe und die dadurch erfolgende bessere Durchmischung erklärt auch die niedrigen BC_O Massenkonzentrationen am Nachmittag, die am ländlichen Standort (Abbildung 53) zu dieser Tageszeit im Mittel sogar niedriger sind als nachts. Letzteres kann nicht durch niedrigere Emissionen von BC am Nachmittag im Vergleich zur Nacht erklärt werden.
In Abbildung 52 ist u. a. der typische Tagesgang des BC_O/PM 2.5 Verhältnisses gezeigt. Es ist zu bemerken, daß dieses Verhältnis am Nachmittag niedriger liegt als nachts, welches an der ländlichen Station noch deutlicher zu erkennen ist (Abbildung 53). Änderungen in dem BC_O/PM 2.5 Verhältnis sind ein Indikator für die Veränderungen in den Beiträgen der verschiedenen Partikelquellen zu einer gegebenen Immissionssituation. In diesem Fall bedeutet es, daß am Nachmittag andere, wesentliche Quellen die Partikelzusammensetzung beeinflussen. Winderosion als wesentliche Quelle kann auf Grund der Korngrößenbeschränkung des Verhältnisses auf PM 2.5 weitestgehend ausgeschlossen werden. Eine wichtige Quelle für PM 2.5 Partikel sind die sekundären Partikel (Sulfat, Nitrat, Ammonium, organischer Kohlenstoff). Eine mögliche Erklärung für die Beobachtung ist der Eintrag von Partikeln aus höheren Luftschichten durch die Änderungen der Mischungshöhe. In diesem Fall würden Partikel, angereichert mit sekundären Partikelbestandteilen, die in den höheren Luftschichten durch Photooxidationsprozesse gebildet werden, in die Mischungsschicht eingetragen.
An der ländlichen Station (Abbildung 53) sind für die Tagesgänge der PMx Massenkonzentrationen keine wesentlichen Unterschiede zu denen für den städtischen Hintergrund zu erkennen. Deutlicher unterscheidet sich der Tagesgang für BC_O Massenkonzentrationen, da für diesen an der ländlichen Station kein Maximum am Abend zu erkennen ist.



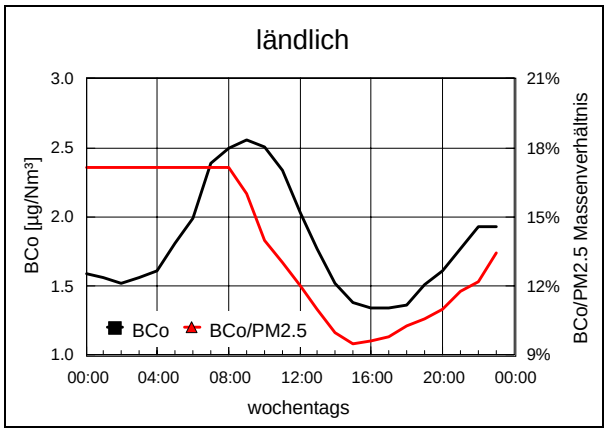


Abbildung 53: Idealisierte Tagesgänge für die ländliche Stationen Spellen

Die bestimmten Tagesgänge sind in Hinblick auf epidemiologische Studien von Interesse, da die Tagesgänge parallel zu den Tagesgängen der Bevölkerung verlaufen. Zur Zeit ist die Ursache der negativen gesundheitlichen Auswirkungen erhöhter Partikelkonzentrationen noch nicht identifiziert worden. Diskutiert werden hier vor allem Massen- oder Anzahlkonzentrationen verschiedener Partikelgrößenfraktionen und die chemischen Inhaltsstoffe. Für alle diskutierten Ursachen werden deutliche Tagesgänge gefunden. Eine Gewichtung der Partikelparameter nach ihrem Tagesgang in epidemiologischen Untersuchungen könnte eventuell Korrelationen deutlicher hervorheben. Auch könnten damit eventuell Unterschiede von kurzzeitigen Belastungsperioden zu verschiedenen Tageszeiten erklärt werden.

Für die Quellenzuordnung können die Tagesgänge in Hinblick auf den Beitrag lokaler bis regionaler Quellen hin untersucht werden. Tagesgänge werden durch sich regelmäßig ändernde Quellstärken im Verlauf eines Tages verursacht. Diese Quellen müssen aber auf Grund des Lufttransportes in einem Umkreis von etwa 40 km von der Station liegen. Generelle Quellen, die zu den Tagesgängen beitragen, sind z. B. Berufsverkehr, einige Industrieprozesse und Hausbrand.

Zur Analyse des Beitrages dieser Quellen zur Immissionssituation der Stationen wurde der belastete Zeitraum von 6-21 Uhr und 22-5 Uhr gemittelt. Von dem Mittelwert des belasteten Zeitraumes (6-21 Uhr) wurde der Mittelwert des „unbelasteten“ Zeitraumes (22-5 Uhr) abgezogen. Unter der Annahme, daß der unbelastete Zeitraum nicht durch regelmäßige Quellen beeinflußt ist, ergibt die berechnete Differenz, gewichtet zum Tagesmittelwert (mal 16 h/24 h), den Beitrag der regelmäßigen Quellen in µg/Nm³. Das Verhältnis dieses Wertes zum Tagesmittelwert (berechnet aus den Tagesgängen) ergibt den prozentualen Beitrag der regelmäßigen Quellen zur Immissionssituation der Station. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 21 für die fünf Meßkampagnen zusammengefaßt.

Für Wochentage liegen die Beiträge der regelmäßigen Quellen im Umkreis von etwa 40 km (regionale Quellen) der ländlichen und städtischen Stationen für die PM 10 Massenkonzentrationen zwischen 14-22 % zum Tagesmittelwert. Für PM 2.5 liegen diese Werte bei 14-20%. Für den Beitrag zu den PMx-Massenkonzentrationen können somit keine signifikanten Unterschiede zwischen ländlichen und städtischen Standorten erkannt werden. Einen deutlich höheren Anteil an den PMx Massenkonzentrationen haben die regionalen Quellen an der Verkehrsstation in Düsseldorf. Dort liegen deren Anteile für PM 10 bei 38 % und für PM 2.5 bei 26 %. Dieses ist wahrscheinlich auf die lokale Quelle „Verkehr“ zurückzuführen.

Tabelle 21: Beiträge regelmäßiger, regionaler Quellen zur Immissionssituation

Standort	PM 10		PM 2.5		BC_O	
	µg/Nm³	%-24 h	µg/Nm³	%-24 h	µg/Nm³	%-24 h
Wochentage						
Spellen (MK 1)	5,2	18,0	2,0	14,9	0,05	2,0
Spellen (MK 3)	3,5	15,1	2,5	15,5	0,12	6,6
Oberhausen (MK 2)	7,6	22,1	2,7	14,3	0,54	15,8
Duisburg (MK 4)	2,8	14,2	2,4	20,3	0,49	17,0
Düsseldorf (MK 5)	12,3	37,8	5,2	26,1	3,70	50,5
Wochenende						
Spellen (MK 1)	8,9	34,4	5,3	30,5	-0,21	-18,3
Düsseldorf (MK 5)	9,4	29,3	4,6	19,4	0,91	13,5

Diese Erklärung wird auch durch die Ergebnisse aus den Tagesgängen der BC_O Massenkonzentrationen gestützt. Für BC_O ist eine deutliche Standortabhängigkeit zu erkennen. Am Tagesmittelwert für BC_O haben die regionalen Quellen einen Anteil von ca. 5 % am ländlichen Standort Spellen, ca. 16 % an den städtischen Standorten Oberhausen und Duisburg und sogar 50 % am Verkehrsstandort Düsseldorf.
An Wochenenden liegen alle Anteile am Tagesmittelwert in Düsseldorf deutlich niedriger, welches durch das an Wochenenden verminderte Verkehrsaufkommen erklärt werden kann. Für die ländliche Station in Spellen ergibt sich für Wochenenden ein anderes Bild mit deutlich höheren Anteilen für PMx Massenkonzentrationen und negative Anteile für BC. Letzteres kann durch die geringe regionale Quellstärke und Durchmischungseffekte (Tagesgang Mischungshöhe) erklärt werden. Der höhere Anteil der regionalen Quellen an den PMx Massenkonzentrationen an Wochenenden in Spellen ist auf eine besondere Wettersituation und den allgemein geringen Umfang des Grunddatensatzes zurückzuführen.
Zusammenfassend ergibt sich, daß die regelmäßigen, regionalen Quellen einen deutlichen Beitrag zur Immissionsituation leisten. Für PMx Massenkonzentrationen ist kein Unterschied zwischen ländlichem und städtischen Standorten zu erkennen. Hier liegt der Anteil der regionalen Quellen bei etwa 20 % an Wochentagen. Am Verkehrsstandort haben die regelmäßigen, regionalen Quellen etwa einen Anteil von 30 %. Für BC ist eine Standort-abhängigkeit mit steigenden Anteilen von ländlich (5 %), städtisch (16 %) zu verkehrsbelasteten Standorten (50 %) zu erkennen.

4.11 Beitrag der Winderosion zu PM 10 Massenkonzentrationen

Es gibt verschiedene Quellen für Partikel in der Größenfraktion PM 2.5-10, wie Industrieemissionen, Verkehr und Baumaßnahmen (Häuserbau, Straßenbau). Zu den natürlichen Quellen dieser Grobstaubpartikel zählen die Aufwirbelung von Seesalz, Erdkrustenmaterial und Stäuben. Zur Berechnung des Anteils des durch Winderosion aufgewirbelten Staubes auf die PM 10 Massenkonzentration entwickelte die Royal Aerosol Expert Group (1999) ein mathematisches Modell. Dieses Modell beruht auf der Annahme, daß die PM 2.5 Massenkonzentration nicht durch Auwirbelung von Erdkrustenmaterial beeinflußt wird. Somit kann der „Verdünnungseffekt“ auf die PMx-Massenkonzentrationen durch höhere Windgeschwindigkeiten durch den Zusammenhang zwischen PM 2.5 Massenkonzentrationen und Windgeschwindigkeit berechnet werden (Abbildung 54a). Dieser Zusammenhang wird mathematisch durch die Gleichung

$$Y = a\,x^{-b} \qquad (1)$$

beschrieben. Abbildung 54b zeigt die Abhängigkeit der PMc-Fraktion von der Windgeschwindigkeit. Für diese Abhängigkeit wird ein U-förmiger Verlauf der Kurve erwartet, da die PMc Fraktion zuerst durch erhöhte Windgeschwindigkeiten verdünnt wird und Winderosion erst bei weiter steigender Windgeschwindigkeit einen signifikanten Quellbeitrag zu PMc darstellt. Dieser Verlauf wird durch die Gleichung

$$y = ax^2 - bx + c \qquad (2)$$

beschrieben. Zur Berechnung des Winderosionsbeitrages wird nun der beste Fit aus der Abhängigkeit zwischen PM 2.5 und Windgeschwindigkeit von der PMc/Windgeschwindigkeitskurve subtrahiert. Der sich ergebenden Sattelpunkt in der berechneten Kurve wird nun durch Variation des Parameters „a“ in Gleichung 1 so verschoben, daß der Sattelpunkt die Y-Achse bei 0 schneidet. Hierbei ergibt sich eine untere Windgeschwindigkeitsgrenze, bei der keine Winderosion stattfindet. Das Ergebnis dieser Berechnungen PM_{wind}/Windgeschwindigkeit ist in Abbildung 54c für Hodge Hill, UK, und Oberhausen dargestellt.

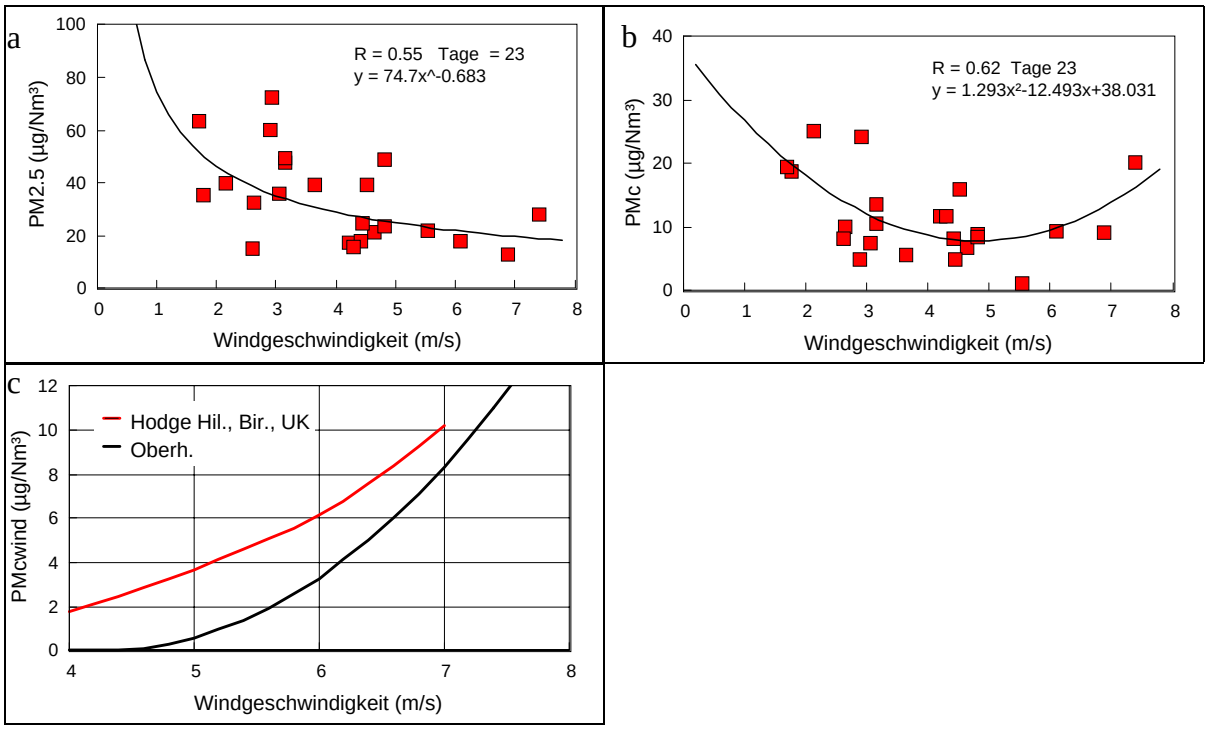


Abbildung 54: Beispiel zur Berechnung des Winderosionsbeitrages zu PM 10 (Oberhausen, Filterwerte)

Plausibilitätsüberprüfungen dieser berechneten Kurven PMc zu Windgeschwindigkeit ergaben in Übereinstimmung mit den Erwartungen höhere untere Windgeschwindigkeitsgrenzen für Winter und nasse Bedingungen im Vergleich zu Sommer und trockene Bedingungen. Auch zeigen die Kurven wie zu erwarten einen steileren Verlauf unter trockenen Bedingungen (Royal Aerosol Expert Group, 1999).

Einschränkend zur Anwendung des Modells muß gesagt werden, daß mit diesem nur der mittlere Winderosionsbeitrag an einem Standort berechnet werden kann. Einzeltage oder kurzzeitige Episoden können mit diesem Verfahren nicht ausgewertet bzw. erfaßt werden.

Tabelle 22: Zusammenfassung der gemittelten Abschätzungen der Anteile von aufgewirbelten und Hintergrundpartikeln an PM 2.5-10

Ort	Saison		Min. WiGes m/s	PMc µg/Nm³	C_{hint} µg/Nm³	C_{ero} µg/Nm³	C_{ero} /PMc	C_{eros}/ PM10	PM10 µg/Nm³	PM 2.5 µg/Nm³	PM2.5/ 10 geo.	Mittel WiGes m/s	Meß-Tage
Harwell	Herb. 97		3	4,34	3,98	0,36	8,3%	2,2%	16,63	13,29	80,0%		
Ländlich	Wint. 97		4	4,54	3,92	0,62	13,7%	3,7%	16,57	12,04	82,0%		
Rochest.	Som. 97		3	8,03	6,94	1,09	13,6%	5,1%	21,34	14,71	63,0%		
Stadt	Herb. 97		3	6,64	5,74	0,90	13,6%	-----	-----	-----	-----		
	Wint 97		4	5,08	3,87	1,21	23,8%	6,7%	17,97	14,23	73,0%		
Lon.	Som. 97		2	8,34	7,35	0,99	11,9%	-----	-----	-----	-----		
Bloom	Herb. 97		3	10,12	8,89	1,23	12,2%	4,4%	28,10	19,67	54,0%		
Städtisch	Wint. 97		4	7,85	6,65	1,20	15,3%	5,0%	23,84	15,82	67,0%		
Lon.	Som. 97		1	14,30	9,55	4,75	33,2%	11,7%	40,73	24,57	69,0%		
Maryl.	Herb. 97		1,5	14,30	12,37	1,93	13,5%	4,9%	39,59	23,34	65,0%		
Straße	Wint. 97		2	13,16	9,97	3,19	24,2%	9,2%	34,51	22,80	67,0%		
Hodge	Frühl.		1	9,32	6,58	2,74	29,4%	-----	-----	-----	-----		
Hill	Sommer		1	9,38	6,78	2,60	27,7%	11,7%	22,30	12,90	53,0%		
Städtisch	Herbst		1,5	8,51	7,57	0,94	11,0%	-----	-----	-----	-----		
95-97	Winter		1,5	6,78	5,52	1,26	18,6%	6,0%	20,90	14,50	75,0%		
Mittel	**UK**			**7,41**	**6,15**	**1,26**	**16,6%**	**5,6%**	**20,96**	**14,65**	**68,4%**		
Spellen	7/8.98	TE	2,8	8,09	6,83	1,26	15,6%	7,5%	21,90	13,36	82,8%	3,28	28
ländlich	9.97	TE	4	13,18	13,02	0,16	2,3%	1,1%	28,97	15,61	47,0%	2,57	17
	7/8.98	FI	3	12,50	11,22	1,28	13,0%	4,9%	32,18	19,68	62,9%	3,61	26
	9.97	FI	4	12,49	12,07	0,43	7,4%	3,0%	37,43	24,93	79,9%	3,13	36
Ober-hausen	2/3.98	TE	*nicht genug Daten*										8
städtisch		FI	4	11,67	10,59	1,08	13,4%	3,4%	45,97	34,3	79,2%	2,77	23
Duisburg	10/11.98	TE	4	8,66	8,06	0,60	7,4%	3,1%	19,41	10,86	55,4%	5,43	24
städtisch, 54 m über Grund		FI	3.8	10,95	10,67	0,28	2,7%	1,1%	30,00	19,05	73,0%	4,78	26
Mittel Ruhrgebiet		**FI**		**11,90**	**11,14**	**0,77**	**9,1%**	**3,1%**	**36,40**	**24,49**	**73,8%**		

PMc: PM2.5-10 Gesamt; C_{hint}: PM2.5-10 Hintergrund; C_{ero}: PM2.5-10 Winderosion; C_{ero}/PMc und C_{ero}/PM10: für UK aus Mittelwerten, sonst aus Einzelwerten
TE: TEOM Messungen 24h; FI: Filterwerte

In Tabelle 22 sind die Ergebnisse der Modellierung für den Beitrag der Winderosion zur PM 10 Massenkonzentration zusammen mit Ergebnissen der Royal Aerosol Expert Group (1999) für verschiedene Standorte in Großbritannien zusammengefaßt. Die Modellierungen für die Meßkampagnen wurden sowohl für die Meßwerte der manuellen Filtriersammler wie für die Meßwerte der TEOMs durchgeführt. Allgemein ergeben sich vergleichbare Werte und im Folgendem werden nur die mit den manuellen Filtriersammlern erhaltenen Werte diskutiert.
Ein Vergleich der Mittelwerte der 4 Meßkampagnen mit dem Mittelwert für Großbritannien zeigt in der Größenordnung ähnliche Werte. Im Mittel aus den vier Meßkampagnen liegt der Beitrag der Winderosion an der PM 10 Partikelmasse mit einer absoluten Massenkonzentra-

tion von 0,8 µg/Nm³ bei 3,1 %. Allgemein ist zwischen der ländlichen Station in Spellen und den städtischen Standorten Oberhausen und Duisburg kein signifikanter Unterschied festzustellen. Die absoluten und relativen Winderosionsbeiträge zu PM 10 in Großbritannien liegen für die ländliche Station Harwell bei 0,3-0,6 µg/Nm³ bzw. 2-4 %. Die gleichen Werte betragen für die städtischen Stationen Rochester und London Bloomsberry 0,9-1,2 µg/Nm³ und 4-7 %. Dieser Unterschied zwischen ländlichen und städtischen Standorten in Großbritannien, der nicht im Rahmen dieses Projektes festgestellt wurde, ist wahrscheinlich auf den umfangreicheren und damit statistisch sicheren Datensatz für Großbritannien zu erklären. Die höhere Winderosion in städtischen Gebieten ist vermutlich auf die glatteren Oberflächen und eventuell teilweise auf den Verkehr zurückzuführen. Absolut ergeben sich aber keine signifikanten Unterschiede in Hinblick auf die Beurteilung des Beitrages der Winderosion zur mittleren PM 10 Massenkonzentration. Zur Identifizierung der signifikanten, episodenhaften Winderosionsbeiträge müssen Analysen, ähnlich wie im nächsten Kapitel beschrieben, durchgeführt werden.

4.12 Prozeßuntersuchungen zu Zeiträumen erhöhter PM 10 Massenkonzentrationen

Zur Charakterisierung und Identifizierung der wichtigsten Ursachen und Quellen für erhöhte PM 10 Massenkonzentrationen wurden für jede Meßkampagne solche Episoden identifiziert. Als Episoden mit erhöhten PM 10 Massenkonzentrationen wurden die Zeiträume, in denen die Konzentrationen über oder sehr nahe bei 50 µg/Nm³ lagen, bestimmt. Diese Episoden sind in der Abbildung 55, die die Massenkonzentrationsverläufe der PM 10 und PM 2.5 Konzentrationen für die ersten vier Meßkampagnen zeigt, grau unterlegt. Für die grau unterlegten Zeiträume wurden Mittelwerte für die bestimmten physikalischen und chemischen Partikelparameter, für die meteorologischen Bedingungen und die Daten aus den

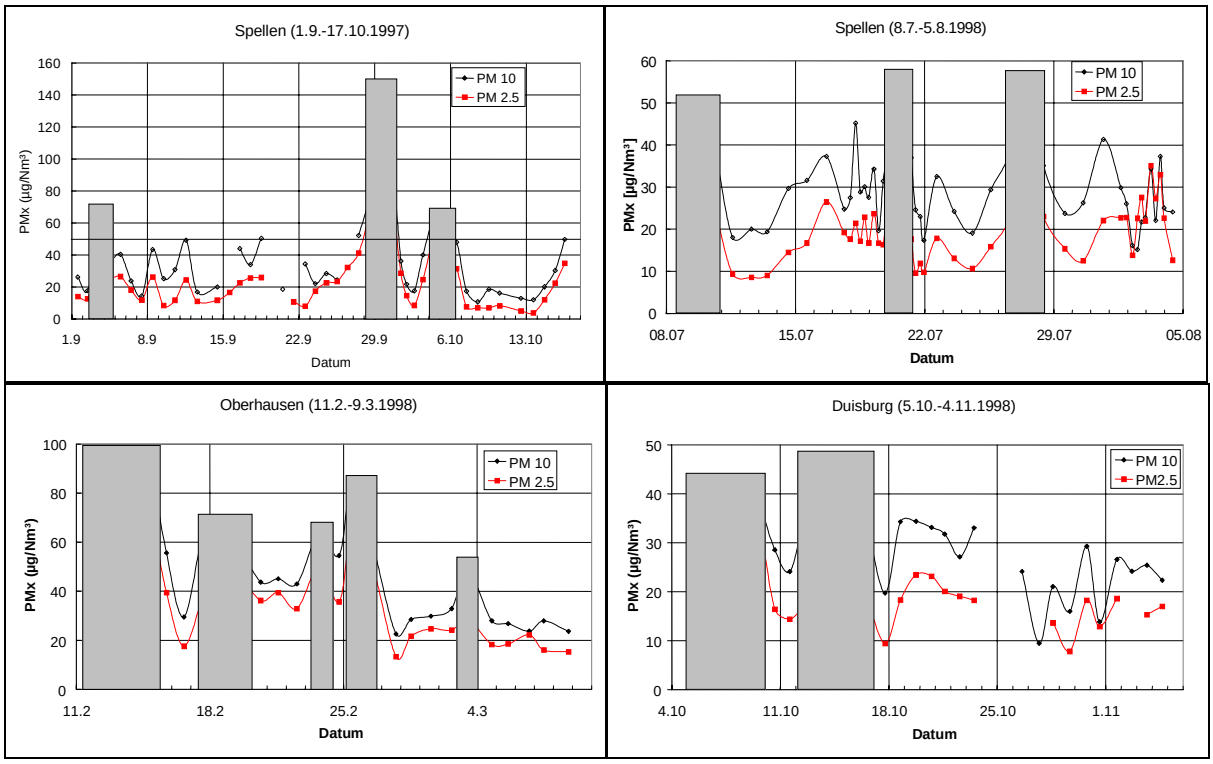


Abbildung 55: Zeitreihen und Episoden mit erhöhten PM 10 Massenkonzentrationen

Rückwärtstrajektorien berechnet. Für die chemischen Inhaltsstoffe wurden für diese Analyse die Massenprozentanteile an der PM 10 Masse verwendet. Die Mittelwerte der verschiedenen Parameter für die Episoden wurden anschließend mit den Mittelwerten für die gesamte Meßkampagne verglichen und mit ↑ für höhere Werte bzw. ↓ für niedrigere Werte indiziert.

Tabelle 23 - Tabelle 26 fassen die Ergebnisse dieser Analyse für die verschiedenen Meßkampagnen zusammen. In diesen Tabellen sind die als charakteristisch für einen Episodentyp gefundenen Parameter rot gekennzeichnet.
Für die 3 Episoden in der ersten Meßkampagne in Spellen (Tabelle 23) verhalten sich die Parameter sehr ähnlich. Für alle drei Episoden sind erhöhte PM 2.5/10 Werte und Ionenmassenanteile zu verzeichnen. Interessant ist zu bemerken, daß zwar während der Episoden für Nitrat, Sulfat und Ammonium höhere Massenkonzentrationen bestimmt wurden, aber nur Ammonium und Nitrat höhere Massenanteile während dieser Episoden haben. Für die zweite Episode ist zu bemerken, daß die Ionen (Nitrat, Sulfat, Ammonium) 80 % der PM 10 Masse ausmachten. Die Massenanteile der anderen Elemente (BC, Fe, Zn, Ca, Mg) waren während aller Episoden geringer als der Durchschnitt. Bei der Meteorologie sind eher niedrigere Windgeschwindigkeiten zu erkennen und die zurückgelegte Transportstrecke der Luftpakete liegt deutlich unter dem Mittelwert. Niederschlagsfrequenz und relative Luftfeuchtigkeit waren niedrig während der Episoden. Für die anderen meteorologischen Parameter (Zeitanteile in der Mischungsschicht und in Wolken, Strahlung) sind keine signifikanten Abhängigkeiten zu erkennen.
Da sich alle Parameter während drei Episoden ähnlich verhalten wird dieser Episodentyp mit I gekennzeichnet (Episodentyp I).

Tabelle 23: Spellen, 1.9.-17.10. 1997

Episode		Phys. Para.		Chem. Para.						Meteorologie						Quell-
Nr.	d.	Mass. konz.	PM 2.5/10	NO_3^- NH_4^+	SO_4^{2-}	Σ ion	BC_t	Fe Zn	Ca, Mg	Wind	24 h Trans	in Misch.	in Wolk.	Strah.	Regen rH	Region
		Fakt.		Mass-% PM10						m/s	km	% 72h	% 72h	W/m²		
1	1	1.5	↑	↑	↓	**63**	≈	↓	b.d.l	↓	**115**	35	18	↑	↓	SW Ger.
2	3	2.6	↑	↑	↓	**80**	↓	↓	b.d.l	↓	**133**	30	6	↓	↓	NO Ger.
3	2.5	1.5	↑	↑	↓	**65**	↓	↓	b.d.l	≈	**170**	17	26	↓	↓	NS→FR
Mit.						59					257	33	17			

d.: Anzahl der Tage der Episode; Phys. Para.: physikalische Parameter; Chem. Para.: chemische Parameter; Mass.konz.: Massenkonzentration; Fakt.: Faktor, um den die Massenkonzentration gegenüber dem Mittelwert erhöht war; Σ ion: Summe der Nitrat, Sulfat, und Ammonium Anteile; Mass-%: Massenprozente an PM 10; Wind: Windgeschwindigkeit in der Nähe der Meßstation zur Zeit der Beprobung; 24 h Trans.: Transportstrecke der Luftpakete während der letzten 24 Stunden; in Misch.: Zeitliche Aufenthaltsdauer des Luftpaketes in der Mischungsschicht während der letzten 72 Stunden; in Wolk.: Zeitliche Aufenthaltsdauer des Luftpaketes in Wolken während der letzten 72 Stunden; Strah.: Strahlungsintensität; Quellregion: Ger. = Deutschland; NS = Nordsee; FR = Frankreich, ESP = Spanien, NL = Niederlande; Mit.: Mittelwerte.

In der zweiten Meßkampagne in Spellen (Tabelle 24) wurden auch drei Episoden mit erhöhten PM 10 Massenkonzentrationen identifiziert. Ein Vergleich der Episoden 1 und 3 aus dieser Meßkampagne mit denen aus der ersten Meßkampagne in Spellen zeigt ein übereinstimmendes Bild (hohe PM 2.5/10-Verhältnisse und Ionenmassenanteile, niedrige BC, Fe, Zn, Ca, Mg Massenanteile, niedrige Windgeschwindigkeit, kurzer Transportweg). Daher können diese Episoden dem Episodentyp I zugeordnet werden.

Tabelle 24: Spellen, 8.7.-5.8. 1998

Episode		Phys. Para.		Chem. Para.						Meteorologie						Quell-
Nr.	d.	Mass. konz.	PM 2.5/10	NO_3^- NH_4^+	SO_4^{2-}	Σ ion	BC_t	Fe Zn	Ca, Mg	Wind	24 Trans	hin Misch.	in Wolk.	Strah.	Regen rH	region
		Fakt.		Mass-% PM10						m/s	km	% 72h	% 72h	W/m²		
1	3	1.4	↑	↑	↓	**43**	↓	↓	↓	↓	**179**	21	44	↓	↑	NS
*2	1	1.5	↓	↓	↓	21	↑	↑	↑	↓	**480**	26	**0**	↑	↓	FR/ESP
3	2	1.4	↑	↑	↓	**49**	↓	↓	↓	↓	**86**	35	2	↓	↑	NL
Mit.						39					194	34	30			

Die Episode 2 hingegen zeigt niedrige PM 2.5/10-Verhältnisse und Ionenmassenanteile. Dagegen sind die Massenanteile BC, Fe, Zn, Ca, und Mg erhöht. Die Windgeschwindigkeit während dieser Episode ist niedriger als der Durchschnitt, der zurückgelegte Transportweg während der letzten 24 Stunden vor Ankunft an der Station aber um ca. einen Faktor 2,5 höher. Zu bemerken ist auch, daß die Aufenthaltsdauer der Luftpakete in Wolken während dieser Episode sehr niedrig lag. Die anderen meteorologischen Parameter zeigen keinen signifikanten Unterschied. Diese Episode wird einem neuem Episodentyp, Episodentyp II zugeordnet.

Tabelle 25: Oberhausen, 11.2.-9.3. 1998

Episode		Phys. Para.		Chem. Para.						Meteorologie						Quell-
Nr.	d.	Mass. konz.	PM 2.5/10	NO_3^- NH_4^+	SO_4^{2-}	Σ ion	BC_t	Fe Zn	Ca, Mg	Wind	24 Trans	hin Misch.	in Wolk.	Strah.	Regen rH	region
		Fakt.		mass-% PM10						m/s	km	% 72h	% 72h	W/m²		
1	4	2.1	↑	↑	↓	**44**	↑	↓	↓	↓	**160**	26	17	↑	↓	FR/ESP
*2	1+2	1.4	↓↑	↓↑	↑	50	↑	↓	↑↓	↓	184	45	**26**	↑	↓	NS
3	1	1.4	↑	↑	↑	**54**	↑	↓	↓	↓	**183**	44	32	↓	↓	NS
4	1.5	1.4	≈	↑	↑	**46**	↑	↓	↓	≈	**156**	40	83	↓	↓	NS
*5	1	1.1	↓	↓	↓	19	↓	↑	↑	↑	**594**	17	**15**	↓	↑	FR/Kan.
Mit.						40					261	36	27			

In der Meßkampagne in Oberhausen konnten 5 Episoden mit erhöhten PM 10 Massenkonzentrationen identifiziert werden. Von diesen können die Episoden 1, 3 und 4 dem Episodentyp I zugeordnet werden. Diese Episoden unterscheiden sich von den vorherigen Episoden des Typs I in soweit, daß neben Nitrat und Ammonium auch Sulfat und BC einen höheren Massenanteil an PM 10 aufweisen. Die Episode 5 kann eindeutig dem Episodentyp II zugeordnet werden. Die Episode 2 muß in zwei Teile unterteilt werden, da der erste Tag der Episode vorwiegend Eigenschaften des Episodentyp II aufweist, die nächsten beiden Tage aber eindeutig dem Episodentyp I zugeordnet werden können.

Tabelle 26: Duisburg, 5.10.-4.11. 1998

Episode		Phys. Para.		Chem. Para.						Meteorologie						Quell-
Nr.	d.	Mass. konz. Fakt.	PM 2.5/10	NO_3^- NH_4^+	SO_4^{2-}	Σ ion	BC_t	Fe Zn	Ca, Mg	Wind m/s	24 Trans Km	hin Misch. % 72h	in Wolk. % 72h	Strah. W/m²	Regen rH	region
				mass-% PM10												
1 (3	5 sub)	1.3	83	↑	↑	**43**	↑	↓	↓	↓	140	57	96	↓	≈	Zentral Ger.
*2 (4	6 sub)	1.1	53	↓	↓	30	↓	≈↑	↑	↑	**316**	48	53	↑	≈	NS→FR
Mit.			74			33					245	49	49			

In der Meßkampagne in Duisburg (Tabelle 26) wurde der Grenzwert von 50 µg/Nm³ keinmal überschritten. Es wurden zwei Episoden mit leicht erhöhten PM 10 Massenkonzentrationen identifiziert und analysiert. Generell kann die Episode 1 dem Episodentyp I und die Episode 2 dem Episodentyp II zugeordnet werden. Für die Episode 1 haben in diesem Fall neben Nitrat und Ammonium auch Sulfat und BC wieder einen höheren Massenanteil. Für die Episode 2 ist anzumerken, daß diese relativ heterogen und z. B. durch Niederschläge beeinflußt ist.

Tabelle 27: Zusammenfassung der Episoden mit erhöhten PM 10 Massenkonzentrationen

Episode		Phys. Para.	Chem. Para.						Meteorologie					
d.	%	PM 2.5/10	NO_3^- NH_4^+	SO_4^{2-}	Σ ion	BC_t	Fe Zn	Ca, Mg	Wind m/s	24 Trans Km	hin Misch. % 72h	in Wolk. % 72h	Strah. W/m²	Regen rH
			Mass-% PM10											
23	68	**> 0.6**	↑	≈	**>40**	≈	↓	↓	↓	↓	≈	≈	↑	↓
6	18	< 0.5	↓	↓	<30	↑	↑	↑	↑	↑	≈	↓	≈	≈

In Tabelle 27 sind die Hauptmerkmale der beiden Episodentypen zusammengefaßt. Der Typ I ist charakterisiert durch ein hohes PM 2.5/10 Verhältnis und hohe Massenanteile der Ionen Nitrat, Ammonium und teilweise Sulfat und BC. Dieses Ergebnis ist auch in Hinblick auf die Korngrößenverteilung der Elemente plausibel. Elemente wie Fe, Zn, Ca und Mg zeigen niedrigere Massenanteile als im Durchschnitt. Als wichtige meteorologische Bedingungen wurden noch niedrige Windgeschwindigkeit vor Ort und relativ kurze Transportwege der Luftpakete während der letzten 24 Stunden identifiziert. Diese Parameter deuten auf eine relativ geringe Durchmischung der Mischungsschicht mit der freien Troposphäre hin. Eine der Hauptquellen der Elemente Fe, Zn, Ca und Mg ist Winderosion. Die niedrigen Windgeschwindigkeiten und kurzen Transportwege zeigen ein niedriges Potential für Winderosion und erklären somit die niedrigeren Massenanteile. Diese meteorologischen Bedingungen deuten aber auch auf eine relativ geringe Durchmischung der Mischungsschicht mit der freien Troposphäre hin. Somit verbleiben die primären (BC) und sekundären (Sulfat, Nitrat, Ammonium) Partikel mehr oder weniger unverdünnt in der Mischungsschicht. Fördernde meteorologische Bedingungen für Episoden des Typs I sind hohe Sonneneinstrahlung zur photochemischen Oxidation der Vorläufersubstanzen SO_2 und NO_x,

sowie niedrige oder keine Niederschläge, da diese sowohl die Vorläufersubstanzen als auch Sulfat und Nitrat aus der Atmosphäre auswaschen würden.
Der Episodentyp II ist generell durch ein niedriges PM 2.5/10 Verhältnis und hohe Massenanteile der Elemente Fe, Zn, Ca und Mg gekennzeichnet. Eine der Hauptquellen dieser Elemente ist Winderosion. Dieses wird durch das Ergebnis der meteorologischen Daten bestätigt, da diese hohe Windgeschwindigkeiten und lange Transportwege während der letzten 24 Stunden anzeigen. Es ist aber zu bemerken, daß hohe Windgeschwindigkeiten an der Meßstelle nicht notwendig sind, wenn der Transportweg während der letzten 24 Stunden lang war (Episode 2, Spellen, 8.7.-5.8. 1998). Das Maximum der Größenverteilung der Partikel aus Winderosion ist normalerweise > 2,5 µm. Somit deuten alle Parameter für den Episodentyp II auf Winderosion als wesentliche Quelle.
Hohe Windgeschwindigkeiten sind ein Indikator für eine gute Durchmischung der Mischungsschicht mit der freien Troposphäre, wodurch auch die niedrigeren Massenanteile der Ionen (Sulfat, Nitrat, Ammonium) an der PM 10 Masse erklärt werden.
Für den Episodentyp II ist außerdem anzumerken, daß dieser nach den vorliegenden Daten im Mittel zu einer geringeren Massenkonzentrationerhöhung führt als der Episodentyp I. In drei von vier Episoden verliefen die Rückwärtstrajektorien über Frankreich.
Zusammengefaßt wurden 13 Episoden mit erhöhten PM 10 Massenkonzentrationen untersucht. Von diesen waren 8,5 Episoden dem Episodentyp I zuzuordnen und 2,5 Episoden dem Episodentyp II. Somit sind 68 % der 34 Tage mit erhöhten Konzentrationen durch die sekundären Aerosolkomponenten Sulfat, Nitrat und Ammonium verursacht und etwa 18 % durch Winderosion und damit Erdkrustenkomponenten.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes „Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen“ wurden fünf Meßkampagnen an vier verschiedenen Standorten durchgeführt. Zielsetzungen dieser Meßkampagnen waren, (1) die luftgetragenen Partikel mit Durchmessern D_p<10 µm möglichst umfassend physikalisch und chemisch zu beschreiben, (2) einen Vergleich zwischen vorhandenen Meßgeräten zur Schaffung einer Vergleichbarkeit der Ergebnisse durchzuführen und (3) Quellen, Herkunft, Ausbreitung und Transport luftgetragener Partikel für Standorte verschiedener Quelltypen zu untersuchen. Neben diesen Zielsetzungen wurden auch neue und von uns weiterentwickelte Geräte im Dauerbetrieb unter Umweltbedingungen getestet.
Zur physikalischen und chemischen Beschreibung der Partikel wurden verschiedene kontinuierlich und diskontinuierlich arbeitende Meßgeräte verwendet. Mit diesen Geräten wurden die Partikelanzahlgrößenverteilungen, Massenkonzentrationen für PM 10, PM 2.5 und Ruß kontinuierlich als 30 min. Mittelwerte erfaßt. Die PM 10 (nach EN 12341), PM 2.5 und teilweise PM 1 Massenkonzentrationen wurden außerdem auch mit diskontinuierlichen, manuellen Filtriersammlern bestimmt. Die mit Hilfe dieser Geräte beladenen Filter wurden anschließend im Landesumweltamt NRW auf 23 Elemente und Verbindungen hin chemisch analysiert. Im Rahmen des Projektes wurde außerdem ein spezieller Kaskaden-ISP entwickelt, der die Partikelgrößenfraktionen PM 1, PM 1-2.5 und PM 2.5-10 direkt auf Probenträgern für die Total-Reflektierende-Röntgenfluoreszensanalytik (TRFA), einer Multielementanalysenmethode, abscheidet. Dieser Kaskaden-ISP wurde in der 3. und 4. Meßkampagne im Feld getestet und konnte in der 5. Meßkampagne eingesetzt werden. Neben den Meßdaten für luftgetragene Partikel wurden auch die meteorologischen Bedingungen mit Hilfe einer Wetterstation an den Stationen aufgezeichnet.
Die mit den Meßgeräten und der chemischen Analytik erhaltenen Rohdaten wurden in einem ersten Schritt in eine für die Auswertung notwendige Datenform transformiert und intern auf Plausibilität überprüft. Anschließend erfolgten mehrere Schritte zur Qualitätssicherung und Kontrolle, welche sowohl den Datensatz an sich als auch z. B. standortspezifische Kontrollen (Mikrometeorologie) umfaßten. Aus den so gesichteten Rohdaten wurde damit ein umfangreicher Grunddatensatz geschaffen, der in Hinblick auf die Zielsetzungen des Projektes ausgewertet wurde.
Ein wesentlicher Punkt zur Qualitätssicherung war die Frage der Vergleichbarkeit der Massen- und Inhaltsstoffkonzentrationsbestimmungen mit den verschiedenen PM 10 und PM 2.5 Meßgeräten. Für PM 10 lagen zu Beginn des Projektes schon einige Vergleichsmessungen vor, so daß wir uns auf die PM 2.5 Fraktion beschränken konnten. Insgesamt zeigten die untersuchten diskontinuierlichen Filtriersammler DHA 80 (Digitel), LVS 3 (Derenda) und RAAS (Grasby & Andersen) für PM 2.5 eine relativ gute Übereinstimmung mit Steigungen zwischen 0,9-1,2 und Korrelationskoeffizienten R^2 von > 0,97. Ein Vergleich der kontinuierlichen Filtriersammler (TEOM) mit den diskontinuierlichen Filtriersammlern zeigte für die PM 10 und PM 2.5 Fraktion deutliche Minderbefunde mit mittleren Steigungen von 0,71 für PM 10 und 0,58 für PM 2.5. Eine detaillierte Analyse der Differenzen zwischen den TEOMs und diskontinuierlichen Filtriersammlern zeigte, daß ein großer Teil hiervon auf das Beheizen der Filter auf 50°C bei den TEOMs zurückgeführt werden kann. Mit der Annahme, daß Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) und Ammoniumchlorid (NH_4Cl) durch das Erhitzen vollständig verdampfen, ließen sich die Differenzen bis auf im Mittel fehlende 10 % erklären.
Diese Differenzen müssen auf jeden Fall bei Vergleichen mit Datensätzen, die mit den unterschiedlichen Sammlern bestimmt wurden, berücksichtigt werden.
Ein Vergleich der thermisch-coulometrisch (VDI Referenzverfahren) mit optisch (Aethalometer) bestimmten Rußkonzentrationen (BC) zeigte für die PM 2.5 Fraktion mit einem mittleren R^2 von 0,90 einen guten linearen Zusammenhang. Die Korrelation war etwas schlechter für die PM 10 Fraktion. Im Mittel bestimmte das Aethalometer 30 % höhere BC Werte als chemisch

in der PM 2.5 Fraktion bestimmt wurden und ca. 10 % niedrigere im Vergleich zur PM 10 Fraktion. Diese Differenzen können durch die Unsicherheit im spezifischen Absorptionskoeffizienten von BC und dem undefinierten cut-off des Aethalometers (3,3 µm d_{ae}) erklärt werden.
Die Auswertung der gemessenen Massenkonzentrationen für die fünf Meßkampagnen und die Extrapolation auf ein Jahr ergab, daß voraussichtlich die Verkehrsstation in Düsseldorf und eventuell der städtische Standort Oberhausen den in der Council Directive (1999) gesetzten Jahresgrenzwert von 40 µg/m³ für PM 10 überschreiten werden. Der in der Council Directive (1999) gesetzte Tagesmittelwert von 50 µg/m³ wird schätzungsweise an allen Standorten, auch dem ländlichen Standort in Spellen, häufiger als die erlaubten 35 mal im Jahr überschritten. Unter der Annahme, daß diese Stationen (ländlich, städtisch und verkehrsbeeinflußt) repräsentativ für ähnliche Standorte im Ruhrgebiet sind, kann eine flächendeckende Überschreitung der Grenzwerte erwartet werden. Dieses Ergebnis stimmt mit Hochrechnungen basierend auf Gesamtschwebstaubdaten gut überein (Bruckmann, 1999). Aus diesen Überschreitungen ergibt sich nach der Council Directive (1999) die Notwendigkeit, PM 10 Maßnahmepläne zur Verringerung der PM 10 Massenkonzentration unter besonderer Berücksichtigung der PM 2.5 Fraktion zu erstellen.
Mit diesem Hintergrund wurden die Meßwerte aus den fünf Meßkampagnen in Hinblick auf die Frage nach Quellen, Herkunft, Ausbreitung und Transport der PM 10 Fraktion ausgewertet. Es gibt keine alleinige Methode oder ein allgemeines Schema, wie die in den Meßkampagnen erhaltenen Meßwerte in Hinblick auf die Fragestellung ausgewertet werden können. Daher wurden verschiedene Methoden und Modelle zur Auswertung verwendet, die verschiedene Schwerpunkte haben und zusammengenommen Antworten auf die gestellten Fragen liefern.
Untersuchungen zu Windrichtungsabhängigkeiten ergaben für die ländliche Station einen deutlichen Einfluß des nordöstlich gelegenen Ballungszentrums (Duisburg, Oberhausen, Mühlheim etc.) auf die PMx und BC Massenkonzentrationen. Am deutlichsten war der Einfluß für die Feinstaubfraktion PM 2.5 und BC ausgeprägt. Für die städtischen Stationen konnten keine Windrichtungsabhängigkeiten festgestellt werden, wobei diese Untersuchungen durch die fehlende oder geringe Anzahl an Meßwerten aus nördlicher bis östlicher Richtung stark eingeschränkt sind.
Mit Hilfe der Berechnung der Tagesgänge konnten Prozesse untersucht werden, die einen deutlichen Tagesgang in den Partikelmassenkonzentrationen und der chemischen Zusammensetzung der Partikel erzeugen. Beide Partikelparameter, Konzentration und chemische Zusammensetzung, zeigten in epidemiologischen und toxikologischen Studien einen Zusammenhang mit negativen gesundheitlichen Effekten. In zukünftigen epidemiologischen Studien sollten daher Untersuchungen zum Einfluß der Tagesgänge der Partikelparameter auf die epidemiologischen Korrelationsuntersuchungen durchgeführt werden.
Zur weiteren Auswertung der Tagesgänge wurde eine Methode entwickelt, die den Beitrag regelmäßiger, regionaler Quellen (Umkreis von ca. 40 km von der Station) zum Tagesmittelwert berechnet. Es zeigte sich, daß die regelmäßigen, regionalen Quellen einen deutlichen Beitrag zur Immissionsituation an den vier verschiedenen Standorttypen leisten. Für PMx Massenkonzentrationen liegt der Anteil der regionalen Quellen bei etwa 20 % an Wochentagen für den ländlichen und die städtischen Standorte. Am Verkehrsstandort haben die regelmäßigen, regionalen Quellen etwa einen Anteil von 30 %. Für BC ist eine Standortabhängigkeit mit steigenden Anteilen von ländlich (5 %), städtisch (16 %) zu verkehrsbelasteten Standorten (50 %) zu erkennen.
Für eine erste Abschätzung der Quellenzuordnung für die Meßstationen wurden Daten aus Emissionskatastern zur Bestimmung der Beiträge zur Schwebstaubbelastung herangezogen. In dieser Abschätzung wurden nur die Verbindungen NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2+}, BC und OC verwendet, die in der Summe zwischen 50 % und 60 % der PM 10 Massenkonzentration ausmachen. Mit mehreren einschränkenden Annahmen wurden für die Beiträge zu den PM 10 Massenkonzentrationen für die Stationen über das Emissionskataster NRW im Mittel folgende Werte erhalten: 12 % Wärme- und Energieerzeugung, 7 % sonstige Industrieprozesse, 3 % Kleinfeu-

erungsanlagen, 20 % Straßenverkehr, 5 % sonstiger Verkehr, 4 % Landwirtschaft und 3 % Viehwirtschaft. Hiernach wäre der Verkehr unter Berücksichtigung der sekundären Partikel und Vernachlässigung der aufgewirbelten Partikel mit etwa 25 % eine der wichtigsten Quellen für PM 10. Diese Abschätzung stimmt mit anderen auf Korrelationsuntersuchungen (17-52 %) und Source-Receptor-Modelling (≈ 30 %) basierenden Ergebnissen für den Verkehrsbeitrag zur PM 10 Massenkonzentration recht gut überein.

Mit einem mathematischen Modell wurde aus den Datensätzen für die einzelnen Meßkampagnen der mittlere Beitrag der Winderosion zur PM 10 Massenkonzentration berechnet. Allgemein liegt der für die Stationen berechnete Mittelwert von 3,1 % (1,1-4,9 %) vergleichbar zu denen, die für verschiedene Standorte in Großbritannien berechnet wurden. Für den Winderosionsbeitrag konnte keine Standortabhängigkeit festgestellt werden.

In einer weiteren Analyse wurden Episoden mit erhöhten PM 10 Massenkonzentrationen (≥ 50 µg/m³) in Bezug auf Quellen und Prozesse untersucht. Es konnten zwei Episodentypen identifiziert werden. Episodentyp I ist charakterisiert durch hohe PM 2.5/10 Massenverhältnisse und hohe Nitrat-, Sulfat- und Ammonium-Konzentrationen. In den Massenbilanzen sind Ammonium und Nitrat am meisten angereichert und der Anteil der Ionen (Summe: NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2+}) an der PM 10 Masse liegt bei über 40 %. Die meteorologischen Daten zeigen niedrige Windgeschwindigkeiten und die Rückwärtstrajektorien nur kurze Transportwege der Luftpakete während der letzten 24 Stunden. Dieses weist auf eine geringe Durchmischung der Luftmassen hin. Dieser durch die Ionen NH_4^+ und NO_3^- verursachte Episodentyp kann wahrscheinlich zum Teil dem Straßenverkehr und anderen Verbrennungsprozessen zugeordnet werden. Verkehr hat einen Anteil von ca. 45 % an den Gesamt-NO_x-Emissionen. NO_x ist die Vorläufersubstanz für partikelgebundenes Nitrat. 68 % aller Tage, an denen erhöhte PM 10 Massenkonzentrationen bestimmt wurden, können dem Episodentyp I zugeordnet werden.

Ein zweiter Episodentyp, der identifiziert wurde, kann auf Winderosion zurückgeführt werden. Dieser Episodentyp II ist gekennzeichnet durch hohe Windgeschwindigkeiten an der Meßstelle oder lange Transportstrecken während der letzten 24 Stunden sowie erhöhte Massenanteile an Ca, Mg, Zn und Fe. In drei von vier Episoden verliefen die Rückwärtstrajektorien über Frankreich. 18 % aller Tage mit erhöhter PM 10 Massenkonzentration können auf diesen Episodentyp zurückgeführt werden.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die sekundären Partikelbestandteile (Ammonium, Nitrat, Sulfat) sowohl die mittlere PMx Partikelmassenkonzentration stark beeinflussen als auch zu den Episoden mit erhöhten PMx Partikelmassenkonzentrationen einen beträchtlichen Beitrag liefern. Hierdurch ergibt sich die Notwendigkeit einer Neubewertung der Quellen in Hinblick auf deren potentiellen PMx Massenbeitrag, welches neben den emittierten primären Partikeln auch die gasförmigen Vorläufersubstanzen (z.B. SO_2, NO_x) und die in der Abgasfahne gebildeten sekundären Partikel beinhaltet. Es ist also die Partikelemission zusammen mit dem Partikelbildungspotential zu bestimmen.

Bei der Beurteilung der hier präsentierten Ergebnisse ist zu beachten, daß die Datengrundlage jeweils ca. 4-wöchige Meßkampagnen und keine Langzeitmessungen an den verschiedenen Standorten sind. Somit beruhen auch die Extrapolationen von z.B. den Grenzwertüberschreitungen nur auf diesem limitierten Datensatz.

Trotz dieser Limitation kann auf Grund parallel gelaufener Studien davon ausgegangen werden, daß diese Grenzwertüberschreitungen zumindest teilweise eintreffen werden. Daher besteht nach der Council Directive (1999) die Notwendigkeit, PM 10 Maßnahmepläne zu erstellen. Dazu ist eine detaillierte Quellenzuordnung für die maßgebenden Immissionssituationen in den betroffenen Gebieten erforderlich. Die im Rahmen dieses Projektes angewandten Auswertemethoden dienten dazu, standortspezifische Immissionssituationen zu charakterisieren und Prozesse und Quellen zu identifizieren. Eine gezielte, quantitative Beurteilung der Beiträge spezifischer Quellen oder Quellgruppen ist durch die Anwendung von detaillierteren Methoden wie z.B. dem Fingerprintmodelling auf der Basis von Datensätzen, wie sie im Rahmen dieses Projektes erstellt wurden, möglich.

6 Literaturverzeichnis

Abraham, H.-J., PM 10 und PM 2.5 Staubmessungen und Inhaltsstoffanalysen in Berlin, Proceedings des 34. Meßtechnischen Kolloquium, Burghausen, Mai 1999.

Airborne Particle Expert Group, Source apportionment of airborne particulate matter in the United Kingdom, London, UK, 1999.

Axentfeld, F., J. Munch, J. M. Pacyna, J. Duiser, C. Veldt, Testemissionsdatenbasis der Spurenelemente As, Cd, Hg, Zn und der speziellen organischen Verbindungen Lindan, HCB, PCB und PAK für Modellrechnungen in Europa, Dornier, Fridriechshafen, 1992.

Bayer, H., A. von Bohlen, R. Klockenkämper, D. Klockow, Choice of a suitable material for construction of a Battelle impactor to minimize systematic errors in sampling of airborne dust, *Mikrochim. Acta* 119, 1167-176, 1995.

Böttger, A., D. H. Ehalt, G. Gravenhorst, Atmosphärische Kreisläufe von Stickoxiden und Ammoniak, Bericht der Kernforschungsanlage Jülich, Nr 185, Nov. 1978.

Bruckmann, P., EU Framework Directive and daughter directives for ambient air quality – Contents and requirements, VDI Bericht 1443, Neuere Entwicklungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität, VDI Verlag, Düsseldorf, 1-19, 1999.

BUWAL, Umwelt-Materialien Nr. 80, Luft, Russmessungen in der Aussenluft, Methodik und Resultate, Bundesamt für Umwelt, Wld und Landschaft (BUWAL), Bern, Schweiz, 1997.

Cass, G. R.., P.M. Boone, E.S. Macias, Emissions and airquality relationships for atmospheric carbon particles in Los Angeles, In “Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle” Wolff und Klimisch (Eds.), Plenum Press, New York, 1982.

Chow J.C., J.G. Watson, E.M. Fujita, Z. Lu, D.R. Lawson, and L.L. Ashbaugh, Temporal and spatial variations of PM2.5 and PM10 Aerosol in the Southern California Air Quality Study, *Atmos. Environ. 28*, 2061-2080, 1994.

CORINAIR, Corinar-Inventaire des émissions de dioxyde de soufre, d’oxydes d’azote et de composés organiques volatils dans la Communauté européenne en 1985. Report EUR 13232 FR. Comission of the European Communities, OJ No C 311, 1993.

Council Directive 1999/30/EC relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air, *Official J.* L163, 41-60, 29/06/1999.

De Sager et al., Comparison of PM 10 sampler, Report of the JRC Ispra, Italien, in Vorbereitung, 1999.

Dixkens, J., Th. Dose, H. Fissan, A new particle sampling technique for direct analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta* 48, 231-238, 1993.

Dockery, D. W. et al., An association between air pollution and mortality in six US cities, *New Eng. J. Med.* 329, 1753-1759, 1993.

EN 12341, Air quality – Determination of the PM 10 fraction of suspended particulate matter – Reference method and a field test procedure to demonstrate equivalence of measurement method, Central Secreteriat de Comite Europeen de Normalisation, Brüssel, Belgien, Nov. 1998.

Federal Register, Part II, Environmental Protection Agency, (Vorveröffentlichung) Vol. 62, Nr. 138, 18. Juli, 1997.

Fraser, M. P., G. R. Cass, Detection of excess Ammonia emissions from in-use vehicles and implications for fine particle control, *Env. Sci. & Techn*. 32, 1053-1057, 1998.

Goldberg, E. D., *Black Carbon in the Environment*, S. VIII, 1985.

Hamilton, R. S., T. A. Mansfield, Airborne particulate elemental carbon: Its sources, transport and contribution to dark smoke and soiling, *Atmos. Env.* 25, 715-723, 1991.

Hansen, A. D. A., H. Rosen, T. Novakov, The Aethalometer – An instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles, *Sci. Total Env.* 36, 191-196, 1984.

Harrison, R. M., A. R. Deacon, M. R. Jones, R. S. Appelby, Sources and processes affecting concentrations of PM 10 and PM 2.5 particulate matter in Birmingham U.K., *Atmos. Env.* 31, 4103-4117, 1997.

Hildeman, L.M., D. B. Klinedinst, G. A. Klouda, L. A. Currie, G. R. Cass, Sources of contemporary carbon aerosol, *Env. Science & Techn.* 28, 1565-1575, 1994.

Horvath, H., M. Kasahara, P. Pesava, The size distribution and composition of the atmospheric aerosol at a rural and nearby urban location, *J. Aerosol Science* 27, 417-435, 1996.

Hüglin, Ch, R. Gerig, W. Devos, CH. Moor, U. Baltensperger, Ch. Monn, Chemical Composition and source apportionment of PM 10 and PM 2.5 in Switzerland, VDI Bericht 1443, Neuere Entwicklungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität, VDI Verlag, Düsseldorf, 307-312, 1999.

Hüglin, Ch, R. Gerig, W. Devos, J. Kobler, W. A. Stahel, Application of receptor models for source apportionment of PM 10 and PM 2.5 in Switzerland, Poster präsentiert bei der EAC 99, Prag, Tschechei, 1999.

John, W., The characteristics of environmental and laboratory-generated Aerosols, in *Aerosol Mesurement*, K. Willeke und P. A. Baron (Eds.), van Nostrand Rheinhold, New York, 54-72, 1993.

Katsouyanni, K. et al., The APHEA Project: Short term effects of air pollution on health: A European approval using time series analysis, *Epidemiol. Comm. Health* 50 Suppl. 1, 1995.

Kuhlbusch, T. A. J., A.-M. Hertlein, L. Schütz, Sources and transport of carbonaceous aerosols, *Atmos. Env.* 32, 1097-1110, 1998.

Kuhlbusch, T.A.J., A.C. John, H. Fissan, E. van Putten, A. van der Meulen, L. Laskus, S.G. dos Santos, G.H. Alonso, R. F. Patier, Comparison of PM 2.5 samplers at four European sites, *J. Aerosol Sci.*, 30, suppl. 1, 385-386, 1999.

Kuhlbusch, T.A.J., H.C. Hansson, R. Hillamo, R. Gehrig, D. Hall, Artifacts in mass determination of PM 2.5 by sampling with filtration samplers, CEN/TC 264/WG 15 Draft WG Report, pp. 1-7, 1999.

Laskus, L., D. Bake, T. Kuhlbusch, R. F. Patier, S. G. dos Santos, G. H. Alonso, D. Siegel, A. van der Meulen, Results of PM 2.5 comparison tests conducted at several sites in Europe, UBA Report, Umweltbundesamt Berlin, Okt. 1999.

LFU, Landesamt für Umweltschutz Baden-Würtenberg und UMEG, Schwebstaubbelastungen in Baden-Würtenberg, LFU. Karlsruhe, Mai 1998.

Li, C. K., R. M. Kamens, The use ofpolycyclic aromatic hydrocarbons as source signitures in receptor modeling, *Atmos. Env.* 27, 523-532, 1993.

Liousse, C., H. Cachier, S. G. Jennings, Optical and thermal measurements of Black Carbon aerosol content in different environments: Variation of the specific attenuation cross-section, Sigma, *Atmos. Env.* 27A, 1203-1211, 1993.

Naumann, S., Trajektorienrechnungen und Transportanalysen für ausgewählte Perioden der Jahre 1997-98 an drei westdeutschen Rezeptoren, Bände 1-3, FU Berlin, Mai 1999.

Nehse, A. und D. Siegel, Schwebstaub und Inhaltsstoffe – Ein Vergleich Ringspalt – PM 10 – PM 2.5, Proceedings des 32. Meßtechnischen Kolloquium, Berlin, Mai 1997.

Petzold, A., Messungen von Russimmissionen: Der Photoakustische Russsensor zur in-situ-Detektion und eine thermische Methode zur Analyse von Filterproben, Dissertation, Technische Universität München, 1995).

Petzold, A., und R. Niessner, Weiterentwicklung und Erprobung eines Immissionsmessverfahrens zur spezifischen Erfassung von Russpartikeln; Teil I: Immissionsmessungen an Standorten unterschiedlicher Belastung in München, Forschungsbericht 94-104 02 274, Umweltbundesamt, Berlin, 1994.

Petzold, A., und R. Niessner, Method comparison study on soot-selective techniques, *Mikrochim. Acta* 117, 215-237, 1995.

Petzold, A., C. Koop, R. Niessner, The dependence of the specific attenuation cross-section on Black Carbon mass fractio and particle size, *Atmos. Env.* 31, 661-672, 1997.

Pope, C. A., M. J. Thun, M. M. Namboordiri, D. W. Dockery, J. S. Evans, F. E. Speizer, C. W. Health, Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults, *Am. J. Res. Crit. Care Med.* 151, 669-674, 1995.

Pratsinis, S. E., M.D. Zeldin, E.C. Ellis, Source resolution of the fine carbonaceous aerosol by principal component-stepwise regression analysis, *Env. Science & Techn.* 22, 212-216, 1988.

Pratsinis, S. E., Motorvehicle contributions to fine carbonaceous aerosol in Los Angeles, *Aerosol Science & Techn.* 21, 360-366, 1994.

LUA NRW, Landesamt für Umwelt NRW, Luftqualität in Nordrhein-Westfalen, TEMES Jahresberichte 1992, 1993 und 1994, Bände 1-4, Essen, 1995.

LUA NRW, Landesamt für Umwelt NRW, Luftqualität in Nordrhein-Westfalen, LUQS-Jahresbericht 1997, Essen, 1999.

LUA NRW, Landesamt für Umwelt NRW, Luftqualität in Nordrhein-Westfalen, LUQS-Jahresbericht 1998, Essen, 1999.

LUA NRW, Emissionskataster Luft Nordrhein-Westfalen 1996/97, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 1999.

Schmeling, M., R. Klockenkämper, D. Klockow, Application of TXRF to the analysis of airborne particulate matter, *Spectrochim. Acta* 52, 985-994, 1997.

Tsai, C.-J., and Perng, S.-N., Artifacts of ionic species for Hi-Vol PM 10 and PM 10 Dichotomous samplers, *Atmos. Env. 32*, 1605-1613, 1998.

TÜV Nord, Bericht über Ruß-Vergleichsmessungen, Aethalometer – Referenzverfahren, Rußmeßkopf – Referenzverfahren in Schwerin, Landesamt für Umwelt und Natur, Güstrow-Gülzow, Okt. 1997.

UMEG, Feinstaub im Schwebstaub, Abschlußbericht ans Ministerium für Umwelt und Verkehr, Baden-Würtenberg, Karlsruhe, Juni 1997.

VDI 2267 Blatt 1, Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft – Messen der Massenkonzentrationen von AS, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, Zn mit Hilfe von Atomabsorptionsspektrometrie, VDI Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4, 1997.

VDI 2465 Blatt 1, Messen von Ruß (Immission) – Chemisch-analytische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes, VDI Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4, 1996.

VDI 3497 Blatt 3, Messen partikelgebundener Anionen in der Außenluft – Analyse von Chlorid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie, VDI Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4, 1996.

VDI 3786 Blatt 2, Meteorologische Messungen für Fragen der Luftreinhaltung – Wind, VDI Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1, 1988.

Whitby, K. T., The physical characteristics of sulphur aerosols, *Atmos. Env.* 12, 135-159, 1978.

Wichmann, H.-E., Neueste Erkenntnisse zur Wirkung von Luftschadstoffen auf unsere Gesundheit, in *Macht uns die Umwelt krank?*, B. Kohmanns, U. Koller, A. Klemmer, H.-J. Haury (Eds.), GSF-Bericht 7/96, 37-47, 1996.

Anhang

Anhang A Filterpläne

Tabelle 28: Übersicht über die analysierten Inhaltsstoffe während der 1. Meßkampagne

Ende	GA	LVS-2.5	LVS-10	HVS-2.5	HVS-10
02.09.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
03.09.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
04.09.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
05.09.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
06.09.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
07.09.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
08.09.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
09.09.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
10.09.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
11.09.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
12.09.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
13.09.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
14.09.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
15.09.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
16.09.97	IC	~~IC~~	~~IC~~	x	-
17.09.97	IC	~~IC~~	~~IC~~	x	-
18.09.97	IC	~~IC~~	~~IC~~	x	-
19.09.97	IC	~~IC~~	~~IC~~	x	-
20.09.97	IC	~~IC~~	~~IC~~	x	-
21.09.97	IC	~~IC~~	~~IC~~	x	-
22.09.97	IC	~~IC~~	~~IC~~	x	-
23.09.97	IC	~~IC~~	~~IC~~	x	-
24.09.97	IC	Metalle	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
25.09.97	IC	Metalle	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
26.09.97	IC	Metalle	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
27.09.97	IC	Metalle	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
28.09.97	IC	Metalle	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
29.09.97	IC	Metalle	PAH, ~~EC+TC~~	x	-
30.09.97	IC	Metalle	PAH, ~~EC+TC~~	-	EC+TC, PAH
01.10.97	IC	Metalle	PAH, ~~EC+TC~~	-	EC+TC, PAH
02.10.97	IC	Metalle	PAH, ~~EC+TC~~	-	EC+TC, PAH
03.10.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	Metalle	-	Me, EC+TC, PAH
04.10.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	Metalle	-	Me, EC+TC, PAH
05.10.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	Metalle	-	Me, EC+TC, PAH
06.10.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	Metalle	-	Me, EC+TC, PAH
07.10.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	Metalle	-	Me, EC+TC, PAH
08.10.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	Metalle	-	Me, EC+TC, PAH
09.10.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	Metalle	Me, EC+TC, PAH	-
10.10.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	Metalle	Me, EC+TC, PAH	-
11.10.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	Metalle	Me, EC+TC, PAH	-
12.10.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	Metalle	Me, EC+TC, PAH	-
13.10.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	Metalle	Me, EC+TC, PAH	-
14.10.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	Metalle	Me, EC+TC, PAH	-
15.10.97	IC	PAH, ~~EC+TC~~	Metalle	Me, EC+TC, PAH	-
16.10.97		PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	EC+TC, PAH	-
17.10.97		PAH, ~~EC+TC~~	PAH, ~~EC+TC~~	EC+TC, PAH	-

x: Gerät ist gelaufen, wegen fehlerhafter Düsen des Vorabscheiders erfolgte aber keine Inhaltsstoffbestimmung
-: Gerät nicht gelaufen
durchgestrichene Elemente: Probleme bei der Analytik, keine Meßwerte
Me: Metalle

Folgende Filtermaterialien kamen zum Einsatz:
IC: Teflonfilter
PAH, BC_t + TC: Glasfaserfilter
Me, BC_t + TC, PAH: Quarzglasfaserfilter

Tabelle 29: Übersicht über die analysierten Inhaltsstoffe während der 2. Meßkampagne

Ende	LVS-A-2.5		LVS-B-2.5		LVS-B-10		HVS-2.5		HVS-10	
12.02.98	EC, PAH	Q	EC, PAH	Q			EC, TC, PAH, IC, Me	Q		
13.02.98	EC, PAH	Q	EC, PAH	Q			EC, TC, PAH, IC, Me	Q		
14.02.98	EC, PAH	Q	EC, PAH	Q			EC, TC, PAH, IC, Me	Q		
15.02.98	EC, PAH	Q			EC, PAH	Q	EC, TC, PAH, IC, Me	Q		
16.02.98	EC, PAH	Q			EC, PAH	Q	EC, TC, PAH, IC, Me	Q		
17.02.98	EC, PAH	Q			EC, PAH	Q	EC, TC, PAH, IC, Me	Q		
18.02.98	IC	T	IC	T					EC, TC, PAH, IC, Me	Q
19.02.98	IC	T	IC	T					EC, TC, PAH, IC, Me	Q
20.02.98	IC	T	IC	Q					EC, TC, PAH, IC, Me	Q
21.02.98	IC	T	IC	Q					EC, TC, PAH, IC, Me	Q
22.02.98	IC	T	IC	Q					EC, TC, PAH, IC, Me	Q
23.02.98	IC	T	IC	Q					EC, TC, PAH, IC, Me	Q
24.02.98	IC	Q			IC	Q			EC, TC, PAH, IC, Me	Q
25.02.98	IC	Q			IC	Q			EC, TC, PAH, IC, Me	Q
26.02.98	IC	Q			IC	Q			EC, TC, PAH, IC, Me	Q
27.02.98	Me	Q	Me	Q					EC, TC, PAH, IC, Me	Q
28.02.98	Me	Q	Me	Q					EC, TC, PAH, IC, Me	Q
01.03.98	Me	Q	Me	Q					EC, TC, PAH, IC, Me	Q
02.03.98	Me	Q	Me	Q					EC, TC, PAH, IC, Me	Q
03.03.98	Me	Q			Me	Q	EC, TC, PAH, IC, Me	Q		
04.03.98	Me	Q			Me	Q	EC, TC, PAH, IC, Me	Q		
05.03.98	Me	Q			Me	Q	EC, TC, PAH, IC, Me	Q		
06.03.98	Me	Q			Me	Q	EC, TC, PAH, IC, Me	Q		

Folgende Filtermaterialien kamen zum Einsatz:
Q: Quarzglasfaserfilter
T: Teflonfilter

Tabelle 30: Übersicht über die analysierten Inhaltsstoffe während der 3. Meßkampagne

	HVS-2.5	LVS-A-10 + LVS-B-10
08/07-05/08/98	IC, BC_t, TC, PAH, Metalle	IC, BC_t, (PAH), Metalle

Die Geräte wurden alle mit Quarzglasfaserfiltern betrieben.

Tabelle 31: Übersicht über die analysierten Inhaltsstoffe während der 4. Meßkampagne

	HVS-2.5	LVS-A-10 + LVS-B-10
05/10-05/11/98	IC, BC_t, TC, PAH, Metalle	IC, BC_t, TC, Metalle

Die Geräte wurden alle mit Quarzglasfaserfiltern betrieben.

Anhang B Zeitliche Verläufe der chemischen Inhaltsstoffe

Anhang B1 Zeitreihen der chemischen Inhaltsstoffe

Metalle

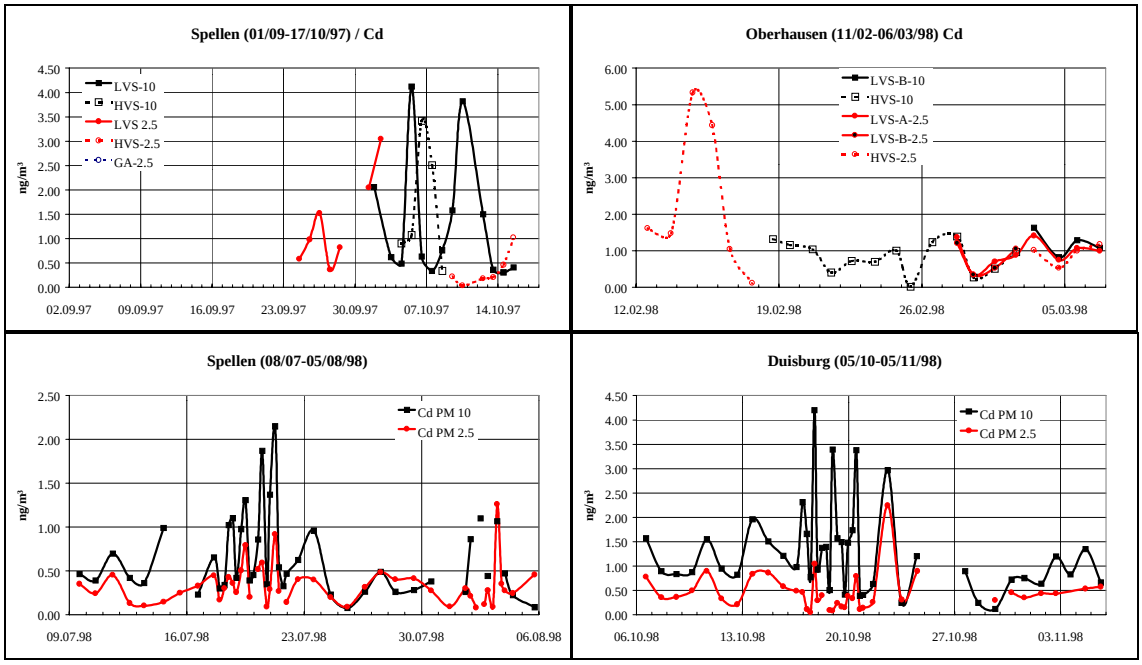


Abbildung 56: Zeitreihen der Cadmium-Konzentrationen

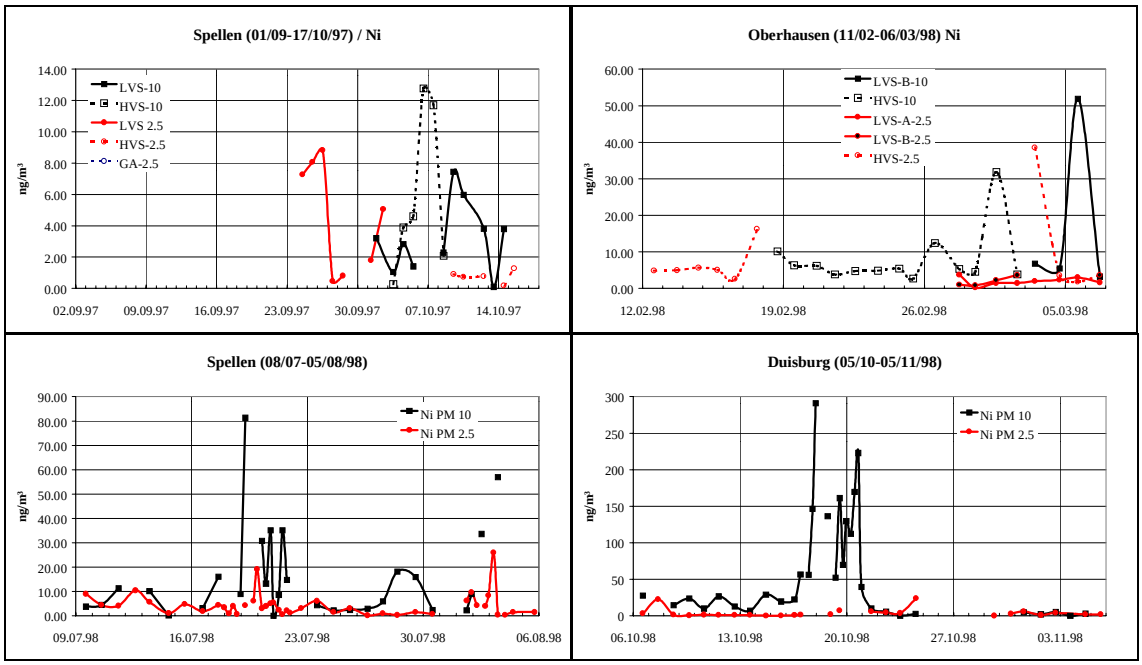


Abbildung 57: Zeitreihen der Nickel-Konzentrationen

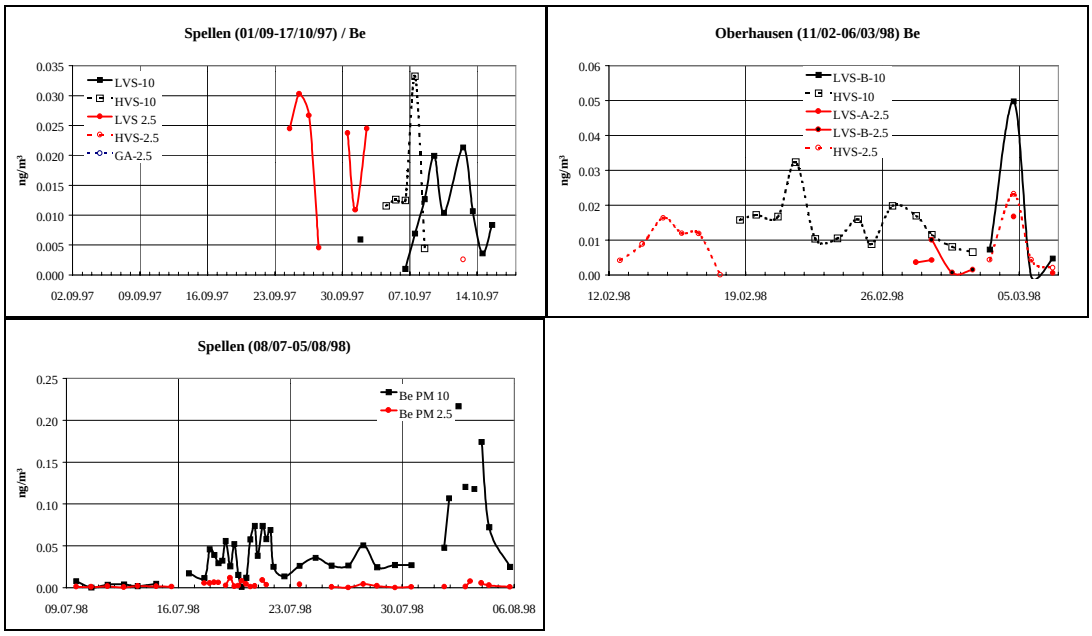


Abbildung 58: Zeitreihen der Beryllium-Konzentrationen

Die Beryllium-Konzentrationen lagen meist im Bereich der Nachweisgrenze und wurden für die 4. Meßkampagne vom Landesumweltamt nicht mehr bestimmt.

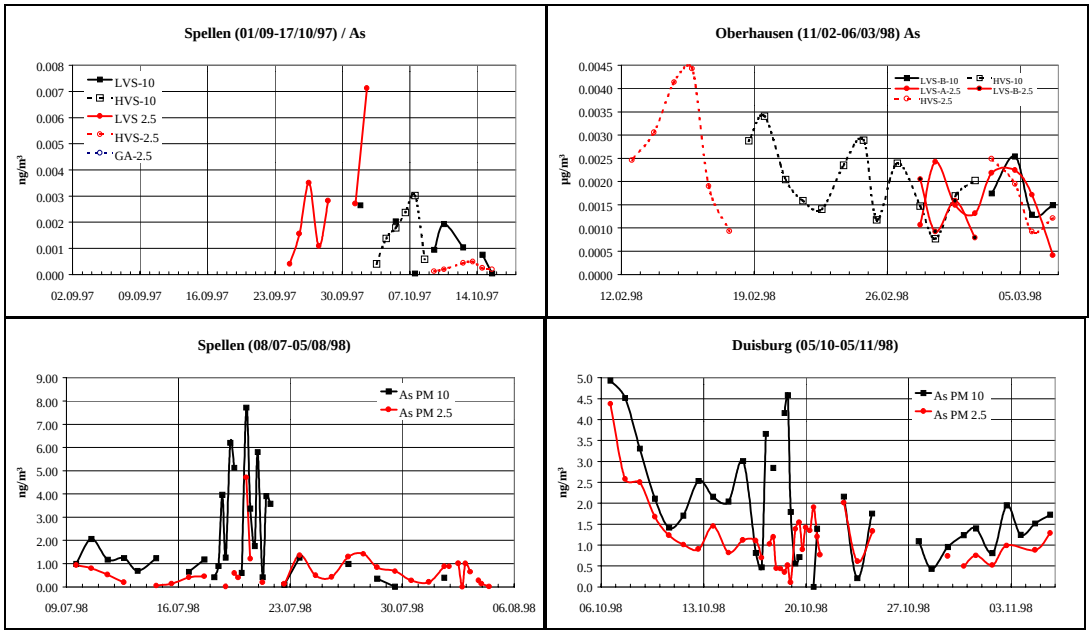
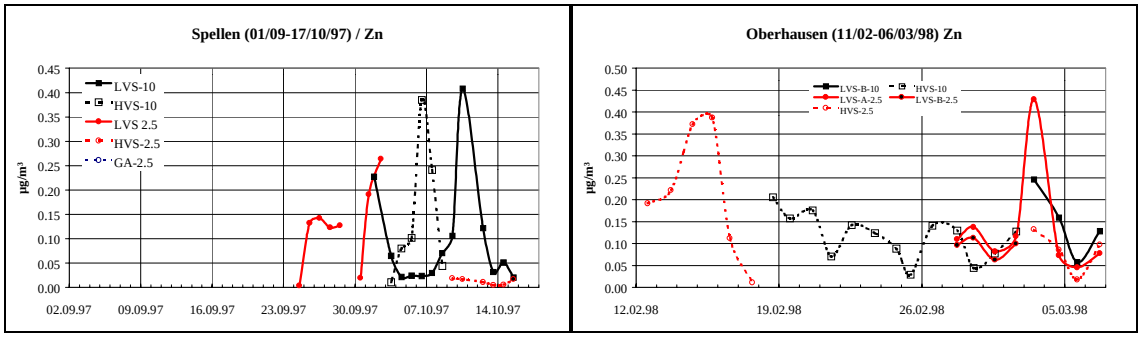


Abbildung 59: Zeitreihen der Arsen-Konzentrationen



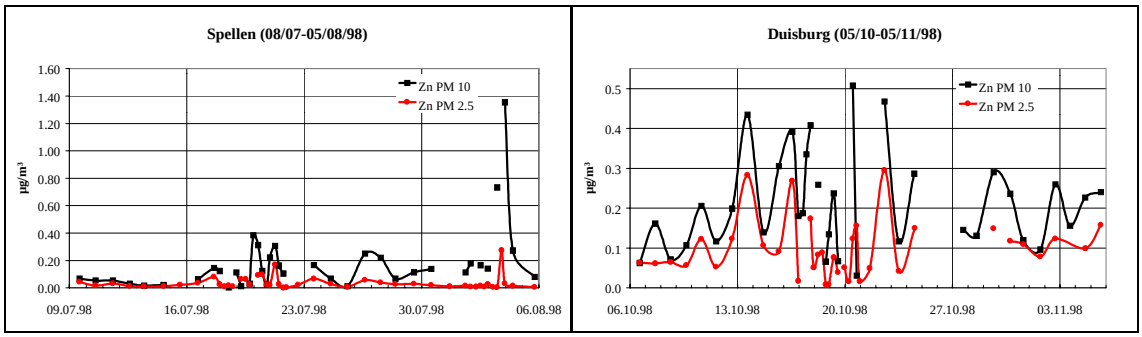


Abbildung 60: Zeitreihen der Zink-Konzentrationen

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

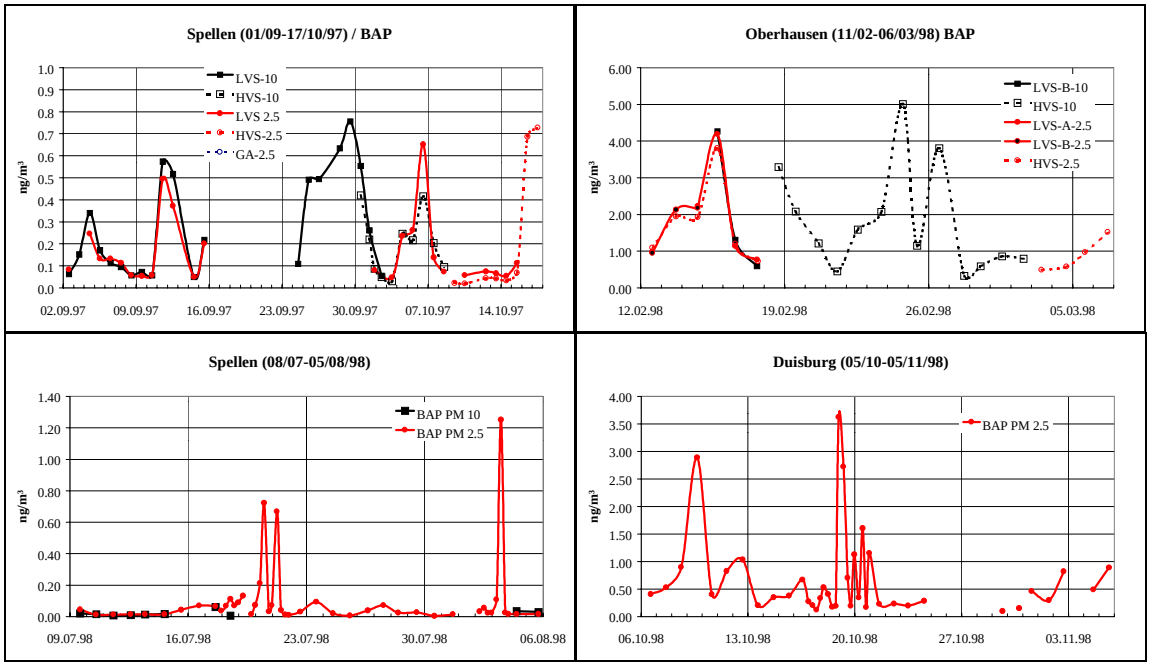


Abbildung 61: Zeitreihen der Benzo[a]pyren-Konzentrationen

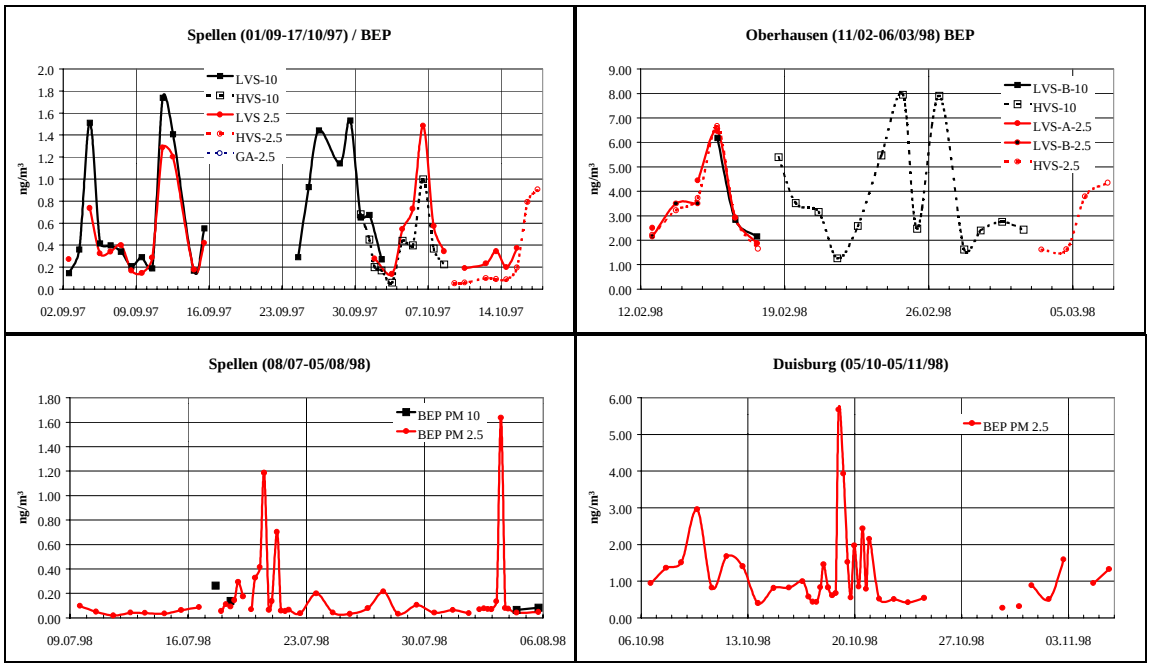


Abbildung 62: Zeitreihen der Benzo[e]-pyren-Konzentrationen

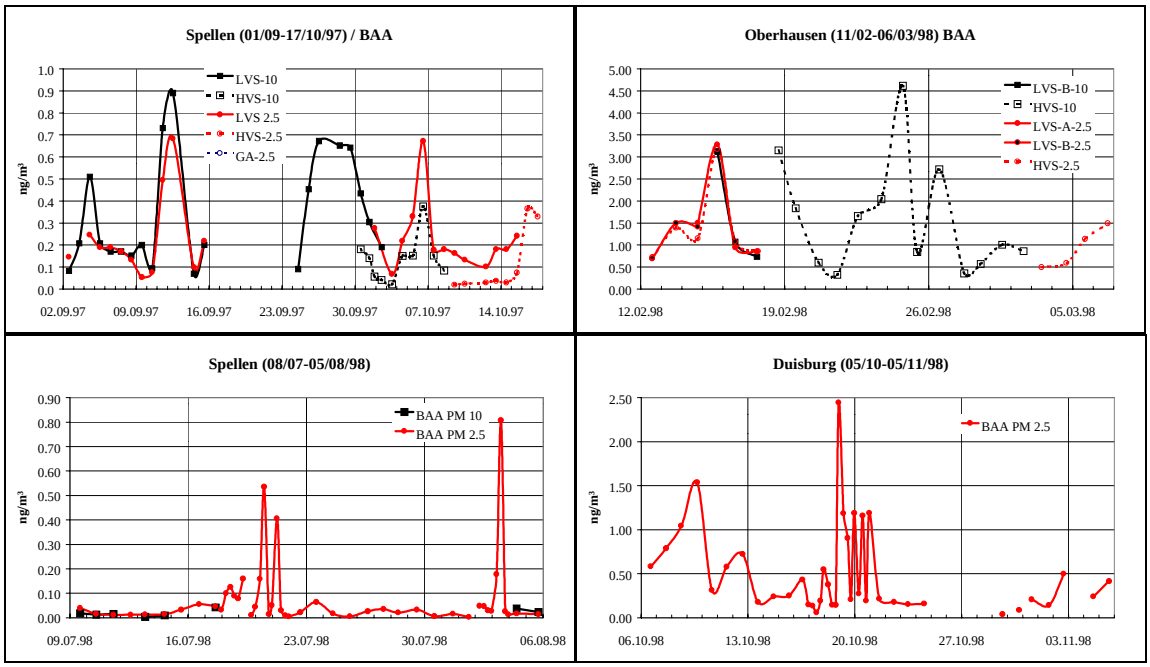


Abbildung 63: Zeitreihen der Benz[a]antracen-Konzentrationen

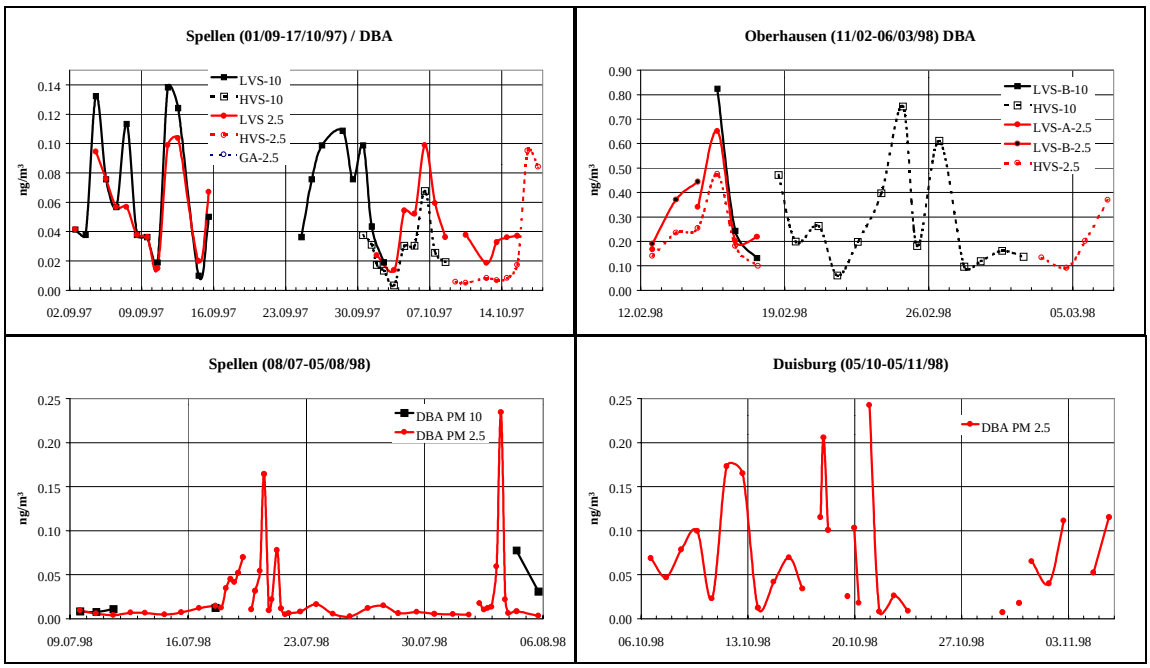
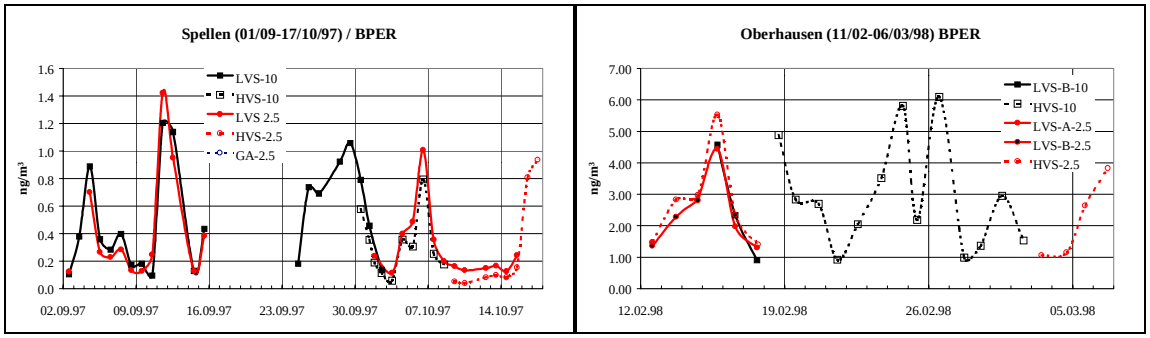


Abbildung 64: Zeitreihen der Dibenz[a,h]antracen-Konzentrationen



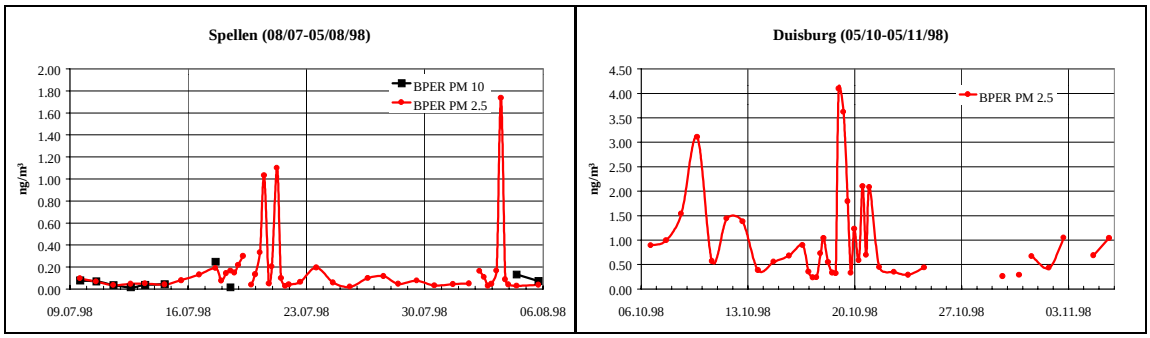


Abbildung 65: Zeitreihen der Benzo[g,h,i]perylen-Konzentrationen

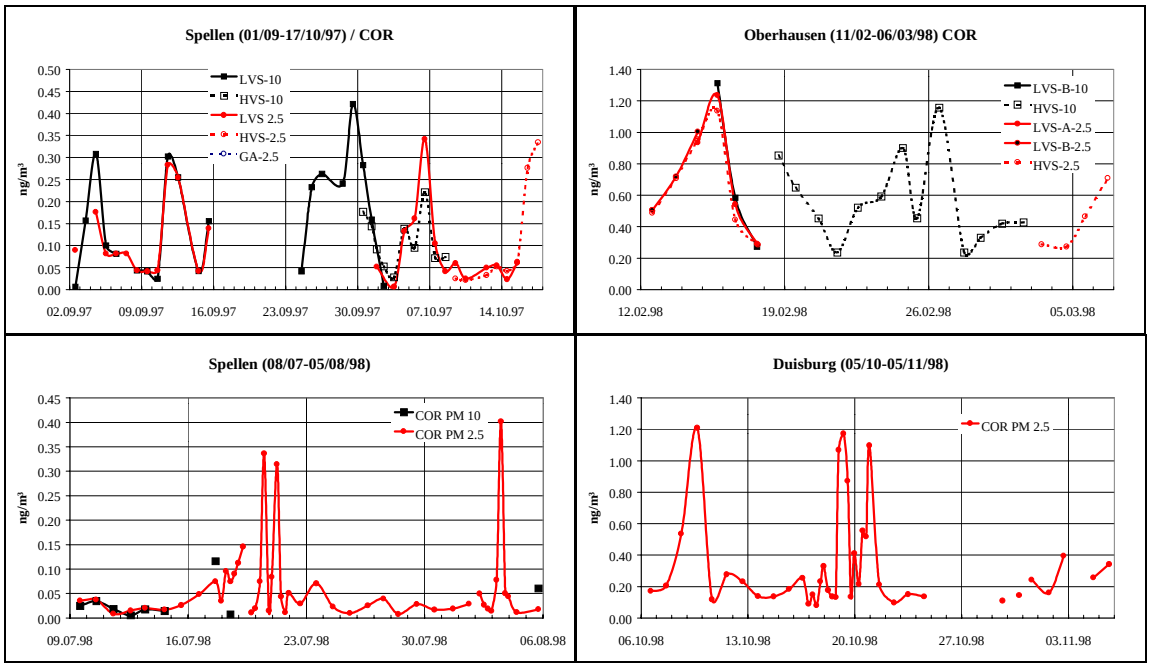


Abbildung 66: Zeitreihen der Coronen-Konzentrationen

Ionen

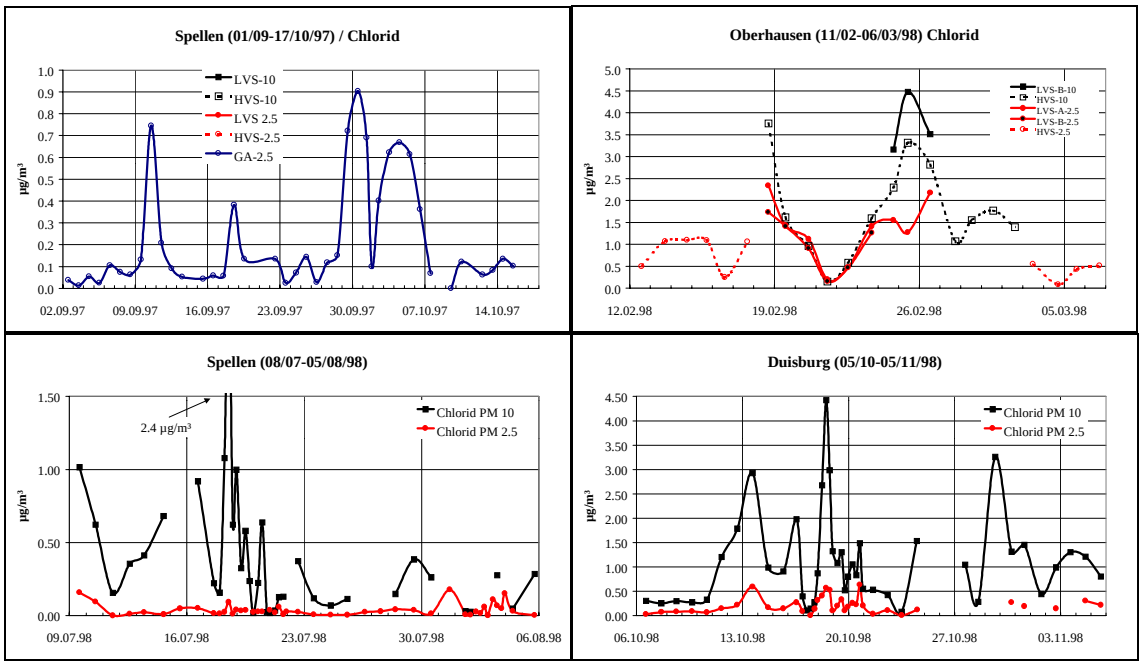


Abbildung 67: Zeitreihen der Chlorid-Konzentrationen

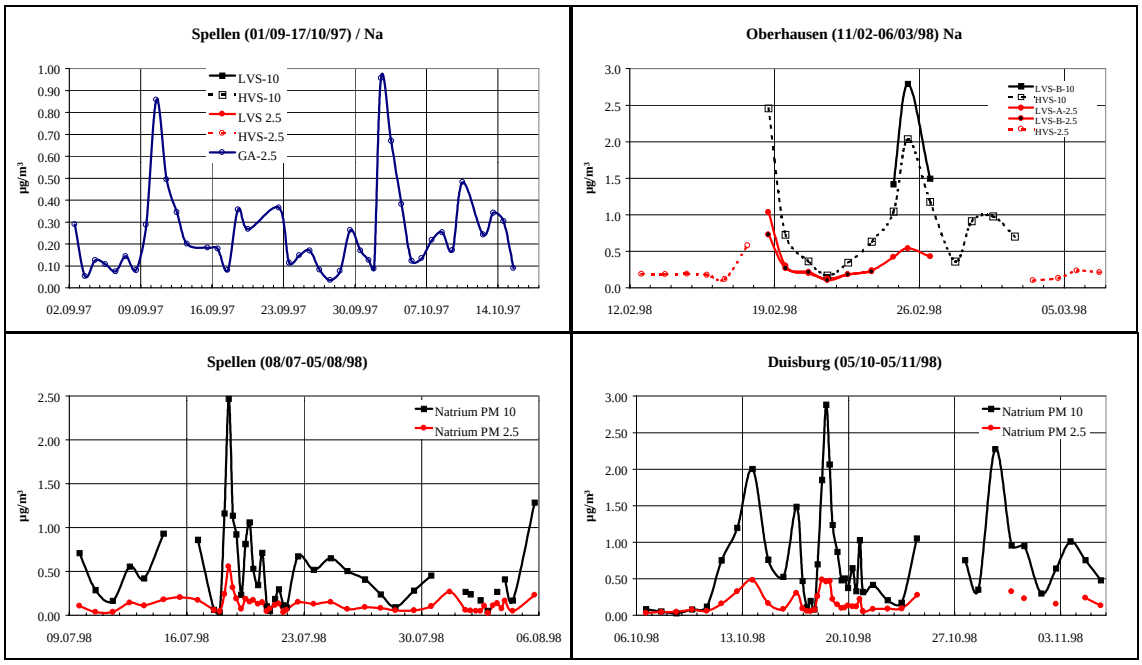


Abbildung 68: Zeitreihen der Natrium-Konzentrationen

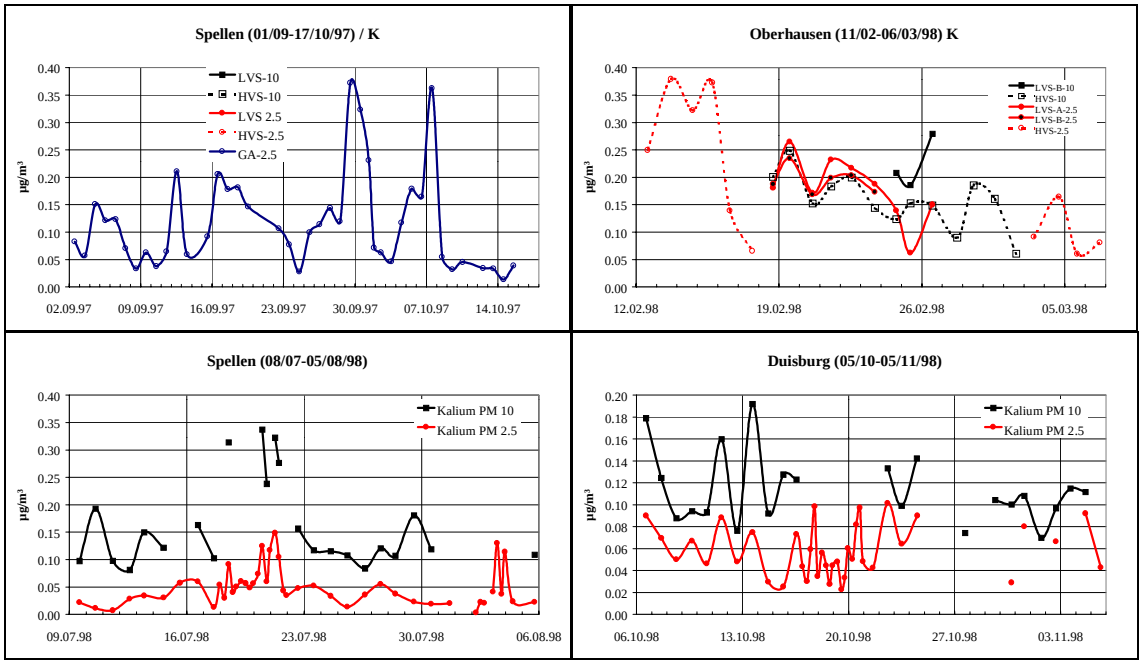
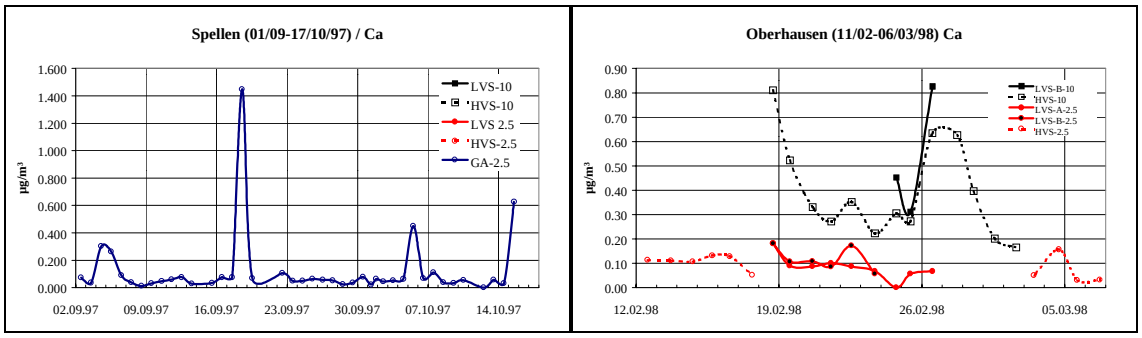


Abbildung 69: Zeitreihen der Kalium-Konzentrationen



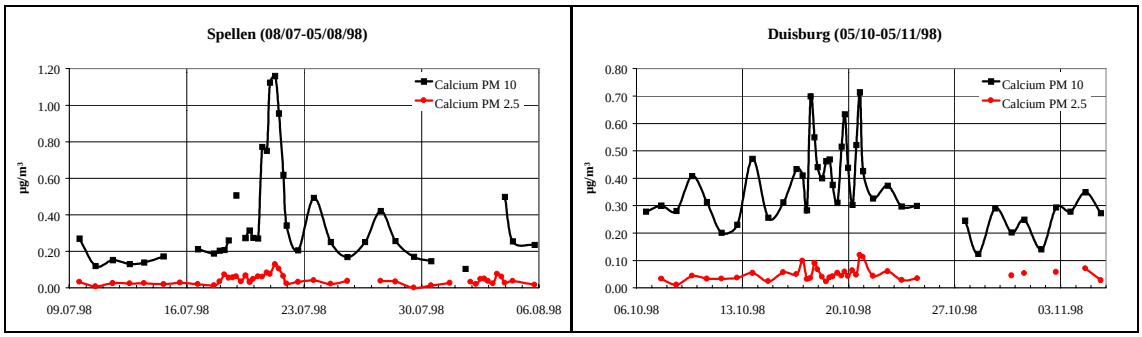


Abbildung 70: Zeitreihen der Calcium-Konzentrationen

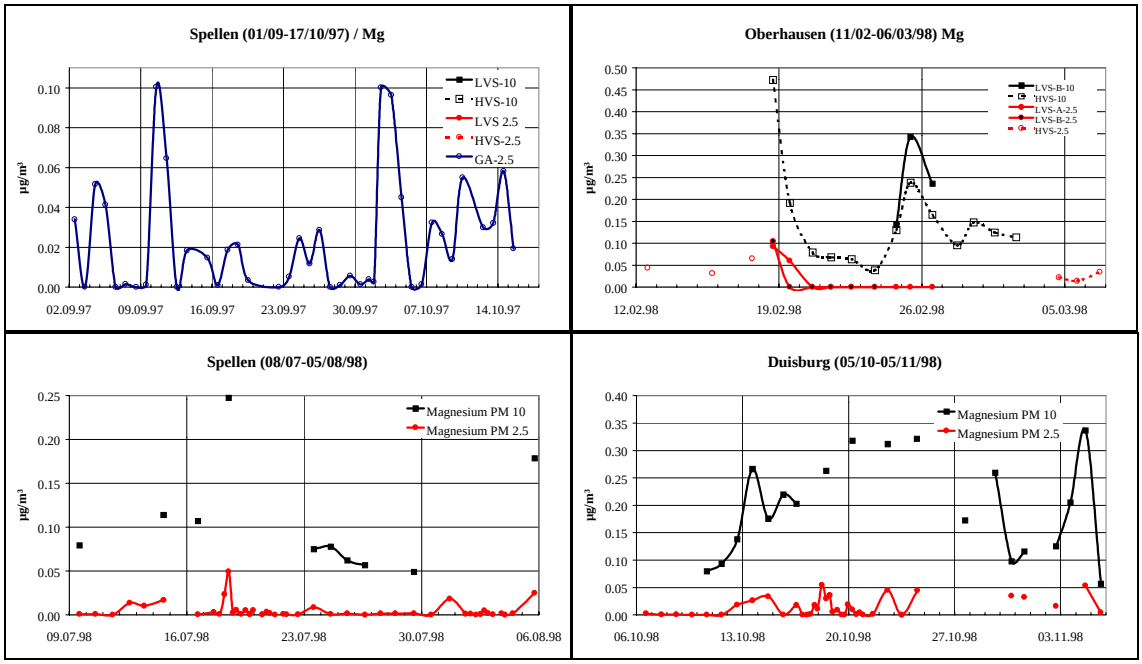


Abbildung 71: Zeitreihen der Magnesium-Konzentrationen

Anhang B2 PM 2.5/PM 10-Verhältnisse der chemischen Inhaltsstoffe

Tabelle 32 zeigt eine Übersicht über den Anteil der PM 2.5-Fraktion an der PM 10-Fraktion für die Meßkampagnen und die unterschiedlichen Inhaltsstoffe.

Tabelle 32: Übersicht über die PM 2.5/PM 10-Verhältnisse der chemischen Inhaltsstoffe

PM 2.5/PM 10	Pb	Cd	Ni	Be	As	Zn	Fe	EC	OC	BAP	BEP	BAA	DBA	BPER	COR
MK 1										0.89	0.83	0.84	1.04	1.03	1.00
MK 2															
MK 3	0.60	0.63	0.58	0.32	0.76	0.35	0.47	0.42		1.17	0.63	1.14	0.61	1.13	1.13
MK 4	0.65	0.41	0.30		0.69	0.51	0.29	0.67	0.74						

	Cl	NO3	SO4	Na	NH4	K	Ca	Mg
MK 1								
MK 2								
MK 3	0.23	0.39	0.78	0.35	0.85	0.28	0.13	0.08
MK 4	0.21	0.56	0.72	0.33	0.78	0.56	0.14	0.15

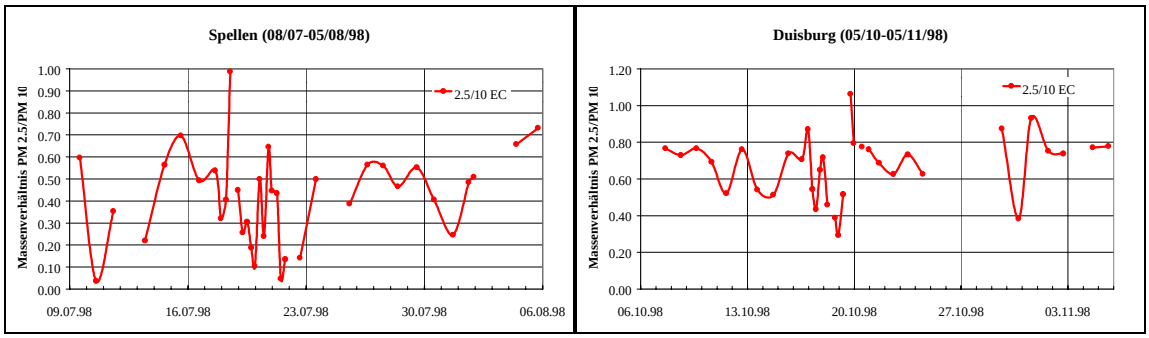


Abbildung 72: Zeitreihen der PM 2.5/PM 10-Verhältnisse für Ruß

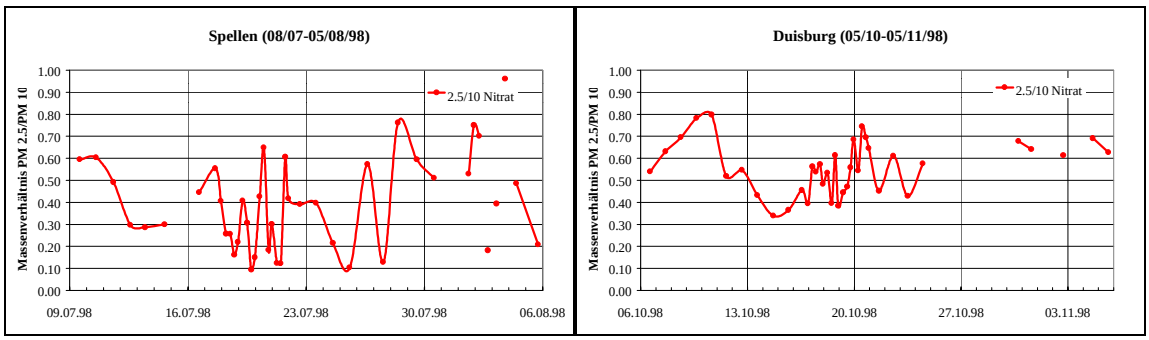


Abbildung 73: Zeitreihen der PM 2.5/PM 10-Verhältnisse für Nitrat

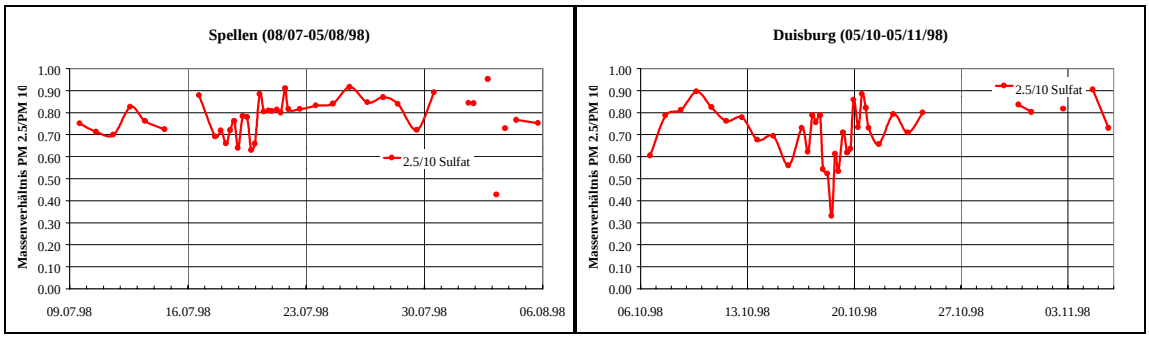


Abbildung 74: Zeitreihen der PM 2.5/PM 10-Verhältnisse für Sulfat

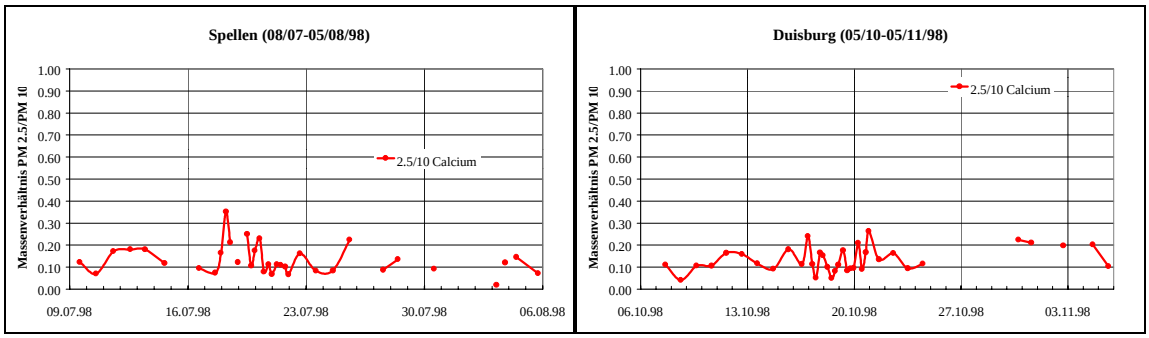


Abbildung 75: Zeitreihen der PM 2.5/PM 10-Verhältnisse für Calcium

Anhang C Zeitreihen und Tagesgänge der kontinuierlichen Geräte

Anhang C1 Zeitreihen der Anzahlkonzentrationsverhältnisse (APS)

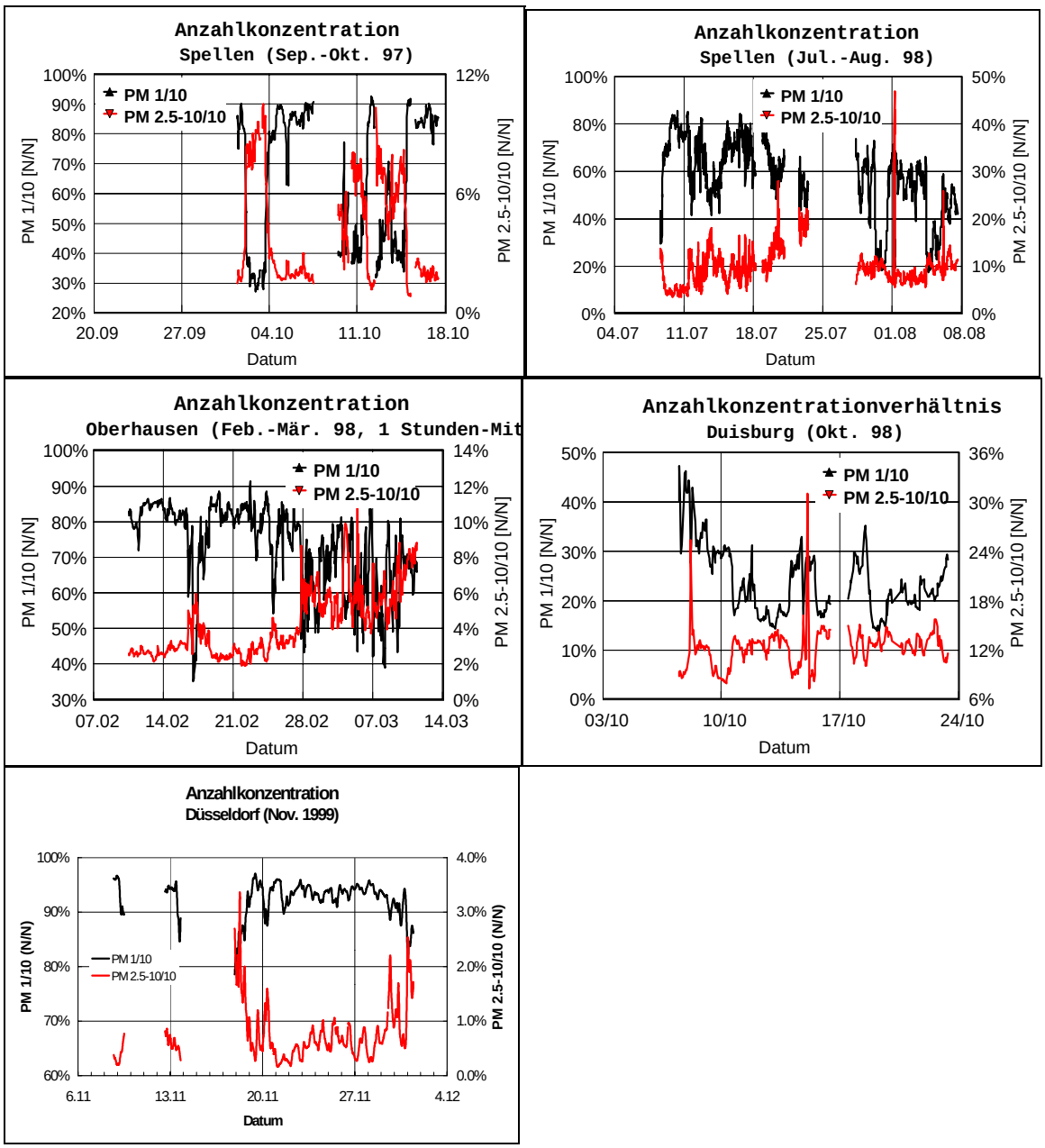


Abbildung 76: Zeitreihen der APS-Anzahlkonzentrationsverhältnisse

Anhang C2 Zeitreihen der PM 2.5/10 Massenverhältnisse (TEOM)

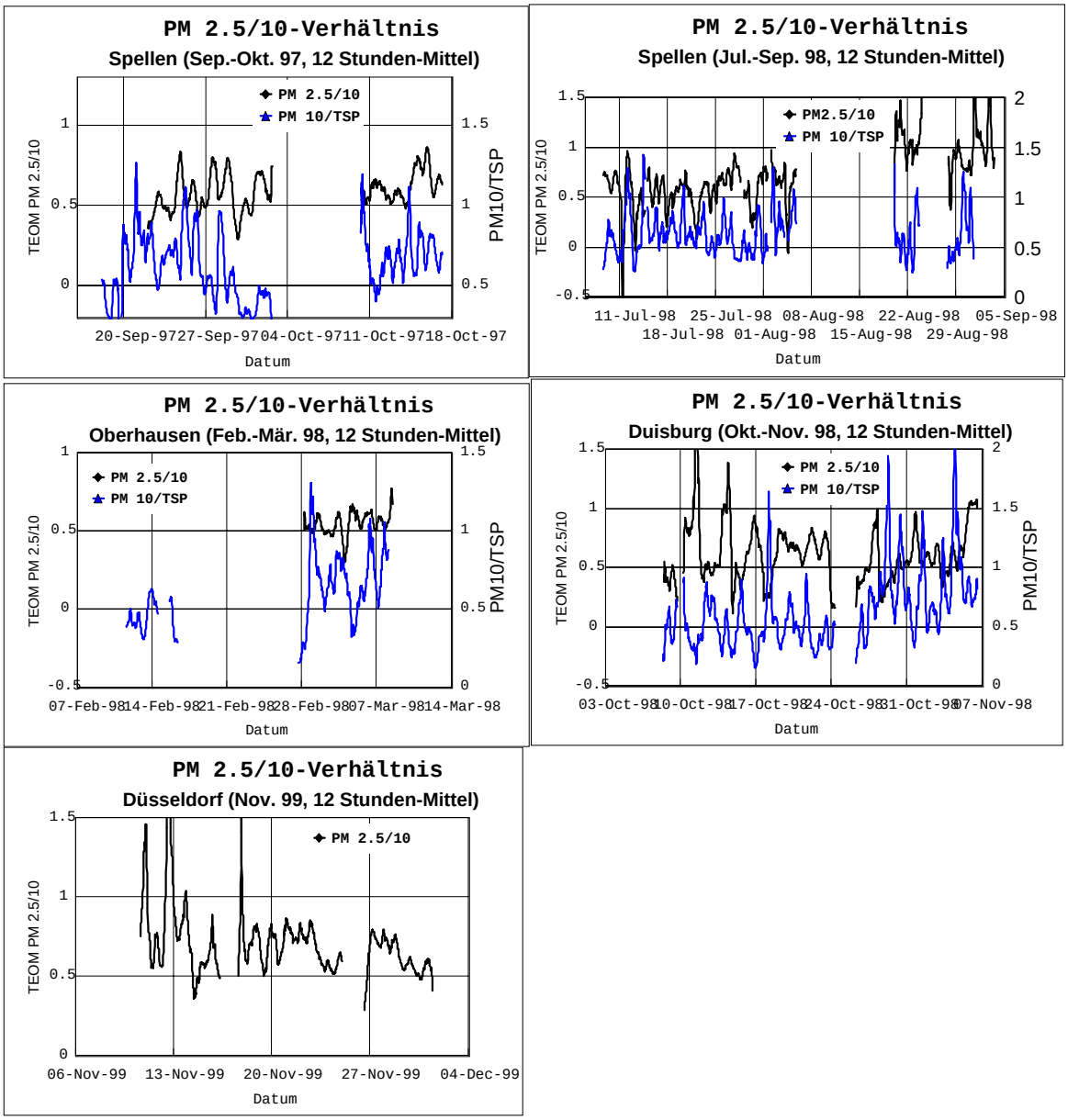


Abbildung 77: Zeitreihen der PM 2.5/10 Massenverhältnisse (TEOM)

Anhang C3 Zeitreihen der Sonneneinstrahlung

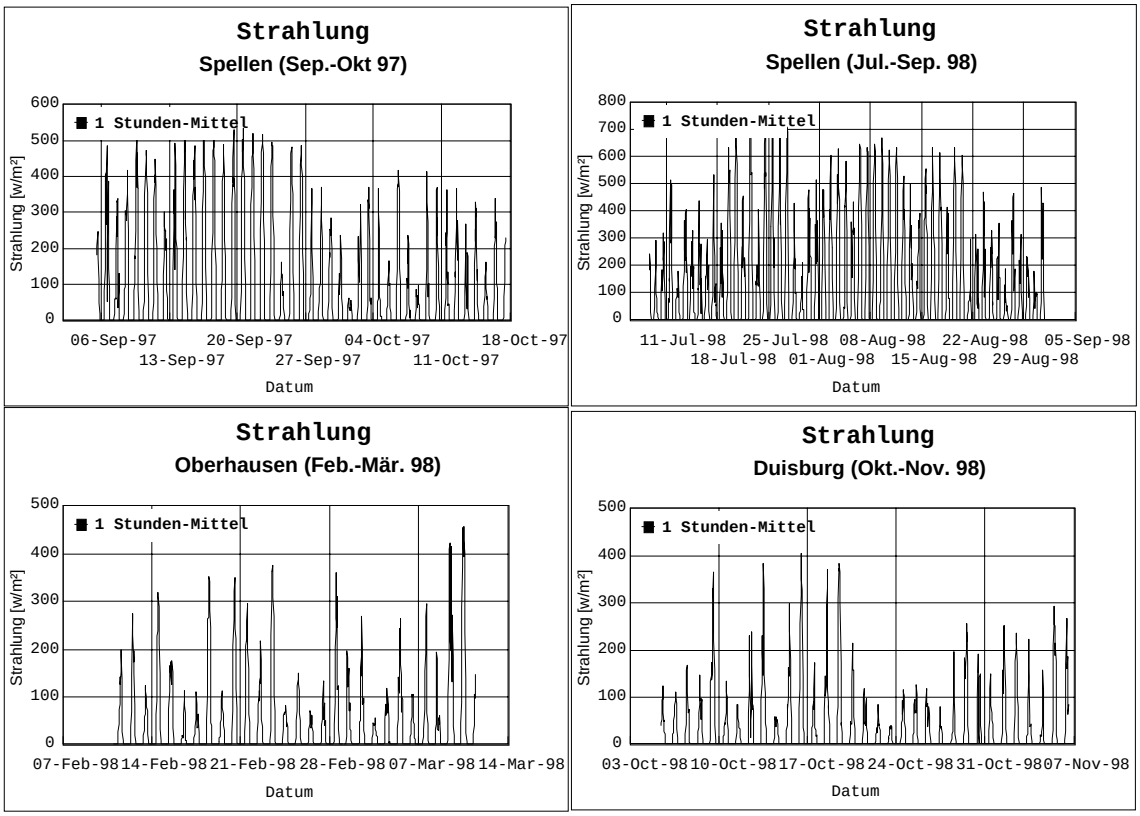


Abbildung 78: Zeitreihen der Strahlung

Anhang C4 Tagesgänge Temperatur und Windgeschwindigkeit

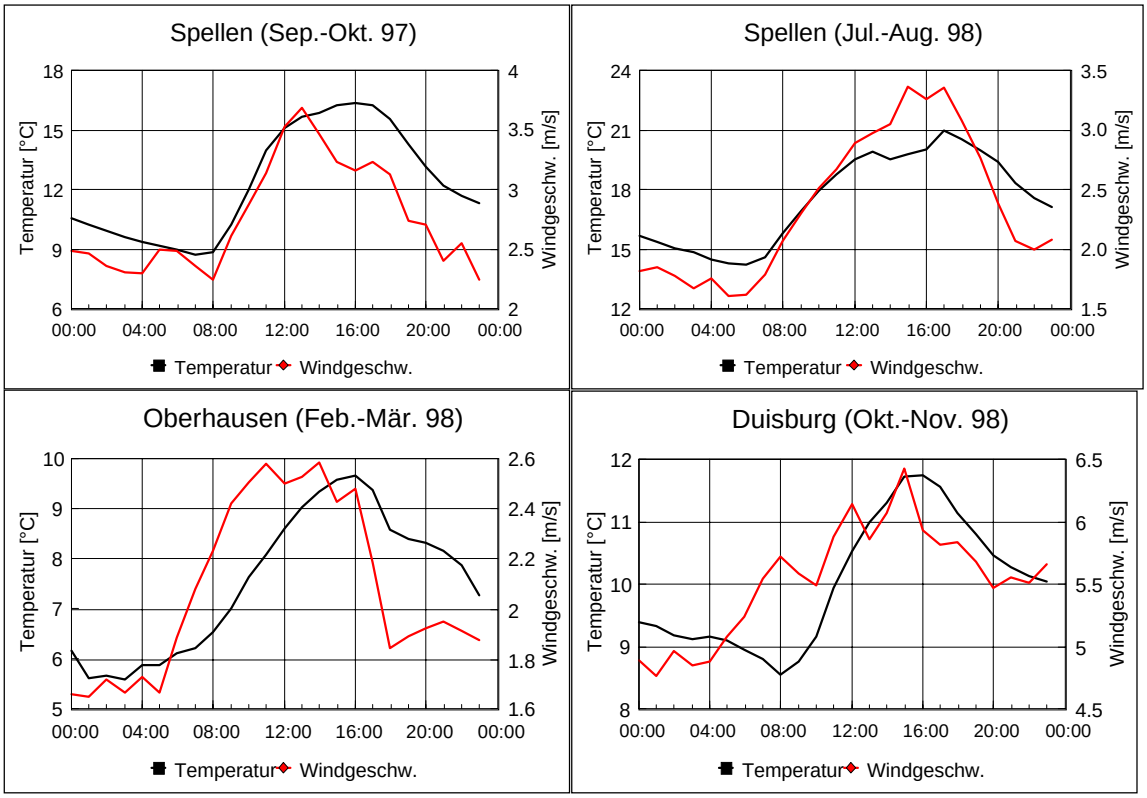


Abbildung 79: Tagesgänge der Temperatur und Windgeschwindigkeit

Anhang D Multielementanalyse mit der TXRF

Anforderungen und Probenahmesystem

Zur umfassenden Charakterisierung des Immissionsaerosols und in Hinblick auf eine Quellenidentifizierung über das Source-Receptor-Modelling wurde eine Methode entwickelt, mit der die Schwebstaubpartikel mit Hilfe der Total-Reflektierenden-Röntgenfluoreszenzanalytik auf etwa 35 unterschiedliche Elemente hin untersucht werden können.

Aufgrund der Nachweisstärke der TXRF sind die Art der Probenahme und der Probenvorbereitung besonders kritische Punkte bei der Analytik mit dieser Multielementmethode. So sind z.B. viele Filtermaterialien durch hohe Blindwerte nicht geeignet, geringe Konzentrationen der zu untersuchenden Elemente nachzuweisen (Schmeling, 1997). Durch die Totalreflektion der Röntgenstrahlen am Probenträger liegen die Nachweisgrenzen der TXRF deutlich niedriger als bei der konventionellen Röntgenfluoreszenzanalytik. Das bedeutet aber auch, daß die Probenträgeroberfläche extrem eben sein muß und beispielsweise Membranfilter nicht direkt vermessen werden können. Daher müssen die mit Staubpartikeln belegten Filter normalerweise verascht werden. Dieser Probenaufschluß ist recht zeitaufwendig und birgt die Gefahr von Partikelverlusten oder Kontaminationen. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde ein Probenahmesystem entwickelt, mit dem die Abscheidung der Schwebstaubpartikel direkt auf den Probenträgern der TXRF erfolgt, so daß die Proben nach Zusatz eines internen Standards zur Quantifizierung der Elemente sofort vermessen werden können.

Die Größenfraktionen, die analysiert werden sollten, waren gemäß Council Directive 1999 die Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser < 10 µm bzw. < 2.5 µm. Da auch noch feinere Schwebstaubpartikel als neue Standards diskutiert wurden und um eine bessere Differenzierung zwischen Partikeln des "fine mode" und des "coarse mode" zu erreichen, sollte eine weitere Fraktionierung des Aerosols in Partikel < 1 µm erfolgen. Da kommerziell erhältliche Kaskadenimpaktoren (Bayer, 1995) nicht für diese neuen Standards ausgelegt waren und somit keine Trennung in die gewünschten Größen erfolgen konnte, wurde ein Impaktor speziell für die genannten Anforderungen entwickelt, hergestellt und kalibriert.

Das Prinzip der Impaktion, auf dem die Abscheidung beruht, bedeutet aber auch, daß es immer Partikel gibt, die kleiner sind als der sogenannte cut-off. Dadurch wird normalerweise der Einsatz eines Back-up-Filters notwendig, der aber wieder die oben genannten Probleme mit sich bringt. Als Alternative zur Abscheidung der feinen Partikel wurde deshalb ein im Fachgebiet Prozeß- und Aerosolmeßtechnik vorhandener Elektrostatischer Präzipitator (ESP) (Dixkens, 1993) weiterentwickelt und kalibriert.

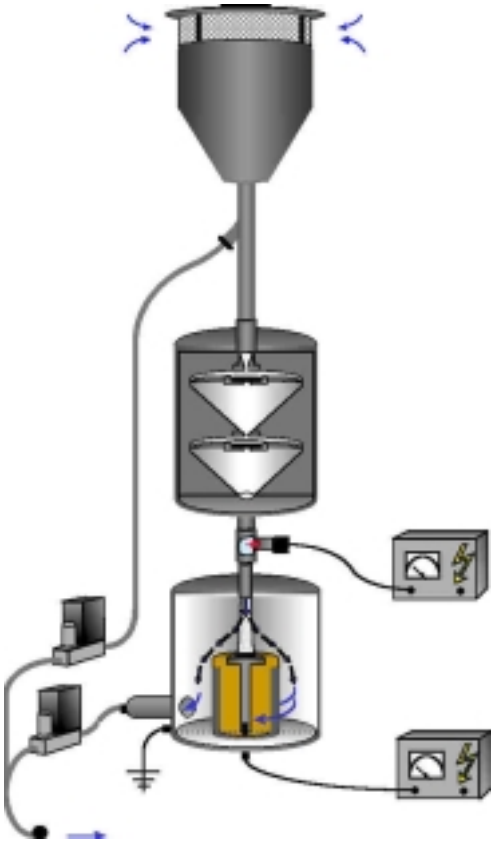


Abbildung 80: Aufbau des Kaskaden-ISP für die Multielementanalytik mit der TXRF

Das komplette Probenahmesystem "Kaskaden-ISP" (Kaskadenimpaktor + ESP) besteht aus einem PM 10-Vorabscheider nach US EPA-Norm, mit dem auch die TEOMs und der GA-

2.5-Filtriersammler betrieben wurden. Das Aerosol gelangt dann zum 2-stufigen Impaktor, in dem die Partikelfraktionen 10 - 2.5 µm und 2.5 - 1 µm abgeschieden werden. Die in der Strömung verbliebenen Partikel < 1 µm werden dann in einem Koronaauflader unipolar geladen und in dem Elektrostatischen Präzipitator (ESP) wiederum direkt auf einem Probenträger der TXRF abgeschieden, an dem Hochspannung entgegengesetzter Polarität angelegt ist. Abbildung 80 zeigt den Aufbau des 3-stufigen Probenahmesystems.

Meßkampagne

Das entwickelte Probenahmesystem war während der 5. Meßkampagne an der Verkehrsstation Düsseldorf während des gesamten Meßzeitraumes im Einsatz, d.h. es traten keine gerätebedingten Ausfallzeiten auf. Der 2-stufige Impaktor und die übrigen Komponenten des Probenahmesystems waren in einem der Klimagehäuse untergebracht.
Neben den Probenträgern, auf denen die Schwebstaubfraktionen gesammelt wurden, lief jeden zweiten Tag ein Satz Leerträger mit, d.h. die Probenträger wurden zur Station gebracht, in das Gerät eingelegt und das System zusammengebaut, um bei dieser Prozedur auftretende Kontaminationen berücksichtigen zu können. Anschließend wurden die Probenträger ins Labor gebracht, mit dem internen Standard versetzt und vermessen. Die Meßergebnisse von den Leerträgern wurden als Blindwerte von den Probenwerten abgezogen.

Ergebnisse

Nachfolgend sind einige vorläufige Ergebnisse dieser Meßkampagne dargestellt.
Da im Fachgebiet Prozeß- und Aerosolmeßtechnik parallel zum Projekt "Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen" auch ein PM 1-Vorabscheider für das HVS entwickelt wurde, der während der Meßkampagne in Düsseldorf zum Einsatz kam, können sowohl die Konzentrationen der PM 10- und PM 2.5-Fraktion als auch der Korngröße PM 1 mit den Daten der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), mit der die Metallgehalte im Landesumweltamt bestimmt werden, später verglichen werden.

Zeitreihen

Abbildung 81 zeigt beispielhaft die zeitlichen Verläufe der Inhaltsstoffe Calcium, Eisen und Schwefel für die 5. Meßkampagne in Düsseldorf.

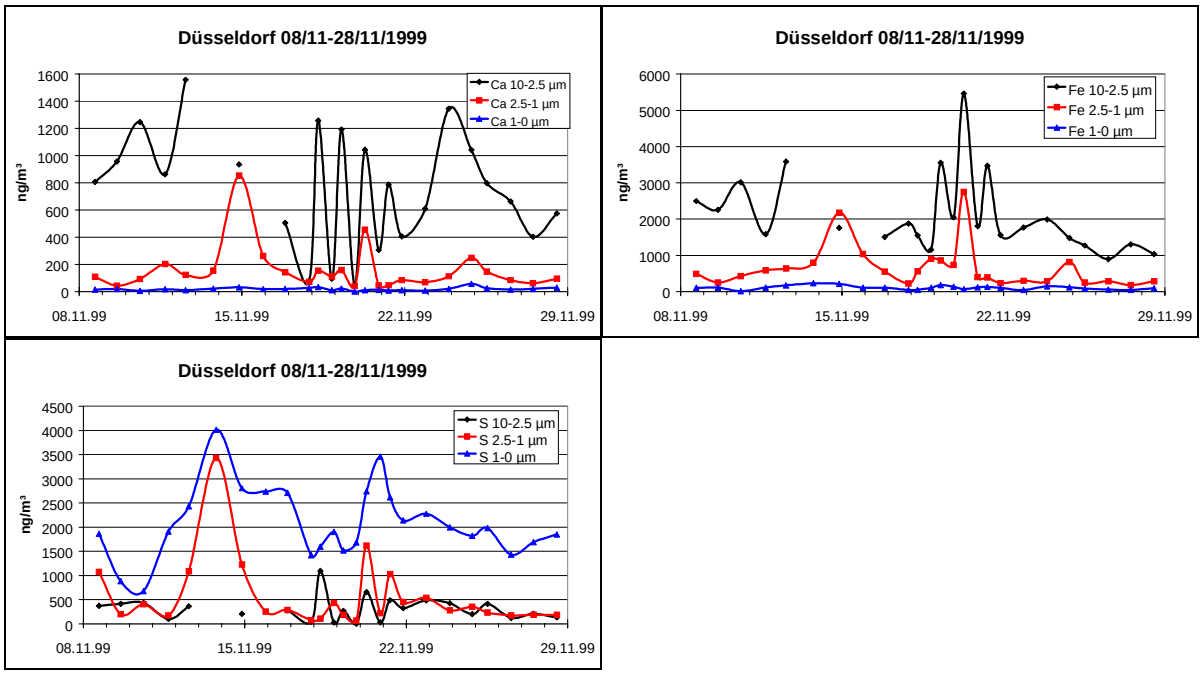


Abbildung 81: Zeitreihen der Elemente Calcium, Eisen und Schwefel (vorläufige Daten)

In den Grafiken sind die Partikelfraktionen 10 - 2.5 µm, 2.5 - 1 µm und < 1 µm dargestellt. Für die Elemente Calcium und Eisen liegt nur ein geringer Anteil der Elementmasse in der Fraktion < 1 µm vor. Höhere Konzentrationen finden sich in der mittleren Fraktion, während sich der größte Massenanteil dieser Elemente im Größenbereich 10-2.5 µm befindet. Zwischen dem 18/11/99 und dem 21/11/99 wurden anstatt der sonst üblichen 24-Stunden-Intervalle die Probenträger morgens um sechs Uhr und abends um acht Uhr gewechselt, um für die chemischen Inhaltsstoffe Konzentrationsunterschiede zwischen Tag und Nacht zu untersuchen. Für Calcium ergeben sich dabei über Tag deutlich höhere Konzentrationen als während der Nacht für die Grobstaubfraktion, weniger deutliche Schwankungen für die mittlere Partikelfraktion und ein schwach ausgeprägter Einfluß für Partikel < 1 µm. Für Eisen sind diese Tagesgänge zwar nicht so ausgeprägt, aber ebenfalls gut zu erkennen.
Bei Schwefel als Element des sekundären Aerosols dagegen zeigt sich ein anderes Bild. Der Hauptanteil des Schwefels befindet sich in der Fraktion < 1 µm, während sich die restliche Masse etwa gleichmäßig auf die beiden anderen Größenfraktionen verteilt. Auch bei Schwefel werden die Unterschiede zwischen den Tag- und Nachtproben für die Fraktionen 1 - 2.5 µm und 2.5 - 10 µm sichtbar, wohingegen sich kein Einfluß auf die Konzentrationen der feinsten Partikel zeigt.

Mittlere Elementkonzentrationen
Tabelle 33 zeigt beispielhaft für die 5. Meßkampagne einige mittlere Elementkonzentrationen für die Schwebstaubfraktionen PM 1, PM 2.5 und PM 10. Die Werte wurden durch Aufsummieren der einzelnen analysierten Größenfraktionen erhalten.

Tabelle 33: Mittlere Elementkonzentrationen [ng/m³] der 5. Meßkampagne (vorläufige Werte)

ng/m³	**S**	**Ca**	**Fe**	**Zn**	**Zr**	**Pb**	**Br**
PM 1	2308	33	187	63	0	24	11
PM 2.5	2852	277	890	102	2	38	13
PM 10	3412	1887	4193	122	11	46	14

In der Tabelle sind sowohl Haupt-, Neben- als auch Spurenelemente des Schwebstaubes aufgelistet. Da mit der TXRF die Elementgehalte bestimmt werden, ist beispielsweise die Schwefelkonzentration noch umzurechnen. Die Werte liegen für Sulfat bei etwa 9 µg/m³ und damit etwas höher als an den anderen während des Projektes untersuchten Standorten. Die Calcium- und Eisen-Werte liegen für PM 2.5 etwa doppelt so hoch und für PM 10 um den Faktor 4-5 höher als Vergleichswerte aus der Meßkampagne in Oberhausen. Hierzu ist zu bemerken, daß sich während der Messungen in Düsseldorf direkt gegenüber der Station eine Großbaustelle befand, durch die beispielsweise aufgrund von Beton- und Schweißarbeiten recht untypische Belastungen entstanden sein dürften. Die Zinkgehalte liegen vergleichbar mit denjenigen in Oberhausen. Als relativ "exotisches" Element wurde in Düsseldorf Zirkonium gefunden, das u.a. in Stahllegierungen Verwendung findet. Die Bleikonzentration der PM 10-Fraktion stimmt sehr gut mit dem vom Landesumweltamt für 1998 bestimmten Jahresmittelwert von 0,04 µg/m³ überein. Für Brom ermittelten Horvath et al. (1996) mit 9 ng/m³ (PM 1) und 15 ng/m³ (PM 15) sehr ähnliche Werte.
Die Elementgehalte wurden für den untersuchten Meßzeitraum neben dem Verkehr durch die weitere wichtige Quelle "Bauarbeiten" stark beeinflußt. Deshalb wurden von der Baustelle Proben genommen wie z.B. ausgehobenes Bodenmaterial, ein Stück Stahlträger oder der angelieferte Transportbeton. Über die Multielementanalytik dieser Proben soll eine Abschätzung erfolgen, welcher Anteil der während der 5. Meßkampagne bestimmten Konzentrationen durch die Baustelle verursacht wurde.

Anhang E Veröffentlichungen, Vorträge und Poster im Rahmen des Projektes

Anhang E1 Veröffentlichungen

John, A.C., Kuhlbusch, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, PM_x-measurements in the Ruhr-Area - Size dependent chemical composition using total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *J. Aerosol Sci.* 29, suppl. 1, 209-210, 1998.

John, A.C., T. A. J. Kuhlbusch, H. Fissan, PM 10/ PM 2.5 - Vergleichbarkeit unterschiedlicher Sammelsysteme, Proceedings, „*33. Meßtechnisches Kolloquium*“, Bad Schandau, Landesumweltamt NRW, Essen, 1-5, 1998.

John, A.C., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, Nouvelle ligne de prelevement fractionelle de poussieres atmospheriques pour la spectrometrie à fluorescence de rayons X en reflection totale, Proceedings „*14ème Congrès Francais sur les Aérosols*“, ASFERA, Universite Paris XII, France, 229-233, 1998.

John, A.C. , T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, Thermodynamic Influences on size dependent measurements of ambient aerosols, *J. Aerosol Sci.*, 30, suppl. 1, 149-150, 1999.

John, A.C., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, Messungen von PM10/PM2.5 und chemischen Inhaltsstoffen an unterschiedlichen Standorten im Großraum Duisburg, Berichtsband zum 34. Messtechnischen Kolloquium, Landesumweltamt NRW, Essen,11-20, 1999.

John, A.C., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, Thermodynamic influences on size fractionated measurements (PM2.5, PM10) of ambient aerosols, *J. Env. Monitoring*, 1, 409-412, 1999.

John, A.C., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, Mesures de PM 2.5 et PM 10 au Bassin de la Ruhr, Allemagne, Proceedings „*15ème Congrès Francais sur les Aérosols*“, ASFERA, Universite Paris XII, France, in Druck, 1999.

John, A.C., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, Quell- und Prozeßuntersuchungen von PM 10 Massenkonzentrationen, Berichtsband zum 35. Messtechnischen Kolloquium, Landesumweltamt NRW, Essen, 36-47, 2000.

John, A.C., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, New sampling unit for size dependent chemical analyses of airborne dust using total X-ray fluorescence spectrometry, , *J. Aerosol Sci.*, 31, suppl. 1, 149, 2000.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, Neue Partikelimmissionsstandards - Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen. In "*Umweltforum-Report 1997*", W. Mölter (ed.), 2-11, 1997.

Kuhlbusch, A.C. John, Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen. In "*Annual Report of the Process- and Aerosol Measurement Technology Division*", Universität of Duisburg, 1997.

Kuhlbusch, A. C., John, T. Engelke, H. Fissan, F. Schmidt, K.-G. Schmidt, Schwebstaub - Beispiel Berufsverkehr. In "*Forum Forschung 98*", Universität Duisburg, 142-143, 1998.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, Differences of PM_x indicators determined by manual and automated devices. *J. Aerosol Sci.* 29, suppl. 1, 147, 1998.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, Feldmessungen von Wissenschaftlern in Duisburg: Staub ist nicht gleich Staub. *Universitäts-Report*, January 1998.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, Diurnal variations of particle number concentrations - Influencing factors and possible implications for climate and epidemiological studies. *J. Aerosol Sci.* 29, suppl. 1, 213-214, 1998.

Kuhlbusch, H. Fissan, K.-G. Schmidt, A.C. John, Size dependent analysis of aerosols and their chemical composition. In "*Spezialprobleme der Filtration*", Proceedings des 12. Palas ATS-Colloquiums, Palas, Karlsruhe, 120-130, 1998.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, Neue Partikelimmissionsstandards - Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen. In "*Jahresbericht des LUA NRW, 1997*", Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, 101-107, 1998.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, Diurnal variations of particle number concentrations - Influencing factors and possible implications for climate and epidemiological studies. In Proceedings of "Air Quality in Europe: Challenges for the 2000s", Editors V. Cocheo, E. DeSaeger, and D. Kotzias, Joint Research Centre, Ispra, Italien, 52, 1999.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, E. van Putten, A. van der Meulen, L. Laskus, S.G. dos Santos, G.H. Alonso, R. F. Patier, Comparison of PM 2.5 samplers at four European sites, *J. Aerosol Sci.*, 30, suppl. 1, 385-386, 1999.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, PM 10 and PM 2.5 mass concentration, chemical composition, and size distribution measurements at three different sites in the Ruhr-Area, Deutschland, *J. Aerosol Sci.*, 30, suppl. 1, 45-46, 1999.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, Size dependent analysis of ambient aerosols and their chemical composition in view of the new European PM_X standards, VDI-Bericht 1443, „Recent developments in measurement and assessment of air pollution“, VDI Verlag, Düsseldorf, Deutschland, 247-257, 1999.

Laskus, L., T.A.J. Kuhlbusch, S. G. dos Santos Alvez, A. van der Meulen, A comparison of PM 2.5 samplers at various European locations, UBA Report 71/99, Berlin, Deutschland, 1999.

Anhang E2 Vorträge und Poster

Kuhlbusch, H. Fissan, Size dependent investigations of ambient particulate matter and its chemical composition, Vortrag, PM 2.5 workshop, Berlin, Deutschland, 4-6 Mai 1997.

Kuhlbusch, H. Fissan, A.C. John, Organisation des *First technical meeting of PM 2.5 sampling* in Duisburg and Vortrag; Design of field comparisons of PM 2.5 aerosol samplers and investigations on the sources of aerosols, Vortrag, 21-22 Aug. 1997.

Fissan, H., T.A.J. Kuhlbusch, A.C. John, Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltsstoffen. *First technical meeting of PM 2.5 sampling*, Duisburg, Vortrag, 21-22 Aug. 1997.

John, A.C., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, Fehleranalyse und Einflüsse thermodynamischer Faktoren auf die Abscheidecharakteristik von PM_x-Vorabscheidern. *First technical meeting of PM 2.5 sampling*, Duisburg, Vortrag, 21-22 Aug. 1997.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, Size dependent analyses of aerosols and their chemical composition, Poster, *Week of Sciences*, Universität Duisburg, Deutschland, 11-25 Nov. 1997.

Kuhlbusch, Ambient black carbon monitoring and first results, Einladungsvortrag beim *Annual Meeting of the Dutch Aerosol Society*, Bilthoven, Niederlande, 14 Jan. 1998.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, Results of the comparison study of PM 2.5 and PM 10 samplers in Voerde-Spellen, Deutschland, Vortrag at the *Second technical meeting of PM 2.5 sampling*, Bilthoven, Niederlande, 22-23 Jan. 1998.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, Factors influencing the diurnal variations of black carbon, PM 2.5, PM 10, and aerosol number concentrations, Einladungsvortrag beim Institut für Troposphärenforschung (IFT), Leipzig, Deutschland, 23 Feb. 1998.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, D. Gladtke, H.-U. Pfeffer, Intercomparison of various PM 2.5 and PM 10 samplers at two measurements sites in Deutschland, Vortrag beim *CEN PM 2.5 measurement ad hoc WG*, Joint Research Centre, Ispra, Italien, 11 Mai 1998.

John, A.C., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, Error analysis for size fractionated aerosol sampling, Einladungsvortrag, *33. Meßtechnisches Kolloquium*, Bad Schandau, Deutschland, 18.-20. Mai 1998.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, Diurnal variations of particle number concentrations - Influencing factors and possible implications for climate and epidemiological studies, Poster, *International Aerosol Conference*, Edinburgh, Great Britain, 12-18 Sept. 1998.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, Differences of PM_x indicators determined by manual and automated devices, Vortrag, *International Aerosol Conference*, Edinburgh, Great Britain, 12-18 Sept. 1998.

John, A.C., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, PMx-measurements in the Ruhr-Area - Size dependent chemical analysis of airborne dust using total reflection X-ray fluorescence spectrometry, Poster, International Aerosol Conference, Edinburgh, Great Britain, 12-18 Sept. 1998.

Kuhlbusch, K.-G. Schmidt, H. Fissan, A.C. John, Size dependent analysis of aerosols and their chemical composition, Einladungsvortrag, *"12th Palas-ATS-Seminar"*, Karlsruhe, 5-6 Okt. 1998.

John, A.C., T. Engelke, H. Fissan, T.A.J. Kuhlbusch, W. Mölter, F. Schmidt, K.-G. Schmidt, Einfluß verschiedener Schwebstaubquellen auf die Luftqualität am Beispiel Berufsverkehr, "Woche der Wissenschaft", Universität Duisburg, Deutschland, 10-23 Nov. 1998.

John, A.C., H. Fissan, T.A.J. Kuhlbusch, Korngrößenabhängige Untersuchungen von Schwebstaub und Inhaltstoffen, Vortrag, FB Chemie, Duisburg, 23 Nov. 1998.

Kuhlbusch, Atmosphärischer schwarzer Kohlenstoff, Einladungsvortrag an der Universität Wuppertal, Wuppertal, Deutschland, 1 Dez. 1998.

John, A.C., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, Nouvelle ligne de prelevement fractionelle de poussieres atmospheriques pour la spectrometrie à fluorescence de rayons X en reflection totale, Poster, *14ème Congrès Francais sur les Aérosols*, Paris, Frankreich, 8-9 Dez. 1998.

Fissan, H., Kuhlbusch, T.A.J., A. C. John, Messungen von PM 10 und PM 2.5 im Großraum Duisburg, Einladungsvortrag, *Technischer Arbeitskreis Feinstaub*, Landesumweltamt NRW, Essen, Deutschland, 17 Dec. 1998.

Kuhlbusch, Analytical artefacts determining atmospheric black carbon, *1st Workshop on Analytical Artefacts*, Vortrag, Weißenkirchen, Östereich, 1-2 March 1999.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, Size dependent analysis of ambient aerosols and their chemical composition in view of the new European PM_X standards, Vortrag bei der *Recent developments in measurement and assessment of air pollution*, Heidelberg, Deutschland, 27-29 Apr. 1999.

John, A.C., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, Messungen von PM10/PM2.5 und chemischen Inhaltsstoffen an unterschiedlichen Standorten im Großraum Duisburg, Einladungsvortrag, *34. Meßtechnisches Kolloquium*, Burghausen, Deutschland, 11. Mai 1999.

Kuhlbusch, T.A.J., A.C. John, H. Fissan, Losses of Ammonium Nitrate during Sampling, Einladungsvortrag, ECN, Petten, The Netherlands, 22 Jul. 1999.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, PM 10 and PM 2.5 mass concentration, chemical composition, and size distribution measurements at three different sites in the Ruhr-Area, Germany, Vortrag, *European Aerosol Conference 99*, Prague, Czech Republic, 5-10 Sept. 1999.

Kuhlbusch, A.C. John, H. Fissan, E. van Putten, A. van der Meulen, L. Laskus, S.G. dos Santos, G.H. Alonso, R. F. Patier, Comparison of PM 2.5 samplers at four European sites, Poster, *European Aerosol Conference 99*, Prag, Tschechei, 5-10 Sept. 1999.

John, A.C., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, Thermodynamic Influences on size dependent measurements of ambient aerosols, Vortrag, *European Aerosol Conference 99*, Prag, Tschechei, 5-10 Sept. 1999.

John, A.C., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, Mesures de PM 2.5 et PM 10 au Bassin de la Ruhr, Allemagne, Vortrag, *"15ème Congrès Francais sur les Aérosols*", ASFERA, Universite Paris XII, Frankreich, 8.-9. Dez. 1999.

John, A.C. , T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, Sampling and chemical analysis of size-fractionated ambient aerosols and emissions, Vortrag + Poster, *European Research Course on Atmospheres (ERCA 2000)*, Grenoble, Frankreich, 10. Jan-10. Feb. 2000.

John, A.C. , T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, Prozessuntersuchungen von Zeiträumen mit erhöhten PMx Massenkonzentrationen, Vortrag, *Treffen der Umweltforen in NRW*, Duisburg, Deutschland, 14. Apr. 2000.

John, A.C., T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, Quell- und Prozeßuntersuchungen von PM 10 Massenkonzentrationen, Einladungsvortrag, *35. Meßtechnisches Kolloquium*, Cottbus, Deutschland, 29.-31. Mai 2000.

Kuhlbusch, T.A.J., C. Asbach, A.C. John, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, Correlation studies of physical and chemical particle characteristics and trace gas concentrations at a traffic site in Düsseldorf, Germany, Vortrag, *European Aerosol Conference 2000*, Dublin, Ireland, 4.-8. Sept. 2000.

John, A.C. , T.A.J. Kuhlbusch, H. Fissan, K.-G. Schmidt, F. Schmidt, H.-U. Pfeffer, D. Gladtke, Sampling of PM 10, PM 2.5, and PM 1 and chemical analysis by total X-ray fluorescence analysis, Vortrag, *European Aerosol Conference 2000*, Dublin, Ireland, 4.-8. Sept. 2000.